

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4441015号
(P4441015)

(45) 発行日 平成22年3月31日(2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月15日(2010.1.15)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 43/17	(2006.01) C07C 43/17
C07C 41/24	(2006.01) C07C 41/24
C07C 43/192	(2006.01) C07C 43/192
C07D 317/42	(2006.01) C07D 317/42
C08F 16/24	(2006.01) C08F 16/24

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平11-215147
(22) 出願日	平成11年7月29日(1999.7.29)
(65) 公開番号	特開2000-63313(P2000-63313A)
(43) 公開日	平成12年2月29日(2000.2.29)
審査請求日	平成18年6月1日(2006.6.1)
(31) 優先権主張番号	M198A001792
(32) 優先日	平成10年7月31日(1998.7.31)
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)

(73) 特許権者	392001645 オーシモント エス. ピー. エー. A U S I M O N T S O C I E T A P E R A Z I O N I イタリア、ミラノ ピアツェッタ マウ リリオ ボッシ 3
(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(72) 発明者	ワルター ナヴァリーニ イタリア、ミラノ、ボッファローラ ティ チノ、ビア アルドモロ 46/48
(72) 発明者	アントニオ ルッソ イタリア、ミラノ、ビア カンビアシ 8
審査官	福島 芳隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヒドローフルオロアルキルビニルエーテル類とその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(I): $C F_2 = C H - O - R_A$ 〔式中、 R_A は、

- 線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和の $C_2 \sim C_{20}$ フルオロアルキル基、
 - 饱和もしくは不飽和の $C_4 \sim C_6$ フッ素化環状基(環の 1 ~ 2 の炭素原子は、エーテル結合を形成するように酸素原子で置換されていてもよいし、されていなくてもよい)または、

- エーテル結合を形成する 1 以上の酸素原子を含有する線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和の $C_3 \sim C_{15}$ のフルオロオキシアルキル基、

である(ここで、前記フルオロアルキル基、フッ素化環状基及びフルオロオキシアルキル基は、C1、Br 及び I から選択されるハロゲンで置換されていてもよいし、されていなくてもよい))

で表されるヒドロ-2,2-ジフルオロアルキルビニルエーテル。

【請求項 2】

 R_A 基が、

- $C F_2 - R_C$ 〔式中、 R_C 基は、線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_9$ フルオロアルキル基; またはエーテル結合を形成する 1 以上の酸素原子を含有する線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和の $C_2 \sim C_{14}$ フルオロオキシアルキル基である〕または、

10

20

- C F₂ - C F H - R_D [式中、R_D 基は、線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和のC₁ ~ C₁₈ペルフルオロアルキル基；またはエーテル結合を形成する1以上の酸素原子を含有する線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和のC₁ ~ C₁₃ペルフルオロオキシアルキル基である]

である請求項1に記載のビニルエーテル。

【請求項3】

請求項1または2に記載のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテルのホモポリマー、または少なくとも1つのエチレン型の不飽和を有する全体的もしくは部分的にフッ素化されているかまたは非フッ素化のコモノマーとの共重合により得られるコポリマー。

【請求項4】

コモノマーが、C₂ ~ C₈ペルフルオロオレフィン；水素化C₂ ~ C₈フルオロオレフィン；クロロおよび/またはブロモおよび/またはヨードC₂ ~ C₈フルオロオレフィン；(ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)C F₂ = C F O R_f [式中、R_f基はC₁ ~ C₆(ペル)フルオロアルキル基；(ペル)フルオロオキシアルキルビニルエーテルC F₂ = C F O X" [式中、X"基はC₁ ~ C₁₂アルキル、C₁ ~ C₁₂オキシアルキル、1以上のエーテル基を有するC₁ ~ C₁₂(ペル)フルオロオキシアルキル基である]；ペルフルオロジオキソール(PDO)、ペルフルオロ(2,2-ジメチル)-1,3-ジオキソール(PDO)あるいはペルフルオロ-4-メトキシ-1,3-ジオキソール(TTD)；ビス-ビニルオキシメタン(BVOM)C F₂ = C F - O - C F₂ - O - C F = C F₂；またはC F₂ = C F - O - C F₂ - C F₂ - S O₂ Fである請求項3に記載のコポリマー。]

【請求項5】

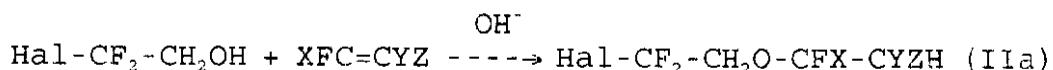
コモノマーがテトラフルオロエチレンである請求項3または4に記載のコポリマー。

【請求項6】

A) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の存在下、2-ハロ-2,2-ジフルオロエチルアルコール(ハロはC1またはBr)を、0~50°の温度で有機溶媒中で、該アルコールに対して0.2~1の範囲のモル比で、

A 1) 式 X F C = C Y Z (II) を有する不飽和フルオロアルキル化合物と、次の反応式：

【化1】



[式中、- C F X - C Y Z H の全炭素数は、R_A で定義したのと同じであり、

X は F、R' f_x、O R' f_x であり、

Y は F、H、C1、Br、I、R' f_y または O R' f_y、

Z は F、H、C1、Br、I、R' f_z または O R' f_z、

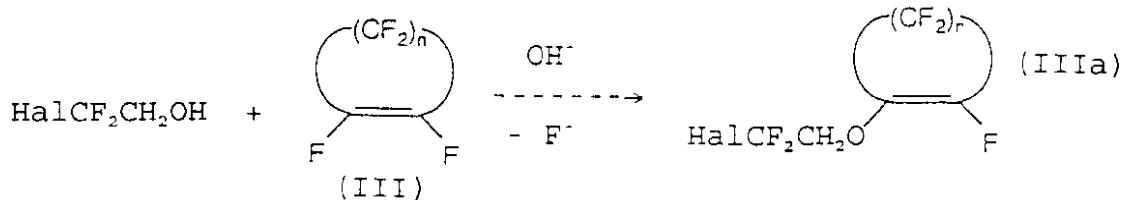
1以上のフルオロオキシアルキル基が存在するとき、全酸素数はR_Aの全酸素数に等しく

R' f_x、R' f_y および R' f_z は、互いに同一か異なってフッ素化アルキル基であり、該フッ素化アルキル基はエーテル結合を形成する1以上の酸素原子及び/又はC1、Br 及び I から選択される1以上のハロゲン原子を含んでいてもよいし、含まなくてもよい]

により反応させるか、又は

A 2) 二重結合を含有するペルフルオロ化C₄ ~ C₆環状化合物(化合物III)(1~2の炭素原子は酸素原子で置換されていてもよいし、されていなくてもよい)と、酸素原子が不飽和に直接結合しないときは、次式：

【化2】



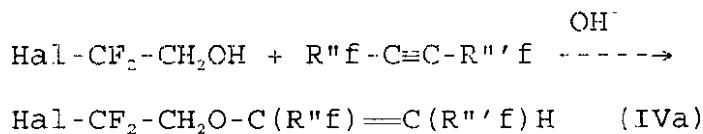
[式中、nは2～4の整数]

により反応させ、1若しくは2の炭素原子が不飽和に直接結合するときは、A1)のよう 10
に反応させて飽和化合物を得るか、又は

A3)式 $R''f - C \equiv C - R'''f$ (IV)

を有するジ置換ペルフルオロアルキン化合物と、次式：

【化3】



[式中、R''fとR'''fは、FまたはC₁～C₂ペルフルオロアルキル、但しR''fとR'''fは同時にFではない] 20

により反応させ、反応の終わりに酸性水で希釈し、有機相を分離し、生成物を回収して、2-ハロ-2,2-ジフルオロエチルフルオロアルキルエーテルを得。

B)そのフルオロアルキルハロ-ジフルオロエチルエーテルを、有機または無機塩基の存在下、水性または有機溶媒もしくはこれらの混合物中で脱ハロゲン化水素反応を行い、最終生成物を回収することからなる、反応剤の1つが2-ハロ-2,2-ジフルオロエチルアルコールである請求項1又は2に記載のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテルの製造法。

【請求項7】

工程A)で、水酸化物がアルカリ金属水酸化物であり、温度が10～40の範囲である請求項6に記載の方法。 30

【請求項8】

工程B)で、脱ハロゲン化水素反応が、相間移動触媒としてホスホニウム塩または4級アンモニウム塩を使用する相間移動条件下で行われ、アルカリが水性で20～60% (w/w) の濃度であり、温度が20～100である請求項6または7に記載の方法。

【請求項9】

50～80の温度範囲の2-ハロ-2,2-ジフルオロエチルアルコール(ハロは、請求項6で定義した意味である)を、該アルコールに対するモル比が2～5のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の存在下、tert-ブチルアルコール中の請求項6で規定される不飽和化合物(II)、(III)、または(IV)の1つとで反応させる、請求項1又は2に記載のヒドロ-2,2-ジフルオロアルキルビニルエーテルの製造法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、全体的もしくは部分的にフッ素化されたエチレン性不飽和モノマー類での重合法で高い反応性を示すフルオロアルキルビニルエーテル類に関する。

より詳しくは、本発明は、水素原子が等しい公知のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテル類より、熱的により安定なTFEポリマーを与えるヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテル類に関する。加えて、本発明のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテル類は、公知方法と比較して非常に緩和な反応条件でよいことから、工業的に簡単な方法で高収率 50

で得ることができる。

【0002】

【従来の技術】

全体的にもしくは部分的にフッ素化されたフルオロアルキルビニルエーテル類が、熱可塑性もしくは弾性フッ素化ポリマーを得るのに用いられ、その市場の重要性が高い熱安定性と化学的安定性の独特な性質の組合せによることが知られている。

たとえばポリテトラフルオロエチレンのようないくつかのフルオロポリマー類は、非常に高い溶融粘度を有することから加工しがたいことが知られている。この技術分野で、テトラフルオロエチレン(TFE)ポリマーの加工性は、例えば(ペル)フルオロビニルエーテルのような他のエチレン性不飽和分子とのTFEの共重合で改良されている。

10

【0003】

全体的にフッ素化されたビニルエーテル類は、重合法で反応性が低い。従って、これらの方法では未反応のビニルエーテルを回収することが必要なため、重合製品をより高価なものにしている。

ヒドロフルオロアルキルビニルエーテル類を得る合成法は、無水の反応環境、高いTFE圧、80～100程度の高い反応温度を必要とすることから満足されない。

【0004】

英国特許第812,116号は、式 $C F_2 = C F - O - R^T$ [R^Tは、アルキルまたはフッ素化アルキル]のヒドロ-フルオロビニルエーテル類とその合成および重合に関するものである。このビニルエーテル類は、高い反応性を示し容易に共重合する。記載のビニルエーテル類を製造する方法は、R^T-CH₂-O-アルコレートをTFEと反応させて行われ、約40%の収率で得られるが、むしろ過酷な反応条件、すなわち高い無水性、高いTFE圧(p > 20 atm)、85～90の範囲の高い反応温度を必要とする。

20

【0005】

ヨーロッパ特許第338,755号は、TFEの99.5～50モル%と、式 $C F_2 = C F O C H_2 C n . F_p X' m H_{(2n'+1-p-m)}$ [式中、X' = Cl、Br、n'は0からなる整数、pは0～(2n'+1)の範囲、m=0、1、p+m-1n'+1]のヒドロビニルエーテルの0.5～50モル%からなるペルフルオル化コポリマーの製造法に関するものである。2つのモノマーの反応で得られるコポリマーは、フッ素元素でフッ素化され、より安定なポリマーとなる。TFEと $C F_2 = C F - O - C H_2 - C F_2 - C F_3$ とで形成されるコポリマーで、非フッ素化ポリマーの熱分解温度は、フルオロビニルエーテルのモル%が5.8%のとき380で、そのモル%が25%のとき330である。対応するフッ素化ポリマーの熱分解温度は、60と80よりそれぞれ高い。この特許は、これらのコポリマーの熱安定性は、ビニルエーテル量に依存し、安定性は、モル%の増加と共に減少することを示している。

30

【0006】

国際特許出願WO 96/41823号には、TFEと式 $C F_2 = C F - O - R_B$ [式中、R_BはC₁～C₆アルキル基]のヒドロビニルエーテルとの共重合で得られる弾性ポリマーが記載されている。TFEとの対応ポリマーの熱安定性は、ヨーロッパ特許第338,755号の非フッ素化コポリマーの熱安定性と類似している。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

それ故、改良された熱安定性を有するポリマーが得られるヒドロ-フルオロビニルエーテル類を入手しうる必要があった。

また、ヒドロフルオロビニルエーテル類を得る従来技術の方法に対し、より緩和な反応条件を使用して高い収率でより簡単な方法を可能にする必要があった。

【0008】

従来技術のヒドロ-フルオロビニルエーテル類(例えば、ヨーロッパ特許第338,755号、及び表1参照)に比較して熱安定性が改良されたTFEポリマーを与える新しいヒドロ-フルオロビニルエーテル類で上記の要件を満たすことができることが、意外にも予期せず

50

見出された。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、式(I)： $C F_2 = C H - O - R_A$

[式中、 R_A は、フッ素と、任意にC1、Br、Iのようなハロゲンと水素とを含有するアルキル基であって、

-線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和のC₂～C₂₀フルオロアルキル基、-飽和もしくは不飽和のC₄～C₆フッ素化環状基(環の1～2の炭素原子は、任意に酸素原子で置換されてエーテル結合を形成できる)または、

-エーテル結合を形成する1以上の酸素原子を含有する線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和のC₃～C₁₅のフルオロオキシアルキル基、

である]

を有するヒドロ-2,2-ジフルオロアルキルビニルエーテル類を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

R_A 基は、次の意味：

-C₂F₂-R_C [式中、R_C基は、線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和のC₁～C₉フルオロアルキル基；又はエーテル結合を形成する1以上の酸素原子を含有する線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和のC₂～C₁₄フルオロオキシアルキル基である]または、

-C₂F₂-CFH-R_D [式中、R_D基は、線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和のC₁～C₁₈ペルフルオロアルキル基；またはエーテル結合を形成する1以上の酸素原子を含有する線状あるいは分枝状、飽和もしくは不飽和のC₁～C₁₃ペルフルオロオキシアルキル基である]

を有することが好ましい。

R_A は、ビニルエーテル(I)の製造の反応条件に安定な官能基、例えばCN、COOR'、CON(R')₂、SO₂OR' [R'基は、線状あるいは分枝状C₁～C₅アルキル基]を任意に含む。

【0011】

本発明のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテルは、従来技術のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテルポリマーより高度な熱安定性を有するポリマー(含まれる水素の重量%は等しい)を生じることができる(TFEポリマーについての表1参照)。

本発明のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテルは、重合反応で当該分野のペルフルオロビニルエーテルより高い反応性を示す(実施例参照)。

【0012】

ポリマー及びコポリマー類は、全体的または部分的にフッ素化された本発明のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテルと、少なくとも1つのエチレン型の不飽和を有する非フッ素化コモノマーを共重合して得ることができる。

使用できるモノマーとして、以下のものが挙げられる：

-C₂～C₈ペルフルオロオレフィン、例えばテトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、ヘキサフルオロイソブテン；

-水素化C₂～C₈フルオロオレフィン、例えばビニルフルオライド(VF)、トリフルオロエチレン、ペルフルオロアルキルエチレンCH₂=CH-R_f [R_fは、C₁～C₆ペルフルオロアルキル]；

-クロロ及び/又はプロモ及び/又はヨードC₂～C₈フルオロオレフィン、例えばプロモトリフルオロエチレン；

-(ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)CF₂=CFOR_f [R_f基は、C₁～C₆(ペル)フルオロアルキル]、例えばトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチル又はヘプタフルオロプロピル；

-(ペル)フルオロ-オキシアルキルビニルエーテルCF₂=CFOX" [X"基は、C₁

10

20

30

40

50

～C₁₂アルキル又はC₁～C₁₂オキシアルキル又は1以上のエーテル基を有するC₁～C₁₂(ペル)フルオロオキシアルキル基である]、例えばペルフルオロ-2-プロポキシ-プロピル；

-ペルフルオロジオキソール(PD)、ペルフルオロ(2,2-ジメチル)-1,3-ジオキソール(PDO)、ペルフルオロ-4-メトキシ-1,3-ジオキソール(TTD)；

-ビス-ビニルオキシメタン(BVOM)CF₂=CF-O-CF₂-O-CF=CF₂；

-CF₂=CF-O-CF₂-CF₂-SO₂F。

【0013】

10

共重合され得る任意のコモノマーは、非フッ素化C₂～C₆オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレンである。

共重合生成物は、水性媒体と有機媒体の両方でラジカル重合により製造することができる。

重合開始剤は、水性媒体中の重合でラジカルを產生できる物質であればよく、、例えばペルオキシド、ペルスルフェート又はアゾ化合物がある。また、重合開始剤の分解を有利にするために、鉄塩のような還元剤を任意に用いることができる。任意に、所望の分子量を得るために、連鎖移動剤が用いられる。水性環境での重合は、乳化剤の存在を要する(ヨーロッパ特許184,459号参照)。

【0014】

20

また、重合は、例えば米国特許3,642,742号に記載の有機溶媒中で行うことができる。有機溶媒中のTFE重合に適切ないいずれの重合開始剤も用いることができる。重合開始剤の例は、アルキルペルカーボネート、ペルフルオロアシルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド及びアゾ-ビス(イソブチロニトリル)である。

レドックス系も、用いることができる[Prog.Polym.Sci.8, 61, (1982)参照]。溶媒は、末端に1以上の水素原子を任意に含有するヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン及びペルフルオロポリエーテルから一般的に選択される。

【0015】

上記のとおり、本発明のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテルは、当該分野で周知の用途に用いられる熱可塑性で弾性のフッ素化ポリマーを得るのに使用でき、このポリマーは、当該分野の水素原子が等しいヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテルを用いる相当するポリマーと比較して、より高度な熱安定性を示す。

30

【0016】

本発明のさらなる目的は、以下の工程：

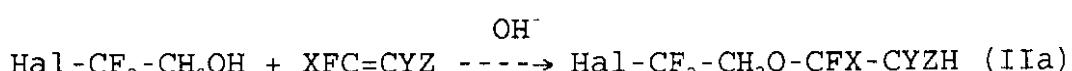
A) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の存在下、アルコールに対して0.2～1の範囲のモル比で、2-ハロ-2,2-ジフルオロエチルアルコールを、次から選択される不飽和化合物

A1) 式 XFC=CYZ (II) を有する不飽和フルオロアルキル化合物、(この際は、次の反応式による)：

【0017】

40

【化4】



【0018】

[式中、-CFX-CYZHの全炭素数は、R_Aで定義したのと同じであり、

XはF、R'f_X、OR'f_Xであり、好ましくはF、

YはF、H、Cl、Br、I、R'f_YまたはOR'f_Y、

ZはF、H、Cl、Br、I、R'f_ZまたはOR'f_Z、

1以上のフルオロオキシアルキル基が存在するとき、全酸素数はR_Aの全酸素数に等しく

50

R' f_x、R' f_y および R' f_z は、互いに同一か異なってフッ素化アルキル基（任意に、エーテル結合を形成する 1 以上の酸素原子及び / 又は Cl、Br、I のような 1 以上のハロゲン原子を含む）であり、任意に、CN、COOR'、CON(R')₂ [R' は上記の定義と同じ] のような 1 以上の官能基を含む）、

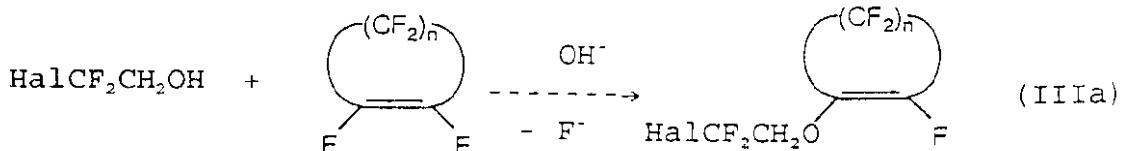
A 2) 二重結合を含有するペルフルオロ化 C₄ ~ C₆ 環状化合物（任意に 1 ~ 2 の炭素原子は酸素原子で置換できる（化合物 III））、

（酸素原子が不飽和に直接結合しないとき、反応は次式：

【0019】

【化5】

10



【0020】

[式中、n は 2 ~ 4 の整数]

により、そうでないときは、反応は A 1 のように行われ飽和化合物が得られる）

A 3) 式 R''f - C=C - R'''f (IV)

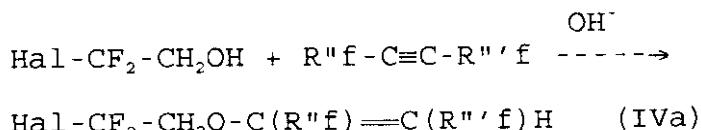
を有するジ置換ペルフルオロアルキン化合物

20

（この際、反応は次式による：

【0021】

【化6】



【0022】

[式中、R''f と R'''f は、F または C₁ ~ C₂ ペルフルオロアルキル、好ましくは C₁ ペルフルオロアルキル、但し R''f と R'''f は同時に F ではない] と反応（溶媒は、求核攻撃反応に適切な有機溶媒であり、温度は 0 ~ 50 の範囲である）させ、次いで反応混合物を弱酸性水で希釈し、有機相を分離し、反応生成物を回収して、2 - ハロ - 2 , 2 - ジフルオロエチルフルオロアルキルエーテルを得、

30

【0023】

B) 前の工程で得られたフルオロアルキルハロ - ジフルオロエチルエーテルを、有機または無機塩基の存在下、水性または有機溶媒もしくはこれらの混合物中で脱ハロゲン化水素をし、当該分野で公知の方法で最終生成物を回収してフルオロアルキルビニルエーテルを得ること

からなる、新規のヒドロ - フルオロアルキルビニルエーテル（原料の反応剤の 1 つは、例えば O.Paleta [J.Fluorine Chem., 45, 331-348 (1989)] により記載されているような当該分野の方法で得ることができる 2 - ハロ - 2 , 2 - ジフルオロエチルアルコール（ハロは C₁ または Br、好ましくは C₁））の製造法である。

40

【0024】

工程 (A) において、有機溶媒は、極性又は非極性であってもよく、極性であることが好ましく、例えば、エチルエーテル、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ダイグライム、tert-ブチルアルコール、アセトン、メチレンクロライドが挙げられる。水酸化物はアルカリ金属の水酸化物が好ましく、KOH 又は NaOH が好ましい。温度は 10 ~ 40 の範囲で、反応はオレフィン又は用いられるアルキンに依存した圧力、つまり 1 ~ 10 atm で行なわれる。

50

工程(B)において、脱ハロゲン化水素は、相転移剤としてホスホニウム塩又は4級アンモニウム塩を用いて相転移条件下で行なうことが好ましい。アルカリは、水性が好ましく、20~60%w/w、好ましくは30~50%w/wの濃度を有し、例えばKOH、NaOH又はK₂CO₃が挙げられる。温度は、20~100、好ましくは30~80の範囲である。

最後に、混合物を弱酸性水で希釈し、有機相を分離して反応生成物が回収される。

【0025】

単離される生成物は、一般的に90%より高い純度を有する。純度は、公知の方法(例えば、蒸留)で上げることができる。

【0026】

本発明の方法は、さらに簡素化でき、溶媒としてtert-ブチルアルコールを用いるアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物(2-ハロ-2,2-ジフルオロ-エチルアルコールに対するモル比は、2~5の範囲であるような量である)の存在下で、2-ハロ-2,2-ジフルオロ-エチルアルコール(ハロは、上記のとおり)を不飽和化合物(II)、(III)、(IV)(工程Aに、定義のとおり)の1つと50~80の温度で反応させ、最後に弱酸性水でそれを希釈し、有機相を分離し、反応生成物を回収することにより、本発明のヒドロ-フルオロアルキルビニルエーテルを1回の反応で得ることができる。この際、水酸化物は、KOHが好ましい。

【0027】

本発明の方法において、圧力はオレフィン又は用いられるアルキンに依存し、1~10atmの範囲である。

本発明の方法の別の利点は、廃物が無機塩(例えば、KCl又はNaCl)の水性溶液で、処理しやすいという事実にある。

【0028】

【実施例】

以下の実施例は、本発明を例示するものであり、その範囲を限定するものではない。

【0029】

実施例1：ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3-オキサ-1-ペンテン CF₂=CHOCF₂CF₂H の製造

【0030】

実施例1A：ペルフルオロ-1-クロロ-2,2,5-トリヒドロ-3-オキサペンテン CICF₂-CH₂-O-CF₂CF₂H の製造

磁気攪拌機を備えた容量370mlのスチール製反応器に、CICF₂-CH₂-OH 22.3g(0.19モル)、45mlのtert-ブチルアルコール及び10.6g(0.19mol)のKOHを導入した。次いでオートクレーブを液体窒素で-196に冷却し、排気し、その後24.2g(0.24モル)のTFEを濃縮して充填した。反応混合物をゆっくりと室温まで熱し、次いでこの温度で反応混合物を攪拌しながら8時間保持した。この時間中、反応器内の圧力は10atmから2atmに低下した。

過剰のTFEを反応器より除去し、有機相を水で希釈し、次いで回収し、HClによる弱酸性水を用いて2回洗浄し、その後脱水した。73%の収量を示す30gの生成物を得た。

【0031】

ペルフルオロ-1-クロロ-2,2,5-トリヒドロ-3-オキサ-ペンタンの特徴：

沸点：83

CFCl₃=Oに関するppmの¹⁹FNMR；-63.1(2F, -CICF₂)；-92(2F, -OCF₂-)；-137.1(2F, -CF₂H)

TMS=0に関するppmの¹HNMR：4.33(2H, CH₂)；5.8(1H, CF₂H)

質量スペクトル(EI)、メインピーク及び属性：181(M⁺-Cl)；131(C₃F₄H₃O⁺)；101(C₂F₄H⁺, 100%)；51(CF₂H⁺)

IR、メインバンド(cm⁻¹)：2980, 1283, 1198, 1132, 975, 931, 775

【0032】

実施例1B：ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3-オキサ-1-ペンテン CF₂=CHOCF₂CF₂H の

10

20

30

40

50

製造

磁気攪拌機、温度計、滴下ろうと及びコールドトラップ（液体N₂）（蒸留炉でフラスコに直接接続）を備えた50mlの三頸フラスコに、3.9g(0.018モル)のCICF₂-CH₂-O-CF₂CF₂H及び1.5g(0.0009モル)の水酸化テトラブチルアンモニウムを導入した。反応混合物を70℃に熱し、激しく攪拌しながら2.5mlの50%KOH水溶液(1.9g-0.034モルのKOHと同等)を滴加した。これを30分間反応させ、圧力を100mmHgに下げた。コールドトラップ中に2.61gの生成物を回収した。生成物のモルとCICF₂-CH₂-O-CF₂CF₂Hのモル比として測定した脱塩化水素で得られた生成物の収量は、80.5%であった。反応転化率は、選択率99%で81%であった。

【0033】

10

ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3-オキサ-1-ペンテンの特徴

沸点：39.7

CFCI₃=Oに関するppmの¹⁹FNMR：-137.4(2F, -CF₂H); -110.4(1F, C=CF); -96.6(1F, C=CF); -92.3(2F, -OCF₂-)

TMS=Oに関するppmの¹HNMR: 5.82(1H, CF₂H); 6.7(1H, C=CH)

質量スペクトル(EI)、メインピーク及び属性：180(M⁺); 129(M⁺-CF₂H); 101(C₂F₄H⁺, 100%); 51(CF₂H⁺); 29(CHO⁺)

IR、メインバンド(cm⁻¹): 2980, 2869, 1779, 1368, 1293, 1262, 1208, 1150, 939, 750

【0034】**実施例2：ペルフルオロ-5-プロモ-2,5-ジヒドロ-3-オキサ-1-ペンテン CF₂=CH-O-CF₂CFH-Brの製造**

20

【0035】**実施例2A：ペルフルオロ-1-プロモ-5-クロロ-1,4,4-トリヒドロ-3-オキサペンタン CICF₂-CH₂-O-CF₂CFHBrの製造**

PTFEバルブと磁気攪拌機を備えた50mlのガラス反応器に、2.4g(0.02モル)のCICF₂-CH₂-OH、5mlのtert-ブチルアルコール、1.1g(0.02モル)のKOH及び3.5gのCF₂=CFBr(0.022モル)を供給した。反応混合物は、室温で攪拌しながら3時間放置した。次いで有機相を水で希釈し、分離し、HClによる弱酸性水で2回洗浄し、脱水した。89%CICF₂-CH₂-O-CF₂CFHBr及び11%のCF₂=CH-O-CF₂CFHBrの組成を有する5gの混合物を得た。

【0036】

30

ペルフルオロ-1-プロモ-5-クロロ-1,4,4-トリヒドロ-3-オキサペンタンの特徴

沸点：58(150mmHg)

CFCI₃=Oに関するppmの¹⁹FNMR: -63.2(2F, -CICF₂); -86.4(2F, -OCF₂-); -158.4(1F, -CFHBr)

TMS=Oに関するppmの¹HNMR: 4.4(2H, CH₂); 6.4(1H, CFHBr)

質量スペクトル(EI)、メインピーク及び属性：278(M⁺); 241(M-Cl⁺); 193(C₃H₃F₃Br⁺); 165(C₃H₂F₄OCl⁺); 99(C₂H₂F₂Cl⁺, 100%)

IR、メインバンド(cm⁻¹): 2976, 2874, 1455, 1409, 1363, 1277, 1229, 1082, 974, 746, 559

【0037】

40

実施例2B：ペルフルオロ-5-プロモ-2,5-ジヒドロ-3-オキサ-1-ペンテン CF₂=CH-O-CF₂CFHBrの製造

前記実施例1bに記載のように装備したガラス製フラスコに、4g(0.014モル)のCICF₂-CH₂-O-CF₂CFHBr及び1.5g(0.0009モル)の水酸化テトラブチルアンモニウムを充填した。反応混合物を70℃に熱し、激しく攪拌しながら1.6mlの50重量%KOH水溶液(1.22g-0.022モルのKOHと同等)を滴加し、反応物を30分間反応させた。最後に内部圧力を100mmHgに下げ、コールドトラップ中に70%のCF₂=CH-O-CF₂CFHBr、30%のCICF₂-CH₂-O-CF₂CFHBrの組成を有する3.42gの混合物を回収した。脱塩化水素した生成物の収量は68.8%、反応転化率は、92.5%の選択率で74.3%であった。

【0038】

50

ペルフルオロ-5- ブロモ-2,5- ジヒドロ-3- オキサ-1- ペンテンの特徴 :

CFCI₃=O に関する ppm の ¹⁹FNMR; -86.7 (2F, CF₂O); -92.7 (1F, C=CF); -110.6 (1F, C=CF); -158.4 (1F, -CFHBr)

TMS=0 に関する ppm の ¹HNMR; 6.1 (1H, C=CH); 6.4 (1H, CFHBr)

質量スペクトル (EI) 、メインピーク及び属性 : 240 (M⁺); 163 (C₂H₂F₃Br⁺, 100%); 111 (CFHBr⁺); 80 (Br⁺)

IR、メインバンド (cm⁻¹): 3149, 3099, 2978, 1774, 1364, 1279, 1174, 1086

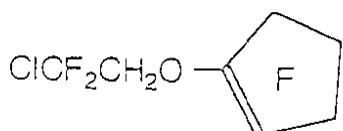
【 0 0 3 9 】

実施例 3 : ペルフルオロ-2- クロロ-1,1- ジヒドロエチル-1- シクロペンテニルエーテル
の製造

10

【 0 0 4 0 】

【 化 7 】



【 0 0 4 1 】

前記実施例 2 に記載の条件下で、0.8g(0.007モル) の ClCF₂-CH₂-OH を 3ml の tert-ブチルアルコール、0.4g(0.007モル) の KOH 及び 2.2g(0.007 モル) のペルフルオロシクロペ 20
ンテンと反応させた。1.7gの生成物を得た。収量 : 80%。

20

ペルフルオロ-2- クロロ-1,1- ジヒドロエチル-1- シクロペンテニルエーテルの特徴 :

CFCI₃=O に関する ppm の ¹⁹FNMR; -64.2 (2F, ClCF₂); -116.3 (4F, C=C-CF₂); -130.2 (2F, CF₂); -157.2 (1F, C=CF)

TMS=0 に関する ppm の ¹HNMR; 4.7 (2H, CH₂)

質量スペクトル (EI) 、メインピーク及び属性 : 308 (M⁺); 273 (M-Cl⁺); 223 (M-CF₂C 20
I⁺); 193 (C₅F₇⁺, 100%); 143 (C₄F₅⁺); 99 (C₂H₂F₂Cl⁺)

IR、メインバンド (cm⁻¹): 2973, 2894, 1733, 1456, 1426, 1396, 1356, 1284, 1208, 1 156, 984, 792, 697, 609

【 0 0 4 2 】

30

実施例 4 : ペルフルオロ-2,5- ジヒドロ-3,6- ジオキサ-1- ヘプタン CF₂=CH-O-CF₂CFHO 20
CF₃ の製造

【 0 0 4 3 】

実施例 4 A : ペルフルオロ-1- クロロ-2,2,5- トリヒドロ-3,6- ジオキサ- ヘプタン CI
CF₂-CH₂-O-CF₂CFHOClF₃ の製造

前記実施例 2 に記載の条件下で、2.4g(0.02モル) の ClCF₂-CH₂-OH を 5ml の tert-ブチルアルコール、1.1g(0.02モル) の KOH 及び 3.7g(0.023モル) のペルフルオロメチルビニルエーテルと反応させた。86% の ClCF₂-CH₂-O-CF₂CFHOClF₃ と 14% の CF₂=CH-O-CF₂CFHOClF₃ の混合物 5.3g を得た。

ペルフルオロ-1- クロロ-2,2,5- トリヒドロ-3,6- ジオキサ- ヘプタンの特徴 :

40

CFCI₃=O に関する ppm の ¹⁹FNMR; -60.7 (3F, CF₃O); -63.6 (2F, -ClCF₂); -90.4 (2F, -OCF₂-); -145.8 (1F, -OCFH)

TMS=0 に関する ppm の ¹HNMR; 4.4 (2H, CH₂); 6.4 (1H, OCFH)

質量スペクトル (EI) 、メインピーク及び属性 : 197 (M-CF₂Cl⁺); 181 (C₄H₃F₆O⁺); 99 (C₂H₂F₂Cl⁺, 100%)

IR、メインバンド (cm⁻¹): 2979, 1291, 1202, 1128, 977, 678

【 0 0 4 4 】

実施例 4 B : ペルフルオロ-2,5- ジヒドロ-3,6- ジオキサ-1- ヘプタン CF₂=CH-O-CF₂CFH OCF₃ の製造

前記実施例 1 b に記載のように装備したガラス製フラスコに、4.35 g(0.0154 モル) の C 50

$\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOCF}_3$ 及び 1.5g(0.0009モル) の水酸化テトラブチルアンモニウムを供給した。温度を70℃に設定し、激しく攪拌しながら 1.7mlの50% KOH水溶液 (1.3g-0.023モルと同等) を滴加した。これを30分間反応させた。最後に系の圧力を 100mmHgに下げた。3.47g(0.014モル) の生成物をコールドトラップ中に回収した。生成物のモルと $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOCF}_3$ のモル比から測定した収量は、91.6%であった。

【0045】

ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3,6-ジオキサ-1-ヘプテンの特徴：

$\text{CFCI}_3=0$ に関する ppm の ${}^1\text{H}$ NMR: -60.7 (3F, CF_3O) ; -90.7 (2F, - OCF_2 -); -92.8 (1F, -C=CF); -110.6 (1F, C=CF); -145.9 (1F, -CFH)

TMS=0 に関する ppm の ${}^1\text{H}$ NMR: 6.4 (1H, OCFH); 6.08 (1H, C=CH)

質量スペクトル (EI) 、メインピーク及び属性： 246(M^+); 129 ($\text{C}_3\text{HF}_4\text{O}^+$); 69 (CF_3^+)

IR、メインバンド (cm^{-1}): 2979, 1773, 1291, 1202, 1128, 977, 932, 788, 678

【0046】

実施例5：ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3,6,9-トリオキサ-1-デセン $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O-CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ の製造

【0047】

実施例5A：ペルフルオロ-1-クロロ-2,2,5-トリヒドロ-3,6,9-トリオキサ-デカン $\text{CICF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ の製造

前記実施例2に記載の条件下で、2.4g(0.02モル) の $\text{CICF}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ を 5mlの tert-ブチルアルコール、1.6g(0.028モル) の KOH及び6.2g(0.022モル) のペルフルオロ-3,6-ジオキサ-1-ヘプテン $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ と反応させた。80% の $\text{CICF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 及び20% の $\text{CF}_2=\text{CH-O-CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ の混合物 7.1 gを得た。

【0048】

ペルフルオロ-1-クロロ-2,2,5-トリヒドロ-3,6,9-トリオキサ-デカンの特徴：

$\text{CFCI}_3=0$ に関する ppm の ${}^1\text{H}$ NMR: -55.7 (3F, CF_3O); -63.4 (2F, - CICF_2); -89.5, -91.1 (2F, - OCF_2 , AB系); -90.8 (4F, - OCF_2); -144.7 (1F, -CFH)

TMS=0 に関する ppm の ${}^1\text{H}$ NMR: 4.4 (2H, CH_2); 5.9 (1H, CFH)

質量スペクトル (EI) 、メインピーク及び属性： 363 ($\text{M}^+ -\text{Cl}$); 313 ($\text{M}-\text{CF}_2\text{Cl}^+$); 119 (C_2F_5); 99 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Cl}^+$, 100%); 69 (CF_3^+)

IR、メインバンド (cm^{-1}): 2980, 1363, 1209, 1140, 936, 889, 717

【0049】

実施例5B：ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3,6,9-トリオキサ-1-デセン $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O-CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ の製造

コールドトラップを除いて実施例1bに記載のように装備したガラス製フラスコに、6.72g(0.017モル) の $\text{CICF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 及び0.45g(0.0009モル) の水酸化テトラブチルアンモニウムを導入した。温度を70℃に設定し、激しく攪拌しながら 1.9 ml の 50% KOH水溶液 (1.4g-0.025モルと同等) を滴加した。混合物を30分間反応させた。最後に反応混合物に水を加え、有機相を分離し、HClによる弱製性水で洗浄し、脱水した。収量89.4% (生成物モル / $\text{CICF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ モル) の生成物 5.5gを得た。

【0050】

ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3,6,9-トリオキサ-1-デセンの特徴：

$\text{CFCI}_3=0$ に関する ppm の ${}^1\text{H}$ NMR: -55.5 (3F, CF_3O); -89.5, -91.1 (2F, - OCF_2 , AB系); -90.8 (4F, - OCF_2); -91.4 (1F, C=CF); -110.2 (1F, C=CF); -144.9 (1F, -CFH) TMS=0 に関する ppm の ${}^1\text{H}$ NMR: 6.06 (1H, C=CH); 5.95 (1H, CFH)

質量スペクトル (EI) 、メインピーク及び属性： 362(M^+); 161($\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_5\text{O}^+$); 119 (C_2F_5^+ , 100%); 101 (C_2F_4^+); 69 (CF_3^+); 51 (CF_2H^+); 29 (CHO^+)

IR、メインバンド (cm^{-1}): 3153, 3105, 3002, 1774, 1364, 1148

【0051】

実施例6：炭酸ナトリウム存在下、tert-ブチルアルコール中での2-クロロ-2-ジフル

オロエチルアルコールと $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 化合物の反応によるペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3,6,9-トリオキサ-1-デセン $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ の製造
PTFEバルブと磁気攪拌機を備えた容量50mlのガラス製反応器に、0.8g(0.007モル)の2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルアルコール、2.5 mlのtert-ブチルアルコール、1.5g(0.027モル)のKOHと2.8g(0.01モル)のオレフィンを導入した。混合物を、室温で攪拌しながら2時間放置した。最後に温度を70に上げ、さらに2時間反応させた。反応混合物を水で希釈し、有機相を回収してHClによる弱酸性水で2回洗浄し、次いで脱水した。1.5gの生成物を得た。2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルアルコールモルから計算した反応収量は、60%であった。

【0052】

10

実施例7 : $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ホモポリマー

磁気攪拌機及び反応物を供給、排出するための注入口を備えた50mlのスチール製反応器に、100 μlの $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$ 中6重量%のペルフルオロプロピオニルペルオキサイド及び1g(5.5 mmol)の $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (実施例1)を導入した。反応器を-196に設定し、脱気した。この操作ののち、温度を30に上げて反応混合物を攪拌しながら8時間保持した。最後に未反応モノマーを蒸留し、ポリマーを真空下、120で5時間ストリッピングに付した。-9.2のTg(DSC)を有する0.063gの非晶質ホモポリマーを分離した。

【0053】

実施例8 : $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}/\text{TFE}$ 19/81コポリマー(モル比)

20

磁気攪拌機、反応物を供給及び排出するための注入口及びコールドトラップ

(液体 N_2)を備えた50mlのスチール製反応器に、500 μlの $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$ 中6重量%のペルフルオロプロピオニルペルオキサイド、2.8mmolの $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (実施例1)及び17mmolのTFEを供給した。反応器を-196に熱し、脱気した。この操作の後、温度を30に上げて反応混合物を攪拌しながら8時間保持した。

溶媒及び未反応のモノマーを真空下で蒸留し、ポリマーを真空下、150で5時間ストリッピングしたのち、1.7gのポリマーを分離した。トラップ内容物のG.L.C.分析及びヘキサフルオロベンゼン中で加熱して溶解したポリマーの $^{19}\text{FNMR}$ と $^1\text{HNMR}$ 分析による重量バランスから、ポリマー中のビニルエーテルのモル比率は19%と測定された。DSC分析では、-56.1での二次転移が示された。TGAでは、470で10%の重量の損失が示された。DSCで測定されたH及び二次融点は、それぞれ8.4cal/g及び282であった。従って、このポリマーは半結晶質である。

【0054】

30

実施例9 : $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}/\text{TFE}$ 8/92コポリマー

磁気攪拌機、反応物を供給及び排出させるための注入口及びコールドトラップ(液体 N_2)を備えた50mlのスチール製反応器に、500 μlの $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$ 中6重量%のペルフルオロプロピオニルペルオキサイド、1.8 mmolの $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (実施例1)および17mmolのTFEを導入した。

反応器を-196に熱し、脱気した。この操作ののち、温度を30に上げ、反応器内の圧力が4.2atmから2.1 atmに低下するまでこの温度を維持した。反応は、反応器を冷却して停止した。溶媒及び未反応のモノマーを真空下で蒸留し、ポリマーを真空下、150で5時間ストリッピングしたのち、1gのポリマーを単離した。トラップ内容物のG.L.C.分析による重量バランスから、ポリマー中のビニルエーテルのモル比率は8%と測定された。DSC分析では、-46での二次転移が示された。TGAでは、482で10重量%の損失が示された。

DSCで測定したH及び二次融点は、それぞれ9.9cal/g及び293.5であった。従って、このポリマーは半結晶質である。

【0055】

40

実施例10 : $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3/\text{TFE}$ 21/79 非晶質コポリマー

磁気攪拌機、反応物の供給及び排出口、コールドトラップ(液体 N_2)を備えたスチール製反応器50mlに、 $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$ 中6重量%のペルフルオロプロピオニルペルオキシド100 μ

50

I と $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 1.67g(4.6mmol) を導入した。

反応器を -196 まで加熱し、脱気した。TFE 14mmolを加えた。最初の反応器内圧力は 5.1 atmであった。混合物は、2.5時間反応させた。最終圧力は、4.2とした。反応器を液体窒素の温度にして反応を停止し(20%転化)、 10^{-3} mbarの圧力に維持した真空ランプに接続した。最初の温度を室温まで上げ、蒸気を -196 でトラップに再回収した。

溶媒と未処理モノマーを真空下で蒸留し、5時間 150 の温度の真空下でポリマーをストリッピングした後、ポリマー 604mgを分離した。ヘキサフルオロベンゼンに溶解したポリマーの $^{19}\text{FNMR}$ と $^1\text{HNMR}$ 解析で、エーテルモル比が21%であることを測定した。ポリマーは非晶質で、DSC での測定で -24.7 のTgを示した。TGA は、473 で10重量%の損失を示した。

10

【 0 0 5 6 】

実施例 1 1 : $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3/\text{CF}_2=\text{CHOFCF}_2\text{CF}_2\text{H}/\text{TFE}$ 12/13/75 非晶質ターポリマー

磁気攪拌機、反応物の供給及び排出口を備えたスチール製反応器 50ml に、 $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$ 中 6 重量%のペルフルオロプロピオニルペルオキシド 100 μl 、TFE 1ml 、 $\text{CF}_2=\text{CHOFCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (実施例 1) 0.9g(5mmol) 及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 1.33g(5mmol) を導入する。

反応器を -196 まで加熱し、脱気した。TFE 9mmol を加え、温度を40 まで上げた。混合物を反応させ、反応器内の圧力を 5.1atmから 3.13atm に低下した。反応を停止し(48%転化)、反応器を液体窒素の温度に冷却し、 10^{-3} mbarの圧力に維持した真空ランプに接続した。反応器内部の温度を室温に上げ、蒸気を -196 でコールドトラップに再回収した。

溶媒と未処理モノマー真空下で蒸留し、5時間 150 の温度の真空下でポリマーをストリッピングした後、ポリマー 645mgを再回収する。ポリマーのモル組成は、ヘキサフルオロベンゼンに溶解している物質の $^{19}\text{FNMR}$ 及び $^1\text{HNMR}$ 解析で測定した。

20

モル組成は、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 12%、 $\text{CF}_2=\text{CHOFCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 13%、TFE 75%であった。ポリマーは非晶質で、8 でTgを示した(DSCで測定)。TGAにより、452 > で10重量%の損失が示された。

【 0 0 5 7 】

実施例 1 2 : ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3,6,9,11,13,15,17-ヘプタ-オキサ-オクタデカン-1-エン $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{O}$ (CF_2O)₄ CF_3 の製造

【 0 0 5 8 】

実施例 1 2 A : ペルフルオロ-1-クロロ-2,2,5-トリヒドロ-3,6,9,11,13,15,17-ヘプタ-オキサ-オクタデカン $\text{CICF}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$ の製造

30

実施例 2 A に記載の方法にしたがった。 $\text{CICF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 10.8g(0.103モル)、タープチルアルコール30ml、KOH 4g (0.07モル) 及び米国特許第 3,817,960号にしたがって得られる $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$ 40g(0.07 モル) を用いた。

最後に、収量80%の化合物 37gが得られた。

【 0 0 5 9 】

ペルフルオロ-1-クロロ-2,2,5-トリヒドロ-3,6,9,11,13,15,17-ヘプタオキサオクタデカンの特徴

$\text{CFCI}_3=\text{O}$ に関するppm の $^{19}\text{FNMR}$; -55.6(3F, OCF_3) ; -53 ~ -57(8F, $-\text{OCF}_2\text{Cl}$) ; -63.3(2F, $-\text{CF}_2\text{Cl}$) ; -85 ~ -90(6F, CF_2O) ; -144.5(1F, $-\text{CFH}$)

40

TMS=0 に関するppm の $^1\text{HNMR}$; 4.3(2H, CH_2) ; 5.9(1H, CFH)

IR、メインバンド(cm^{-1}) : 2978, 1400 ~ 1050, 730, 692, 547

【 0 0 6 0 】

実施例 1 2 B : ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3,6,9,11,13,15,17-ヘプタオキサ-オクタデカン-1-エン $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$ の製造

磁気攪拌機、温度計及び滴下ろうとを備えた 250mlの三頸ガラスフラスコに、実施例 1 2 A で得られた化合物 47.2g(0.075モル) と水酸化テトラブチルアンモニウム4g(0.015モル) を導入する。混合物に、固形のKOH 10g(0.18モル) を加える。次いで、混合物を50 に加熱し、3 時間反応させた。それを室温で冷却し、HCl による弱酸性水を加えた。有機相を分離し、乾燥した。塊を蒸留し、収量93%の生成物 42gを得た。

50

【0061】

ペルフルオロ-2,5-ジヒドロ-3,6,9,11,13,15,17-ヘプタオキサ-オクタデカン-1-エンの特徴

$\text{CFCI}_3=0$ に関する ppm の $^{19}\text{FNMR}$; -54.4(2F, OCF_2O) ; -56.1(4F, OCF_2O) ; -56.8(2F, OCF_2O) ; -58.8(3F, CF_3) ; -90.8(2F, CF_2) ; -91.8(2F, CF_2) ; -90.4, -92.0(2F, - CF_2 , AB系) ; -92.2(1F, $\text{C}=\text{CF}_2$) ; -108.7(1F, $\text{C}=\text{CF}_2$) ; -142.5(1F, CFH)

TMS=0 に関する ppm の $^1\text{HNMR}$; 6.04(1H, $\text{C}=\text{CH}$) ; 5.94(1H, CFHO)

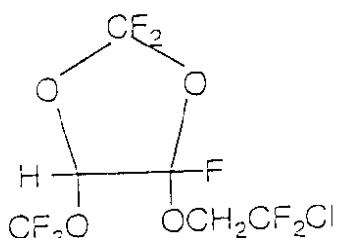
IR、メインバンド (cm^{-1}) : 3152, 3106, 3002, 1774, 1350 ~ 1050, 730, 693

実施例 13 : ペルフルオロ-4-ヒドロ-4-メトキシ-5-(1-ヒドロ-ビニルオキシ)-1,3-ジオキソランの製造

10

【0062】

【化8】



20

【0063】

実施例 13 A : ペルフルオロ-4-ヒドロ-4-メトキシ-5-(2-クロロ-1,1-ジヒドロエトキシ)-1,3-ジオキソランの製造

生成物は、 $\text{ClCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 5.5g(0.048モル)、ターブチルアルコール 15ml、KOH 2.7g(0.048モル)及びヨーロッパ特許 633,257号で得られるペルフルオロ-4-メトキシ-1,3-ジオキソール 10g(0.048モル)を用いて実施例 2 A に記載の方法にしたがって得られる。収量 91% の生成物 14gが、得られる。

【0064】

ペルフルオロ-4-ヒドロ-4-メトキシ-5-(2-クロロ-1,1-ジヒドロエトキシ)-1,3-ジオキソランの特徴

30

$\text{CFCI}_3=0$ に関する ppm の $^{19}\text{FNMR}$;

イソマーシン(sin) : -53.7, -58(2F, - OCF_2O , AB系) ; -59.8(3F, OCF_3) ; -63.6(2F, CF_2Cl) ; -77.9(1F, CF)

イソマーアンチ : -52.7, -58.1(2F, - OCF_2O , AB系) ; -59.9(3F, OCF_3) ; -63.4(2F, CF_2C I) ; -78.7(1F, CF)

TMS=0 に関する ppm の $^1\text{HNMR}$;

イソマーシン : 4.4(2H, CH_2) ; 5.88(1H, CH)

イソマーアンチ : 4.35(2H, CH_2) ; 5.86(1H, CH)

質量スペクトル(EI)、メインピークと属性 : 241($\text{M}^+ - \text{CF}_2\text{Cl}$)

IR、メインバンド (cm^{-1}) : 3030, 2975, 1422, 1360, 1320, 1198, 1051, 982, 892, 754, 677

40

【0065】

実施例 13 B : ペルフルオロ-4-ヒドロ-4-メトキシ-5-(1-ヒドロ-ビニルオキシ)-1,3-ジオキソランの製造

磁気攪拌機、温度計、滴下ろうと及び還流を備えた 100ml の三頸ガラスフラスコに、実施例 13 A で得られた化合物 13.2g(0.031モル)、40重量% の K_2CO_3 水溶液 55g(炭酸塩 2.2g - 0.065モルに等しい)及び水酸化テトラブチルアンモニウム 2g(0.008モル)を供給する。混合物は、激しく攪拌しながら 5 時間 60 分で反応させる。それを冷却し、HCl による弱酸性水を加える。有機相を分離し、乾燥する。収量 95% の生成物 8.6g が、得られる。

【0066】

50

ペルフルオロ-4- ヒドロ-4- メトキシ-5-(1-ヒドロ- ビニルオキシ) - 1,3- ジオキソランの特徴

CFCI₃=0 に関するppm の¹⁹FNMR ;

イソマーシン : -53.6, -58.1(2F, -OCF₂O, AB 系); -59.78(3F, CF₃); -78.6(1F, CF); -91.8(1F, C=CF₂); -110.7(1F, C=CF₂)

イソマーアンチ : -52.8, -58.2(2F, -OCF₂O, AB 系); -59.82(3F, CF₃); -92.2(1F, C=CF₂) ; -94.2(1F, CF); -109.8(1F, C=CF₂)

TMS=0 に関するppm の¹HNMR ;

イソマーシン : 5.9(1H, CH); 6.08(1H, C=CH)

イソマーアンチ : 5.8(1H, CH); 6.04(1H, C=CH)

10

質量スペクトル (EI) 、メインピークと属性 : 290(M⁺) ; 224 (M⁺ -COF₂); 145(C₃HF₄O₂⁺) ; 69 (CF₃⁺, 100 %); 29(CHO⁺)

IR、メインバンド (cm⁻¹) : 3153, 3104, 3031, 1774, 1360, 1320, 1198, 1051, 936, 892, 790, 754, 677, 621, 543

【 0 0 6 7 】

実施例 1 4 : 非晶質コポリマー CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₃ 及び TFE 20/80

磁気攪拌機、反応物の供給及び排出口、コールドトラップ (液体N₂) を備えたスチール製反応器 50ml に、CCl₂FCF₂Cl 中 6 重量 % のペルフルオロプロピオニルペルオキシド 100 μl 、CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₃ (実施例 4) 0.98g(4mmol) を導入する。

反応器を -196 まで加熱し、脱気する。TFE 12mmol を加え、反応器内部を 30 まで加熱する。反応は、温度を液体窒素の温度よりも低くして 5 時間後に停止し、反応器は、10⁻³mbar 壓に保持した真空ランプに接続した。次いで、それを室温に戻し、-196 に冷却したトラップ中に蒸気を回収した。

20

溶媒と未処理モノマーを蒸留し、ポリマーを 5 時間 150 の真空下でストリッピングした後、ポリマー 432mg を単離する。未処理モノマーを含むトラップを G.L.C. で測定した重量バランスで、ポリマー中のビニルエーテルのモル比が 20% であることが測定された。得られたポリマーは非晶質で、DSC での測定で -6.4 の Tg を示した。TGA により、469 で 10 重量 % の損失が示された。

【 0 0 6 8 】

実施例 1 5 : 非晶質コポリマー ペルフルオロ-4- ヒドロ-4- メトキシ-5-(1-ヒドロ- ビニルオキシ)-1,3- ジオキソラン及び TFE 10/90

30

磁気攪拌機、反応物の供給及び排出口、コールドトラップ (液体N₂) を備えたスチール製反応器 50ml に、CCl₂FCF₂Cl 中 6 重量 % のペルフルオロプロピオニルペルオキシド 200 μl 、ペルフルオロ-4- ヒドロ-4- メトキシ-5-(1-ヒドロ- ビニルオキシ)-1,3-ジオキソラン (実施例 13) 1.45g(5mmol) を導入する。

反応器を -196 まで加熱し、脱気する。TFE(12mmol) を加え、反応器内部を 35 の温度まで加熱する。反応は 5 時間後に停止し (60% 転化) 、液体窒素の温度に反応器を冷却し、10⁻³mbar 壓に保持した真空ランプに接続する。次いで、それを室温に戻し、-196 に冷却したトラップ中に蒸気を回収する。

溶媒と未処理モノマーを蒸留し、5 時間 150 の真空下でポリマーをストリッピングした後、ポリマー 981g を単離する。G.L.C. で行った重量バランスで、ポリマー中のビニルエーテルのモル比が 10% であることが立証された。ポリマーは非晶質で、DSC での測定で 7.3 の Tg を示した。TGA は、448 で 10 重量 % の損失を示した。

40

【 0 0 6 9 】

実施例 1 6 : CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₂CF₂O(CF₂O)₄CF₃/TFE 15/85 コポリマー

磁気攪拌機、反応物の供給及び排出口、コールドトラップ (液体N₂) を備えたスチール製反応器 50ml に、CCl₂FCF₂Cl 中 6 重量 % のペルフルオロプロピオニルペルオキシド 200 μl を導入し、CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₂CF₂O(CF₂O)₄CF₃ (実施例 12) 1.56g(2.5mmol) を供給する。TFE(12mmol) を加え、反応器内の温度を 35 まで上げる。TFE の転化が 70% である際に、反応器を液体窒素の温度に冷却して反応を停止し、10⁻³mbar 壓に保持した真空ラ

50

ンプに接続する。次いで、それを室温に戻し、-196 に冷却したトラップ中に蒸気を回収した。

溶媒と未処理モノマーを蒸留し、次いで5時間 150 の真空下でポリマーをストリッピングした。

トラップの未処理モノマー含量のベースに対してG.L.C.で測定される重量バランスから、ポリマー中のビニルエーテル割合が15%であることが結果づけられた。得られたポリマーは非晶質で、DSC での測定で-80 のTgを示した。

【0070】

実施例17 : $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3/\text{TFE}$ 28/72 コポリマー

磁気攪拌機、反応物の供給及び排出口、コールドトラップ（液体N₂）を備えた反応器 50 ml に、CCl₂FCF₂Cl 中 6 重量 % のペルフルオロプロピオニルペルオキシド 200 μl 、 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$ （実施例12）3.13g(5mmol) を導入する。反応器を -196 に冷却し、脱気する。TFE(12mmol) を加え、反応器内の温度を35 に上げる。TFE の転化が65% である際に、反応器を液体窒素の温度に冷却して反応を停止し、10⁻³mbar 壓に保持した真空ランプに接続する。次いで、それを室温に戻し、-196 に冷却したトラップ中に蒸気を回収する。10

溶媒と未処理モノマーを蒸留し、ポリマーを5時間 150 の真空下でストリッピングした後、トラップの未処理モノマー含量のベースに対してG.L.C.で測定される重量バランスから、ポリマー中のビニルエーテル割合が28% であることが結果づけられた。

【0071】

実施例18（比較） : $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3/\text{TFE}$ 18/72 コポリマー

$\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$ の代わりに、米国特許 3,817,960号により得られる $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$ ペルフルオロビニルエーテルを等量用いて実施例17を繰り返し、ポリマー中のペルフルオロビニルエーテルの割合が18% であることが分かった。ポリマーは非晶質で、DSC での測定で-72.5 のTgを示した。20

【0072】

【表1】

コポリマー TFE/エーテル	ポリマー ビニルエーテル モル%	H重量%	10重量% 損失温度 (°C)	
本発明の実施例				
8	19 ⁽¹⁾	0.3	470	
9	8 ⁽¹⁾	0.2	482	
10	21 ⁽²⁾	0.3	473	10
14	20 ⁽³⁾	0.3	469	
15	21 ⁽⁴⁾	0.3	448	
EP-A-338755号の実施例 (表3参照)				
3*	5.8	0.1	380**	
3 ^F			440**	
4*	12	0.2	350**	
4 ^F			420**	20
5*	25	0.3	330**	
5 ^F			410**	
⁽¹⁾ ビニルエーテル : $\text{CF}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_2\text{H}$				
⁽²⁾ ビニルエーテル : $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$				
⁽³⁾ ビニルエーテル : $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCH}_2$				
⁽⁴⁾ ビニルエーテル : ベルフルオロ-4-ヒドロ-4-メトキシ-5-(1-ヒドロ-ビニル オキシ)-1,3-ジオキソラン				
* 非フッ素化コポリマー $\text{TFE}/\text{CF}_2=\text{CFOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$				
P フッ素原子でフッ素化されたコポリマー $\text{TFE}/\text{CF}_2=\text{CFOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$				
** 分解温度(EP-A-338755号の表3参照)				

【0073】

【発明の効果】

本発明によれば、公知方法と比較して非常に緩和な反応条件、つまり工業的に簡単な方法により高収率で得ることができる、高度な熱安定性を有するフルオロアルキルビニルエーテル類が提供される。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-316235(JP,A)
特開平09-241200(JP,A)
国際公開第96/017877(WO,A1)
欧州特許出願公開第00844229(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 43/17
C07C 41/24
C07C 43/192
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)