

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/005231 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 43/17, 41/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008496
- (22) 国際出願日: 2003年7月3日 (03.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-194887 2002年7月3日 (03.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古川 豊 (FURUKAWA, Yutaka) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 日本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORINATED UNSATURATED COMPOUND AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 含フッ素不飽和化合物およびその製造方法

(57) Abstract: A novel fluorinated unsaturated compound; and a process for producing the compound. The fluorinated unsaturated compound is represented by  $R^1CY^1HCY^2Y^3OQ^1CH=CH_2$  or  $CH_2=CHQ^2OCZ^1Z^2CZ^3HR^2CZ^4HCZ^5Z^6OQ^2CH=CH_2$  (wherein  $R^1$  is a monovalent fluorinated organic group, etc.;  $R^2$  is a divalent fluorinated organic group, etc.;  $Y^1$  to  $Y^3$  and  $Z^1$  to  $Z^6$  each is fluorine; and  $Q^1$  and  $Q^2$  each is alkylene, etc.). The process, which is for producing a fluorinated unsaturated compound having a group represented by  $-CX^1HCX^2X^3OQCH=CH_2$  (wherein  $X^1$  to  $X^3$  each is fluorine and  $Q$  is alkylene, etc.), comprises reacting a compound having  $-CX^1=CX^2X^3$  with  $HOQCH=CH_2$  in the presence of an alkali metal compound.

(57) 要約: 新規な含フッ素不飽和化合物およびその製造方法の提供。  $R^1CY^1HCY^2Y^3OQ^1CH=CH_2$  または  $CH_2=CHQ^2OCZ^1Z^2CZ^3HR^2CZ^4HCZ^5Z^6OQ^2CH=CH_2$  ( $R^1$ は1価含フッ素有機基等、 $R^2$ は2価含フッ素有機基等、 $Y^1\sim Y^3$ 、 $Z^1\sim Z^6$ はフッ素原子、 $Q^1$ 、 $Q^2$ はアルキレン基等。)で表される含フッ素不飽和化合物。 $-CX^1=CX^2X^3$ を有する化合物と $HOQCH=CH_2$ とを、アルカリ金属化合物の存在下に反応させる、 $-CX^1HCX^2X^3OQCH=CH_2$  ( $X^1\sim X^3$ はフッ素原子、 $Q$ はアルキレン基等。)で表される基を有する含フッ素不飽和化合物の製造方法。

WO 2004/005231 A1

## 明 細 書

## 含フッ素不飽和化合物およびその製造方法

技術分野

本発明は新規な含フッ素不飽和化合物およびその製造方法に関する。

背景技術

末端部分に  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  を有する含フッ素化合物としては、 $\text{R}^f (\text{CF}_2 \text{CF}_2)_r (\text{CH}_2)_n \text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{R}^f$  はポリフルオロアルキル基、 $r$  は1以上の整数、 $n$  は0以上の整数を示す。) などがあり、該含フッ素化合物の製造方法には、以下の方法が知られている。

・  $\text{R}^f \text{I}$  と  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  をテロメリゼーション反応により  $\text{R}^f (\text{CF}_2 \text{CF}_2)_r \text{I}$  としたものを、エチレンに付加して  $\text{R}^f (\text{CF}_2 \text{CF}_2)_r \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{I}$  とし、次いで  $\text{NaOH}$  等のアルカリ金属水酸化物により、 $\text{R}^f (\text{CF}_2 \text{CF}_2)_r \text{CH}=\text{CH}_2$  とする方法。

・  $\text{R}^f (\text{CF}_2 \text{CF}_2)_r \text{I}$  を  $\text{CH}_3 \text{COOCH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  に付加して、 $\text{R}^f (\text{CF}_2 \text{CF}_2)_r \text{CH}_2 \text{CHI} \text{CH}_2 \text{OCOCH}_3$  とした後、亜鉛を用いて  $\text{R}^f (\text{CF}_2 \text{CF}_2)_r \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  とする方法。

しかし、テロメリゼーション反応により  $\text{R}^f (\text{CF}_2 \text{CF}_2)_r \text{I}$  を製造すると、炭素数（すなわち前記化学式における  $r$ ）に分布を有する化合物が生成するため、該化合物から誘導された  $\text{R}^f (\text{CF}_2 \text{CF}_2)_r (\text{CH}_2)_n \text{CH}=\text{CH}_2$  も、炭素数に分布を有する含フッ素化合物となる。よって、末端部分に  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  を有し、かつ、特定の炭素数を有する

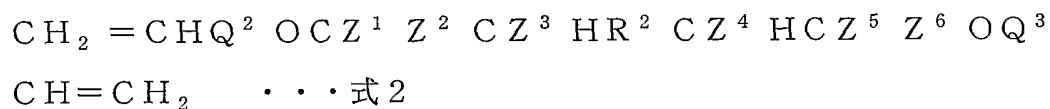
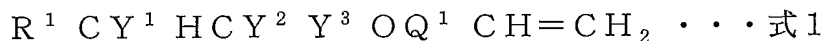
含フッ素化合物を得るためには、反応後に分離を行う必要がある。

本発明者らは、上記テロメリゼーション反応における炭素数分布の難点を解消するためには、反応原料に  $\text{HOQCH}=\text{CH}_2$ （ただし、Qは2価有機基を示す。）を用いることが重要であるとの知見を得た。該知見に基づいて末端部分に  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  を有する新規化合物を見出した。

かくして、本発明は、新規な含フッ素不飽和化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明は、下式1（化合物1）または下式2（化合物2）で表される含フッ素不飽和化合物を提供する。



ただし、式1、式2における記号は、以下の意味を示す。

$\text{R}^1$  : 1価有機基、ハロゲン原子または水素原子。

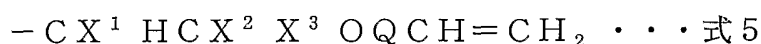
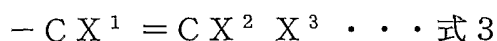
$\text{R}^2$  : 2価有機基。

$\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$  : それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 $\text{R}^1$  がフッ素原子でない場合は  $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$  のうちの少なくとも一つはフッ素原子である。

$\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$ 、 $\text{Z}^4$ 、 $\text{Z}^5$ 、 $\text{Z}^6$  : それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$  のうちの少なくとも一つはフッ素原子であり、かつ、 $\text{Z}^4$ 、 $\text{Z}^5$ 、 $\text{Z}^6$  のうちの少なくとも一つはフッ素原子である。

$\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$ 、 $\text{Q}^3$  : それぞれ独立に、2価有機基。

また、本発明は、下式3で表される基を有する化合物（化合物3）と下式4で表される化合物（化合物4）とを、アルカリ金属化合物の存在下に反応させることを特徴とする、下式5で表される基を有する含フッ素不飽和化合物（化合物5）の製造方法を提供する。



ただし、式3、式4、式5における記号は、以下の意味を示す。

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ ：それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ のうち少なくとも一つはフッ素原子である。

Q：2価有機基。

#### 発明を実施するための形態

化合物1において、 $R^1$ は1価有機基、ハロゲン原子または水素原子である。 $R^1$ としては、1価炭化水素基または1価ハロゲン化炭化水素基が好ましく、エーテル性酸素原子を含む1価ハロゲン化炭化水素基がより好ましい。 $R^1$ は、直鎖構造でもよく、分岐構造を有していてもよく、環構造を有していてもよい。

$R^1$ は、フッ素化炭化水素基が好ましく、炭化水素基の全ての水素原子がフッ素原子に置換されたペルフルオロ炭化水素基がより好ましく、エーテル性酸素原子を含むペルフルオロ炭化水素基が最も好ましい。エーテル性酸素原子が含まれる場合は、該エーテル性酸素原子は末端部分に存在するのが好ましい。

化合物1において、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ としてはフッ素原子が好ましく、すべてがフッ素原子であるのが好ましい。また、 $Q^1$ は2価炭化水素基が



$\text{H}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_5 \text{F}_{11} \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_5 \text{F}_{11} \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_5 \text{F}_{11} \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_5 \text{F}_{11} \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_7 \text{F}_{15} \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_7 \text{F}_{15} \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_7 \text{F}_{15} \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_7 \text{F}_{15} \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{CH}=\text{CH}_2$  .

$(\text{CF}_3)_2 \text{CFCF}_2 \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $(\text{CF}_3)_2 \text{CFCF}_2 \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $(\text{CF}_3)_2 \text{CFCF}_2 \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $(\text{CF}_3)_2 \text{CFCF}_2 \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{CH}=\text{CH}_2$  .

$\text{C}_3 \text{F}_7 \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_3 \text{F}_7 \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_3 \text{F}_7 \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_3 \text{F}_7 \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_4 \text{F}_9 \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_4 \text{F}_9 \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_4 \text{F}_9 \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_4 \text{F}_9 \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_5 \text{F}_{11} \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_5 \text{F}_{11} \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_5 \text{F}_{11} \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_5 \text{F}_{11} \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_6 \text{F}_{13} \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_6 \text{F}_{13} \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_6 \text{F}_{13} \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{C}_6 \text{F}_{13} \text{OCFHCF}_2 \text{OCH}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{CH}=\text{CH}_2$  .

$[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}] \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $\text{F} [$

$\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$   
 $2$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$   
 $2$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

化合物 2 において、 $\text{R}^2$  としては、2 価炭化水素基または 2 価ハロゲン化炭化水素基が好ましく、エーテル性酸素原子を含む 2 価ハロゲン化炭化水素基がより好ましい。 $\text{R}^2$  は、直鎖構造でもよく、分岐構造を有していてもよく、環構造を有していてもよい。

$\text{R}^2$  は、フッ素化炭化水素基が好ましく、炭化水素基の全ての水素原子がフッ素原子に置換されたペルフルオロ炭化水素基がより好ましく、エーテル性酸素原子を含むペルフルオロ炭化水素基が最も好ましい。エーテル性酸素原子が含まれる場合は、該エーテル性酸素原子は末端部分に存在するのが好ましい。

化合物 2 において、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$ 、 $\text{Z}^4$ 、 $\text{Z}^5$ 、 $\text{Z}^6$  としてはフッ素原子が好ましく、すべてがフッ素原子であるのが好ましい。また、 $\text{Q}^2$ 、 $\text{Q}^3$  は前記化合物 1 における  $\text{Q}^1$  と同様の態様が好ましい。

化合物 2 としては、合成が容易であるため、 $\text{R}'$   $[\text{CFHCF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_q\text{CH}=\text{CH}_2]_2$  (ただし、 $\text{R}'$  は炭素数 1~16 のエーテル性酸素原子を含む 2 価含フッ素有機基、 $q$  は 1~12 の整数を示す。) で表される化合物 (化合物 7) が好ましい。化合物 7 において、 $\text{R}'$  は直鎖構造でもよく、分岐構造を有していてもよい。分岐構造を有する場合には、分岐部分が末端に存在するのが好ましく、該分岐部分は  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$  が好ましい。

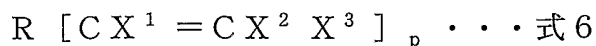
R' ' としては、フッ素化炭化水素基が好ましく、炭化水素基の全ての水素原子がフッ素原子に置換されたペルフルオロ炭化水素基がより好ましく、エーテル性酸素原子を含むペルフルオロ炭化水素基が最も好ましい。エーテル性酸素原子が含まれる場合は、該エーテル性酸素原子は末端部分に存在するのが好ましい。

化合物 2 の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{OCF}_2 \text{CFH} (\text{CF}_2)_2 \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2$   
 $\text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{CH}_2 \text{OCF}_2 \text{CFH} (\text{CF}_2)_2 \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2$   
 $\text{CH}_2 \text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_2 \text{OCF}_2 \text{CFH} (\text{CF}_2)_2 \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2$   
 $(\text{CH}_2)_3 \text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{OCF}_2 \text{CFH} [\text{OCF}_2 \text{CF} (\text{CF}_3)]$   
 $\text{OCF}_2 (\text{CF}_2)_4 \text{CF}_2 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{O}] \text{CFHCF}_2$   
 $\text{OCH}_2 \text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_2 \text{OCF}_2 \text{CFH}$   
 $[\text{OCF}_2 \text{CF} (\text{CF}_3)] \text{OCF}_2 (\text{CF}_2)_4 \text{CF}_2 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{O}] \text{CFHCF}_2 \text{OCH}_2$   
 $(\text{CH}_2)_3 \text{CH} = \text{CH}_2$ 。

化合物 3 において、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  はフッ素原子が好ましく、すべてがフッ素原子であるのが好ましい。化合物 3 は、J. Am. Chem. Soc., 75, 4525 (1953) 等に記載される製造方法により合成できる。

化合物 3 としては、下式 6 で表される化合物 (化合物 6) が好ましい。



R : p 価有機基。

p : 1 ~ 4 の整数。

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  : それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  のうちの少なくとも一つはフッ素原子である。

化合物 6 において R としては、前記化合物 1 における  $R^1$  または前記化合物 2 における  $R^2$  と同様の態様が好ましい。  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  としてはフッ素原子が好ましく、すべてがフッ素原子であるのが好ましい。 p としては 1 または 2 が好ましい。

化合物 3 の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

$CF_2=CF_2$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $C_2F_5CF=CF_2$ 、 $C_3F_7CF=CF_2$ 、 $C_5F_{11}CF=CF_2$ 、 $C_7F_{15}CF=CF_2$ 、 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_4F_9OCF=CF_2$ 、 $C_5F_{11}OCF=CF_2$ 、 $C_6F_{13}OCF=CF_2$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2CF=CF_2$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]CF=CF_2$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_2CF=CF_2$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_3CF=CF_2$ 。

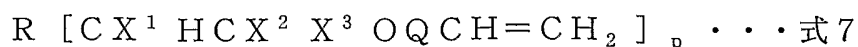
$CF_2=CF(CF_2)_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF(CF_2)_3CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_2OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]OCF_2(CF_2)_4CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]CF=CF_2$ 。

化合物 4 において、Q は前記化合物 1 における  $Q^1$  と同様の態様が好ましい。

化合物 4 の具体例としては、 $HOCH_2CH=CH_2$ 、 $HO(CH_2)_2CH=CH_2$ 、 $HO(CH_2)_3CH=CH_2$ 、 $HO(CH_2)_4CH=CH_2$ 、 $HO(CH_2)_6CH=CH_2$  等が好ましく挙げられる。

化合物 5 において、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、Q は、前記化合物 3 または化合物 4 におけるのと同様の態様が好ましい。

化合物 5 としては、下式 7 で表される化合物（化合物 7）が好ましい。



R : p 価有機基。

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  : それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  のうちの少なくとも一つはフッ素原子である。

Q : 2 価有機基。

p : 1 ~ 4 の整数。

化合物 7 において、R、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、Q、p としては、前記化合物 4 または前記化合物 6 におけるのと同様の態様が好ましい。化合物 5 としては、前記化合物 1 または前記化合物 2 が好ましく挙げられる。

化合物 3 と化合物 4 の反応において用いられるアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アミド等が好ましく挙げられる。具体的には、Na、K、Cs 等のアルカリ金属、NaOH、KOH 等のアルカリ金属水酸化物、NaH、KH 等のアルカリ金属水素化物、NaNH<sub>2</sub>、KNH<sub>2</sub> 等のアルカリ金属アミドが好ましく挙げられる。

前記反応において、アルカリ金属化合物の使用量は特に限定されないが、化合物 3 の 1 モルに対して、0.01 ~ 1 倍モルを用いるのが好ましく、特に反応速度を考慮すると 0.05 ~ 0.5 倍モルを用いるのが好ましい。該範囲で用いると、副生成物の生成が少なく、適度な反応速度で反応が進むため好ましい。

前記反応において、式 5 で表される基を 1 個有する化合物、すなわち化合物 1 を製造する場合は、化合物 4 の使用量は、化合物 3 の 1 モルに対して 1 ~ 1.5 倍モルが好ましく、1.01 ~ 1.1 倍モルがより好ましい。また、式 5 で表される基を 2 個有する化合物、すなわち化合物 2 を製造する場合は、化合物 4 の使用量は、化合物 3 の 1 モルに対して 2 ~ 3 倍モルが好ましく、2.02 ~ 2.2 倍モルがより好ましい。

また、該反応の温度は、0～150℃が好ましく、40～120℃がより好ましい。該範囲で反応を行うと適度な反応速度で反応が進み、化合物3のみの重合反応が行われなため好ましい。

また前記反応においては、溶媒を用いてもよく、用いなくてもよいが、溶媒は用いるのが好ましい。該溶媒としては、化合物4を溶解する溶媒、化合物5を溶解する溶媒、反応において実質的に不活性である溶媒が好ましい。該溶媒としては、エーテル、ニトリル化合物等が好ましく、具体的には、ジエチルエーテル、グライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピオニトリルが好ましく、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルがより好ましい。

溶媒の使用量は、特に限定されないが、反応速度、生産性を考慮すると、生成物である化合物5が1～60質量%となる量を用いるのが好ましく、3～50質量%となる量を用いるのがより好ましい。

また、前記の反応は、相間移動触媒の存在下、有機溶剤とアルカリ金属水酸化物の水溶液の2層系で反応させることもできる。有機溶剤は、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、パーフルオロヘキサン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、DMF、DMSO等などの有機溶媒が挙げられる。相間移動触媒としては、塩化テトラブチルアウンモニウム、臭化テトラブチルアウンモニウム等が挙げられる。アルカリ水溶液としては、相間移動触媒は化合物5の1モルに対して、好ましくは0.01～1モル程度使用できる。前記のアルカリ金属水酸化物の水溶液の濃度は、10～50質量%が好ましい。反応温度は、室温から、溶媒の還流する温度を選

択することができる。

また、化合物 3 は高い圧力において重合反応が起こりやすいため、重合反応を防止するために、反応においては重合禁止剤を用いるのが好ましい。重合禁止剤は、原料よりも前に反応系に入れておいてもよく、原料と共に反応系に入れてもよい。該重合禁止剤としては、特に限定なく使用できるが、たとえばリモネン、ピネン、シメン、テルピネン等を好ましく挙げることができる。

本発明において、化合物 5 が生成する機構は以下のように推定される。

すなわち、 $\text{HOCH}_2\text{QCH}=\text{CH}_2$  (化合物 4) がアルカリ金属化合物によってアルコキンド化合物となり、該アルコキシド化合物が化合物 3 に付加し、さらに金属部分が水素原子に置換されて化合物 5 が生成する。水酸基とエチレン性不飽和基を有する化合物 4 を用いることで、化合物 3 におけるフッ素原子を有するエチレン性不飽和基が該水酸基と反応し、他方のエチレン性不飽和基が残るため含フッ素不飽和化合物が製造できる。

本発明によれば、新規な含フッ素不飽和化合物を合成できる。該含フッ素不飽和化合物は、各種ポリマーを合成するためのモノマーとして有用であり、メタロセン触媒等を用いて重合できる。また、各種化合物の中間体としても有用であり、各種ケイ素化合物と反応させることができる。

たとえば、化合物 1 を  $\text{H-Si}(\text{CH}_3)_{3-k}\text{X}_k$  ( $k$  は 1 ~ 3、 $\text{X}$  はハロゲン原子、アルコキシ基等の加水分解可能な基を示す。) と反応させて得られた  $\text{R}^1\text{CY}^1\text{HCY}^2\text{Y}^3\text{OQ}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{X}_n$  は、シランカップリング剤に使用でき、ガラス、金属、粉体等の表面処理剤として有用である。また、 $\text{H-Si}(\text{CH}_3)\text{O}_2/2$  基を有するシロキサンポリマーと反応させ、含フッ素シリコーンオイルを得ることもできる。

また、本発明の含フッ素不飽和化合物の原料である化合物 3 は、Adv. Synth. Catal. 2001, 343, No. 2 に記載の直接フッ素化を用いて合成でき、直接フッ素化では原料の構造を選択できるため、得られた含フッ素不飽和化合物も種々の構造のものが得られる。

### 実施例

以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

#### [例 1]

内容積 50 mL のステンレス製の反応容器に、1,4-ジオキサンの 30 g、 $C_3F_7OCF=CF_2$  の 10 g、 $HO(CH_2)_4CH=CH_2$  の 4.0 g および KOH の 0.55 g を入れて密閉し、攪拌しながら 70 °C で 8 時間反応を行った。水を 50 mL 入れて 2 層分離した後、有機層を蒸留して、生成物である  $C_3F_7OCFHCF_2O(CH_2)_4CH=CH_2$  の 11.1 g を得た。

生成物についての同定結果を以下に示す。

IR (neat) : 1643, 1341, 1238, 1199, 1154, 1095  $cm^{-1}$ 、

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  : 1.43~1.57 (m, 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.64~1.78 (m, 2H,  $CH_2CH_2CH=CH_2$ ), 2.05~2.15 (m, 2H,  $CH_2CH=CH_2$ ), 3.99 (t,  $J=6.4$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 4.95~5.09 (m, 2H,  $=CH_2$ ), 5.72~5.88 (m, 1H,  $CH=$ ), 5.85 (d, t,  $J=53.7$  Hz,  $2.9$  Hz, 1H,  $CFHCF_2$ )、

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  : -81.4 (t,  $J=7.5$  Hz,

3 F, CF<sub>3</sub>), -84.9 and -87.0 (AB quartet, J = 145 Hz, 2 F, CF<sub>2</sub>OCFH), -89.2 and -90.0 (AB quartet, J = 142 Hz, 2 F, CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), -129.5 ~ -129.6 (m, 2 F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -144.2 (d, quintet, J = 53.7 Hz, 7.5 Hz, 1 F, CFH)。

## [例2]

内容積500 mLのステンレス製の反応容器に、ヘキサン150 g、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF=CF<sub>2</sub>の50 g、HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>の19.8 g、50% NaOH水溶液150 gおよび(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBrの600 mgを入れて密閉し、室温にて8時間攪拌した。水を500 mL入れて2層分離した後、有機層を蒸留して生成物であるC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFHCF<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>の61.9 gを得た。

## [例3]

内容積50 mLのステンレス製の反応容器に、1,4-ジオキサンの30 g、CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub>の10 g、HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>の7.15 gおよびKOHの0.55 g、を入れて密閉し、攪拌しながら70℃で8時間反応を行った。水を50 mL入れて2層分離した後、有機層を蒸留して生成物であるCH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCFHCF<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>の11.39 gを得た。

生成物についての同定結果を以下に示す。

IR (neat) : 1643, 1341, 1238, 1199, 1154, 1095 cm<sup>-1</sup>、

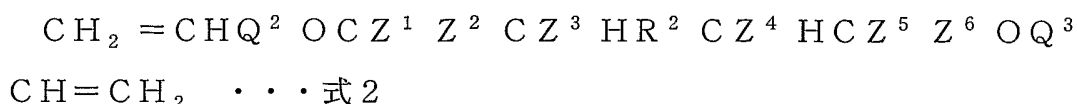
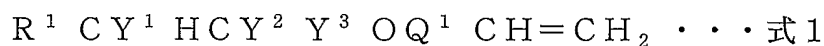
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.43~1.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.64~1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH

$_2$ ), 2.05~2.15 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.99 (t,  $J=6.4\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.95~5.09 (m, 4H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.72~5.88 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 5.85 (d, t,  $53.7\text{ Hz}$ ,  $2.9\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CFHCF}_2$ ),

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -84.86 and -86.96 (AB quartet,  $J=145.0\text{ Hz}$ , 4F,  $\text{CF}_2\text{OCFH}$ ), -89.30 and -89.94 (AB quartet,  $J=144.0\text{ Hz}$ , 4F,  $\text{CF}_2\text{OCH}_2$ ), -144.2 (d, quintet,  $J=53.7\text{ Hz}$ ,  $8.6\text{ Hz}$ , 2F,  $\text{CFH}$ ).

## 請 求 の 範 囲

1. 下式1または下式2で表される含フッ素不飽和化合物。



ただし、式1、式2における記号は、以下の意味を示す。

$R^1$  : 1価有機基、ハロゲン原子または水素原子。

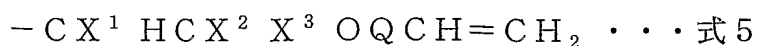
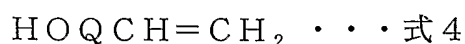
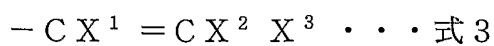
$R^2$  : 2価有機基。

$Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$  : それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 $R^1$  がフッ素原子でない場合は $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$  のうちの少なくとも一つはフッ素原子である。

$Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$ 、 $Z^6$  : それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  のうちの少なくとも一つはフッ素原子であり、かつ、 $Z^4$ 、 $Z^5$ 、 $Z^6$  のうちの少なくとも一つはフッ素原子である。

$Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  : それぞれ独立に、2価有機基。

2. 下式3で表される基を有する化合物と下式4で表される化合物とを、アルカリ金属化合物の存在下に反応させることを特徴とする、下式5で表される基を有する含フッ素不飽和化合物の製造方法。



ただし、式3、式4、式5における記号は、以下の意味を示す。

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ ：それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ のうちの少なくとも一つはフッ素原子である。

Q：2価有機基。

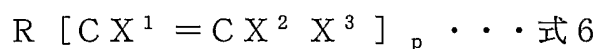
3. 前記式1における $R^1$ がエーテル性酸素原子を含む1価ペルフルオロ炭化水素基、前記式2における $R^2$ がエーテル性酸素原子を含む2価ペルフルオロ炭化水素基である、請求項1に記載の含フッ素不飽和化合物。

4. 前記式1における $Q^1$ 、前記式2における $Q^2$ 、 $Q^3$ が $-(CH_2)_t-$ （ $t$ は1以上の整数。）である、請求項1に記載の含フッ素不飽和化合物。

5. 前記式1で表わされる化合物が、 $R'CFHCF_2O(CH_2)_mCH=CH_2$ （ただし、 $R'$ は炭素数1～16のエーテル性酸素原子を含む1価含フッ素有機基、 $m$ は1～12の整数を示す。）で表される化合物であり、かつ前記式2で表わされる化合物が、 $R''[CFHCF_2O(CH_2)_qCH=CH_2]_2$ （ただし、 $R''$ は炭素数1～16のエーテル性酸素原子を含む2価含フッ素有機基、 $q$ は1～12の整数を示す。）で表される化合物である請求項1に記載の含フッ素不飽和化合物。

6. 前記式4または式5における $Q$ が $-(CH_2)_t-$ （ $t$ は1以上の整数。）である、請求項2に記載の含フッ素不飽和化合物。

7. 前記式3で表わされる化合物が、下式6で表される化合物である請求項2に記載の含フッ素不飽和化合物の製造方法。



ただし、式 6 における記号は、以下の意味を示す。R : p 価有機基。

p : 1 ~ 4 の整数。

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  : それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  のうちの少なくとも一つはフッ素原子である。

8. 相間移動触媒の存在下、有機溶剤とアルカリ水溶液の 2 層系で反応させる請求項 2 または 7 に記載の含フッ素不飽和化合物の製造方法。

9. 重合禁止剤の存在下に反応させる請求項 2、7 または 8 に記載の含フッ素不飽和化合物の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP03/08496

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl<sup>7</sup> C07C43/17, 41/06</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>7</sup> C07C43/17, 41/06</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)</p>											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>WO 01/46108 A1 (DYNEON LLC), 28 June, 2001 (28.06.01), &amp; JP 2003-518052 A &amp; EP 1240126 A1 Particularly, Claims; examples</td> <td style="text-align:center;">1-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>JP 1-226844 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 11 September, 1989 (11.09.89), Particularly, example 8 (Family: none)</td> <td style="text-align:center;">1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 01/46108 A1 (DYNEON LLC), 28 June, 2001 (28.06.01), & JP 2003-518052 A & EP 1240126 A1 Particularly, Claims; examples	1-9	X	JP 1-226844 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 11 September, 1989 (11.09.89), Particularly, example 8 (Family: none)	1-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	WO 01/46108 A1 (DYNEON LLC), 28 June, 2001 (28.06.01), & JP 2003-518052 A & EP 1240126 A1 Particularly, Claims; examples	1-9									
X	JP 1-226844 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 11 September, 1989 (11.09.89), Particularly, example 8 (Family: none)	1-9									
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:                  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                  "E" earlier document but published on or after the international filing date                  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art                  "&amp;" document member of the same patent family</p>									
<p>Date of the actual completion of the international search 19 August, 2003 (19.08.03)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 02 September, 2003 (02.09.03)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C43/17, 41/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C43/17, 41/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/46108 A1 (DYNEON LLC) 2001.06.28 & JP 2003-518052 A & EP 1240126 A1 特に特許請求の範囲、実施例	1-9
X	JP 1-226844 A (徳山曹達株式会社) 1989.09.11 (ファミリーなし) 特に実施例 8	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー


- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19.08.03

国際調査報告の発送日 02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
本堂 裕司   
4H 9049  
電話番号 03-3581-1101 内線 3443