

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4364958号
(P4364958)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年8月28日(2009.8.28)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 C 41/24 (2006.01)	C O 7 C 41/24
C O 7 C 43/17 (2006.01)	C O 7 C 43/17
C O 7 C 303/22 (2006.01)	C O 7 C 303/22
C O 7 C 309/82 (2006.01)	C O 7 C 309/82

請求項の数 1 外国語出願 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-315001	(73) 特許権者	390023674
(22) 出願日	平成10年11月5日(1998.11.5)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公開番号	特開平11-228474		アンド・カンパニー
(43) 公開日	平成11年8月24日(1999.8.24)		E. I. DU PONT DE NEMO
審査請求日	平成17年9月30日(2005.9.30)		URS AND COMPANY
(31) 優先権主張番号	60/064, 494		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(32) 優先日	平成9年11月5日(1997.11.5)		ントン、マーケット・ストリート 100
(33) 優先権主張国	米国 (US)		7
		(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）エーテルの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $A-CF=CF-O-B$ で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の製造方法であって、

式 $A-CFX-CFX-O-B$ で表される少なくとも一つの α ， β -ジハロパーフルオロエーテルをピロリジノン溶剤の存在下でゼロ価の亜鉛および臭素と接触させてパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を含有する第一混合物を生成するステップと、

上記第一混合物から上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を回収するステップとを含み、

ここで、Xは塩素、臭素またはヨウ素からなるグループから選ばれ、

Aはフッ素と直鎖もしくは分岐したパーフルオロアルキル基からなるグループから選ばれ、Bは直鎖もしくは分岐したパーフルオロアルキル基からなるグループから選ばれ、AとBはエーテル、エステル、ケトンおよびフッ化スルホニルから選ばれた官能基の中に配置された酸素およびイオウのヘテロ原子を含有してもよく、AとBは互いに結合して環を形成していてもよい

ことを特徴とする前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本出願は、米国仮特許出願第 60 / 064, 494 号（1997年11月5日出願）の権

10

20

利を請求するものである。

【0002】

本発明は、エーテル酸素の α および β 位の炭素原子からハロゲンを脱離することにより α ， β -ジハロパーフルオロエーテルからパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を製造することに関する。

【0003】

【従来の技術】

パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）は、市販のフッ素ポリマーの製造に広範囲に使用されるモノマーである。種々のこのようなフッ素ポリマーは、E. I. du Pont de Nemours and Companyにより商標Teflon[®]（登録商標）PFAで販売されている。パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）は、いろいろな合成経路により製造できるが、経路の全てがエーテルの全てに適合しているわけではない。ある種のエーテルはある方法でしか合成できないということがあり、反応が遅いまたは不完全であるとか、収率が低いとか、望ましくない副生成物ができるといふこともある。上記の欠点を克服するために、改良された合成方法が必要である。

【0004】

有機化学において、亜鉛やマグネシウムなどの還元剤を用いる処理をして隣接ジハロゲン化物（塩化物、臭化物またはヨウ化物）の脱離により炭素-炭素二重結合を生成できることは公知である。上記合成技術は、M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Ellis Norwood, New York, (1992) pp. 483-484を参照すれば分かるように、フルオロカーボンに拡大適用されている。上記技術は、更に、米国特許第4,474,998号、同5,350,497号および同第5,679,851号ならびにヨーロッパ特許第0201871号に見られるように、エーテル酸素の α および β 位の炭素原子からハロゲンを脱離することによるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の合成に拡大適用されている。上記の特許はそれぞれ、ジグリム、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジオキサンおよびジメチルスルホキシド（DMSO）を使用することを教示している。この対応する収率は、27%、40~68%、85~89%および90%である。ジオキサン中での脱ハロゲン化は収率は良好だが、還流（~100℃）下で実施されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ある種のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を調製するために、上記参考文献が教示する溶剤中で反応させても、副反応を最小限にするのに望ましい低温で、納得のいく速度で一貫して進行するとは限らない。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エーテル酸素の α および β 位の炭素原子からハロゲンを脱離することにより α ， β -ジハロパーフルオロエーテルからパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を高収率かつ一貫して高い反応速度で製造する方法を提供するものである。本発明によれば、式A-CFX-CFX-O-Bで表される少なくとも一つの α ， β -ジハロパーフルオロエーテルをピロリジノン溶剤の存在下でゼロ価の亜鉛と接触させてパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を含有する第一混合物を生成するステップと、上記第一混合物から上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を回収するステップとを含む、式A-CF=CF-O-Bで表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を製造する方法を提供する。上記式において、Xはハロゲン、すなわち塩素、臭素またはヨウ素から選ばれる。Xとしては塩素が好ましい。

【0007】

Aはフッ素と直鎖もしくは分岐したパーフルオロアルキル基から選ばれ、Bは直鎖もしくは分岐したパーフルオロアルキル基から選ばれる。AとBの双方において、上記パーフルオロアルキル基はエーテル、エステル、ケトンおよびフッ化スルホニルの官能基の中に配

10

20

30

40

50

置された酸素およびイオウのヘテロ原子を含有してもよい。さらに、AとBは互いに結合して環を形成していてもよい。好ましくは、Aはフッ素であり、Bはエーテルおよびフッ化スルホニルの官能基の中に配置された酸素およびイオウのヘテロ原子を含有するパーフルオロアルキル基から選ばれる。更に好ましくは、上記 α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルは $\text{CF}_2\text{XCFXOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ とシクロー（ $-\text{OCF}_2\text{CFXOC}(\text{CF}_3)_2-$ ）から選ばれ、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）は $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ とシクロー（ $-\text{OCF}=\text{CFCOC}(\text{CF}_3)_2-$ ）から選ばれる。最も好ましい実施形態では、上記 α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルは $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ であり、上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）は $\text{CF}=\text{CFCOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ である。

10

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明により使用される α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルは、当技術分野で公知の従来の方法により調製できる。例えば、式 $\text{CF}_2\text{XCFXOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ （ただしXは塩素）の α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルの調製は、米国特許第4,962,282号に開示されている。式シクロー（ $-\text{OCF}_2\text{CFXOC}(\text{CF}_3)_2-$ ）の α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルの調製は、米国特許第4,535,175号に開示されている。上記 α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルは、本発明の方法に使用する場合、好ましくは少なくとも95重量%の純度であり、さらに好ましくは少なくとも99.5重量%の純度である。かかる純度は、減圧分別蒸留などの当技術分野で公知の従来の方法を通じて得ることができる。

20

【0009】

上記 α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルのピロリジノン溶剤の存在下でのゼロ価の亜鉛との接触は、好ましくは約0～100℃、更に好ましくは約10～50℃で実施する。上記の接触は約20～40℃で実施されるのが好ましい。本発明は、望ましくない副反応を減少させる更に低い温度で良好な反応速度を与えることを発見した。上述した接触のための温度は、上記 α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルの大部分が反応する時間に関連する。上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）生成物の蒸留などによる分離中に、ある少量の未反応 α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルが存在する場合、更に高温にさらされることがある。

30

【0010】

α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルのゼロ価の亜鉛との接触は水も酸素も無い状態で行われるのが好ましい。上記の接触は臭素（ Br_2 ）の存在下で行われるのが好ましい。臭素は、亜鉛表面を活性化することにより反応の誘導期を短くし、 α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルからのパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の転化率および収率を高めると思われる。誘導期とは、 α 、 β -ジハロパーフルオロエーテルと亜鉛との最初の接触と、反応の発熱および持続的反応の開始との間の時間を言う。

【0011】

ゼロ価の亜鉛は、Aldrich Chemical Co. Inc.,（米国ウィスコンシン州ミルウォーキー）製の99.998%100メッシュ亜鉛末などの、細かく砕いて、できるだけ表面積を大きくしたものが好ましい。かかる亜鉛末はそのまま使用してもよいし、水性HClなどの強酸と接触させた後に洗浄と乾燥を行うような、表面の酸化物コーティングを除去する当技術分野で公知の方法により活性化してもよい。

40

【0012】

エーテル、アルコールおよび有機酸などの脱ハロゲン化に広く用いられる他の溶剤を用いると、反応速度は一般に低い。上記ピロリジノン類の溶剤の存在下で行う反応は、一貫して良好な反応速度で良好な収率を与える。他の溶剤は、上記脱ハロゲン化反応を妨げないなら存在してもよい。

【0013】

上記ピロリジノン溶剤は、好ましくは上記N-アルキル-2-ピロリジノン（ただしアル

50

キル基は置換されていてもよい) から選ばれ、好ましくはN-メチル-2-ピロリジノン (1-メチル-2-ピロリジノンとしても知られる) である。Aldrich Chemical Co. Inc., (米国ウィスコンシン州ミルウォーキー) から市販されている99+%、A. C. S 試薬グレードの1-メチル-2-ピロリジノンなどの適切なN-メチル-2-ピロリジノンが市販されている。その他の入手できる可能なピロリジノン溶剤は、N-エチル-2-ピロリジノン、N-イソプロピル-2-ピロリジノン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、N-シクロヘキシル-2-ピロリジノン、N-オクチル-2-ピロリジノンおよびN-ドデシル-2-ピロリジノンである。上記溶剤は水を含まないのが好ましい。本発明の方法に使用する前に、上記溶剤は、モレキュラーシーブやCaH₂のような金属水素化物など従来の乾燥剤により水を除去して乾燥してもよいし、さらに蒸留により精製してもよい。

10

【0014】

上記第一混合物からのパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) の回収は、抽出または蒸留により実施してもよい。上記第一混合物を蒸留するのが好ましく、上記第一混合物を減圧蒸留して留出物としてパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) を高収率で得るのが更に好ましい。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 式A-CF=CF-O-Bで表されるパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) の製造方法であって、

式A-CFX-CFX-O-Bで表される少なくとも一つの α , β -ジハロパーフルオロエーテルをピロリジノン溶剤の存在下でゼロ価の亜鉛と接触させてパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) を含有する第一混合物を生成するステップと、

20

上記第一混合物から上記パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) を回収するステップとを含み、

ここで、Xは塩素、臭素またはヨウ素からなるグループから選ばれ、

Aはフッ素と直鎖もしくは分岐したパーフルオロアルキル基からなるグループから選ばれ、Bは直鎖もしくは分岐したパーフルオロアルキル基からなるグループから選ばれ、AとBはエーテル、エステル、ケトンおよびフッ化スルホニルから選ばれた官能基の中に配置された酸素およびイオウのヘテロ原子を含有してもよく、AとBは互いに結合して環を形成していてもよい

30

ことを特徴とする前記パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) の製造法。

2. Xが塩素であることを特徴とする1.に記載の製造法。

3. Aがフッ素であり、Bがエーテルおよびフッ化スルホニルから選ばれた官能基の中に配置された酸素およびイオウのヘテロ原子を含有するパーフルオロアルキル基からなるグループから選ばれることを特徴とする1.に記載の製造法。

4. 前記上記 α , β -ジハロパーフルオロエーテルはCF₂XCFCF₂OCF₂CF₂SO₂Fとシクロ (-OCFCFXCFXOC(CF₃)₂-) から選ばれ、前記パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) はCF₂=CFCFCF₂CF₂SO₂Fとシクロ (-OCFC=CFCOC(CF₃)₂-) から選ばれ、ただしXは塩素、臭素またはヨウ素からなるグループから選ばれることを特徴とする1.に記載の製造法。

40

5. 上記 α , β -ジハロパーフルオロエーテルがCF₂ClCFCFCFCF₂CF₂SO₂Fを含み、前記パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) がCF₂=CFCFCF₂CF₂SO₂Fを含むことを特徴とする1.に記載の製造法。

6. 前記の接触を約0~約100℃で実施することを特徴とする1.に記載の製造法。

7. 上記の接触を約10~約50℃で実施することを特徴とする1.に記載の製造法。

8. 上記の接触を約20~約40℃で実施することを特徴とする1.に記載の製造法。

9. 上記の接触を臭素の存在下で実施することを更に含むことを特徴とする1.に記載の製造法。

10. 上記のピロリジノン溶剤がN-アルキル-2-ピロリジノン類からなるグループから選ばれることを特徴とする1.に記載の製造法。

50

11. 上記のピロリジノン溶剤がN-メチル-2-ピロリジノンを含むことを特徴とする10.に記載の製造法。

12. 上記の回収が上記第一混合物からの上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の抽出を含むことを特徴とする1.に記載の製造法。

13. 上記の回収が上記第一混合物からの上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の蒸留を含むことを特徴とする1.に記載の製造法。

【0015】

【実施例】

以下の実施例は、本発明の方法を更に説明する目的で提供するものであって、決してこれに限定されるものでない。

【0016】

実施例1：N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）中での $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の調製

125ml三口丸底フラスコにマグネチックスターラー、温度計、50ml均圧滴下漏斗とドライアイス冷却フィンガートラップを頂部に付けた簡単な蒸留ヘッドを取り付ける。この装置を乾燥窒素でガスシールし、無炎加熱と窒素の流通により乾燥する。

【0017】

このフラスコに9.8gの亜鉛末（ $9.8/65.4=0.150$ g原子）と50mlのN-メチル-2-ピロリジノンを入れる。この反応混合物を周囲温度で攪拌し、1.0gの臭素（ $1.0/160=0.00625$ モル）を添加する。発熱反応が始まり、この反応混合物の温度は25℃から47℃へ上昇する。このフラスコを29℃に冷却し、36.7gの $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ （ $36.7/351=0.1046$ モル）を滴下する。ただちに発熱反応が始まり、フラスコを冷水浴で冷やす。この反応混合物の温度を35℃未満に維持しながら、上記 $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を15分にわたり滴下する。

【0018】

$\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の滴下が完了した後、この反応混合物をゆっくりと80分にわたり85℃に加熱すると、無色の物質が75℃から留出する。次いで、このポット（反応混合物）の温度をゆっくりと125℃まで上げ、ポットからの無色の留出物の留出が止むと30℃まで冷やす。この無色の留出物の重量は21.1gであり、50mlの氷水で洗浄すると20.4gの無色の生成物が得られる。ガスクロマトグラフィにより、既知試料との比較によりこの生成物は98.7%の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ であることが判る。この赤外およびフッ素核磁気共鳴スペクトルは $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の既知試料からのスペクトルと一致する。単離されたこの無色の留出物は $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の（20.4）（0.987）／（0.1046）（280）、68.8%の収率、に対応する。

【0019】

次いで、この反応混合物を25mmHgで真空蒸留すると、沸点100℃の第二留出物30mlが得られる。最終的なポット温度は185℃である。この第二留出物は最初の20mlは無色であるが、その後わずかに黄色になる。この黄色物質は、N-メチル-2-ピロリジノン溶媒と同定される。この回収される溶剤は、悪影響なしに次の脱塩素化反応に用いられる。

【0020】

上記のドライアイス冷却フィンガートラップは4.0gの無色液体を含み、この液体を氷水で洗浄すると、88.8%の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ と3.4%の出発物質と6.6%の部分還元生成物 $\text{CF}_2\text{ClCFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を含有する無色液体3.7gが得られる。この物質は、追加の（3.7）（0.888）／（0.1046）（280）＝11.2%の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、すなわち $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の全収率80.0%に対応する。

【0021】

10

20

30

40

50

このポット残渣は、25 ml の水を添加しても周囲温度で攪拌するには濃厚すぎるが、50℃に加熱すると容易に攪拌できる。得られる混合物は、暗褐色の液体と少量の灰色の固体からなっている。

【0022】

比較実施例2：エチルカルビトール中での $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の調製
 実施例1に記載したのと同じ装置と方法を用いて、9.8 g (0.150 g 原子) の亜鉛末と50 ml のエチルカルビトールをフラスコに入れる。1 g (0.00625 モル) の臭素を加える。発熱の後、フラスコを冷やし、35.1 g (0.10 モル) の $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を滴下する。わずかな発熱が観察されるだけである。蒸留と分析により、その粗生成物は40%の $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ と45%の未変換の出発物質 $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ であることが判る。 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の収率は23%である。

10

【0023】

比較実施例3～6：ジメチルホルムアミド (DMF) 中での $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の調製
 実施例1に記載したのと同じ装置と方法を用い、ジメチルホルムアミド (DMF) を溶剤として用いる。いずれの場合も、0.1 モルの $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を入れる。表1はその結果の要約を示す。反応は全般に遅い。反応の終点で、少量の未反応出発物質が残る。

20

【0024】

【表1】

実施例	臭素 (g)	亜鉛 (g)	収率 (%)	反応速度
3	1	9.8	70	速い
4	1	9.8	71	遅い
5	1	14.7	72	遅い
6	1	14.7	61	遅い

比較実施例7：ジグリム中での $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の調製
 実施例1に記載したのと同じ装置と方法を用いて、0.1 モルの $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を入れ、ジグリムを溶剤として用いる。表2はその結果の要約を示す。

30

【0025】

【表2】

実施例	臭素 (g)	亜鉛 (g)	収率 (%)	反応速度
7	1	14.7	13	非常に遅い

比較実施例8：酢酸中での $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の調製
 実施例1に記載したのと同じ装置と方法を用いて (ただし臭素は用いない)、0.1 モルの $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を入れ、酢酸を溶剤として用いる。表3はその結果の要約を示す。

40

【0026】

【表3】

実施例	臭素 (g)	亜鉛 (g)	収率 (%)	反応速度
8	0	9.8	59	非常に遅い

実施例9～14：N-メチル-2-ピロリジノン (NMP) 中での $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の調製
 実施例1に記載したのと同じ装置と方法を用いて、0.1 モルの $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$

50

$\text{F}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_2 \text{F}$ を入れ、N-メチル-2-ピロリジノンに溶剤として用いる。表4はその結果の要約を示す。反応はいずれも速い。

【0027】

【表4】

実施例	臭素 (g)	亜鉛 (g)	収率 (%)	反応速度
9	1	14.7	76	速い
10	1	14.7	81	速い
11	1	9.8	82	速い
12	1	9.8	81	速い
13	1	9.8	68	速い
14	1	9.8	68	速い

10

実施例15～16：N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）中での $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_2 \text{F}$ の調製

実施例1に記載したのと同じ装置と方法を用いて、0.1モルの $\text{CF}_2 \text{ClCFClOCF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_2 \text{F}$ を入れ、N-メチル-2-ピロリジノンに溶剤として用いる。1gのヨウ化第二銅を亜鉛末とともに入れる。表5はその結果の要約を示す。反応はいずれも速い。

20

【0028】

【表5】

実施例	臭素 (g)	亜鉛 (g)	収率 (%)	反応速度
15	1.2	9.8	80	速い
16	1	9.8	77	速い

フロントページの続き

(72)発明者 ポール ラファエル レスニック

アメリカ合衆国 27511 ノース カロライナ州 カーリー リバーグリーン コート 104

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特表平09-501406 (JP, A)

特開平02-258733 (JP, A)

特開昭52-033623 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 41/24

C07C 43/17

C07C 303/22

C07C 309/82

CASREACT(STN)