

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3830175号
(P3830175)

(45) 発行日 平成18年10月4日(2006.10.4)

(24) 登録日 平成18年7月21日(2006.7.21)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 65/00 (2006.01)

C O 8 G 65/00

C O 7 C 409/20 (2006.01)

C O 7 C 409/20

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-280933
 (22) 出願日 平成6年11月15日(1994.11.15)
 (65) 公開番号 特開平7-188408
 (43) 公開日 平成7年7月25日(1995.7.25)
 審査請求日 平成13年8月10日(2001.8.10)
 (31) 優先権主張番号 MI 93A 002443
 (32) 優先日 平成5年11月17日(1993.11.17)
 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)

前置審査

(73) 特許権者 392001645
 オーシモン ト エス. ビー. エー.
 AUSIMONT SOCIETA PER
 R AZIONI
 イタリア、ミラノ ピアッツェッタ 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 ジュウゼッペ マーキオーニ
 イタリア国、ミラノ、ヴァー パリスネリ
 8
 (72) 発明者 ビエール アントニオ グアルダ
 イタリア国、トリノ、ノーレ、ストラダ
 ファベロ 45

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペルフルオロポリエーテル類の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テトラフルオロエチレンに酸素を溶剤からなる液相中、 $-100 \sim -20$ の温度で、弗素と炭素数 3 までのパーフルオロアルキルハイポフルオライトからなる群から選択された化学開始剤の存在下で反応させることからなり、テトラフルオロエチレンの化学開始剤に対するモル比が $35 \sim 150$ で全圧が $2 \sim 15$ 絶対圧の範囲であることを特徴とする、分子量 M が 5000 以上で、ペルオキシ酸素 PO の含量が全量の 4 重量%以下であるペルオキシペルフルオロポリエーテル類の製造法。

【請求項 2】

全圧が $5 \sim 10$ 絶対圧である請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

酸素の分圧が $2 \sim 12$ 絶対圧である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

酸素の分圧が $3 \sim 8$ 絶対圧である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

反応温度が $-90 \sim -40$ である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つによる方法。

【請求項 6】

化学開始剤が弗素である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 つによる方法。

【請求項 7】

化学開始剤が炭素数 3 までのペルフルオロアルキルハイポフルオライトである請求項 1

20

～ 5 のいずれか 1 つによる方法。

【請求項 8】

ガス状酸素流、開始剤のガス又は液流とテトラフルオロエチレンのガス流が溶剤からなる液相に供給される請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 つによる方法。

【請求項 9】

不活性ガスが液相に導入される請求項 8 による方法。

【請求項 10】

不活性ガスが窒素、アルゴン、ヘリウム、 CF_4 と C_2F_6 から選択される請求項 9 による方法。

【請求項 11】

開始剤が液相中に、 $0.001 \sim 0.1$ モル/時/液相 1 リットルの量で供給される請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 つによる方法。

【請求項 12】

溶剤が任意に水素及び/又は塩素を含有する直鎖状又は環状フルオロカーボン類、ペルフルオロアミン類及びペルフルオロポリエーテル類からなる群から選択される請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 つによる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は通常ペルオキシペルフルオロポリエーテル類 (peroxidic perfluoropolyether s) と称されるペルオキシペルフルオロポリオキシアルキレン類の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

ペルオキシペルフルオロポリエーテル類は、ラジカル重合の開始剤及びポリマーの架橋剤として知られている。この化合物は、不活性なペルフルオロポリエーテル類 (すなわち、ペルオキシ基と反応性末端基のない) に変換され、エレクトロニックの“テスト”、蒸気相及び液相での融着、建造材の保護、潤滑などの各種用途に不活性液体として用いられている。その上、例えばポリマー中間体として用いられる官能性ペルフルオロポリエーテル類は、化学的還元 of 公知技術によりペルオキシペルフルオロポリエーテル類から得ることができる。

【0003】

従来、ペルオキシペルフルオロポリエーテル類は、ペルフルオロオレフィン類に酸素を紫外線照射下に反応させて作るのが通常である。しかし、最近では、重合開始剤として作用する物質、例えば弗素とフルオロオキシ基 $\text{F}-\text{O}-$ を含有する化合物が存在すると紫外線照射をせずに行うことができることが見出されており、この方法は EP-A-0,393,700 と EP-A-0,393,705 に開示されている。

【0004】

操作モダリティを変えることにより、照射を用いない公知方法で、異なる構造特性を有するペルオキシペルフルオロオキシアルキレン類を得ることができる。特に、工程に供給するモノマーと開始剤との量比を増すと分子量の増した生成物が得られ、同時に、ペルオキシ酸素の含量 (PO, 生成物 100 g 当りのペルオキシ酸素 g として定義) が許容限界を越えて増大し、約 4 に等しい PO 値位になり、殆ど約 4.5 ～ 5 にセットされた危険点に達する。約 5000 以上の分子量と同時に上記の最大許容限界以下の低い PO 値を有するペルフルオロポリエーテル生成物は、紫外線照射をせずには実際上得ることはできない。

【0005】

過酸基は、ポリマー鎖にランダムに分布し、末端基は官能性でないため、ポリマーの化学的還元で得ることができる官能性誘導体は、次式により理論的に得られる平均分子量 (m) と官能価 (f) の特性を示す。

【0006】

【数 1】

10

20

30

40

50

$$m = \frac{M}{\frac{PO \cdot M}{1600} + 1}$$

$$f = \frac{2 \left| \frac{PO \cdot M}{1600} + 1 \right| - 2}{\frac{PO \cdot M}{1600} + 1}$$

【 0 0 0 7 】

上式中Mは、ペルオキシ粗生成物の数平均分子量、POは上記で定義したペルオキシ含量の値を示す。この関係から、誘導体の平均分子量mは主にPOに従属し、一方官能価fはPOとMに従属し、特にPOが未変で残存するとMのみに従属する。

10

従って、誘導体の官能価の増加が求められる場合、ペルオキシ酸素と同じ含量で、ペルオキシペルフルオロポリエーテルの分子量を増加させることが必要である。しかし、EP-A-0,393,705に開示の方法は、4以下のPOを有し4000以上の分子量を得ることはできない。この特許の実施例11は、4以上のPO含量で4000以上の分子量としており、これを数回追試したが、約2300の分子量を有する生成物を与えた。

【 0 0 0 8 】

高分子量と高い値の官能価と組合す必要が、特に官能性誘導体を重縮合ポリマーの製造に用いる際にその性質がモノマーの官能価に強く従属するので望まれる。ポリマーの特に高いレベルの性質が必要とされるとき、この発明によって製造されるペルフルオロポリエーテルから得られた誘導体の官能価は、EP-A-538,827とEP-A-538,828に開示のクロマトグラフ法のような精製法により増大させることができる。

20

【 0 0 0 9 】

分子量とPOのコントロールの問題は、ペルフルオロオレフィンの光酸化法では存在しないことが注目される。紫外線照射を用いる方法では、分子量とPOを各々独立にコントロールしたペルフルオロポリエーテルを得ることが可能であることが知られており、その生成物は、所望の特性を有する官能性誘導体を作るのに使用できる。

【 0 0 1 0 】

ペルフルオロオレフィンを紫外線照射下で酸化する方法では、それ程の困難もなくペルオキシペルフルオロポリエーテルと官能性誘導体を得られる。しかし、その方法は、生産性が照射力に関連するので高いコストのプラントが必要である。反対に、ペルフルオロオレフィンを化学開始剤の存在下で酸化する方法は、高い生産性を達成する。しかし、上記のように、ペルオキシペルフルオロポリエーテルのPOと分子量Mの同時コントロールができず、そのため得られる官能性誘導体の特性をコントロールできない。

30

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明者らは、意外にも、テトラフルオロエチレンの化学的開始剤の存在下での酸化法が、適当でかつ選択的条件を用いると、還元により、工業的目的に利用される良好な官能価fと十分な高分子量mを有する官能性誘導体を与えるような高分子量Mと同時に調節されたPOを有する特別の粗ペルフルオロポリエーテルになることを見出した。

40

【 0 0 1 2 】

従って、この発明の主題は、酸化反応中、2～15絶対圧とテトラフルオロエチレンの化学開始剤に対するモル比を35以上として、4以下のPO値を有するペルオキシ酸素の調節された含量と5000以上の分子量Mを有するペルフルオロポリエーテルを得ることができる、弗素と3つの炭素原子までを含有するペルフルオロアルキルハイポフルオライトからなる群から選択した化学開始剤を利用し、溶剤からなる液相中でテトラフルオロエチレンを酸素で酸化する方法である。特に、この発明は、テトラフルオロエチレンの酸素による酸化を開始剤として弗素を用いて行い、構造単位(CF₂-CF₂O)、(CF₂-CF₂O-O)、(CF₂O)と(CF₂O-O)からなりその特性を有するペルオキシペルフルオロポ

50

リエーテル (peroxidic perfluoropolyether) を得ることに関する。

【 0 0 1 3 】

このようなペルオキシペルフルオロポリエーテルは、化学的還元によって、紫外線照射をしない公知法で得られるペルオキシペルフルオロポリエーテルから作られた誘導体より、同じ分子量で高い値 f を有する官能性誘導体を与えることができる。実験上、比 $(2 - f) / m$ (誘導体の官能価 f の分子量に関する限界値 2 から偏差を示す) が、原料のペルオキシポリエーテルの製造時の圧が変化するとき、むしろ規則的な変動を示すことが見出された。この発明の方法で得たペルオキシペルフルオロポリエーテルから得た誘導体について比 $(2 - f) / m$ は常に 3.75 以下である。

【 0 0 1 4 】

この発明による結果は、ヘキサフルオロプロピレンとそれとテトラフルオロエチレンとの混合物について化学開始剤での酸化法が、生成物の PO 及び構造特徴についての圧の効果

10

を全く指摘していないので実際に予期できないことである。
テトラフルオロエチレンの場合に、例えば $PO = 3$ の生成物を望むと、周囲圧 (1 絶対圧) で行うと弗素を開始剤として作用させて比 TFE / F_2 が 30 を使用する必要がある。そこで分子量 M が 4500 のペルオキシペルフルオロポリエーテルが得られ、これから $f = 1.78$ と $m = 477$ の誘導体が化学的還元で得ることができる。反対に、この発明によって 4.5 絶対圧で、同じ $PO = 3$ のペルフルオロポリエーテルを得るために操作すると比 TFE / F_2 が 50 を用いる必要がある。予想外に、これは分子量 M が 8000 の生成物を与え、化学的還元で $f = 1.86$ 、 $m = 500$ の誘導体を与える。従って圧を上げることによって、ペルフルオロ

20

【 0 0 1 5 】

例えば、約 800 の分子量 m の官能性誘導体を得たいとすれば、 PO 約 1.5 のペルオキシペルフルオロポリエーテルを作る必要がある。照射を用いず行う公知の方法での生成物は分子量 3700 を有するものの合成によって直接得ることができる。公知法の 1 つによるこの化合物の化学的還元は約 $f = 1.55$ に等しい官能価を有する誘導体を与える。又は、UV 照射をしない公知法では、 PO 限界 (約 4) にまでなり、5000 の分子量の生成物となる。このような生成物について、下記に述べる特許に記載のように、 PO を減少するため調節した熱

30

【 0 0 1 6 】

又は光化学的処理を行うことができそこでペルオキシ粗生成物の分子量は実質的に減少しない。還元で $m = 800$ 、 $f = 1.68$ を有する誘導体を与える分子量約 5000、 $PO = 1.68$ を有する生成物をこのようにして得ることができる。このような低い官能価グレードを有する生成物は、例えば重縮合反応に利用すると低分子量の生成物を与えるので工業上の興味は少ない。

40

【 0 0 1 7 】

この発明の方法では開始剤として弗素が用いられる。しかし、炭素数 3 までのペルフルオロアルキルハイポフルオライトを開始剤として用いるのもこの発明の範囲内である。用語 “開始剤” は反応機構への正確な参照をして用いたものではない。事実として、弗素又はハイポフルオライトが反応混合物に存在する各種の成分と反応し、反応それ自体の真の開始剤を生ずる可能性を予備的に除外するものではない。

【 0 0 1 8 】

テトラフルオロエチレンのガス流、酸素のガス流と弗素のガス流が通常、溶剤から当初構成された液相に供給される。時には、弗素又は酸素流と任意に混合した液相に不活性ガスを供給される。使用する不活性ガスは、窒素、アルゴン、ヘリウム、 CF_4 と C_2F_6 から選択するのが好ましい。窒素を不活性ガスとして使用する特別の場合には、酸素の代りに空気をを用いて与えられる。

。

50

溶剤は、任意に水素及び／又は塩素を含有する直鎖又は環状弗化炭素である。好ましい溶剤の例は、 CFCl_3 、 CF_2Cl_2 、 CF_2HCl 、 $\text{CF}_3 - \text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3 - \text{CFH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{H} - \text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CHClF} - \text{CF}_3$ 及び／又は $\text{CHF}_2 - \text{CClF}_2$ で任意に $\text{CHF}_2 - \text{CH}_2\text{F}$ と混合したものである。上記の化合物の2以上の共沸混合物を用いることもできる。他の使用可能な溶剤としては、ペルフルオロプロパン、ペルフルオロシクロブタン、ペルフルオロシクロヘキサン、クロロペンタフルオロエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロテトラフルオロエタンが挙げられる。また、任意に水素を含有するペルフルオロアミン類、ペルフルオロエーテル類、ポリエーテル類が溶剤として使用できる。このタイプの例としては、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{H} - \text{O} - \text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CX}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{H}$ 、 $n = 0 \sim 4$ (極値を含む))、 $\text{T} - \text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{CF}_2\text{O})_r - \text{T}'$ (p, q, r は $0 \sim 3$ (極値を含む))、 T と T' は同一又は異なり CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 CF_2H と CF_3CFH から選択され、ペルフルオロアルキル単位は分子中ランダムに分布)が挙げられる。溶剤の選択は反応の操作条件に影響するが、当業者に容易になしうところである。

【0019】

反応全圧は、2～15の絶対圧で、好ましくは3～10の絶対圧である。

酸素は、液相に連続的に2～12の絶対圧の分圧好ましくは3～8の絶対圧の分圧で供給される。

テトラフルオロエチレンは、ペルフルオロポリエーテルの分子量が下記モル比の増加と共に増加するので、モル比(供給 TFE)/(供給 F_2)>35を維持するような量で供給される。操作が加圧下であるため、150までの比(供給比 TFE /供給 F_2)を使用できる。開始剤としての弗素は、一般に0.001～0.1モル/時/液相1リットルの量で液相に供給される。

【0020】

方法は、非連続方式又は連続方式の何れでも行えるが連続方式が好ましい。溶剤と未反応ペルフルオロオレフィン、反応混合物を蒸留して分離され、油状での残渣としてペルオキシペルフルオロエーテルが得られる。この溶剤と未反応ペルフルオロオレフィンは工程に再循環される。

生成物は次の一般式を有する。

【0021】

$$\text{A} - \text{O}(\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2 - \text{CF}_2\text{O})_b(\text{O})_c - \text{B}$$

式中 $a + b > 40$ (5000以上の分子量に対し)、

$b/a = 0.1 \sim 40$ より普通には $0.2 \sim 20$

$c/a + b = 0.01 \sim 0.3$

上記の値は、異なる長さのポリマー鎖の混合物が含まれることから、必ずしも整数ではない平均値を示す。反対に、単一ポリマー鎖を考慮する際は、上記の値は明らかに整数値である。このような場合に、 $a + b$ は1～1000の整数、より普通には2～500の整数である。式中(O)単位は、ペルオキシ性質の酸素原子、すなわち、ペルフルオロオキシアルキレン単位の酸素に結合した酸素原子に従ってペルオキシ基-O-O-を形成する。ペルフルオロオキシアルキレン単位と(O)単位とは鎖中にランダムに分布される。末端基A+Bは、互に同一又は異なり、次の基 $\text{WCF}_2 -$ と $\text{WCF}_2 - \text{CF}_2 -$ (Wは開始剤分子から誘導されたフラグメントを示す)を意味する。

【0022】

この発明の方法によって得られるペルオキシペルフルオロポリエーテルの数平均分子量Mは5000より高く、所望により10000又はそれ以上の値にすることができる。同時に、この発明の方法によって得られる生成物中のペルオキシ酸素(P0)の量は、調節でき、このタイプの生成物の許容限界と考えられる生成物100g当り4g以上に保つことができる。

【0023】

この発明の方法で得られる生成物の分子量と構造組成に各種のパラメータが影響する。EP

10

20

30

40

50

-A-0,393,705に記載のものによれば液相でのテトラフルオロエチレンの濃度を増すことにより、生成物の分子量が増大し、テトラフルオロエチレン/弗素化を増すことにあり、分子量ならびに単位($\text{CF}_2 - \text{CF}_2\text{O}$)のパーセント含量の増加が同様に生ずる。反対に、全く意外であるが、反応系の操作圧の変動によるペルオキシ酸素の含量への効果がある。

【0024】

実施例に示したデータから、同じ比 TFE / F_2 でシステム圧の増加がどのように PO の減少となるかが分る。これは、比 TFE / F_2 が増加でき、 PO を圧が上昇しても実際上の観点から有用で及び安全性の観点から許容される値に維持できることを意味する。分子量 M は、実質的に比 TFE / F_2 に従属するため、どのように高い圧で操作して、 PO を変化させずに高い分子量を得ることができるかが明白である。

10

【0025】

この発明の主な利点は、公知技術よりもよりフレキシブルなペルオキシペルフルオロポリエーテルを製造する方法を提供するものである。特にこの新しい方法は、分子量とペルオキシ酸素の異なる含量の巾広い生成物を得ることを可能とするものである。

この発明で得られる結果は、当該分野で予期できないものである。特に、紫外線照射下でのテトラフルオロエチレンの古い光酸化法(“La Chimica e l'Industria” 55巻、2号(1973)、212頁)では、気相法で、酸素圧から反応速度の独立性、従って生成物特性の独立性を述べている。出願人が行った液相での光酸化法の実験結果でも同じ結論に達している。化学開始剤の使用をベースとする方法の技術に関して、上記の特許では、ある分野の圧で操作する可能性を挙げてはいるが、大気圧とは異なる圧の使用を全く例示しておらず、かつこの発明により解決される問題である生成物中のペルオキシ酸素の含量をどのようにしてコントロールするかについて全く示唆していない。

20

【0026】

この発明の方法で得られるペルオキシポリエーテルは、公知法、例えばEP167258、EP195946、EP223238、EP244839、US3683027、及びUS3847978(最後のものはUS4085137と任意に組合せて)による方法で操作して、官能末端を有するペルフルオロポリエーテルに変換できる。所望により、分子量500~15000の中性のペルフルオロポリエーテルが、US3665041、EP167258及びEP223238によるような方法で操作することにより得ることができる。

【0027】

次に例示目的の実施例を用いてこの発明を説明する。

30

【0028】

【実施例】

実施例1~20: テトラフルオロエチレンの酸化によるペルオキシペルフルオロポリエーテル(実施例1~5は比較例)

反応条件、収率及び得られたペルオキシペルフルオロポリエーテルの特性を表1及び2に要約している。実験方法は全ての実施例で同じとしている。実施例18を以下に詳細に記載する。

【0029】

攪拌機、温度調査用の熱電対及び反応器の底部に達するガス供給パイプを備えた1リットルのニッケル製反応器中に、 -82 の温度で1270gのジクロロジフルオロメタンを供給する。

40

413Nm1/分(24.8Nリットル/時)の流量で酸素が供給パイプの1つから供給され、反応器サイクルからガス出口用のライン上に位置する調節バルブを通して、系を3.5圧の相対圧(4.5絶対圧)にし、全試験期間中圧力を一定に保つ。

【0030】

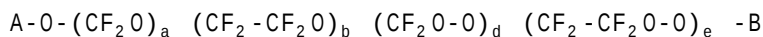
攪拌機は1300r.p.m.の速度で操作する。次いで、反応器に TFE を酸素と異なる供給器から159Nm1/分(9.54Nリットル/時)で供給し、3.0Nm1/分(0.18Nリットル/時)で酸素気流中で予め混合された弗素を供給する。反応中の温度の制御は、冷却液として液体窒素を使用して、反応器の外部に設置された冷却蛇管系で行う。反応をペルオキシペルフルオロポリエーテルが液相に集まる間、2時間行う。液相

50

の2回の回収（反応時間30及び120分後）と反応器から外部に流れる気相の4回の回収を、反応の進行をチェックするため及び材料をバランスさせるために行う。

【0031】

2時間後、反応系の供給を停止し、常圧に系を戻し、溶媒を蒸留により回収する。93gの全く透明な粗反応生成物が得られる。生成物をIR分光分析器で分析すると、-C-O-F基の特徴的な領域に吸収帯が示されない。ヨードホルム分析で、生成物は4.0g/生成物100gに等しい活性酸素量を結果として有する。¹⁹F-NMR分析は、下記の構造の生成物を示している：



（式中A及びBは互いに同一または異なって1：28の比を示す CF_3- 及び CF_3-CF_2- の末端基を示す）。生成物の数平均分子量Mは8500である。連鎖単位のマール画分は、それぞれ $a = 0.071$ 、 $b = 0.620$ 、 $c = 0.008$ 及び $e = 0.301$ である。

【0032】

20でキャノン・フェンシュケ（Cannon-Fenske）粘度計で測定した生成物の粘度は、678cStである。（反応したTFE）/（供給されたTFE）比として表されるTFE転移は96%である。ポリマーの収率は、（ポリマーに変換されたTFE）/（反応したTFE）比として表され、92%であり、 CO_2F の収率は7%であり、1種のエポキシドの収率が1.4%である。

【0033】

【表1】

10

20

弗素から開始されたTFE酸化：反応条件及び得られたPFPE (*)

実施例	圧力 (絶対atm)	弗素	TFE/F ₂ モル比	生産性g/h	TFE転化%	TFE 収率%
1 **	1.0	5.8	27.2	41.2	98	83
2 **	1.0	5.6	28.2	42.7	96	84
3 **	1.0	5.2	30.6	45.0	95	94
4 **	1.0	4.8	32.9	44.2	90	92
5 **	2.0	4.8	33.1	38.2	100	76
6	2.0	4.4	36.1	42.6	95	87
7	2.0	4.0	39.7	42.7	92	89
8	2.9	4.0	39.7	43.0	99	84
9	2.9	3.8	41.8	43.2	96	87
10	2.9	3.6	44.2	43.0	93	88
11	3.0	3.8	41.8	43.1	95	88
12	4.0	3.5	45.4	43.3	97	86
13	4.0	3.3	48.2	42.6	92	90
14	4.0	3.2	49.7	44.4	94	90
15	4.0	3.1	51.3	43.7	91	91
16	4.5	3.4	46.8	44.1	94	90
17	4.5	3.2	49.7	45.3	95	91
18	4.5	3.0	53.0	46.5	96	92
19	5.0	2.8	56.7	36.9	85	83
20	6.0	2.2	72.3	43.9	94	88

* 全試験において：T = -82℃；TFE流量 = 159 Nm³/分；

O₂ 流量 = 413 Nm³/分；

溶媒CCl₂F₂、但し実施例19はCF₃-CF₂H；

溶媒体積750 ml；反応時間2時間

** 比較例

【0034】

【表2】

10

20

30

40

弗素から開始されたTFE酸化：ペルオキシペフルオロポリエーテル (*) の特性

実施例	PO (g/100g)	M (NMR)	粘度(20℃でのcSt)	C ₂ 単位/単位C ₁ (b+e/a+d)
1 **	1.23	3500	36	1.66
2 **	2.05	4000	59	3.19
3 **	2.78	4450	99	5.05
4 **	3.78	4800	146	7.85
5 **	0.98	4150	39	0.77
6	2.10	5500	108	3.90
7	3.47	6200	230	7.55
8	1.50	6250	97	2.30
9	2.20	6650	148	4.14
10	3.10	7100	240	6.54
11	2.25	6700	148	4.09
12	1.70	7400	77	2.87
13	2.98	7550	299	6.62
14	3.12	7450	325	6.81
15	3.85	8300	536	10.80
16	2.15	8050	201	3.81
17	3.15	8100	344	7.43
18	4.0	8500	678	11.40
19	3.59	7800	410	5.33
20	3.48	9550	759	8.63

* 全試験における製造条件：T = - 82℃；TFE流量 = 159 NmL/分；

O₂ 流量 = 413 NmL/分；

溶媒CCl₂F₂、但し実施例19はCF₃-CF₂H；

溶媒体積750 ml；反応時間2時間

** 比較例

【0035】

誘導体の製造

表3は、先の実施例1～20により製造されたペルオキシペフルオロポリエーテルから得ることができる誘導体の平均分子量m、官能価f及び(2-f)/mを要約している。誘導体の製造の実験の詳細は、以下の実施例21による。

実施例21

実施例8で得られた生成物50gを、攪拌機、温度計、冷媒及び滴下漏斗を備えたフラスコに入れ、160mlのCF₂Cl-CFCl₂と80mlのCH₃OHを充填する。次いで、25gの57%濃度のHI水溶液を、温度約15℃を保ちながら、攪拌下で滴下漏斗を通して供給する。添加を終えたら、混合物を還流し、反応を行うために約2時間還流

10

20

30

40

50

を維持する。ペルオキシ基の消失が ^{19}F -NMR分析により確認したのち、混合物を分液漏斗に移し、下層を分離し、残留ヨウ素を除くために 0.01 M の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の低温水溶液で一回洗浄し、続いて水で洗浄し、次いで Na_2SO_4 で乾燥し、濾過する。

【0036】

溶媒の蒸留後、 ^{19}F -NMR分析により、比 $b/a = 1.87$ で、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 又は $-\text{CF}_2-\text{COOCH}_3$ タイプの末端基 Y 及び Y' の式 $Y-\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O})_b-Y'$ を有するペルフルオロポリエーテルからなる46gの生成物が結果として得られる。生成物の官能価 f は1.71であり、その数平均分子量 m は930である。

【0037】

同じ工程を他の全てのペルオキシペルフルオロポリエーテルの化学的還元により誘導体を製造し、 f 及び m の値を決定するために続けた。

【0038】

【表3】

ペルフルオロポリエーテル(PFPE)の化学的還元により得られた誘導体の分子量と官能性

ペルフルオロポリエーテル(PFPE) : 試料の基となる 実施例	m	f	$(2-f)/m \cdot 10^4$
1 **	948	1.46	5.72
2 **	690	1.66	4.93
3 **	550	1.75	4.54
4 **	435	1.82	4.14
5 **	1172	1.43	4.82
6	695	1.74	3.74
7	500	1.85	3.00
8	930	1.71	3.12
9	670	1.79	3.13
10	505	1.85	2.97
11	675	1.80	2.96
12	850	1.77	2.71
13	540	1.85	2.78
14	510	1.86	2.75
15	430	1.88	2.79
16	710	1.82	2.54
17	515	1.86	2.72
18	380	1.91	2.37
19	510	1.87	2.55
20	520	1.88	2.31

** 比較例

【0039】

比較実施例：異なるオレフィンの使用

以下の実施例は、ヘキサフルオロプロペン及び、ヘキサフルオロプロペンとテトラフルオロエチレンの混合物からペルフルオロポリエーテル類の製造に影響を与えない圧力を示す。

実施例 2.2 (1 atmでのヘキサフルオロプロペン)

攪拌機、温度調査用の熱電対及び反応器の底部に達するガス供給パイプを備えた1リットルのニッケル製反応器中に、-77℃の温度で650mlの液体ヘキサフルオロプロペンを供給する。

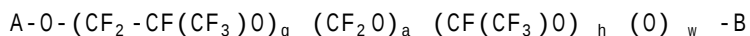
【0040】

次に、温度-77℃、圧力1絶対atm及び1300r.p.m.で攪拌しながら、330Nm³/分の流量の酸素、440Nm³/分の流量の窒素及び6.55Nm³/分の流量の弗素が供給パイプの1つから供給される。反応をペルオキシペルフルオロポリエー

ルが液相に集まる間、2時間行う。反応が終わったとき、反応系の供給を停止し、未反応のヘキサフルオロプロペンを蒸留により回収する。159gの全く透明な粗反応生成物が得られる。ヨードホルム分析で、生成物は0.35g/生成物100g (PO = 0.35) に等しい活性酸素量を結果として有する。

【0041】

^{19}F -NMR分析は、下記の構造の生成物を示している：



(式中A及びBは互いに同一または異なって比 $(a+h)/g$ が0.01に等しく、分子量Mが3500に等しい CF_3 、 CF_2 、 CF_2 、 $(\text{CF}_3)_2$ 、 CF_2 、 CF_3 により形成される)。20℃でキャノン-フェンシュケ粘度計で測定した生成物の粘度は、646 cStである。

10

実施例23 (4 atmでのヘキサフルオロプロペン)

作業圧力を4 atmに保つこと以外は、実施例22と同じ工程により操作することにより、ヨードホルム分析で、生成物は0.36g/生成物100g (PO = 0.36) に等しい活性酸素量を結果として有する145gのペルオキシペルフルオロポリエーテルが得られる。生成物の ^{19}F -NMR分析では、実施例22で得られた生成物と比較して意味のある相違はない。

実施例24 (1 atmでのテトラフルオロエチレン+ヘキサフルオロプロペン)

攪拌機、温度調査用の熱電対及び反応器の底部に達するガス供給パイプを備えた1リットルのニッケル製反応器中に、-77℃の温度で618mlの液体ヘキサフルオロプロペンを供給する。

20

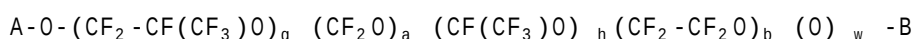
【0042】

次に、温度-77℃、圧力1絶対atm及び1300 r.p.m.で攪拌しながら、330 Nm³/分の流量の酸素、440 Nm³/分の流量の窒素及び6.55 Nm³/分の流量の弗素が供給パイプの1つから供給される。反応をペルオキシペルフルオロポリエーテルが液相に集まる間、2時間行う。反応が終わったとき、反応系の供給を停止し、未反応のヘキサフルオロプロペンを蒸留により回収する。130gの全く透明な粗反応生成物が得られる。ヨードホルム分析で、生成物は1.19g/生成物100g (PO = 1.19) に等しい活性酸素量を結果として有する。

【0043】

30

^{19}F -NMR分析は、下記の構造の生成物を示している：



(式中A及びBは互いに同一または異なって比 $g/b = 1.9$ 、比 $(a+h)/g$ が0.01に等しく、分子量Mが2500に等しい CF_3 、 CF_2 、 CF_2 、 $(\text{CF}_3)_2$ 、 CF_2 、 CF_3 、 CF_2 、 CF_3 により形成される)。20℃でキャノン-フェンシュケ粘度計で測定した生成物の粘度は、187 cStである。

実施例25 (4 atmでのテトラフルオロエチレン+ヘキサフルオロプロペン)

作業圧力を4 atmに保つこと以外は、実施例24と同じ工程により操作することにより、ヨードホルム分析で、生成物は1.16g/生成物100g (PO = 1.16) に等しい活性酸素量を結果として有する135gのペルオキシペルフルオロポリエーテルが得られる。生成物の ^{19}F -NMR分析では、実施例24で得られた生成物と比較して意味のある相違はない。

40

【0044】

【発明の効果】

本発明のテトラフルオロエチレンに酸素と溶剤からなる液相中、-100℃～-20℃の温度で、弗素と炭素数3までのパーフルオロアルキルハイポフルオライトからなる群から選択された化学開始剤の存在下で反応させることからなり、テトラフルオロエチレンの化学開始剤に対するモル比が35以上で全圧が2～15絶対圧の範囲であることを特徴とする、分子量Mが5000以上で、ペルオキシ酸素POの含量が全量の4重量%以下であるペルオキシペルフルオロポリエーテル類の製造法によれば、化学的還元によって、紫外

50

線照射をしない公知法で得られるペルオキシペルフルオロポリエーテルから作られた誘導体より、同じ分子量で高い値 f を有する官能性誘導体を与えることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 マウリツィオ パガニン
イタリア国、ミラノ、カシーナ デ ペッチィ、ピア シリオ 3 / エヌ

審査官 中川 淳子

(56)参考文献 特表平04 - 505171 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C08G 65/00-65/48