

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4794320号

(P4794320)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月5日(2011.8.5)

(51) Int.Cl.

C08G 65/00 (2006.01)

F I

C08G 65/00

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-58197 (P2006-58197)	(73) 特許権者	503023047
(22) 出願日	平成18年3月3日(2006.3.3)		ソルヴェイ ソレクシス エス.ピー.エー.
(65) 公開番号	特開2006-249427 (P2006-249427A)		Solvay Solexis S.p.A.
(43) 公開日	平成18年9月21日(2006.9.21)		イタリア、ミラノ、ヴィアレ ロンバルディア 20
審査請求日	平成21年2月13日(2009.2.13)		Viale Lombardia 20, Milano, Italy
(31) 優先権主張番号	MI2005A000383	(74) 代理人	100065248
(32) 優先日	平成17年3月10日(2005.3.10)		弁理士 野河 信太郎
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)	(72) 発明者	ジュセッペ マルチオッニ
			イタリア、20100 ミラノ、ヴィアヴァリスネリ 8

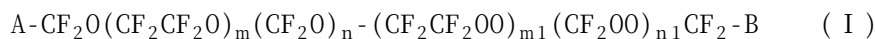
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過酸化パーフルオロポリエーテルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連鎖移動剤の存在下、容積比(HFC-125又はFC-218)/HFC-227が90/10～10/90のHFC-227(ヘプタフルオロプロパン)から形成される溶媒とHFC-125(ペンタフルオロエタン)及びFC-218(パーフルオロプロパン)から選択される溶媒との混合物の存在下で、−80℃～−40℃の温度にて、UV光の存在下でのテトラフルオロエチレン(TFE)の光酸化により、1.2以下の過酸化化合物含量(P0)を有する式



{式中、

— A、Bは、互いに同じか又は異なって、-Cl、-F、-F₂CCl、-COF、-OCOF、-CF₃からなる群より選択され、

— m、m1、n、n1は、(m+m1)/(n+n1)比が0.6～1.3 [(n+n1)は0でない] であり、m/n比が0.5～1.2 [nは0でない] であるような整数であり、

— 数平均分子量は35,000～45,000の範囲であり、
ここで、

— m/nが0.5～0.8 [nは0でない] であるとき、P0は0.5～1.0であり

— m/nが0.8より高く1.2まで [nは0でない] であるとき、P0は1.0より高く1.2までである} の過酸化パーフルオロポリエーテルを製造する方法。

【請求項 2】

TFE濃度が0.005～0.06モル/反応混合物 1 リットルである請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

酸素がTFEに関してモル過剰であり、酸素分圧が0.1～2気圧である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

容積比HFC-125/HFC-227が90/10～40/60であるか、又は容積比FC-218/HFC-227が70/30～30/70である請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

連鎖移動剤が不活性ガスで希釈したフッ素又はクロロトリフルオロエチレンから選択される請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

不活性ガスで希釈したフッ素又はクロロトリフルオロエチレンから選択され、連鎖移動剤/テトラフルオロエチレンのモル比が $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ である量の連鎖移動剤(ここで連鎖移動剤がフッ素の場合、該連鎖移動剤は1/50～1/1,000の容積比に不活性ガスで希釈される)の存在下、

- 温度が $-55^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$ であり、
- 容積単位当たりのTFE供給流量が $10 \sim 30 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ であり、
- O_2 供給流量がモル比 O_2/TFE が1.1～3であるような流量であり、
- 容積比HFC-125/HFC-227が85/15～70/30であるか、又は容積比FC-218/HFC-227が70/30～30/70である、0.5～1.0のP0、35,000～45,000の範囲の数平均分子量及び0.5～0.8のm/n比を有する過酸化パーフルオロポリエーテル(I)を製造するための請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

不活性ガスで希釈したフッ素又はクロロトリフルオロエチレンから選択され、連鎖移動剤/テトラフルオロエチレンのモル比が $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ である量の連鎖移動剤(ここで連鎖移動剤がフッ素の場合、該連鎖移動剤は1/50～1/1,000の容積比に不活性ガスで希釈される)の存在下、

- 温度が $-65^{\circ}\text{C} \sim -55^{\circ}\text{C}$ であり、
- 容積単位当たりのTFE供給流量が $10 \sim 30 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ であり、
- O_2 供給流量がモル比 O_2/TFE が1.1～3であるような流量であり、
- 容積比HFC-125/HFC-227が85/15～70/30であるか、又は容積比FC-218/HFC-227が70/30～30/70である、1.0より高く1.2までのP0、35,000～45,000の範囲の数平均分子量及び0.8より高く1.2までのm/n比を有する過酸化パーフルオロポリエーテル(I)を製造するための請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

溶媒の混合物がHFC-125/HFC-227である請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境負荷低減型溶媒の存在下でのテトラフルオロエチレン(TFE)の光酸化により、1.2以下の過氧化物含量(P0)(100gの過酸化パーフルオロポリエーテル当たりの活性酸素のg数で表す)を有する過酸化パーフルオロポリエーテルを製造する方法に関する。

【0002】

より具体的には、本発明は、テトラフルオロエチレン(TFE)の光酸化により、CFC-12の差し替え溶媒(drop-in solvent)を使用して1.2以下の過氧化物含量(P0)を有する過酸化パーフルオロポリエーテルを製造する方法に関する。

【0003】

更に具体的には、本発明は、種々の市販製品が得られる実質的に同じ過氧化物前駆体を与えることができるCFC-12の差し替え溶媒を使用して、1.2以下の過氧化物含量(P0)を有する過酸化パーフルオロポリエーテルを、テトラフルオロエチレン(TFE)の光酸化により

10

20

30

40

50

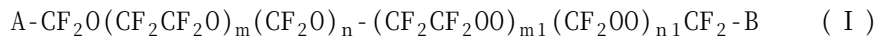
製造する方法に関する。

【0004】

過酸化パーフルオロポリエーテル(PFPE)がフォンブリン(Fomblin)(登録商標)Z及びフォンブリン(登録商標)Mとして商業上知られている種々のパーフルオロポリエーテルベースの化合物の前駆体として使用されていることは公知である。

【0005】

具体的には、表1に示したフォンブリン(登録商標)Zは、式



[式中、

— A及びBは、互いに同じか又は異なって、-Cl、-F、-F₂CCl、-COF、-OCOF、-CF₃からなる群より選択され、

— m、m1、n、n1は下記に示される数平均分子量が得られるような整数である]

を有し、

— 0.5~1.0のP0、

— 0.5~0.8のm/n (nは0でない)、

— 35,000~45,000の範囲の数平均分子量

を有する過酸化パーフルオロポリエーテルから出発して得られる。

【0006】

表2に示したフォンブリン(登録商標)Mは、式(I)を有するが、

— 1.0~1.2のP0、

— 0.8~1.2のm/n (nは0でない)、

— 35,000~45,000の範囲の数平均分子量

を有する過酸化パーフルオロポリエーテルから出発して得られる。

【0007】

式(I)の過酸化パーフルオロポリエーテルは全て、溶媒としてジクロロジフルオロメタン(CFC-12)を使用する-40℃~-80℃の温度でのTFEの光酸化を含む方法に従って製造される。上記前駆体は、米国特許第3,715,378号、同第4,451,646号の教示に従って製造される。

【0008】

この式(I)の過酸化前駆体から、例えばMarchionni G., Srinivasan P., 「Proceedings of the Fluoropolymer Conference 1992」, UMIST Manchester 1992, Paper 14に記載されたものに従う160℃~250℃の温度での熱処理による過酸化結合の除去並びに後続の-COF及び-OCOF末端基のフッ素化により、式：



[式中、

— r、qは、r/q比が0.5~1.2であるような整数であり(qは0でない)、

— 数平均分子量は1,000~30,000であり、

— 鎖末端基T及びT'は、互いに同一か又は異なって、-(CF₂)_pZ型(pは整数であり、0又は1であることができ、Zはフッ素及び塩素から選択されるハロゲンである)の非官能性末端基である]

を有する非官能化パーフルオロポリエーテルが得られる。

【0009】

Sianesiらによる刊行物「Organic Fluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications」, Plenum Press 1994, 431~461頁(特に431~440頁)もまた参照のこと。

【0010】

式(I)の化合物の式(II)の化合物への変換は、比(CF₂CF₂O)/(CF₂O)が無視し得る程度にしか変動しないことを意味する。すなわち、過酸化前駆体(I)のm/n比は実質的に、化合物(II)のr/q比と等しい。次いで式(II)のパーフルオロポリエーテルを分子蒸留に付して、表1、2に示した種々の商品等級の製品が得られる。これら蒸留は、(CF₂CF₂O)、(CF₂O)単位間の比を実質的に変化させない。したがって、市販製品たるフォンブリンM(登録商

10

20

30

40

50

標)及びフォンブリンZ(登録商標)は、それらの過酸化前駆体(I)のものと実質的に同様な $(CF_2CF_2O)/(CF_2O)$ 比を有する。このため、上記2つのクラスの特定期前駆体を入手できれば、非過酸化市販製品の取得が可能である。

【0011】

CFC-12を用いる式(I)の化合物の製造方法は、表1及び2に示した技術仕様を有する市販製品が得られる上記2つの前駆体型を製造するために反応条件の改変という幾つかの困難な努力を必要とする。しかし、モントリオール議定書及びその改正によりCFCは禁止されたか又は禁止されつつあることは周知のことである。

【0012】

オゾン(ODP)に対して環境負荷低減型であり、好ましくは低い温室効果(GWP)を有し、同じ過酸化前駆体、特に上記2つのクラスの同じ過酸化前駆体を与えることができるCFC-12の差し替え溶媒である溶媒を用いて、上記P0、分子量及びm/n値を有する式(I)の前駆体を製造する方法を利用可能にすることは所望されていた。

【0013】

本出願人名義の米国特許第5,777,291号は、CFC-12の代替品としてのパーフルオロプロパン(FC-218)を示している。しかし、同じ加工条件(反応器容積、気相反応物の流量、放射パワー、反応温度)下での操作により、CFC-12を用いた操作により得られるものとは異なるm/n比を有する式(I)の過酸化パーフルオロポリエーテルが得られる。具体的には、CFC-12で得られるものより高いm/n比を有する過酸化パーフルオロポリエーテルが得られる。したがって、対応する式(II)の誘導体はより高いr/q比を有する。これら比の変動は、十分に規定された技術仕様で販売されている上記市販製品では許容できない。実際、最終ユーザは、表1～2に示した製品の十分に規定された技術仕様に応じてユーザ自身の方法を決定し及び/又は製品を仕上っているため、その特定仕様の製品を必要とする。商業的観点からは、製品が仕様の範囲にない場合、それを使用することにより生じる最終製品又は方法の性能の変動を回避するため、そのような製品はユーザに受け入れられない。例えば、式(II)のパーフルオロポリエーテルが表1、2の市販製品のものと異なるr/q比を有すると、表1～2の市販製品のものと異なる物理化学的性質(例えば、粘度、密度及びT_g(ガラス転移温度)のような性質)を示すので、ユーザの要求を満たさない。

【0014】

上記特性は、当該パーフルオロポリエーテルたるフォンブリン(登録商標)Z及びフォンブリン(登録商標)Mに必須である。なぜなら、それらは、一般に、広い温度範囲(例えば-100℃～+250℃)を必要とする条件下で潤滑油又はグリースとして使用されるからである。

【0015】

本出願人名義の米国特許第5,783,789号は、TEFの光酸化における溶媒としてのHFC-125(ペンタフルオロエタン)を示している。この特許によれば、HFC-125とC₃-C₇パーフルオロカーボンとの混合物はHFC-125と同様に作用する。しかし、本出願人が実施した試験により、HFC-125は、高分子量(数平均分子量)(例えば30,000ダルトンより高い分子量)を有する過酸化パーフルオロポリエーテルを合成することができないことが示されている。35,000～45,000の分子量を有する製品を製造しようとする、過酸化製品の制御されない分離がおこる。このことは、工場設備に目詰まりを生じ、温度交換を減少させ、製品停滞を引き起こし、P0値が4.5を超えると爆発の危険もある。事実、これら合成条件下では、制御されないP0増加が起こる。このため、HFC-125を溶媒として使用する方法は、表1～2の市販製品を得るために必要な、35,000～45,000の範囲の数平均分子量を有する式(I)の過酸化PFPEを製造することができない難点がある。

【0016】

本出願人名義のEP出願第04 022 780.3号(EP出願公開第1 524 287号)は、TFEの光酸化プロセスにおける溶媒としてのHFC-227ea(2-ヒドロヘプタフルオロプロパン)を記載している。しかし、CFC-12と同じ条件下での操作では、CFC-12を使用して得られるものとは異なるm/n比を有する式(I)の過酸化パーフルオロポリエーテルが得られる。具体的には、よ

り低いm/n比を有する過酸化パーフルオロポリエーテルが得られる。その結果、対応する式(II)の誘導体はより低いr/q比を有する。上記のように、このことは、表1～2の市販製品のものとは異なる、粘度、密度及びTgのような物理化学的性質を有する製品が得られることを意味する。

【0017】

【特許文献1】 米国特許第3,715,378号

【特許文献2】 米国特許第4,451,646号

【特許文献3】 米国特許第5,777,291号

【特許文献4】 米国特許第5,783,798号

【特許文献5】 EP出願公開第1 524 287号

10

【非特許文献1】 Marchionni G., Srinivasan P., 「Proceedings of the Fluoropolymer Conference 1992」, UMIST Manchester 1992, Paper 14

【非特許文献2】 Sianesiら, 「Organic Fluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications」, Plenum Press 1994, 431～461頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

したがって、環境負荷低減型で、CFC-12との差し替えて、上記クラスと実質的に同じ過酸化前駆体を与えることができる溶媒を使用することにより、上記PO、分子量及びm/n値を有する式(I)の前駆体を製造する方法を利用可能にする必要があった。

20

【課題を解決するための手段】

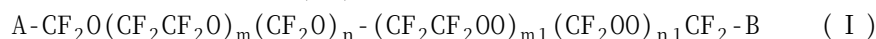
【0019】

驚くべきことに、そして予期せぬことに、上記欠点を下記のようにして克服できることを見出した。

【0020】

したがって、本発明の目的は、連鎖移動剤の存在下、容積比HFC-125(又はFC-218)/HFC-227が90/10～10/90、好ましくは85/15～30/70のHFC-227(ヘプタフルオロプロパン)から形成される溶媒とHFC-125(ペンタフルオロエタン)及びFC-218(パーフルオロプロパン)から選択される溶媒との混合物の存在下で、低温、好ましくは-80℃～-40℃、より好ましくは-65℃～-50℃にて、UV光の存在下でのテトラフルオロエチレン(TFE)の光酸化により、1.2以下の過氧化物含量(PO)を有する式：

30



{式中、

— A及びBは、互いに同じか又は異なって、-Cl、-F、-F₂CCl、-COF、-OCOF、-CF₃からなる群より選択され、

— m、m₁、n、n₁は(m+m₁)/(n+n₁)比が0.6～1.3 [(n+n₁)は0でない] であり、m/n比が0.5～1.2 [nは0でない] であるような整数であり、

— 数平均分子量は35,000～45,000の範囲であり、

ここで、

— m/nが0.5～0.8 [nは0でない] であるとき、POは0.5～1.0であり

40

— m/nが0.8より高く1.2まで [nは0でない] であるとき、POは1.0より高く1.2までである} の過酸化パーフルオロポリエーテルを製造する方法である。

【0021】

好ましくは、連鎖移動剤は、不活性ガスで希釈したフッ素又はクロロトリフルオロエチレンから選択される。

溶媒として、HFC-277とHFC-125及びFC-218との三種混合物もまた使用することができる。

一般には、TFE濃度は0.005～0.06モル/反応混合物1リットル、好ましくは0.01～0.05モル/リットルである。したがって、TFE流量は当該濃度が得られる流量である。

酸素量は、一般に、反応混合物を飽和する量である。一般に、TFEに関してモル過剰の

50

酸素が使用され、酸素分圧は一般に0.1～2気圧、好ましくは0.2～1気圧である。

【0022】

好ましくは、容積比HFC-125/HFC-227は90/10～40/60、より好ましくは85/15～70/30である。

好ましくは、容積比FC-218/HFC-227は70/30～30/70である。

HFC-125/HFC-227混合物は環境への影響が低い(低GWP)ので好ましい。

200～350 nmの波長を有するUV光が、5～40W/反応混合物1リットル、好ましくは10～30W/リットルの反応器容積に関する放射パワーで使用される。

【0023】

表1のフォンブリンZ(登録商標)の過酸化パーフルオロポリエーテル(I)前駆体は、0.5～1.0のP0、35,000～45,000の範囲の数平均分子量及び0.5～0.8のm/n比を有する。この過酸化パーフルオロポリエーテルを本発明の方法で製造するために、好ましくは、不活性ガスで希釈したフッ素又はクロロトリフルオロエチレンから選択される連鎖移動剤(フッ素の場合、連鎖移動剤は1/50～1/1,000の容積比に不活性ガスで希釈される)の、連鎖移動剤/テトラフルオロエチレンのモル比が $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ である量での存在下、以下：

- -55℃～-50℃の温度
- 10～30 kg/(h・m³)の容積単位当たりのTFE供給流量
- モル比O₂/TFEが1.1～3であるようなO₂供給流量
- 85/15～70/30の容積比HFC-125/HFC-227、又は70/30～30/70の容積比FC-218/HFC-227の条件下で操作される。

【0024】

表2のフォンブリン(登録商標)Mが得られる過酸化パーフルオロポリエーテル(I)は、1.0～1.2のP0、35,000～45,000の範囲の数平均分子量及び0.8～1.2のm/n比を有する。この過酸化パーフルオロポリエーテルを本発明の方法で製造するために、好ましくは、不活性ガスで希釈したフッ素又はクロロトリフルオロエチレンから選択される連鎖移動剤(フッ素の場合、連鎖移動剤は1/50～1/1,000の容積比に不活性ガスで希釈される)の、連鎖移動剤/テトラフルオロエチレンのモル比が $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ である量での存在下、以下：

- -65℃～-55℃の温度
- 10～30 kg/(h・m³)の容積単位当たりのTFE供給流量
- モル比O₂/TFEが1.1～3であるようなO₂供給流量
- 85/15～70/30の容積比HFC-125/HFC-227、又は70/30～30/70の容積比FC-218/HFC-227の条件下で操作される

【発明の効果】

【0025】

市場でフォンブリン(登録商標)Mとして知られる製品は、-80℃～+300℃の広範囲の温度で、潤滑油として、フッ素化グリース用のベースとして、電離放射線の存在下の水圧液として使用される。

市場でフォンブリン(登録商標)Zとして知られる製品は、フォンブリン(登録商標)Mで使用されるものより広い温度範囲、特に低温で、例えば航空宇宙応用に使用される。

【0026】

上記のように、本発明の方法は、市販のパーフルオロポリエーテルの製造に、CFC-12の差し替え溶媒の混合物を利用可能にした。具体的には、本発明の方法により、市販のパーフルオロポリエーテルを製造するためにTFEの光酸化プロセスの操作条件を改変することなく、CFC-12溶媒を置換することが可能になり、したがって費用が上昇することなく、市場が必要とし市販されている表1～2に示したパーフルオロポリエーテルが得られる式(I)のものと同一構造を有する過酸化パーフルオロポリエーテルが得られる。

【実施例】

【0027】

幾つかの例示的であって限定的でない本発明の実施例は以下のとおりである。

【0028】

実施例

特徴付け

ヨウ素滴定分析

過氧化物含量の分析は以下の手順に従って行った：

秤量した量(数グラム)のポリマーを約20 mlのガルデン(Galden)(登録商標)ZT 130に溶解し、1 mlの酢酸、及び30 mlのイソプロピルアルコール中5%ヨウ化ナトリウム溶液を加える。この混合物を強撹拌下に15分間置き、当該過氧化物との反応から発生したヨウ素を、白金電極及び参照電極を備えたメトラードL40電位差滴定装置を使用して、既知の力価を有するチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。

10

過氧化物含量(P0)を100グラムの過酸化パーフルオロポリエーテル当たりの活性酸素(MW=16)のグラム数で表す。

【0029】

 ^{19}F -NMR分析

分子量は、400 MHzの周波数で動作する装置を使用して、 ^{19}F -NMR分光法により測定した。スペクトルは、 CF_3O -、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$ -、 ClCF_2O -、 $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{O}$ -、 $\text{FC(O)CF}_2\text{O}$ -、 FC(O)O -のような鎖末端基及びポリマー鎖中に存在する繰り返し単位($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$)、(CF_2O)、($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}$)、(CF_2OO)に結合したフッ素原子に起因するシグナルを示す。末端基に結合したフッ素原子のシグナルとポリマー鎖中に存在する繰り返し単位のそれとの間の比から、数平均分子量が算出される。

20

【0030】

実施例1

HFC-125/HFC-227ea混合物を使用するP0=1.05%である過酸化パーフルオロポリエーテル(PFPE)の製造

連続光合成工場設備は、30リットルの円筒状反応器の同軸被覆(coaxial sheath)中に挿入され循環脱塩水で冷却される高圧水銀ランプ、反応ガス供給ライン、及び生成物からの反応溶媒の蒸発カラムに接続する反応混合物の抜き取りラインを備えていた。

反応器を -60°C に冷却し、75/25の容積比に対応する72/28 w/wのHFC-125/HFC-227ea混合物50 kgを導入した。

【0031】

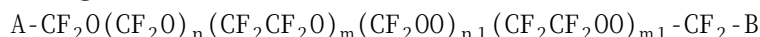
30

次いで、250 Nl/hの酸素を最初に供給し、直後に200~350 nmのUV波長範囲で放射パワーが330Wである水銀ランプを点灯した。

次いで、酸素と共に0.8 kg/hのテトラフルオロエチレンを供給し、次いで0.3 Nl/hのCTFE(CF_2CFCl)を別の通気口を通じて供給した。反応混合物の抽出流量は、溶媒中で過酸化パーフルオロポリエーテルの一定濃度(7%のオーダー)が得られるような流量であった。

【0032】

静的条件で得られた生成物は以下の特性：ヨウ素滴定分析により決定された1.05 g 活性酸素/100 g ポリマーの過氧化物含量(P0)を示した。 ^{19}F -NMR分析により、以下の構造：



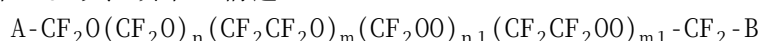
(式中、末端基- CF_2 -A及び- CF_2 -Bは互いに同じか又は異なる)が確認された。末端基及び末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下： $-\text{CF}_3$ 22.00%、 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 36.9%、 $-\text{CF}_2\text{COF}$ 41.1%である。数平均分子量は41,000であり、 $m=203.43$ 、 $m1=20.21$ 、 $n=216.41$ 、 $n1=5.50$ であり、これらから、 m/n 比=1.04が得られる。

40

【0033】

実施例2(比較例)

溶媒としてCFC-12を使用した以外は実施例1を繰り返した。得られた過酸化PFPEは、ヨウ素滴定分析により決定された1.1 g 活性酸素/100 g ポリマーのP0を有していた。 ^{19}F -NMR分析により、以下の構造：



(式中、末端基- CF_2 -A及び- CF_2 -Bは互いに同じか又は異なる)が確認された。末端基及び

50

末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下：-CF₃ 15.3%、-CF₂Cl 42.23%、-CF₂COF 42.45%である。数平均分子量は37,300であり、m=196.70、m1=18.83、n=175.41、n1=5.12、m/n比=1.12である。

【0034】

実施例1のデータを実施例2(比較例)のデータと比較した結果、本発明のHFC-125/HFC-227ea混合物を用いて得られた過酸化PFPEは、実質的に同じ数平均分子量(MW)、同じPO及び同じエーテル(CF₂CF₂O)、(CF₂O)構造間m/n比を有しているので、CFC-12を使用して得られたものと実質的に等しい。

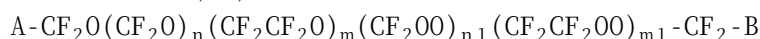
【0035】

実施例3(比較例)

10

溶媒として本発明のHFC-125(又はFC-218)とHFC-227の混合物の代わりに、HFC-227eaのみを使用した以外は実施例1を繰り返した。

得られた過酸化PFPEは、ヨウ素滴定分析により決定された1.25 g 活性酸素/100 g ポリマーの過氧化物含量(PO)を有していた。¹⁹F-NMR分析により、以下の構造：



(式中、末端基-CF₂-A及び-CF₂-Bは互いに同じか又は異なる)が確認された。末端基及び末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下：-CF₃ 30.3%、-CF₂Cl 22.23%、-CF₂COF 47.5%である。数平均分子量は37,300であり、m=180.31、m1=21.53、n=272.58、n1=12.81、m/n比=0.66である。

【0036】

20

実施例1を実施例3(比較例)と比較した結果、HFC-227eaのみを使用して得られた生成物は、表2の市販製品(フォンブリン(登録商標)M)の製造に適切な分子量値及びPO値を示すが、フォンブリン((登録商標)M)の製造に必要な値(m/n=0.8~1.2)よりずっと低い構造比m/nを示すことが証明された。

【0037】

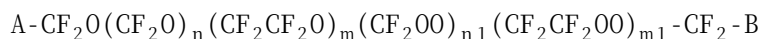
実施例4

HFC-227ea/FC-218混合物を使用するPO=1.2%である過酸化パーフルオロポリエーテル(PFPE)の製造

HFC-227ea/FC-218混合物を容積比50/50に対応するw/w比53/47で使用し、流量を0.53 kg/hのTFE、0.2 Nl/hのCTFE及び250 Nl/hのO₂に低下させた以外は実施例1と同じ条件下で操作した。

30

式



(式中、末端基-CF₂-A及び-CF₂-Bは互いに同じか又は異なる)を有しPOが1.2に等しい過酸化粗製生成物が得られた。末端基及び末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下：-CF₃ 31.7%、-CF₂Cl 33.1%、-CF₂COF 35.2%である。数平均分子量は43,000であり、m=187.09、m1=41.86、n=223.73、n1=12.26であり、これらからm/n比=0.84が得られる。

【0038】

実施例5

40

過酸化パーフルオロポリエーテル(PFPE)(I)からの市販製品フォンブリン(登録商標)Mの取得

実施例1で得られた過酸化パーフルオロポリエーテルを熱処理により還元した。

機械式スターラー、温度制御用の覆い、滴下漏斗、フッ素(F₂、移動剤)入口用及び反応ガス(主にCOF₂)出口用の二路継ぎ手、処理生成物の連続流出(結果として反応量のレベルが一定に維持される)のためのガラス通気口を備えた1リットルのガラスフラスコを使用した。

【0039】

実施例1で得られた390 gの過酸化パーフルオロポリエーテルを攪拌下に導入し、油浴で230℃の温度に達するまで加熱した。次いで、反応器中に過酸化パーフルオロポリエー

50

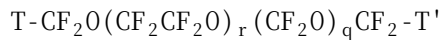
テルを流量＝280グラム/hで、同時に移動剤を0.5 Nl/hの流量で供給し始めた。

これらの流量は10時間続く試験の全期間で維持された。

2,560 gの実質的に非過酸化である生成物が80%の収率で得られた。次いで、これを攪拌反応器中で、残留する少量のPOが完全に除去されるまで240℃に加熱し、フッ素化に付した。

【0040】

得られた生成物は以下の式：



(式中、末端基- CF_2T 及び- CF_2T' は同じか又は異なる)を有していた。末端基及び末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下：- CF_3 77.57%、- CF_2Cl 22.42%である。数平均分子量は20,000に等しく、 $r=109.3$ 、 $q=111$ であり、その結果エーテル単位間の r/q 比=0.98である。

10

【0041】

次いで、この生成物を真空下での分子蒸留により分画して、表2に示した市販製品フロンブリン(登録商標)Mを得た。

過酸化PFPEの m/n 比をこの過酸化PFPEから得られた生成物の r/q 比と比較すると、熱処理はエーテル単位間の比 $(CF_2CF_2O)/(CF_2O)$ を実質的に変化させないことが明らかである。

【0042】

実施例6

HFC-125/HCF-227ea混合物を使用するPO=0.94%である過酸化パーフルオロポリエーテル(PFPE)の製造

20

－55℃の反応温度を使用した以外は実施例1を繰り返した。得られた過酸化パーフルオロポリエーテルは、ヨウ素滴定分析により決定された0.94 g 活性酸素/100 g ポリマーのPOを有している。 ^{19}F -NMR分析により、以下の構造：



(式中、末端基- CF_2-A 及び- CF_2-B は互いに同じか又は異なる)が確認された。末端基及び末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下：- CF_3 29.3%、- CF_2Cl 33.2%、- CF_2COF 37.5%である。数平均分子量は37,200であり、 $m=166.50$ 、 $m1=15.31$ 、 $n=234.91$ 、 $n1=4.39$ 、 $m/n=0.71$ である。

【0043】

30

実施例7(比較例)

溶媒としてCFC-12を使用した以外は実施例6を繰り返した。得られた過酸化PFPEは、ヨウ素滴定分析により決定された0.92 g 活性酸素/100 g ポリマーのPOを有している。 ^{19}F -NMR分析により、以下の構造：



(式中、末端基- CF_2-A 及び- CF_2-B は互いに同じか又は異なる)が確認された。末端基及び末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下：- CF_3 25.3%、- CF_2Cl 37.4%、- CF_2COF 37.1%である。数平均分子量は37,000であり、 $m=172.43$ 、 $m1=15.86$ 、 $n=220.18$ 、 $n1=4.55$ 、 $m/n=0.78$ である。

【0044】

40

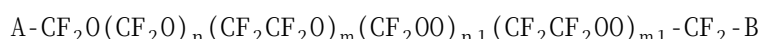
実施例6のデータを実施例7(比較例)のデータと比較することにより、本発明のHFC-125/HFC-227ea混合物を用いて得られた過酸化PFPEは、実質的に同じ数平均分子量(MW)、同じPO及び同じエーテル構造(CF_2CF_2O)、(CF_2O)間 m/n 比を有しているので、CFC-12を使用して得られたものと実質的に等しい。

【0045】

実施例8(比較例)

溶媒としてFC-218のみを使用した以外は実施例6を繰り返した。

得られた過酸化PFPEは、ヨウ素滴定分析により決定された1.24 g 活性酸素/100 g ポリマーのPOを有している。 ^{19}F -NMR分析により、以下の構造：



50

(式中、末端基 $-\text{CF}_2\text{-A}$ 及び $-\text{CF}_2\text{-B}$ は互いに同じか又は異なる)が確認された。末端基及び末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下： $-\text{CF}_3$ 15.2%、 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 42.7%、 $-\text{CF}_2\text{COF}$ 42.1%である。数平均分子量は38,200であり、 $m=218.17$ 、 $m_1=17.23$ 、 $n=155.83$ 、 $n_1=4.05$ 、 $m/n=1.4$ である。

【0046】

実施例6を実施例8(比較例)と比較することにより、FC-218のみを使用して得られた過酸化PFPEは、市販のフオンブリン(登録商標)Mの製造に必要な値の範囲($m/n=0.8\sim 1.2$)及びフオンブリン(登録商標)Zの製造に必要な値の範囲($m/n=0.5\sim 0.8$)の外の m/n 比を示すことが明らかとなった。

【0047】

10

実施例9(比較例)

溶媒としてHFC-125のみを使用した以外は実施例6を繰り返した。

4時間後、反応溶媒からの過酸化パーフルオロポリエーテルの分離が生じたので試験を中止した。反応環境が同質でないので、PO及び分子量が制御されずに増大した。ヨウ素滴定分析により決定された過氧化物含量は4.5 g 活性酸素/100 g ポリマーである。

【0048】

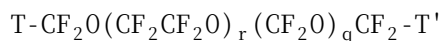
実施例10

過酸化パーフルオロポリエーテル(PFPE)(I)からの市販製品フオンブリン(登録商標)Zの取得

HFC-125/HFC-227ea混合物を使用して得られた m/n 比 $=0.71$ を有する3,180 gの実施例6の過酸化パーフルオロポリエーテルを、実施例5の手順に従って熱処理及びフッ素化に付した。

20

以下の式：



(式中、末端基 $-\text{CF}_2\text{T}$ 及び $-\text{CF}_2\text{T'}$ は同じか又は異なる)を有する2,350 g(74%の収率に対応)の生成物が得られた。末端基及び末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下： $-\text{CF}_3$ 75.1%、 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 24.9%である。数平均分子量は20,500に等しく、 $r=94.3$ 、 $q=144.9$ であり、その結果エーテル単位間の r/q 比 $=0.65$ である。

【0049】

この生成物を真空下での分子蒸留により分画して、表1に示した市販製品フオンブリン(登録商標)Zを得た。

30

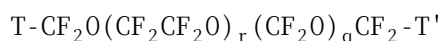
過酸化PFPEの m/n 比をこの過酸化PFPEから得られた生成物の r/q 比と比較すると、熱処理はエーテル単位($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$)、(CF_2O)間の比を実質的に変化させないことが明らかとなる。

【0050】

実施例11(比較例)

FC-218を使用して得られ m/n 比 $=1.4$ を有する3,195 gの実施例8(比較例)の過酸化パーフルオロポリエーテルを使用した以外は実施例10を繰り返した。

式が以下：



(式中、末端基 $-\text{CF}_2\text{T}$ 及び $-\text{CF}_2\text{T'}$ は同じか又は異なる)である2,560 g(80%の収率に対応)の生成物が得られた。末端基及び末端基の総数に対するそれぞれのモル百分率は以下： $-\text{CF}_3$ 72.1%、 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 27.9%である。数平均分子量は19,900 umaに等しく、 $r=119.4$ 及び $q=91.6$ であり、その結果エーテル単位間の r/q 比 $=1.3$ である。

40

【0051】

実施例10のデータを実施例11(比較例)のものと比較した結果、非過酸化パーフルオロポリエーテルは、表1に示した市販製品のフオンブリン(登録商標)Zに必要な範囲外のエーテル単位間の r/q 比を示した。

更に、過酸化PFPEの m/n 比を本実施例で得られた生成物の r/q 比と比較することにより、熱処理はエーテル単位($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$)、(CF_2O)間の比に実質的に影響しないことが明らかとなった。

50

【 0 0 5 2 】

【表 1】

表1.フォンブリン®Z

商品名	色	MW	r/q (NMR)	20°Cの 粘度 (cSt)	40°Cの 粘度 (cSt)	100°Cの 粘度 (cSt)	V.I.	P.P. (°C)	蒸発時損失% (22 時間) 149°C	蒸発時損失% (22 時間) 204°C	20°Cの 密度 (g/ml)	20°Cの 表面張力 (dyne/cm)
Z 03	無色	4000	0.7	30	18	5.6	317	-90	6	—	1.82	23
Z 15	無色	8000	0.7	160	92	28	334	-80	0.2	1.2	1.84	24
Z 25	無色	9500	0.7	260	159	49	358	-75	< l. r.	0.4	1.85	25
Z 60	無色	13000	0.7	600	355	98	360	-63	< l. r.	0.2	1.85	25

MW: 分子量

V.I.: 粘度指数

P.P.: 流動点

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

【表 2】

表2.フォンブリン® M

商品名	色	MW	m/n (NMR)	20°Cの 粘度 (cSt)	40°Cの 粘度 (cSt)	100°Cの 粘度 (cSt)	V.I.	P.P. (°C)	蒸発時損失% (22 時間) 149°C	蒸発時損失% (22 時間) 204°C	20°Cの 密度 (g/ml)	20°Cの 表面張力 (dyne/cm)
M 03	無色	4000	1	30	17	5	253	-85	15	—	1.81	23
M 15	無色	8000	1	150	85	22	286	-75	0.8	3	1.83	24
M 30	無色	9800	1	280	159	45	338	-65	< l. r.	0.7	1.85	25
M 60	無色	12500	1	550	310	86	343	-60	< l. r.	0.4	1.86	25

MW: 分子量

V.I.: 粘度指数

P.P.: 流動点

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ピア アンтониオ グアルダ
イタリア、ミラノ、20020 アレセ、ヴィアレ ヴァルジ 7/C
- (72)発明者 エルヴィラ パガノ
イタリア、20100 ミラノ、ヴィア サヴォナ 55

審査官 柴田 昌弘

- (56)参考文献 特開平09-227508 (JP, A)
特開平09-227507 (JP, A)
特開平06-128373 (JP, A)
特公昭50-028409 (JP, B1)
特開2005-120370 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 65/00-67/04
CA/REGISTRY (STN)