

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成20年5月29日(2008.5.29)

【公表番号】特表2003-518055(P2003-518055A)

【公表日】平成15年6月3日(2003.6.3)

【出願番号】特願2001-546629(P2001-546629)

【国際特許分類】

C 0 7 C 51/58 (2006.01)

C 0 7 C 51/60 (2006.01)

C 0 7 C 59/135 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 51/58

C 0 7 C 51/60

C 0 7 C 59/135

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成20年4月9日(2008.4.9)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

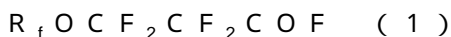
【補正の内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 全フッ素化酸フッ化物およびこれらの調製方法

【特許請求の範囲】

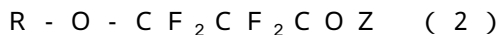
【請求項 1】 式：



(式中、 $R_f$ は、1～20個の炭素原子を有するパーフルオロ脂肪族基である)

を有する全フッ素化酸フッ化物の製造方法であって、

(a) 式：

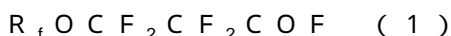


(式中、Rは、1つまたはそれ以上の酸素原子を含んでいてもよく、かつ1～20個の炭素原子を有する一価の水素含有脂肪族基であり、Zは、-OH、ハロゲン、または1～20個の炭素原子の一価の水素含有線状または枝分かれアルキルまたはアルコキシ基、および $R' C O O -$ (式中、 $R'$ は、Rまたは $R O C F_2 C F_2 C O O -$ から選ばれる)から選ばれる無水物基から選ばれる)の部分フッ素化された水素含有出発原料を供給する工程と、

(b) 出発原料の水素原子をフッ素で置換するのに十分な条件下において、出発原料とフッ素化剤とを接触させることによって出発原料をフッ素化する工程と、

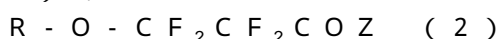
(c) 場合により、工程b)の生成物を全フッ素化酸フッ化物に転化する工程と、を含む方法。

【請求項 2】 式：



(式中、 $R_f$ は、1～20個の炭素原子を有する脂肪族基である)を有する全フッ素化酸フッ化物の製造方法であって、

(a) 式：



(式中、Rは、1～20個の炭素原子を有する一価の水素含有脂肪族基であり、Zは、-OH、ハロゲン、または1～20個の炭素原子を含む一価の水素含有線状または枝分かれアルキルまたはアルコキシ基、および $R'COO-$ (式中、 $R'$ は、Rまたは $ROCF_2CF_2COO-$ から選ばれる)から選ばれる無水物基から選ばれる)の部分フッ素化された水素含有出発原料を供給する工程と、

(b) 出発原料と非フッ素化共反応体とを、適切な容器において組合わせる工程と、

(c) 工程(b)から生じる組合わせ物中に出発原料を、直接フッ素化によってフッ素化する工程と、

(d) 工程(c)のフッ素化生成物を、全フッ素化酸フッ化物に転化する工程と、を含む方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 発明の分野

本発明は、全フッ素化酸フッ化物、特に全フッ素化3-アルコキシプロピオン酸フッ化物、およびこのような化合物の調製方法に関する。これらの化合物は、例えば、向上した低温特性を有するものを含む多様なフルオロポリマーの調製に用いることができるビニルエーテルのための貴重な中間体である。

##### 【0002】

#### 発明の背景

フッ素化ビニルエーテルは、多数のフルオロポリマーにおいて応用性を見出している。例えば、これらは、テトラフルオロエチレン(TFE)と共重合されて、変性ポリテトラフルオロエチレン(mPTFE)を生成しうる。同様に、これらは多様なその他のフッ素化モノマーと共重合されて、フルオロプラスチックおよび/またはフルオロエラストマーポリマーを生成しうる。フルオロポリマーにおいてビニルエーテルを用いる利点のいくつかは、様々な評論論文に記載されている。例えば、Modern Fluoropolymers, John Scheirs, Wiley Series in Polymer Science, 1997参照。同様に、Emel'yanovら, Zh. Org. Khim (1994), 30(8), 1266-70参照。

##### 【0003】

フッ素化ビニルエーテルのいくつかの調製経路がある。一般にこれらの経路は、全フッ素化酸フッ化物から出発する。例えば、Modern Fluoropolymers, J. Scheirs, Wiley Series in Polymer Science, 1997およびその中の引用文献参照のこと。

##### 【0004】

たとえ全フッ素化酸フッ化物が、フッ化物ビニルエーテルの合成に通常用いられているとしても、先駆物質を含む水素から出発する全フッ素化3-アルコキシプロピオン酸フッ化物を生じることが知られている合成経路はほんのわずかしかない。

##### 【0005】

例えば、米国特許第2,713,593号は、全フッ素化酸フッ化物を形成するための非フッ素化カルボン酸塩化物の電気化学的フッ素化を開示している。

##### 【0006】

もう1つの合成経路は、V. V. Berenblitら, Zh. Prikl. Khim (Leningrad), (1975) 48(3) 709-11に開示されている。この経路において、炭化水素エステルは、電気化学的にフッ素化されて、全フッ素化酸フッ化物を生じる。

##### 【0007】

これらの合成経路は、酸フッ化物の収率が低いので、例えば、15重量%未満であるので、完全に満足すべきものではない。これは、電気化学的フッ素化中の一般的に低い収率と一致している。

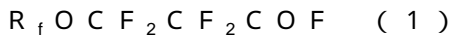
##### 【0008】

酸フッ化物の第三の合成経路は、EPA第148,482号(Oh s a k aら)およびEPA第290,848号(Ok aら)に開示されている。この経路において、テトラフルオロオキシタンを、少なくとも部分フッ素化された酸フッ化物と反応させる。結果として生じた中間体をフッ素化して、全フッ素化酸フッ化物を生成する。この合成経路は、少なくとも2つの欠点を有する。第一に、テトラフルオロオキシタンを合成しなければならない。このことは、酸フッ化物の合成に、追加工程、時間、コストを追加する。第二に、少なくとも部分フッ素化された酸フッ化物とオキシタンとの反応の結果、オリゴマーが生成することがあり、これによって所望の酸フッ化物の収率が低下する。

#### 【0009】

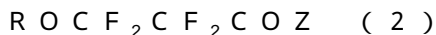
##### 発明の概要

本発明は、部分フッ素化された水素含有出発原料からの全フッ素化酸フッ化物の調製方法を提供する。本発明の方法は、式：



(式中、 $R_f$ は、1～20個(好ましくは1～5個)の炭素原子を有する、全フッ素化線状または枝分かれ一価脂肪族基、好ましくはアルキル基である)を有する全フッ素化酸フッ化物を提供する。本発明の方法は、

(a)式：



(式中、Rは、酸素原子を含んでいてもよく、かつ1～20個(好ましくは1～5個)の炭素原子を含んでいる一価の水素含有線状または枝分かれ脂肪族(好ましくはアルキル)基であり；

Zは、-OH、ハロゲン(例えば、塩素またはフッ素)、または1～20個(好ましくは1～5個)の炭素原子を含んでいる、一価の水素含有線状または枝分かれアルキルまたはアルコキシ基、または $R' C O O -$ (式中、 $R'$ は、Rまたは $R O C F_2 C F_2 C O O -$ (式中、Rは前記と同じである)から選ばれる)から選ばれる無水物基から選ばれる)の部分フッ素化された水素含有出発原料を供給する工程と、

(b)出発原料の水素原子をフッ素で置換するのに十分な条件下において、出発原料とフッ素化剤とを接触させることによって出発原料をフッ素化する工程と、

(c)場合により、工程(b)の生成物を全フッ素化酸フッ化物に転化する工程と、を含んでいる。

#### 【0010】

RおよびZは、所望であれば部分フッ素化されていてもよい。さらにはRおよびZは、1つまたはそれ以上の酸素原子を含んでいてもよい。

#### 【0011】

本明細書中で用いられている全フッ素化という用語は、炭素結合水素原子のすべてが、フッ素によって置換されているということを意味する。

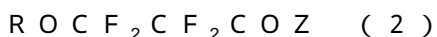
#### 【0012】

驚くべきことに、本発明の方法は、式(1)の全フッ素化酸フッ化物の高収率(好ましくは50モル%以上)を生じる。式(1)の酸フッ化物の先行技術の生成方法は、一般的に実質的に50モル%未満、一般的に25モル%未満の酸フッ化物の収率を生じる結果になる。さらには本発明の方法は、使用が簡単である。この方法は、直接的な方法で所望の酸フッ化物を供給する。

#### 【0013】

##### 詳細な説明

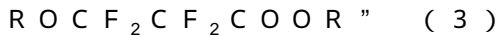
本発明の方法の出発原料は、式：



(式中、RおよびZは前記と同じである)の水素含有化合物である。RおよびZは、同一であってもよく、互いに異なってもよい。好ましくはRおよびZのうちの少なくとも1つは、メチルまたはエチル基である。式(2)の出発原料は、好ましくはエステル、無水物、またはケトンである。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の方法の出発原料がエステルまたは無水物である時、これは式：



(式中、R''は、1～20個(好ましくは1～5個)の炭素原子を含む一価の水素含有アルキル基であるか、あるいは

## 【化1】



である)を有する。

## 【 0 0 1 5 】

出発原料がケトンである時、これは好ましくは式：

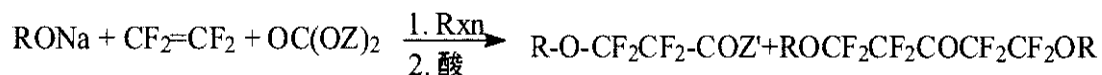


(式中、Rは前記と同じである)を有する。

## 【 0 0 1 6 】

本発明において有用な出発原料は以前に記載されている。例えば、米国特許第2,988,537号(Wiley)参照のこと。この特許は、炭酸ジアルキルの存在下におけるテトラフルオロエチレン(TFE)とナトリウムアルコキシレートとの反応を開示している。この反応は1つの化合物を形成し、この化合物はついで無水酸で処理されると、式(2)の水素含有部分フッ素化出発原料を生じうる。この反応順序は、下記の式：

## 【化2】



(式中、Z'は、ハロゲン、または、1～20個の炭素原子の一価の水素含有線状または枝分かれアルキル基から選ばれ、Rは前記と同じである)によって図式的に表わすことができる。

## 【 0 0 1 7 】

同様に、式(3)の部分フッ素化エステルの合成のもう1つの経路を開示している米国特許第5,235,094号(Darst)参照のこと。

## 【 0 0 1 8 】

式(3)の部分フッ素化エステルは、当業者によく知られている手順を用いて、対応する無水物に転化されることができる。

## 【 0 0 1 9 】

部分フッ素化出発原料は、これとフッ素とを接触させることによってフッ素化され、出発原料に存在する水素原子のすべてがフッ素で置換されている中間体が形成される。これは、出発原料の水素を置換するのに適切であるが、出発原料の主鎖が乱されるほど攻撃的ではない条件下に実施される。

## 【 0 0 2 0 】

出発原料のフッ素化は、いくつかの技術によって実施することができる。有用なフッ素化技術の例には、電気化学的フッ素化(ECF)および直接フッ素化(DF)が含まれる。

## 【 0 0 2 1 】

電気化学的フッ素化は、米国特許第2,713,593号およびWO第98/5060

3号を含むいくつかの公報に開示されているよく知られた技術である。これは、フッ化水素を用いる方法である。出発原料の電気化学的フッ素化の結果として、直接、式(1)の所望の全フッ素化酸フッ化物が生じる。その結果、この工程の生成物をそれ以上転化する必要はない。驚くべきことに、出発原料としての式(2)の部分フッ素化先駆物質の使用の結果、酸フッ化物の意外に高い収率を生じる。

【0022】

直接フッ素化は、もう1つのよく知られた技術である。この技術は、多数の論文および特許に開示されている。例えば、米国特許第5,488,142号(Fallら);米国特許第4,523,039号(Lagowら);Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, V.10, pp636, 840-855, John Wiley & Sons, Inc., New York, New York (1980);Lagowら, Progress in Inorganic Chemistry, 26, 161-210 (1979);米国特許第4,859,747号(Bierschenkra)参照。

【0023】

直接フッ素化の間、不活性液体または気体で希釈されてもよいフッ素と出発原料とを、適切な容器(例えば、攪拌タンク反応器または管状反応器)において接触させる。各々の量は、フッ素の化学量論的過剰を有するように選択される。フッ素化は、先駆物質の水素のすべてをフッ素で置換するのに十分な時間行なわれる。

【0024】

部分フッ素化出発原料の直接フッ素化は、好ましくは非フッ素化共反応体の存在下に実施される。共反応体は多くの場合、あるいくつかの通常の有機溶媒から選ばれる。好ましくは共反応体は、出発原料とフッ素化剤との間のフリーラジカル鎖反応を開始させる反応性水素源を供給する。

【0025】

非フッ素化反応体を適切に選択した場合、酸フッ化物の収率は、本発明の実施においてほかの方法で得られたものよりも有意に改良されていることが発見された。収率のこの驚くべき向上を生じる好ましい非フッ素化反応体は、非塩素化非ヒドロキシル化合物である。最も好ましくはこれらはエーテルである。低分子量物質(例えば、150以下の重量平均分子量)が最も好ましい。

【0026】

本発明の実施において有用な非フッ素化反応体の例には、極性非プロトン性化合物、および非極性非プロトン性化合物が含まれる。極性非プロトン性化合物の代表例には、炭化水素エステル、非環式エーテル、例えば、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、およびジエチレングリコールジメチルエーテル;環式エーテル、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、および4-メチルジオキソラン;ケトン、例えば、アセトン、および2-ブタノン;カルボン酸エステル、例えば、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、炭酸ジエチル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、およびブチロラクトンが含まれる。所望であれば極性非プロトン性化合物の混合物を用いてもよい。有用な非極性非プロトン性化合物の代表例には、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、ヘプタン等が含まれる。所望であれば非極性非プロトン性化合物の混合物を用いてもよい。所望であれば、極性非プロトン性化合物と非極性非プロトン性化合物とを混合することもできる。この選択に含まれる要因には、非フッ素化反応体とフッ素化される出発原料との相溶性、および全フッ素化生成物の分離の容易さが含まれる。

【0027】

非フッ素化共反応体および式(2)の部分フッ素化化合物は、好ましくは同時にフッ素化容器に供給される。共反応体のわずか10重量%が、収率に対して有利な作用を有することが分かった。

【0028】

出発原料の直接フッ素化は、結果としてフッ素化中間体を生成し、これはついで、当業

で知られている技術によって全フッ素化酸フッ化物に転化される。例えば、中間体は、米国特許第 5,466,877 号 (More) に記載されているように酸フッ化物に転化することができる。その他の技術も当然ながら、この転化において有用である。

#### 【0029】

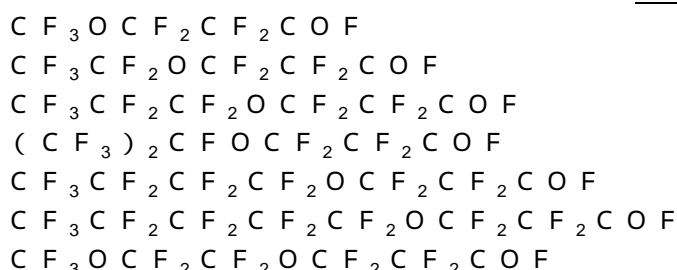
有用な求核試薬の例には、非プロトン極性溶媒中の金属フッ化物 (例えば、フッ化セシウム、フッ化カリウム)、または第三アミン (例えば、トリアルキルアミン、ピリジン) が含まれる。

#### 【0030】

電気化学的フッ素化の場合のように、出発原料の直接フッ素化により酸フッ化物の意外に高い収率が生じる。

#### 【0031】

本発明の方法によって調製することができる全フッ素化酸フッ化物の例としては、



が挙げられる。

#### 【0032】

既に関示されているように、本発明の方法によって調製された酸フッ化物は、全フッ素化ビニルエーテルの調製において有用である。これらのエーテルは、例えば、米国特許第 4,599,386 号 (Carlsonら); 米国特許第 5,115,038 号 (Iharaら); 米国特許第 4,774,304 号 (Kuhlsら); 米国特許第 5,696,616 号; 米国特許第 5,639,838 号; 米国特許第 4,931,511 号; 米国特許第 4,418,186 号; および米国特許第 5,891,965 号に関示されているもののような多様なポリマーにおけるモノマーとして有用である。

#### 【0033】

### 実施例

#### 実施例 1

米国特許第 2,713,593 号 (Briceら) に記載されている種類と同様な 1000 ml 電気化学的フッ素化セルに、0.037 m<sup>2</sup> (0.40 ft<sup>2</sup>) ニッケルアノード、1つが -40、1つが -80 の凝縮器を備えさせた。これらのどちらも、0.3 L ステンレス鋼デカンターの中に収束的に排水した。このセルに、1800 トル (35 psig) および 58 に維持された約 900 ml の無水 HF を装入する一方、90% (重量) CH<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、5% (CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C=O、および 5% ジメチルジスルフィドの混合物 2224.5 g を、218.9 時間にわたって添加した。追加の HF を反応中に添加して、液体レベルを 900 ml に維持した。

#### 【0034】

WO 第 98/50603 号の実施例 1 に記載されているように、フッ素化を実施した。セルは、19.5 アンペアの平均電流および 6.0 ボルトの平均電圧で操作された。セルが定常状態に達した後で、電流を周期的かつ規則的に断続させた。電流は、80 秒の第一時間 (Te) の間、19.5 アンペアの第一電流で流れた。ついで電流を 4 秒の第二時間 (Ti) の間停止させた。

#### 【0035】

粗液体フッ素化生成物をデカンターから周期的に回収し、全部で 2384.6 g が得られた。さらにデカンターにおける HF 相 (全部で 618.3 g) は、25 モル % w/w 生成物を含むことが分かった。CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)F の総収率は、GC/IR、GC/MS、および 19F/1H NMR によって測定された場合、約 55 モル % の理論量

(theoretical)であった。さらには副生物 $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ が、約15モル%収率で生成された。

【0036】

出発原料として炭化水素エステル(すなわちこれは部分フッ素化されていない)を用いてこの実施例を繰返した時、酸フッ化物の総収率は21モル%であった。

【0037】

実施例2

米国特許第5,488,142号においてFallおよびGuerraによって記載されている種類と同様な管状直接フッ素化装置を用いて、108.9gの90%(w/w) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ -10%THFを、10ml/時で、5472.7gのパーフルオロ(N-メチルモルホリン)の迅速に循環しているバッチに添加した。これには、400ml/分 $\text{F}_2$ および1600ml/分 $\text{N}_2$ から成るガス流が連続的に導入された。温度を、9.3時間の反応中に、20に維持した。19F/1H NMRによる粗生成物の分析は、全フッ素化エステルの収率が、出発原料を基準として75モル%であることを示した。この全フッ素化エステルは、このエステルと触媒量のピリジンとを接触させることによって、酸フッ化物に転化された。THFを用いずにこの実施例を繰返した時、収率は51モル%であった。

【0038】

出発原料として炭化水素エステル(すなわちこれは部分フッ素化されていない)を用いてこの実施例を繰返した時、酸フッ化物の総収率は31モル%であった。

【0039】

実施例3

米国特許第2,713,593号(Briceら)に記載されている種類と同様な1000ml電気化学的フッ素化セルに、0.037m<sup>2</sup>(0.40ft<sup>2</sup>)ニッケルアノード、1つが-40、1つが-80の凝縮器を備えさせた。これらのどちらも、0.3Lステンレス鋼デカンターの中に収束的に排水した。このセルに、1800トル(35psig)および58に維持された約900mlの無水HFを装入する一方、95%(重量) $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ と5%ジメチルジスルフィドとの混合物977.9gを、93.0時間にわたって添加した。追加のHFを反応の間に添加して、液体レベルを900mlに維持した。

【0040】

実施例1の手順と同様な手順を用いて、WO第98/50603号に記載されているようにフッ素化を実施した。セルは、19.5アンペアの平均電流および6.1ボルトの平均電圧で操作された。セルが定常状態に達した後で、電流を周期的かつ規則的に断続させた。電流は、80秒の第一時間(Te)の間、17.8アンペアの第一電流で流れた。ついで電流を4秒の第二時間(Ti)の間停止させた。

【0041】

粗液体フッ素化生成物を、デカンターから周期的に回収し、全部で1269.9gが得られた。さらにデカンターにおけるHF相(全部で364.1g)は、2モル%w/w生成物を含むことが分かった。 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ の総収率は、GC/IR、GC/MS、および19F/1H NMRによって測定された場合、約50モル%の理論量であった。

【0042】

実施例4

部分フッ素化無水物( $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO}$ )<sub>2</sub>Oを、 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ から調製した。エステル(83g、0.438モル) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ を、水性NaOHで滴定し、MeOHを除去した。濃縮水性HClを添加すると、68gの $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOH}$ 、沸点76~78/15mmを生じ、88%収率が得られた。 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOH}$ の48gサンプルというサンプルをP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で脱水すると、36g( $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO}$ )<sub>2</sub>O、沸点72~76/15mmが生じた。ついで、結果として生じた部分フッ

素化化合物を、F a l l および G u e r r a i n の米国特許第 5 , 4 8 8 , 1 4 2 号によって記載されている種類と同様な管状直接フッ素化装置を用いて直接フッ素化した。助溶媒としての 1 0 % T H F での、2 5 におけるパーフルオロ ( N - メチルモルホリン ) 中 1 9 . 6 g の  $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$  の直接フッ素化によって、 $^{19}\text{F}$  N M R で同定された 1 4 . 5 g  $(\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$  が、5 6 % 収率で生じた。既知の技術を用いて、全フッ素化無水物を酸フッ化物に転化することができる。例えば、これを K F と反応させて、酸フッ化物と対応カリウム塩との混合物を形成することができる。ついでこの塩を、その後の反応において酸フッ化物に転化することができる。あるいはまた、この無水物を触媒量のピリジンと接触させることによって酸フッ化物を生じるために、この無水物を H F と反応させることもできる。