

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3869498号
(P3869498)

(45) 発行日 平成19年1月17日(2007. 1. 17)

(24) 登録日 平成18年10月20日(2006. 10. 20)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 C	71/00	(2006. 01)	C O 7 C 71/00
B O 1 J	27/12	(2006. 01)	B O 1 J 27/12 X
C O 7 B	61/00	(2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 11 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-189522	(73) 特許権者	392001645
(22) 出願日	平成8年7月18日(1996. 7. 18)		オーシモン ト エス. ビー. エー.
(65) 公開番号	特開平9-31029		AUSIMONT SOCIETA PE
(43) 公開日	平成9年2月4日(1997. 2. 4)		R AZIONI
審査請求日	平成15年4月11日(2003. 4. 11)		イタリア、ミラノ ピアッツェッタ マウ
(31) 優先権主張番号	MI95A001556		リリオ ボッシ 3
(32) 優先日	平成7年7月19日(1995. 7. 19)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100091904
			弁理士 成瀬 重雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロキシ―またはクロロキシ―ペルフルオロアシルフルオリドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

 $FC(O)-R_F-CF_2OX$

(式中、 R_F はペルフルオロアルキレン鎖またはペルフルオロポリオキシアルキレン鎖であり、 X はFまたはClである)で表されるフルオロキシ―またはクロロキシ―ペルフルオロアシルフルオリドの製造方法において、 $FC(O)-R_F-C(O)F$ で表される対応するペルフルオロジアシルフルオリドと $X-F$ とを、 $MeF_y \cdot zHF$ (但し、 Me はアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、 y は、 Me がアルカリ金属の場合は1であり、 Me がアルカリ土類金属の場合は2であり、 z は0.5から4である)で表されるフッ化水素の存在下で反応させることを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

R_F が、任意に塩素及び／又は1から12の炭素原子を含むエーテル性酸素原子の1つ以上を含むペルフルオロアルキレン鎖であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

R_F が、任意に鎖上に統計的に分布した塩素を含む1つ以上のペルフルオロ化オキシアルキレン鎖を繰り返す単位からなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記オキシアルキレン鎖を繰り返す単位が、 $-(CF(CF_3)CF_2O)-$ 、 $-(CF_2CF(CF_3)O)-$ 、 $-(CF_2CF_2O)-$ 、 $-(CFW_1O)-$ (但し、 W_1 はFまたは CF_3)、 $-(CW_2W_3-CF_2CF_2O)-$ (但し、 W_2 と W_3 は同じでも互いに異なって

いてもよく、FまたはC 1)から選択され、繰り返し単位の数、 R_F の数平均分子量 M_n が300から2000の間になるような数であることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】

前記XがFである請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記化学式 $MeF_y \cdot zHF$ において、 z が0.5から2の間であることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記化学式 $MeF_y \cdot zHF$ において、 Me がCs及びKから選択されることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項8】

反応温度が $-40^{\circ}C$ から $+40^{\circ}C$ であることを特徴とする請求項1から7のいずれか二項に記載の方法。

【請求項9】

$X-F$ とジアシルフルオリド基質とのモル比が、0.8から1.2の間であることを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

フッ化水素が、触媒とジアシルフルオリド基質とのモル比が20:1から1:20の間になるような量で存在することを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項11】

請求項1から10のいずれか一項記載の方法で製造されたことを特徴とする $FC(O)-R_F-CF_2OX$ で表されるフルオロキシ-またはクロロキシ-ペルフルオロアシルフルオリド (但し、3-フルオロキシテトラフルオロプロピオニルフルオリド $[FC(O)-CF_2CF_2-OF]$ を除く)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、対応するジアシルフルオリドの触媒的フッ素化またはクロロフルオロ化によるフルオロキシ-またはクロロキシ-ペルフルオロアシルフルオリドの製造方法に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

ペルフルオロアシルフルオリド、即ち $R_F-C(O)F$ (但し、 R_F はペルフルオロアルキル鎖)は、触媒としてのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のフッ化物存在下で、 $F-X$ (但し、 $X=-F$ 、 $-Cl$)によってフッ素化またはクロロフルオロ化することにより、対応するフルオロキシ-またはクロロキシ-化合物、即ち R_F-CF_2OX (但し、 $X=-F$ 、 $-Cl$)を製造する原料として用いられることが知られている (例えば、Ruff, J.K. 等、J. Am. Chem. Soc., 88: 19, 1966、または米国特許第4, 827, 024号参照)。

【0003】

40

【発明が解決しようとする課題】

本出願人の実験によると、このような製造法をペルフルオロジアシルフルオリド、即ち $FC(O)-R_F-C(O)F$ に適用すると、対応するジフルオロキシ-またはジクロロキシ-化合物、即ち $XOCF_2-R_F-CF_2OX$ のみが排他的に導かれる。言い換えれば、ジアシルフルオリドと $X-F$ とのモル比を1:1近傍にして行っても、アシルフルオリド基の一方のみを選択的に(クロロ)フルオロ化することは不可能であった。従って上記の製法は、フルオロキシ-またはクロロキシ-化合物、即ち $FC(O)-R_F-CF_2OX$ の製造には適していない。

【0004】

本出願人は、驚くべきことに、以下に定義する化学式 $MeF_y \cdot zHF$ で表されるフッ化

50

水素の存在下で $X-F$ と反応させることにより、ペルフルオロジアシルフルオリド、即ち $FC(O)-R_F-C(O)F$ を選択的にフッ素化またはクロロフルオロ化して、対応するフルオロキシ-またはクロロキシ-ペルフルオロアシルフルオリド、即ち $FC(O)-R_F-CF_2OX$ を得ることができることを見出した。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

よって本発明が目的とするのは、 $FC(O)-R_F-CF_2OX$ (式中、 R_F はペルフルオロアルキレン鎖またはペルフルオロポリオキシアルキレン鎖であり、 X は $-F$ または $-Cl$ である) で表されるフルオロキシ-またはクロロキシ-ペルフルオロアシルフルオリドの製造方法において、 $FC(O)-R_F-C(O)F$ で表される対応するペルフルオロジアシルフルオリドと $X-F$ とを、 $MeF_y \cdot zHF$ (但し、 Me はアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、 y は Me がアルカリ金属の場合は 1 であり、 Me がアルカリ土類金属の場合は 2 であり、 z は 0.5 から 4、好ましくは 0.5 から 2 である) で表されるフッ化水素の存在下で反応させることからなる製造方法である。

【0006】

ここで、「ペルフルオロ」という用語は、炭素原子上が全てフッ素原子で置換され、任意に塩素原子でも置換されているペル(ハロ)フルオロ化有機ラジカルを意味する。

【0007】

本発明がさらに目的とするのは、上述したようなフルオロキシ-またはクロロキシ-化合物、 $FC(O)-R_F-CF_2OX$ である。これらの化合物は新規であり、周知の化合物 R_F-CF_2OX に類似しており、他のフッ素化合物の中間体として用いることができ、フルオロキシまたはクロロキシ末端基の反応性を利用してエチレン性不飽和結合を有する化合物とすることもできる。それらは、例えば、米国特許第 4,900,872 号、第 5,013,472 号、欧州特許第 404,076 号に記載されているようにハロゲン化オレフィンと、あるいは、欧州特許第 267,627 号に記載されているようにフルオロビニルエーテルと反応させることによって、ペルフルオロハロエーテルの合成に用いることができる。末端がペルフルオロアルキル基で封鎖されている周知のフルオロキシ-またはクロロキシ-化合物とは異なり、本発明が目的とするものは、アシルフルオリド基で機能化されている。アシルフルオリド基は、カルボキシル、アミド、エステル基等の他の官能基に変換することができるので、このことは、例えば、欧州特許第 27,009 号に記載されたもののような機能化したフッ素化モノマーの製造にとって有利である。

【0008】

ペルフルオロジアシルフルオリド $FC(O)-R_F-C(O)F$ は周知の化合物である。上記したように、 R_F はペルフルオロアルキレン鎖であってもよく、任意に塩素及び／または一般的に 1 から 12、好ましくは 2 から 8 の炭素原子を含むエーテル酸素を含んでもよい。

【0009】

また、 R_F は、ペルフルオロポリオキシアルキレン基であってもよい。即ち、鎖に沿って統計的に分布した塩素を任意に含む 1 以上のペルフルオロ化オキシアルキレン繰り返し単位からなる基であってもよい。このような繰り返し単位は、例えば、 $-(CF(CF_3)CF_2O)-$; $-(CF_2CF(CF_3)O)-$; $-(CF_2CF_2O)-$; $-(CFW_1O)-$ (但し、 W_1 は F または CF_3) ; $-(CW_2W_3-CF_2CF_2O)-$ (但し、 W_2 と W_3 は同じでも互いに異なっても良く、 F または Cl) から選択することができる。この繰り返し単位の数は、 R_F の数平均分子量 M_n が、300 から 2000、好ましくは 400 から 1000 の間になるような数である。

【0010】

特に、 R_F は以下の分類から選択することができる。

(a) $-CF_2-O-(CF_2CF_2O)_p(CF_2O)_q-CF_2-$ (I)

但し、 p 及び q は、比 q/p が 0.5 から 2 となり、分子量が上記の範囲になるような数である。

10

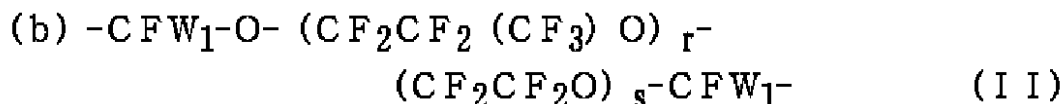
20

30

40

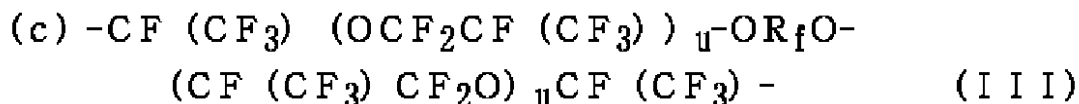
50

【0011】



但し、 W_1 は、 $-F$ または $-CF_3$ である。 r 、 s 、 t は、 $r+s$ が1から50の間にあり、 $t/(r+s)$ が0.01から0.05の間にあり、分子量が上記の範囲になるような数である。

【0012】



10

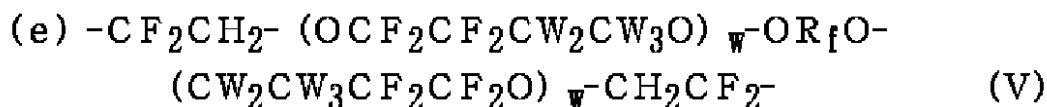
但し、 R_f は、 C_1-C_8 のペルフルオロアルキレンである。 u は、分子量が上記の範囲になるような数である。

【0013】



但し、 v は、分子量が上記の範囲になるような数である。

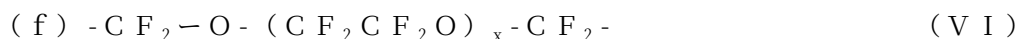
【0014】



20

但し、 R_f は、 C_1-C_8 のペルフルオロアルキレンである。 W_2 及び W_3 は、互いに同一でも異なってもよく、 F または Cl である。 w は、分子量が上記の範囲になるような数である。

【0015】



但し、 x は、分子量が上記の範囲になるような数である。

【0016】

上述した $-C(O)F$ 末端を有する二官能性ペルフルオロポリオキシアルキレンは、例えば、以下の特許に記載された方法で調製することができる。

英国特許第1,104,482号、米国特許第3,715,378号、米国特許3,770,792号、米国特許第4,647,413号、欧州特許第148,482号、米国特許第3,810,874号、欧州特許第239,123号、米国特許第5,149,842号、米国特許第5,258,110号。

30

【0017】

既に述べた化学式 $MeF_y \cdot zHF$ で表される触媒は、対応する固体フッ化物の MeF_y を、気体状の HF または液体状の HF でしよりすることによって調製することができる（例えば、R.C. Kennedy 及び G.H. Cady, J. Fluorine Chem., 3, (1973/74), p. 42-54 参照）。好ましくは、 Me はアルカリ金属であり、さらに好ましくは Cs 及び K から選択される。

【0018】

40

反応は、純粋なまたは適当な溶媒に溶解したペルフルオロジアルシルフルオリドを、固体状の触媒存在下で、気体状の $X-F$ と反応させることによって行われる。熱交換をしやすくするために、触媒は、銅またはその合金といったフッ素に対して不活性な材料で支持するかそれと混合する。溶媒は、例えば、任意に塩素原子を含むクロロフルオロカーボン及びハイドロジェンフルオロカーボンから選択することができる。反応温度は、通常は $-40^\circ C$ から $+40^\circ C$ 、好ましくは $-20^\circ C$ から $+10^\circ C$ である。反応圧力は制限されないが、操作を容易にするために、通常は環境圧力付近の値に保つ。 $X-F$ とジアルシルフルオリド化合物とのモル比は、通常は1付近とし、例えば、0.8から1.2、好ましくは0.9から1.1とする。用いるフッ化水素触媒の量は広範に設定できるが、一般に用いる量は、触媒とジアルシルフルオリド化合物とのモル比が20:1から1:20となる量である。

50

【0019】

【実施例】

以下に本発明の実施例をいくつか提示するが、この目的は発明を例示するだけであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0020】

実施例 1

CsF・HF 触媒の調製

13.68 g (90.05 ミリモル) の CsF を、120 mm × 500 mm の大きさのステンレス・スチール製 AISI 316 シリンダー内に配置した。このシリンダーを密封し、真空ラインに接続して脱気した。真空ラインを用いて、4.51 g (225.5 ミリモル) の HF をシリンダー内に導入した。この混合物を 110 °C で 12 時間加熱した。次いで、シリンダーを 25 °C に冷却し、12 時間放置した後、135 °C で 2 時間再加熱して、過剰の HF を真空ラインを通して取り除いた。次いでシリンダーを乾燥ボックス中で開封し、14.91 g の Cs・HF を取り出した (収率 96.3%)。

10

【0021】

CsF・HF 存在下での $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{F}$ と F_2 との反応

2.54 g (14.8 ミリモル) の上で調製した CsF・HF を入れた 150 ml の不動態化したステンレス・スチール製 AISI 316 シリンダーを真空ラインに接続し、-196 °C に冷却して脱気した。真空ラインを用いて、1.50 ミリモルのペルフルオロスクシニルフルオリド、及び、1.51 ミリモルの F_2 をシリンダー内に導入した。この混合物を -10 °C で 8 時間放置した。シリンダーを -196 °C に冷却し、真空ラインを用いて僅かに残存する F_2 を取り除いた。シリンダーを 25 °C に加熱し、揮発性生成物を吸引して -196 °C のトラップ中に集めた。1.66 ミリモルの生成物混合物を得た。-20 °C における ^{19}F -NMR 分析により、以下の組成が明らかになった： $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{OF}$ (80.6%)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ (11.9%)、及び $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ (7.4%)。フルオロキシペルフルオロアシルフルオリドの収率は 89% であった。

20

【0022】

生成物である $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OF}$ の IR スペクトルの主要バンドは次の通りである (cm^{-1} 、気相)：1888 (vs)、1325 (w)、1287 (m)、1225 (vs)、1133 (s)、1062 (m)、1003 (w)、959 (m)、922 (w)、888 (m)、809 (m)、780 (vw)、763 (w)、708 (w)、687 (w)。

30

生成物である $\text{F}^{\text{A}}\text{O}-\text{CF}_2^{\text{B}}\text{CF}_2^{\text{C}}\text{CF}_2^{\text{D}}-\text{C}(\text{O})\text{F}^{\text{E}}$ の ^{19}F -NMR スペクトルの主要バンドは次の通りである (ppm、 CDCl_3 、248 K)：A + 147.4 (s, 1F)、B - 91.7 (m, 2F)、C - 123.0 (s, 2F)、D - 119.1 (m, 2F)、E + 26.9 (m, 1F)。

(但し、vs = 極めて強い、s = 強い、m = 中庸、w = 弱い、vw = 極めて弱いことを表す。)

【0023】

実施例 2 (比較例)

40

CsF 存在下での $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{F}$ と F_2 との反応

触媒として、CsF・HF ではなく、2.54 g (16.7 ミリモル) の CsF を用いて、実施例 1 の方法を繰り返した。反応終了時に、1.6 ミリモルの生成物混合物を得た。-20 °C における ^{19}F -NMR 分析によって、次の組成が示された： $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{F}$ (46%)、 $\text{FO}-(\text{CF}_2)_4-\text{OF}$ (54%)。 $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OF}$ は、痕跡も見出されなかった。

【0024】

実施例 3

KF・HF 存在下での $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{F}$ と F_2 との反応

実施例 1 と同様のシリンダーに、2.53 g (32.4 ミリモル) の KF・HF (Aldric

50

h Chemical 社から粉末状で市販されている製品)を入れ、真空ラインに接続し、 -196°C に冷却して脱気した。真空ラインを用いて、 1.50 ミリモルのペルフルオロスクシニルフルオリド、及び 3.33 ミリモルの F_2 をシリンダー内に導入した。この混合物を -10°C で8時間放置した。シリンダーを -196°C に冷却し、残存したすべての F_2 を真空ラインを介して取り除いた。

シリンダーを 25°C に加熱し、揮発性生成物を吸引して、 -196°C のトラップに収集した。 1.57 ミリモルの生成物混合物を得た。 -20°C における ^{19}F -NMR分析により、以下の組成が明らかになった： $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OF}$ (79%)、 $\text{FO}-(\text{CF}_2)_4-\text{OF}$ (19%)、及び $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ (2%)。フルオロキシーペルフルオロアシルフルオリドの収率は 82% であった。

10

【0025】

実施例4 (比較例)

KF存在下での $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{F}$ と F_2 との反応

触媒として、 $\text{KF}\cdot\text{HF}$ ではなく、 2.54 g (43.7 ミリモル)のKFを用いて、実施例1の方法を繰り返した。反応終了時に、 1.6 ミリモルの生成物混合物を得た。 -20°C における ^{19}F -NMR分析によって、次の組成が示された： $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{F}$ (51%)、 $\text{FO}-(\text{CF}_2)_4-\text{OF}$ (49%)。 $\text{FC}(\text{O})-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OF}$ は、痕跡も見出されなかった。

フロントページの続き

- (72)発明者 ダリル・ディ・デスマートー
アメリカ合衆国・サウス・キャロライナ・29631・クレムソン・パークリー・ドライブ・10
07
- (72)発明者 ジョン・ディ・アンダーソン
アメリカ合衆国・ジョージア・30906・アウグスタ・エマーソン・ドライブ・1311
- (72)発明者 ワルター・ナヴァリーニ
イタリア・ミラン・ボッファローラ・ティチーノ・ヴィア・アー・モロ・46/48

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 米国特許第03442927 (US, A)
特開昭63-126845 (JP, A)
特開昭61-257949 (JP, A)
Journal of Fluorine Chemistry, Vol.3, No.1, pp41-54, 1973

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 71/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)