

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4928750号
(P4928750)

(45) 発行日 平成24年5月9日 (2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日 (2012.2.17)

(51) Int.Cl.
C O 8 G 65/30 (2006.01)

F I
C O 8 G 65/30

請求項の数 15 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2005-200446 (P2005-200446)	(73) 特許権者	503023047
(22) 出願日	平成17年7月8日 (2005.7.8)		ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エー.
(65) 公開番号	特開2006-22334 (P2006-22334A)		Solvay Solexis S. p. A.
(43) 公開日	平成18年1月26日 (2006.1.26)		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20年6月26日 (2008.6.26)		Viale Lombardia 20, Milano, Italy
(31) 優先権主張番号	MI2004A001370	(74) 代理人	100065248
(32) 優先日	平成16年7月9日 (2004.7.9)		弁理士 野河 信太郎
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(72) 発明者	アレクサンドル チスティアコフ
			イタリア、ミラノ、20021 ボルレー ト、ヴィア エフ. トゥラティ 2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 -CH₂OH末端を有する二官能パーフルオロポリエーテル (PFPEs) の、-CH₂OH単官能PFPEs との混合物からの分離

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二つの末端メチロール -CH₂OHを有する二官能パーフルオロポリエーテルを、一つの末端メチロール -CH₂OHを有する単官能パーフルオロポリエーテルとの混合物 (非官能性末端基を有するパーフルオロポリエーテルを任意に含んでもよい) から分離するための方法であって、上記のパーフルオロポリエーテルは、一般式

$$X_1 - O - R_f - Y \quad (I)$$

(式中、

- R_fは、(C₂F₄O)、(CF₂O)、(C₃F₆O)タイプ (ここで、(C₃F₆O)単位は式
- (CF₂CF(CF₃)O)または - (CF(CF₃)CF₂O)の単位を表し得る) ;
- (CF₂(CF₂)_zCF₂O) (ここで、zは1または2の整数である) ;
- CR₄R₅CF₂CF₂O - (ここで、R₄およびR₅は、互いに同じかまたは異なって、H、Clまたはパーフルオロアルキルから選択される) ;

の単位を含む、数平均分子量500 ~ 10,000を有するパーフルオロポリオキシアルキレン鎖であり、上記の単位は主鎖に沿って統計的に分布している ;

- X₁およびYは、-CFXCH₂OH (ここで、XはFまたはCF₃である)、-CF₃、
-CF₂Cl、-CF₂CF₂Cl、-C₃F₆Cl、-CF₂Br、-CF₂CF₃から選択される末端基であり、
ここで二つの末端基の少なくとも一つは -CFXCH₂OHである)

を有し、上記の分離方法は、次の工程 :

- a) 攪拌装置を備えた反応器中に含まれる、任意に非極性溶媒に分散されていてもよい

吸着固相に、混合物／固相比0.1～10 w/wで、パーフルオロポリエーテル混合物を加え、15分間～6時間、10～150の温度で撹拌すること；

b) 工程a) で得られた混合物をろ過して、二官能パーフルオロポリエーテルに富んだ、吸着されたパーフルオロポリエーテル混合物を含む固相と、減少した二官能種を有するパーフルオロポリエーテル混合物を含む液体とを分離すること；

c) b) で得られた固相に、b) で得られた液体中のパーフルオロポリエーテル混合物のそれよりも高い平均官能価を有するパーフルオロポリエーテル混合物を、任意に非極性溶媒と一緒に、混合物／固相比0.1～2 w/wで加え、15分間～6時間、10～150の温度で撹拌すること；

c1) 吸着されたパーフルオロポリエーテルが所期の高い官能価に達するまで、任意に工程b) とc) の操作を繰り返すこと；

c2) ろ過して、液体から吸着固相を分離すること；

d) 所期の高い官能価を有する、吸着されたパーフルオロポリエーテルを含む、c2) で分離された固相に、1～10 w/wの量の極性溶媒を加え、5～150で撹拌すること；

e) 工程d) で得られた混合物をろ過して、所期の高い官能価を有するパーフルオロポリエーテルを含む液体を分離し、次いで溶媒から単離すること；
を含む分離方法。

【請求項2】

パーフルオロポリエーテル鎖Rfが、次の繰り返し単位；

(A) - (CF₂CF(CF₃)O)_a(CFXO)_b -

(式中、XはFまたはCF₃であり、aおよびbは数平均分子量が上記の範囲にあるような整数であり、a/bは10～100である) か、または(A) 中の繰り返し単位が次のように結合し得る；

- (CF₂CF(CF₃)O)_a(CFXO)_b - CF₂(R'f)CF₂ - O - (CF₂CF(CF₃)O)_a(CFXO)_b - (ここで、R'fは1～4の炭素原子を有するフルオロアルキレン基である)；

(B) - (CF₂CF₂O)_c(CF₂O)_d(CF₂(CF₂)_zO)_h -

(式中、c、dおよびhは数平均分子量が上記の範囲にあるような整数であり、c/dは0.1～10であり、h/(c+d)は0～0.05であり、zは2または3であり、hは0に等しいこともあり得る)；

(C) - (C₃F₆O)_e(CF₂CF₂O)_f(CFXO)_g -

(式中、XはFまたはCF₃であり、e、f、gは数平均分子量が上記の範囲にあるような整数であり、e/(f+g)は0.1～10であり、f/gは2～10であり、(C₃F₆O)は式-(CF₂CF(CF₃)O)の単位を表し得る)；

(D) - (CF₂(CF₂)_zO)_s -

(式中、sは上記の数平均分子量を与えるような整数であり、zは既に定義された意味を有する)；

(E) - (CR₄R₅CF₂CF₂O)_{j'} - または

- (CR₄R₅CF₂CF₂O)_{p'} - R'f - O - (CR₄R₅CF₂CF₂O)_{q'} -

(式中、R₄およびR₅は、互いに同じかまたは異なって、H、Clまたは1～4の炭素原子を有するパーフルオロアルキルであり、R'fは1～4の炭素原子を有するパーフルオロアルキレン基であり、j'、p'およびq'は上記の数平均分子量を有するような整数である)；

(F) - (CF(CF₃)CF₂O)_{j''} - R'f - O - (CF(CF₃)CF₂O)_{j''} -

(式中、j''は上記の数平均分子量を与えるような整数であり、R'fは1～4の炭素原子からなるフルオロアルキレン基である) を少なくとも一つ含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

Rf鎖が構造(A)または(B)を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

工程a)において、吸着固相が活性アルミナ、シリカゲル、酸化マグネシウム、AlシリケートおよびMgシリケートから選択される、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 5】

吸着固相が200 よりも小さい平均細孔直径を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

吸着固相が、60～100 の多孔を有するシリカゲルである、請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

工程 a) において、非極性溶媒がフルオロカーボンまたはヒドロフルオロポリエーテルであり、該工程における最高温度が溶媒の沸点である、請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

非極性溶媒が、CFC 113、ビス-(トリフルオロメチル)ベンゼン、H-ガルデン(商標)から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

非極性溶媒が、溶媒/固相比0～10 w/wで用いられる、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 c) において、工程 a) で加えられる混合物の官能価よりも高い官能価を有するパーフルオロポリエーテル混合物が加えられる、請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

工程 c) における非極性溶媒が、工程 a) で用いられるのと同じ溶媒であり、工程 a) で示されたのと同じ割合で、かつ同じ温度で用いられる、請求項 1～10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

工程 d) において、極性溶媒がケトン、エステル、アルコールまたはより少量の非極性溶媒とのそれらの混液から選択され、最高温度が溶媒または混合溶媒の沸点である、請求項 1～11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

工程 b)、c1) または c2) のろ過で分離された液体が合わされ、そのろ液の混合物が次の工程：

a1) 二官能パーフルオロポリエーテルを吸着させるために、単官能パーフルオロポリエーテルに富んだ上記の混合物(非官能性末端基を有するパーフルオロポリエーテルを任意に含んでいてもよい)に、新しい吸着固相を加えること；

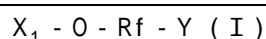
b1) a1) で得られる混合物をろ過して、単官能パーフルオロポリエーテルに富んだ液体(非官能性末端基を有するパーフルオロポリエーテルを任意に含んでいてもよい)を分離すること、

そして、各新工程 a1) において新しい吸着固相および前工程 b1) で分離された液体を用いて、1 に近い官能価を有する単官能パーフルオロポリエーテルの混合物(非官能性末端基を有するパーフルオロポリエーテルを任意に含んでいてもよい)を含む液が得られるまで、工程 a1) および b1) を任意に数回繰り返すこと；

で処理される、請求項 1～12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

一つの末端メチロール-CH₂OHを有する単官能パーフルオロポリエーテルを、非官能性末端基を有する非官能パーフルオロポリエーテルとの混合物から分離するための方法であって、上記のパーフルオロポリエーテルは、一般式



(式中、

- R_f は、(C₂F₄O)、(CF₂O)、(C₃F₆O) タイプ(ここで、(C₃F₆O) 単位は式

- (CF₂CF(CF₃)O) または - (CF(CF₃)CF₂O) の単位を表し得る)；

- (CF₂(CF₂)_zCF₂O) (ここで、z は 1 または 2 の整数である)；

- CR₄R₅CF₂CF₂O - (ここで、R₄ および R₅ は、互いに同じかまたは異なって、H、Cl またはパーフルオロアルキルから選択される)；

10

20

30

40

50

の単位を含む、数平均分子量500～10,000を有するパーフルオロポリオキシアルキレン鎖であり、上記の単位は主鎖に沿って統計的に分布している；

- X_1 および Y は、 $-CFXCH_2OH$ (ここで、 X は F または CF_3 である)、 $-CF_3$ 、 $-CF_2Cl$ 、 $-CF_2CF_2Cl$ 、 $-C_3F_6Cl$ 、 $-CF_2Br$ 、 $-CF_2CF_3$ から選択される末端基であり、ここで二つの末端基の少なくとも一つは $-CF_3$ 、 $-CF_2Cl$ 、 $-CF_2CF_2Cl$ 、 $-C_3F_6Cl$ 、 $-CF_2Br$ 、 $-CF_2CF_3$ から選択される末端基である)

を有し、上記の分離方法は、次の工程：

a) 攪拌装置を備えた反応器中に含まれる、任意に非極性溶媒に分散されていてもよい吸着固相に、混合物／固相比0.1～10 w/wで、パーフルオロポリエーテル混合物を加え、15分間～6時間、10～150の温度で攪拌すること；

b) 工程a)で得られた混合物をろ過して、一官能パーフルオロポリエーテルに富んだ、吸着されたパーフルオロポリエーテル混合物を含む固相と、減少した一官能種を有するパーフルオロポリエーテル混合物を含む液体とを分離すること；

c) b)で得られた固相に、b)で得られた液体中のパーフルオロポリエーテル混合物のそれよりも高い平均官能価を有するパーフルオロポリエーテル混合物を、任意に非極性溶媒と一緒に、混合物／固相比0.1～2 w/wで加え、15分間～6時間、10～150の温度で攪拌すること；

c1) 吸着されたパーフルオロポリエーテルが所期の高い官能価に達するまで、任意に工程b)とc)の操作を繰り返すこと；

c2) ろ過して、液体から吸着固相を分離すること；

d) 所期の高い官能価を有する、吸着されたパーフルオロポリエーテルを含む、c2)で分離された固相に、1～10 w/wの量の極性溶媒を加え、5～150で攪拌すること；

e) 工程d)で得られた混合物をろ過して、所期の高い官能価を有するパーフルオロポリエーテルを含む液体を分離し、次いで溶媒から単離すること；

を含む分離方法。

【請求項15】

出発工程a)で用いられる混合物が、0.3～0.95の官能価を有する、請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非官能化末端基を有するパーフルオロポリエーテルを任意に含んでもよい、下記と同じ末端基を有する単官能パーフルオロポリエーテルとの混合物から、メチロール- CH_2OH 末端基を有する二官能パーフルオロポリエーテル(PFPEs)を分離する方法に関するものである。

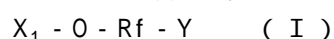
【背景技術】

【0002】

非官能化末端基を有する分子を含み得る、上記パーフルオロポリエーテル、特にそれらの混合物は、US特許6,573,411、6,509,509、5,714,637、4,814,372、4,647,413、3,847,978、3,810,874、3,766,251、3,715,378、3,665,041、3,544,537、ならびにEP239,123、148,482および151,877(特許文献1～14)に記載されており、公知である。

【0003】

これらのPFPEsは次の式：



(式中、

- R_f は、 (C_2F_4O) 、 (CF_2O) 、 (C_3F_6O) タイプ(ここで、 (C_3F_6O) 単位は式

- $(CF_2CF(CF_3)O)$ または $(CF(CF_3)CF_2O)$ - の単位を表し得る)；

$(CF_2(CF_2)_zCF_2O)$ - (ここで、 z は1または2の整数である)；

- $CR_4R_5CF_2CF_2O$ - (ここで、 R_4 および R_5 は、互いに同じかまたは異なって、 H 、 Cl または例えば1～4の炭素原子を有するパーフルオロアルキルから選択される)；

10

20

30

40

50

の単位を含む、数平均分子量500～10,000を有するパーフルオロポリオキシアルキレン鎖であり、上記の単位は主鎖に沿って統計的に分布している；

- X_1 および Y は、 $-CFXCH_2OH$ (ここで、 X は F または CF_3 である)、 $-CF_3$ 、 $-CF_2Cl$ 、 $-CF_2CF_2Cl$ 、 $-C_3F_6Cl$ 、 $-CF_2Br$ 、 $-CF_2CF_3$ から選択される末端基である)を有する。

【0004】

PFPE混合物(Ⅰ)は、用いられる製造方法により 単官能および二官能パーフルオロポリエーテル($-CH_2OH$ 官能)および官能末端基のない分子も含む。

これらのパーフルオロポリエーテル混合物を製造するための公知の、そして上記特許に記載されている工業的製造法は、採用される実験条件、モノマー選択およびそれらの比によって、0.80～1.20または1.80～1.95の数平均官能価で特徴付けられる二つの明確な混合物を主として与える。

【0005】

平均官能価は、一般的に 分子当りの末端メチロール基の数で定義され、それは ^{19}F NMR分析により決定され得る(実施例の特徴付けを参照)。

2.00までの官能価を有するパーフルオロポリエーテルまたは1.00までの官能価を有するパーフルオロポリエーテルは、例えば適当な固定相上での吸着および脱着工程による適当な分離方法を用いて、その混合物から単離され得る。

【0006】

上記の上限値(2.00および1.00)のものは、固定相 kg当りの単離生成物のkgで表した生産性において、非常に低い生産性(0.26以下)でのみ得られる。さらに、純粋に得ようとしている種を十分に含んだ混合物を、分離される出発混合物として用いる必要がある。

【0007】

例えば、もし二官能の種を得ようと望むなら、出発混合物は、1.90～1.95の平均官能価(二官能種90～95%)を有していなければならない。同様に、もし単官能の種を回収しようと望むなら、出発混合物は、約0.8の平均官能価(単官能種80%)を有していなければならない。

【0008】

非官能性末端基を有する分子が任意に存在してもよい、単官能パーフルオロポリエーテルから二官能パーフルオロポリエーテルを分離する方法は、吸着固定相として、例えばシリカゲルを用いるカラムクロマトグラフの使用を必要とする。US特許5,262,057(特許文献15)およびUS特許5,246,588(特許文献16)を参照。

【0009】

しかしながら、この方法は次の欠点：

- 大量の溶出溶媒を必要とし、そして得られる物質は非常に希薄なパーフルオロポリエーテル(リッター当り約3～5g)である。
- 異なる官能価を有する種をうまく分離するためには、分離カラムの径が著しく大きなものでなければならない。

を有している。

【0010】

それゆえ、工業的な量のパーフルオロポリエーテル(10～100kg)を分離するためには、多数の並列クロマトグラフカラムの使用が必要で、そして大量の溶媒で分離を続ける必要がある。これは、工業プラントとしては複雑で、高価なものとなる。

【0011】

さらに、吸着固定相(シリカゲル)kg当りの分離物質のkgで表される生産性において、二官能(または単官能)物質の分離の生産性は極めて低い(約0.26)。それゆえに、上記方法を用いて、単純で、安価で、かつ高い生産性を有する工業プラントを作することは困難である。これは、処理され、回収されなければならない大量の溶媒と大量の固定相(シリカゲル)、ならび多くの並列クロマトグラフカラムの使用による費用の増大のためである。

【0012】

単官能パーフルオロポリエーテルから二官能パーフルオロポリエーテルを分離するもう一つの方法は、US特許5,910,614（特許文献17）に記載されており、それは次の工程：

【0013】

1) 極性溶媒（任意に低極性のフッ素化溶媒との混液でもよい）中の吸着固相、好ましくは粉末シリカゲルの懸濁液に分離すべき混合物を添加、ここで混合物／吸着固相比は0.66～1 w/wの範囲、溶媒／（吸着固相＋パーフルオロポリエーテル混合物）比は0.8～1.5 w/wの範囲、次いで吸着されたパーフルオロポリエーテルを含む微粉（すなわち、吸着固相＋パーフルオロポリエーテル）が得られるまで溶媒を蒸発；

【0014】

2) 単官能分子に富んだパーフルオロポリエーテル混合物を抽出するために、フッ素化無極性溶媒、例えばCFC 113で上記微粉の処理（一般的に、供給された吸着固相Kg当り溶媒1.5～4リットルを使用）；

【0015】

3) 二官能分子に富んだパーフルオロポリエーテルを抽出するために、極性溶媒で、工程2)で得られた粉末の処理（一般に、供給された吸着固相Kg当り溶媒1～2リットルを使用）；
を含んでいる。

【0016】

そのようにして得られた抽出物から、極性溶媒を蒸発して、二官能パーフルオロポリエーテルが分離される。しかしながら、1.900～1.996の官能価を有するパーフルオロポリエーテルを得るためには、官能価が1.900以上の出発パーフルオロポリエーテル混合物を用いる必要がある。その上、妥当な量で単官能パーフルオロポリエーテルを得ることは不可能である

【0017】

シリカゲルkg当りの分離された物質のkgで表される生産性は、クロマトグラフシリカの方法に関連する上記の二つの特許と比較して改善される。その生産性は、0.26のそれと比較して最大で0.52である。しかしながら、改善された生産性を有する方法が使用できることが望まれている。

【0018】

【特許文献1】US特許第6,573,411号

【特許文献2】US特許第6,509,509号

【特許文献3】US特許第5,714,637号

【特許文献4】US特許第4,814,372号

【特許文献5】US特許第4,647,413号

【特許文献6】US特許第3,847,978号

【特許文献7】US特許第3,810,874号

【特許文献8】US特許第3,766,251号

【特許文献9】US特許第3,715,378号

【特許文献10】US特許第3,665,041号

【特許文献11】US特許第3,544,537号

【特許文献12】EP特許第239,123号

【特許文献13】EP特許第148,482号

【特許文献14】EP特許第151,877号

【特許文献15】US特許第5,262,057号

【特許文献16】US特許第5,246,588号

【特許文献17】US特許第5,910,614号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

それゆえに、改善された生産性を有していて、大量のパーフルオロポリエーテルの処理

10

20

30

40

50

を可能とする、単純で、経済的で、工業的に実施可能な方法が使用できることの必要性が感じられていた。

【 0 0 2 0 】

出発パーフルオロポリエーテル混合物の数平均官能価とは別に、高い効率で、かつ改善された生産性で、混合物中の二画分、すなわち二官能分子から単官能分子を分離でき、しかも過剰な費用を使うことなく、工業的に実施可能な方法が使用できることの必要性もあった。

【 0 0 2 1 】

特に、メチロール官能を有し、広い範囲、一般的に0.80～1.96を含む数平均官能価をもったパーフルオロポリエーテル混合物を分離することができて、溶媒なしでも、それゆえに環境に優しく行える方法が使用できることの必要性が感じられていた。

10

【 0 0 2 2 】

言い換えると、先行技術の分離方法と比較して、高い分離効率と改善された生産性（固定相kg当りの生成物kgで表される）を兼ね備え、いかなるメチロール官能価を有する出発混合物にも使用でき、先行技術方法で要求されるような厳密な範囲の平均官能価を有する（US特許5,246,588によれば0.80～1.20またはUS特許5,262,057およびUS特許5,910,614によれば1.80～1.95）出発混合物を使用する必要がない、末端にメチロールを有するパーフルオロポリエーテル混合物の分離方法を使用できることの必要性が特に感じられていた。

【 0 0 2 3 】

本出願人が、上記の技術問題を解決し、先行技術の欠点を克服できる方法を見出したことは、驚嘆すべきことであり、予測できなかったことである。

20

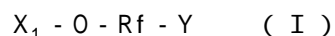
【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 4 】

それゆえ、本発明の目的は、二つの末端メチロール - CH₂OHを有する二官能パーフルオロポリエーテルを、一つの末端メチロール - CH₂OHを有する単官能パーフルオロポリエーテルとの混合物（その混合物は非官能性末端基を有するパーフルオロポリエーテルを任意に含んでいてもよい）からの分離方法を提供することである。

【 0 0 2 5 】

上記の単官能および二官能パーフルオロポリエーテルは、次の式：



30

（式中、

- R_fは、(C₂F₄O)、(CF₂O)、(C₃F₆O)タイプ（ここで、(C₃F₆O)単位は式
 - (CF₂CF(CF₃)O)または - (CF(CF₃)CF₂O)の単位を表し得る）；
 - (CF₂(CF₂)_zCF₂O)（ここで、zは1または2の整数である）；
 - CR₄R₅CF₂CF₂O - （ここで、R₄およびR₅は、互いに同じかまたは異なって、H、Clまたは例えば1～4の炭素原子を有するパーフルオロアルキルから選択される）；
 - の単位を含む、数平均分子量500～10,000を有するパーフルオロポリオキシアルキレン鎖であり、上記の単位は主鎖に沿って統計的に分布している；
 - X₁およびYは、- CFXCH₂OH（ここで、XはFまたはCF₃である）、- CF₃、
 - CF₂Cl、- CF₂CF₂Cl、- C₃F₆Cl、- CF₂Br、- CF₂CF₃から選択される末端基であり、
- ここで、二つの末端基の少なくとも一つは - CFXCH₂OHである）を有する。

40

【 0 0 2 6 】

そして、その分離方法は、次の工程：

- a) 攪拌装置を備えた反応器中の、任意に非極性溶媒に分散されていてもよい吸着固相へ、混合物／固相比0.1～10 w/w、好ましくは0.5～2、より好しくは0.9～1で、パーフルオロポリエーテル混合物を添加し、15分間～6時間、好ましくは1～5時間、より好ましくは2～4時間、10 ～150 、好ましくは10 ～30 の温度で攪拌すること；

【 0 0 2 7 】

- b) 二官能パーフルオロポリエーテルに富んだ、吸着されたパーフルオロポリエーテル

50

混合物を含む固相と、減少した二官能種を有するパーフルオロポリエーテル混合物を含む液体とを分離するために、工程 a) で得られた混合物をろ過すること；

【 0 0 2 8 】

c) b) で得られた固相に、b) で得られた液体中のパーフルオロポリエーテル混合物のそれよりも高い平均官能価を有するパーフルオロポリエーテル混合物を、任意に非極性溶媒と一緒に、混合物 / 固相比 0.1 ~ 2 w/w、好ましくは 0.2 w/w で添加し、15 分間 ~ 6 時間、好ましくは 1 ~ 5 時間、より好ましくは 2 ~ 4 時間、10 ~ 150 、好ましくは 10 ~ 30 の温度で攪拌すること；

【 0 0 2 9 】

c1) 吸着されたパーフルオロポリエーテルが所期の高い官能価に到達するまで、任意に工程 b) および c) の操作を繰り返すこと；

c2) 液体から吸着固相を分離するためにろ過すること；

【 0 0 3 0 】

d) 所期の高い官能価を有する吸着されたパーフルオロポリエーテルを含む c2) で分離された固相に、1 ~ 10 w/w、好ましくは 4 ~ 8 w/w、より好ましくは 6 w/w の量の極性溶媒を添加し、5 ~ 150 、好ましくは 10 ~ 30 で、好ましくは約 2 時間攪拌すること；

【 0 0 3 1 】

e) 所期の高い官能価を有するパーフルオロポリエーテルを含む液体を分離するために、工程 d) で得られた混合物をろ過し、次いで溶媒から、好ましくは蒸留により単離すること；
を含む。

【 0 0 3 2 】

パーフルオロポリエーテル鎖 R'f は、好ましくは次の繰り返し単位：

(A) - (CF₂CF(CF₃)O)_a(CFXO)_b -

(式中、X は F または CF₃ であり；a および b は数平均分子量が上記の範囲にあるような整数であり；a/b は 10 ~ 100 である) か；または (A) 中の繰り返し単位が次のように結合している：

- (CF₂CF(CF₃)O)_a(CFXO)_b - CF₂(R'f)CF₂ - O - (CF₂CF(CF₃)O)_a(CFXO)_b - (ここで、R'f は 1 ~ 4 の炭素原子を有するフルオロアルキレン基である) ；

【 0 0 3 3 】

(B) - (CF₂CF₂O)_c(CF₂O)_d(CF₂(CF₂)_zO)_h -

(式中、c、d および h は数平均分子量が上記の範囲にあるような整数であり；c/d は 0.1 ~ 10 であり；h/(c+d) は 0 ~ 0.05 であり、z は 2 または 3 であり、h は 0 でもあり得る) ；

【 0 0 3 4 】

(C) - (C₃F₆O)_e(CF₂CF₂O)_f(CFXO)_g -

(式中、X は F または CF₃ であり、e、f、g は数平均分子量が上記の範囲にあるような整数であり、e/(f+g) は 0.1 ~ 10 であり、f/g は 2 ~ 10 であり；

(C₃F₆O) は式 - (CF₂CF(CF₃)O) の単位を表し得る) ；

【 0 0 3 5 】

(D) - (CF₂(CF₂)_zO)_s -

(式中、s は上記の数平均分子量を与えるような整数であり、z は既に定義されているとおりである) ；

【 0 0 3 6 】

(E) - (CR₄R₅CF₂CF₂O)_{j'} - または

- (CR₄R₅CF₂CF₂O)_{p'} - R'f - O - (CR₄R₅CF₂CF₂O)_{q'} -

(式中、R₄ および R₅ は、互いに同じかまたは異なって、H、Cl または 1 ~ 4 の炭素原子を有するパーフルオロアルキルから選択され；R'f は 1 ~ 4 の炭素原子を有するパーフルオロアルキレン基であり；j'、p' および q' は上記の数平均分子量を有するような整数である) ；

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

(F) - (CF(CF₃)CF₂O)_j - R'f - O - (CF(CF₃)CF₂O)_j -

(式中、j'は上記の数平均分子量を与えるような整数であり、R'fは1~4の炭素原子を有するフルオロアルキレン基である)

を含む。

(A) および (B) が特に好ましい構造である。

【 0 0 3 8 】

繰り返し単位 (A) ~ (F) を含むパーフルオロポリエーテルは、上記のように先行技術による周知の方法で入手可能である。特に、末端メチロールを有する官能化パーフルオロエーテルは、例えばEP148,482、US特許3,810,874、US特許3,544,337、US特許6,573,411、US特許6,509,509、US特許5,714,637、US特許4,814,372、US特許4,647,413、US特許3,847,978、US特許3,766,251、US特許3,715,378、US特許3,665,041、EP239,123およびEP151,877に従って入手可能である。これらの特許は、全て参考文献としてここに組み入れられる。

【 0 0 3 9 】

工程 a) における吸着固相は、混合物中に含まれる式 (I) のパーフルオロポリエーテルの末端メチロール基と 極性型(polar type)の結合もしくは相互作用、または水素結合を与え得る部位、および/または活性基を含む化合物で形成される。好ましくは、吸着相は部位または活性基として遊離のヒドロキシ基を含む。シリカゲルの場合、後者の基としては、シラノール基が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

本発明の目的のための固定相として好ましい化合物の例は、活性アルミナ、シリカゲル、酸化マグネシウム、Alシリケートおよび例えば好ましくは200 よりも小さい平均細孔直径を示すフロリジル(商標)のようなMgシリケートである。60~100 の多孔性を有し、ASTM E-11-61による0.210 - 0.063mm ~ 0.074 - 0.037mmに相当する70 - 230メッシュ ~ 200 - 400メッシュの粒度を有するシリカゲルが好ましい。

【 0 0 4 1 】

工程 a) における任意の非極性溶媒としては、フルオロカーボンまたはヒドロフルオロポリエーテルを挙げることができ、好ましくはCFC 113、ピス - (トリフルオロメチル)ベンゼン、H-ガルドン(H-Galden : 商標)から選択され、より好ましくはCFC 113であり、この工程での最高温度は溶媒の沸点である。非極性溶媒は、溶媒/固相比0~10 w/w、好ましくは2~5 w/w、より好ましくは2.5~3.5 w/wで用いられる。

【 0 0 4 2 】

工程 c) において、a) で添加される混合物のそれよりも高い官能価を有するパーフルオロポリエーテル混合物を加えることが好ましく、もし用いられるなら、非極性溶媒は、工程 a) で用いられるのと同じものが、工程 a) で示したのと同じ割合で、かつ同じ温度で用いられる。

【 0 0 4 3 】

工程 d) において、極性溶媒は、ケトン、エステル、アルコールまたはより少量の非極性溶媒とのそれらの混液から選択され、好ましい極性溶媒はメタノールである。工程 d) における最高温度は、溶媒または混合溶媒の沸点である。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 4 】

本発明の方法は、攪拌およびろ過システムを備えた反応容器のみからなる単純な装置の中で行われる。この反応容器中で、工業的な合成によって製造される種々の官能価を有する多量のパーフルオロポリエーテル混合物を処理することが可能である。

【 0 0 4 5 】

本発明の方法は、高い効率で、メチロール官能を有するパーフルオロポリエーテルから二官能種と単官能種を分離することができ、特に、平均官能価 > 1.996を有する二官能パーフルオロポリエーテルおよび1.000に等しい官能価を有する単官能パーフルオロポリエーテルを与える。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

さらに、この方法は、高い生産性によっても特徴付けられる。特に、吸着固相kg当りの単離物質kgで表される生産性は、上記公知のクロマトグラフの方法によるよりも少なくとも300%高く、US特許5,910,614に記載の方法よりも50%高い。

【 0 0 4 7 】

この方法のもう一つの利点は、フッ素化溶媒を使用しないでも、二官能種から単官能種の分離を行うことができるということである。

【 0 0 4 8 】

本発明の方法のさらなる利点は、1.900よりも低い平均官能価を有する混合物から出発してさえも、1.996よりも高い平均官能価を有するパーフルオロポリエーテルが得られることである（比較実施例を参照）。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 4 9 】

本発明の方法により、1より大きく2より小さい、好ましくは1.2~1.95の、より好ましくは1.80~1.95の官能価を有する混合物から出発して、高い二官能価を有するパーフルオロポリエーテルを得ることができる。上記のように、ろ過工程b)およびc2)の全てを行った後に得られる固相を、極性溶媒で処理することにより、二官能パーフルオロポリエーテルが得られる。工程c)およびc1)を参照。

【 0 0 5 0 】

各ろ過工程b)、c1)またはc2)から分離された液体は、加えられるべきパーフルオロポリエーテル混合物として、例えば、それらの官能価がc)で示される要求を満たすなら、工程c)において用いることができる。

20

【 0 0 5 1 】

あるいは、ろ過工程b)、c1)またはc2)から得られる分離された液体を合わせることができ、次いで、その液体混合物（非官能性末端基を有するパーフルオロポリエーテルを任意に含んでもよい）は、メチロール単官能パーフルオロポリエーテルを工業的な量で分離するために処理される。この場合、前記のろ過された液体の混合物は、新しい吸着固相、好ましくはシリカを加えることにより、工程a1)で処理される。このようにして、二官能パーフルオロポリエーテルは上記の固相に吸着される。工程a1)は、メチロール二官能パーフルオロポリエーテルが固体に吸着されるまで、攪拌を続けることにより行われる。

30

【 0 0 5 2 】

上記の工程a1)に次いで、a1)で得られる混合物のろ過工程b1)により、単官能パーフルオロポリエーテルに富んだ液体（非官能パーフルオロポリエーテルを任意に含んでもよい）が分離される。

【 0 0 5 3 】

a1)およびb1)の操作は、非官能末端を有するパーフルオロポリエーテルを任意に含んでもよい、1に近いメチロール官能価を有する単官能パーフルオロポリエーテルの混合物で形成される液が得られるまで、任意に繰り返され得る。各新しい工程a1)では、新しい吸着固相および前工程b1)で分離された液体が用いられる。

40

【 0 0 5 4 】

最初の工程a1)の前に、合わされた液体全てを例えば蒸留により部分的に濃縮して、非極性溶媒を除去することができる。この操作は、生産性を上げる、すなわち含まれる溶媒量を減らす目的を有している。

【 0 0 5 5 】

上記のように、本発明の方法は、一つの末端メチロール - CH₂OHを有する単官能パーフルオロポリエーテルとの混合物（非官能性末端基を有するパーフルオロポリエーテルを任意に含んでもよい）から、二つの末端メチロール - CH₂OHを有する二官能パーフルオロポリエーテルを分離することを目的として記載されている。

【 0 0 5 6 】

50

さらに、本発明の方法は、非官能性末端基を有するパーフルオロポリエーテル、すなわちメチロール二官能パーフルオロポリエーテルのない混合物から、単官能パーフルオロポリエーテルを分離するためにも用いられ得る。

【0057】

この場合、出発工程 a) で用いられる出発混合物の官能価は0より大きくて1より小さい、好ましくは0.3~0.95、より好ましくは0.8~0.9のものである。

この場合、工程 b)、c1)、c2)のろ過により、非官能性パーフルオロポリエーテルに富んだ液体が得られる。この場合、メチロール単官能パーフルオロポリエーテルはシリカに吸着された状態にある。

【0058】

したがって、単官能パーフルオロポリエーテル(官能価1)、二官能パーフルオロポリエーテル(官能価2)および非官能性パーフルオロポリエーテルを比較し得る量で含む、三成分からなる出発混合物を用いることができ、上記混合物を本発明の方法に付すことにより、三つの成分を高い選択性および生産性をもって定量的に回収することができる。

【0059】

したがって、本発明の方法により、ポリマーまたはコポリマー合成においてモノマーとして有用な、1または2に相当する、またはこれらの値に非常に近いメチロール官能価を有するパーフルオロポリエーテルを入手することができる。

【0060】

1もしくは2またはこれらの値に非常に近い官能価のメチロール末端を有するパーフルオロポリエーテルは、ポリマー物質の合成に主に使用される。例えば、2に非常に近い官能価を有するメチロール末端パーフルオロポリエーテルは、重付加または重縮合反応により、高分子量の熱加工性ポリマーを与える。

【0061】

ポリマーまたはコポリマーの製造において単官能および二官能パーフルオロポリエーテル混合物を用いることにより、単官能パーフルオロポリエーテルの存在が、低分子量オリゴマーのフラクションをも含むポリマーを与える。

【0062】

これらのポリマーが生物医学的な用途に使用されると、生理的液体の作用によりオリゴマー種を放出し、その液体自身を汚染し、人体に危険を及ぼす。いずれにしても、単官能パーフルオロポリエーテルの存在は、極めて劣った機械的性質を有するポリマーを与える。

【0063】

フッ素化ポリエーテル分子で修飾されたポリアクリレート合成において、二官能パーフルオロポリエーテルは架橋重合鎖を与え、熱加工性ポリマーを得るために、または他の用途のために、もはや使用できないポリマーゲルの沈殿を与えるので、1に近い官能価を有するメチロール末端パーフルオロポリエーテルが選択的に用いられる。

【0064】

特徴付け

式(I)(ここで、パーフルオロポリエーテル鎖Rfは構造(B)である)の化合物の混合物の分子量、組成そしてヒドロキシ官能価の値は、188.22 MHzで作動するVarian XL-200 スペクトロメーターを用いた¹⁹F-NMR分光分析により得られた。

【0065】

純粋な試料について¹⁹F-NMRスペクトルが得られる。典型的な取得パラメーターは：

スペクトル幅	25,000 Hz
フリップ角度	12°
取得時間	0.5秒
パルス間隔	0.5秒
積算回数	1,000
である。	

10

20

30

40

50

全てのケミカルシフト値は、 $-OCF_2CF_2CF_2CF_2O = -125.82$ ppmを参照して、各試験で決定される。

【 0 0 6 6 】

数平均分子量Mnは次の式：

$$Mn = 2 \cdot M / (F+1)$$

(式中、

$$M = 66 \cdot [A(I) + A(II) + A(III)] + 116 \cdot [A(IV) + A(V) - A(XVIII)] / 2 + 166 \cdot [A(IX)] + 216 \cdot [A(VIII)] / 2 + 77 \cdot [A(XIV) + A(XV)] / 1.5 + 93.5 \cdot [A(XVI) + A(XVII)] + 143.5 \cdot [A(XVIII)] + 89 \cdot [A(X) + A(XI)] + 103 \cdot [A(XIX) + A(XX)]$$

10

$$F = A(X) + A(XI) + A(XIX) + A(XX)$$

$$I = A(XIV) / 1.5 + A(XV) / 1.5 + A(XVI) + A(XVII) + A(XVIII)$$

ここで、A(i)は表 1 の “ i 番目 ” の帰属に相当するシグナルの積分強度を表す)
によって得られる。

【 0 0 6 7 】

当量は次の式：

$$\text{当量} = M / F$$

(ここで、MおよびFは上記の意味を有する)

によって得られる。

20

【 0 0 6 8 】

末端基XIV、XV、XVI、XVIIおよびXVIIIは、官能性ではない。これらの不活性基は低濃度なので、非官能性の両末端基を有する種の数は無視できると考えられる。

【 0 0 6 9 】

それゆえ、二官能種の含量は、次の式：

$$\text{二官能種の \%} = [(F - I) / (F + I)] \cdot 100$$

により計算される。

【 0 0 7 0 】

平均ヒドロキシ官能価は：

$$\text{官能価} = 2F / (F+1)$$

30

で与えられる。

【 0 0 7 1 】

マクロマー組成は、鎖単位の比 C_2F_4O/CF_2O として与えられる。

【 数 1 】

$$\frac{C_2F_4O}{CF_2O} = \frac{[A(IV) + A(V) - A(XVIII)]}{2 \cdot [A(I) + A(II) + A(III)]}$$

【 0 0 7 2 】

40

表 1
 ^{19}F -NMR帰属

【表 1】

シグナル	ケミカルシフト	基	
I	- 52.1	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$	
II	- 53.7	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2-$	
III	- 55.4	$-\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2-$	
IV	- 89.1	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2-$	
V	- 90.7	$-\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2-$	10
VIII	-125.8	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$	
IX	-129.7	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$	
X	- 81.3	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
XI	- 83.3	$-\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
XIV	- 56.3	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$	
XV	- 58.0	$-\text{OCF}_2\text{OCF}_3$	20
XVI	- 27.7	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{Cl}$	
XVII	- 29.3	$-\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{Cl}$	
XVIII	- 74.5	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	
XIX	- 78.3	$-\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOR}$ R = H, CH ₃	
XX	- 80.2	$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOR}$ R = H, CH ₃	

【0073】

同様の操作で、一般式(I)のパーフルオロポリオキシアルキレン(ここで、パーフルオロポリエーテル鎖Rfは、構造(A)、(C)、(D)、(E)、(F)である)の官能価、組成および分子量は、種々の値のケミカルシフトから計算することができる。

30

【0074】

以下の実施例は、本発明を説明するものであって、限定するものではない。

以下の実施例で用いられるパーフルオロポリエーテル混合物は、数平均官能価が0.8~1.2または1.80~1.95であるとき、当業界から入手される。

【0075】

上記混合物のパーフルオロポリエーテルは、実施例中で特定される平均官能価を有するような混合比にある、式(I)(ここで、Rfは構造(B)(ここで、c/d = 1、h = 0、c、dは実施例中で特定される平均分子量になるようなもの)であり、X₁は -CF₂CH₂OHであり、Yは -CF₂CH₂OHまたはCF₃である)の混合物である。

40

【0076】

上記の値と異なる官能価を有する混合物は、先行技術に記載されている分離方法(豊富化)により、または本発明の方法に従って、上記混合物の画分として得られた。

【0077】

いくつかの実施例において、非極性溶媒として、式HCF₂O-(CF₂O)_p(CF₂CF₂O)_q-CF₂H(ここで、pおよびqは、数平均分子量が350であるような整数である)の、約85の沸点を有する、H-ガルドン(商標)として市場で知られているパーフルオロポリエーテルが使用された。

【0078】

50

実施例 1

官能価 $f = 1.619$ を有する混合物から出発して $f = 1.997$ を有する混合物の取得

シリカゲル (120 kg)、CFC 113 (360 kg)、官能価 $f = 1.619$ を有し、数平均分子量 (MW) 1,277 を有するメチロール官能価を有する、単官能および二官能のパーフルオロポリエーテル混合物 (Z DOL) (120 kg) を、機械的な攪拌装置とフィルター付きの排出口とを備えた反応器 (400 L) に導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 7 9 】

ろ過により、CFC 113 (175 kg) および Z DOL (MW=1,415 および $f = 1.220$ 、27 kg) を含む液相を分離する。それゆえ、該画分は、上記のように、次の工程 (実施例 9 参照) で使用され得る。

吸着固相および Z DOL (MW=1,242 ; $f = 1.721$ 、93 kg) を含む反応器に、CFC 113 (180 kg) および Z DOL (MW=1,277 ; $f = 1.619$ 、27 kg) を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 8 0 】

ろ過により、CFC 113 (170 kg) および Z DOL (MW=1,405 および $f = 1.280$ 、24 kg) を含む液相を分離する。

吸着固相および Z DOL (MW=1,216 ; $f = 1.789$ 、96 kg) を含む反応器に、CFC 113 (165 kg) および Z DOL (MW=1,230 ; $f = 1.850$ 、24 kg) を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 8 1 】

ろ過により、CFC 113 (160 kg) および Z DOL (MW=1,344 および $f = 1.468$ 、17 kg) を含む液相を分離する。

吸着固相および Z DOL (MW=1,201 ; $f = 1.850$ 、103 kg) を含む反応器に、CFC 113 (180 kg) および Z DOL (MW=1,219 ; $f = 1.801$ 、20 kg) を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 8 2 】

ろ過により、CFC 113 (230 kg) および Z DOL (MW=1,346 および $f = 1.522$ 、21 kg) を含む液相を分離する。

吸着固相および Z DOL (MW=1,178 ; $f = 1.900$ 、102 kg) を含む反応器に、CFC 113 (250 kg) および Z DOL (MW=974 ; $f = 1.970$ 、19 kg) を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 8 3 】

ろ過により、CFC 113 (230 kg) および Z DOL (MW=1,322 および $f = 1.587$ 、19 kg) を含む液相を分離する。

固定相および Z DOL (MW=1,112 ; $f = 1.964$ 、102 kg) を含む反応器に、CFC 113 (270 kg) および Z DOL (MW=974 ; $f = 1.970$ 、20 kg) を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 8 4 】

ろ過により、CFC 113 (230 kg) および Z DOL (MW=1,248 および $f = 1.800$ 、19 kg) を含む液相を分離する。

吸着固相および Z DOL (MW=1,061 ; $f = 1.991$ 、103 kg) を含む反応器に、CFC 113 (250 kg) および Z DOL (MW=1,050 ; $f = 1.990$ 、20 kg) を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 8 5 】

ろ過により、CFC 113 (230 kg) および Z DOL (MW=1,210 および $f = 1.955$ 、22 kg) を含む液相を分離する。

吸着固相および Z DOL (MW=1,032 ; $f = 1.997$ 、101 kg) を含む反応器中で、MeOH (各 150 kg) を用いて4回抽出する。

メタノールの蒸留後、Z DOL (MW=1,032 ; $f = 1.997$ 、96 kg) を、0.80 に等しい吸着固相 kg 当りの単位生産性で回収する。

【 0 0 8 6 】

実施例 2

$f = 1.990$ を有する混合物から出発して $f = 2.0$ を有する混合物の取得

シリカゲル (6 kg)、CFC 113 (18 kg)、Z DOL (MW=1,050 ; $f = 1.990$ 、6 kg) を、機械的な攪拌装置とフィルター付きの排出口とを備えた反応器 (30 L) に導入し、室温で2時間攪拌下する。

【 0 0 8 7 】

ろ過により、CFC 113 (12.3 kg)およびZ DOL (MW=1,080および $f = 1.960$ 、0.9 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=1,045 ; $f = 1.995$ 、5.1 kg)を含む反応器に、Z DOL (MW=1,050 ; $f = 1.990$ 、1 kg)、およびろ過された量と同じ量のCFC 113を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 8 8 】

ろ過により、CFC 113 (11.8 kg)およびZ DOL (MW=1,079 ; $f = 1.976$ 、0.9 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=1,040 ; $f = 1.997$ 、5.2 kg)を含む反応器に、Z DOL (MW=1,032 ; $f = 1.997$ 、0.5 kg)、およびろ過された量と同じ量のCFC 113を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 8 9 】

ろ過により、CFC 113 (12.5 kg)およびZ DOL (MW=1,068 ; $f = 1.987$ 、0.7 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=1,035 ; $f = 2.000$ 、4.9 kg)を含む反応器中で、MeOH(各10 kg)を用いて4回抽出する。

メタノールの蒸留後、Z DOL (MW=1,035 ; $f = 2.000$ 、4.6 kg)を、0.77に等しい吸着固相kg当りの単位生産性で回収する。

【 0 0 9 0 】

実施例 3

無溶媒で、 $f = 1.980$ を有する混合物から出発して $f = 1.997$ を有する混合物の取得

シリカゲル (12 kg)、Z DOL (MW=1,215 ; $f = 1.980$ 、50 kg)を、機械的な攪拌装置とフィルター付きの排出口とを備えた反応器 (100 L) に導入し、室温で2時間攪拌下する。

【 0 0 9 1 】

ろ過により、Z DOL (MW=1,330 ; $f = 1.972$ 、29.3 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=1,082 ; $f = 1.989$ 、20.7 kg)を含む反応器に、Z DOL (MW=1,240 ; $f = 1.990$ 、30 kg)を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 9 2 】

ろ過により、Z DOL (MW=1,280 ; $f = 1.985$ 、30.5 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=1,037 ; $f = 1.995$ 、20.2 kg)を含む反応器に、Z DOL (MW=1,210 ; $f = 1.995$ 、10 kg)を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 9 3 】

ろ過により、Z DOL (MW=1,195 ; $f = 1.991$ 、10.4 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=1,039 ; $f = 1.997$ 、19.8 kg)を含む反応器中で、MeOH(各20 kg)を用いて4回抽出する。

メタノールの蒸留後、Z DOL (MW=1,039 ; $f = 1.997$ 、18.5 kg)を、1.5に等しい吸着固相kg当りの単位生産性で回収する。

【 0 0 9 4 】

実施例 4

$f = 1.980$ を有する混合物から出発して $f = 1.996$ を有する混合物の取得

シリカゲル (7 kg)、CFC 113 (21 kg)、Z DOL (MW=1,010 ; $f = 1.980$ 、7 kg)を、機械的な攪拌装置とフィルター付きの排出口とを備えた反応器 (30 L) に導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 0 9 5 】

ろ過により、CFC 113 (14.4 kg)およびZ DOL (MW=1,129、 $f = 1.914$ 、1.1 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=990 ; $f = 1.991$ 、5.9 kg)を含む反応器に、Z DOL (MW=1,010 ; $f = 1.980$ 、1 kg)、およびろ過された量と同じ量のCFC 113を導入し、室温で2時間攪拌する。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

ろ過により、CFC 113 (13.8 kg)およびZ DOL (MW=1,101 ; $f = 1.950$ 、1.1 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=975 ; $f = 1.996$ 、5.8 kg)を含む反応器中で、MeOH(各10 kg)を用いて4回抽出する。

メタノールの蒸留後、Z DOL (MW=975 ; $f = 1.996$ 、5.4 kg)を、0.78に等しい吸着固相kg当りの単位生産性で回収する。

【 0 0 9 7 】

実施例 5 (比較)

$f = 1.980$ を有する混合物から出発して $f = 1.996$ を有する混合物の取得

10

以下の実施例は、US特許5,910,614の実施例 6 に従って行われた。

シリカゲル (7.7 kg)、CFC 113/MeOH混液 (9/1 v/v、15.4 L)、Z DOL (MW=1,010 ; $f = 1.980$ 、7 kg)を、機械的な攪拌装置とフィルター付きの排出口とを備えた反応器 (100 L)に導入し、室温で攪拌する。

30分後、乾燥微粉が得られるまで溶媒を留去する。

微粉を含む同じ反応器に、CFC 113 (79 kg)を加え、懸濁液を室温で2時間攪拌する。

【 0 0 9 8 】

ろ過により、CFC 113 (72 kg)およびZ DOL (MW=1,101 ; $f = 1.951$ 、2.7 kg)を含む液相を分離し、Z DOL (MW=960 ; $f = 1.996$ 、4.3 kg)を含む固定相上、MeOH(17 kg)で1回抽出する。メタノールの蒸留後、Z DOL (MW=960 ; $f = 1.996$ 、3.9 kg)を、0.5に等しい吸着固相kg当りの単位生産性で回収する。

20

【 0 0 9 9 】

実施例 6

溶媒としてH ガルデン(商標)を用いて、 $f = 1.941$ を有する混合物から出発して $f = 1.997$ を有する混合物の取得

シリカゲル (9 kg)、H ガルデン(商標) (27 kg)、Z DOL (MW=990 ; $f = 1.941$ 、9 kg)を、機械的な攪拌装置とフィルター付きの排出口とを備えた反応器 (30 L)に導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 1 0 0 】

ろ過により、H ガルデン(商標) (18 kg)およびZ DOL (MW=1,250、 $f = 1.770$ 、1.4 kg)を含む液相を分離する。

30

吸着固相およびZ DOL (MW=995 ; $f = 1.964$ 、7.6 kg)を含む反応器に、Z DOL (MW=1,050 ; $f = 1.990$ 、1.4 kg)、およびろ過された量と同じ量のH ガルデン(商標)を導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 1 0 1 】

ろ過により、H ガルデン(商標) (17 kg)およびZ DOL (MW=1,080 ; $f = 1.850$ 、1.6 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=948 ; $f = 1.990$ 、7.4 kg)を含む反応器に、Z DOL (MW=1,050 ; $f = 1.990$ 、1.5 kg)、およびろ過された量と同じ量のH ガルデン(商標)を導入し、室温で2時間攪拌する。

40

【 0 1 0 2 】

ろ過により、H ガルデン(商標) (17.5 kg)およびZ DOL (MW=1,070 ; $f = 1.954$ 、1.5 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=943 ; $f = 1.997$ 、7.4 kg)を含む反応器中で、MeOH(各10 kg)を用いて4回抽出する。

メタノールの蒸留後、Z DOL (MW=943 ; $f = 1.997$ 、7 kg)を、0.78に等しい吸着固相kg当りの単位生産性で回収する。

【 0 1 0 3 】

実施例 7

溶媒としてH ガルデン(商標)を用い、混合物/シリカ比 = 1/0.5 w/wを用い、 $f = 1.941$ を

50

有する混合物から出発して、 $f = 1.997$ を有する混合物の取得

シリカゲル (4.5 kg)、H ガルデン(商標) (27 kg)、Z DOL (MW=990 ; $f = 1.941$ 、9 kg)を、機械的な攪拌装置とフィルター付きの排出口とを備えた反応器 (30 L) に導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 1 0 4 】

ろ過により、H ガルデン(商標) (22.5 kg)およびZ DOL (MW=1,135 ; $f = 1.901$ 、4.6 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=874 ; $f = 1.973$ 、4.4 kg)を含む反応器に、Z DOL (MW=1,050 ; $f = 1.990$ 、2 kg)、およびろ過された量と同じ量の、85 に等しい沸点を有するH ガルデン(商標)を導入し、室温で2時間攪拌する。

10

【 0 1 0 5 】

ろ過により、H ガルデン(商標) (21.8 kg)およびZ DOL (MW=1,070 ; $f = 1.928$ 、2.1 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=865 ; $f = 1.997$ 、4.3 kg)を含む反応器中で、MeOH(各10 kg)を用いて4回抽出する。

メタノールの蒸留後、Z DOL (MW=865 ; $f = 1.997$ 、4.1 kg)を、0.91に等しい吸着固相kg当りの単位生産性で回収する。

【 0 1 0 6 】

実施例 8

溶媒としてH ガルデン(商標)を用い、混合物/シリカ比 = 1/0.25 w/wを用いて、 $f = 1.941$ を有する混合物から出発して、 $f = 1.997$ を有する混合物の取得

20

シリカゲル (2.25 kg)、H ガルデン(商標) (27 kg)、Z DOL (MW=990 ; $f = 1.941$ 、9 kg)を、機械的な攪拌装置とフィルター付きの排出口とを備えた反応器 (30 L) に導入し、室温で2時間攪拌する。

【 0 1 0 7 】

ろ過により、H ガルデン(商標) (24.8 kg)およびZ DOL (MW=1,078 ; $f = 1.915$ 、6 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=851 ; $f = 1.982$ 、3 kg)を含む反応器に、Z DOL (MW=1,050 ; $f = 1.990$ 、1 kg)、およびろ過された量と同じ量のH ガルデン(商標)を導入し、室温で2時間攪拌する。

30

【 0 1 0 8 】

ろ過により、H ガルデン(商標) (24.1 kg)およびZ DOL (MW=1,045 ; $f = 1.930$ 、0.95 kg)を含む液相を分離する。

吸着固相およびZ DOL (MW=856 ; $f = 1.997$ 、3 kg)を含む反応器中で、MeOH(各10 kg)を用いて4回抽出する。

メタノールの蒸留後、Z DOL (MW=856 ; $f = 1.997$ 、2.9 kg)を、1.3に等しい吸着固相kg当りの単位生産性で回収する。

【 0 1 0 9 】

実施例 9

溶媒としてCFC 113を用いて、 $f = 1.220$ を有する混合物から出発して、 $f = 1.001$ を有する混合物の取得

40

実施例 1 の第一工程でろ過された液相を、CFC 113中のZ DOL (MW= 1,415 ; $f = 1.220$)の25%溶液が得られるまで濃縮し、それを機械的な攪拌装置、加熱カバーおよびフィルター付きの排出口を備え、シリカゲル (13.5 kg)を含む反応器 (100 L) に供給し、室温で2時間攪拌する。

【 0 1 1 0 】

ろ過により、Z DOL (MW=1,480 ; $f = 1.072$ 、14 kg)およびCFC 113 (65 kg)を含み、以下に画分Aとして示される液相を分離する。

吸着固相を、メタノール(各10 kg)で4回抽出し、真空下に90 で1時間乾燥して回収する。

50

メタノールを蒸留して、Z DOL (MW=1,351 ; f = 1.366、12.7 kg)を得る。

同じ反応器に、画分A、回収されたシリカ (7 kg)を導入し、混合物を2時間攪拌する。

【 0 1 1 1 】

ろ過により、Z DOL (MW=1,550 ; f = 1.019、8 kg)およびCFC 113 (55 kg)を含み、以下に画分Bとして示される液相を分離する。一方、固定相を前記の操作に従ってメタノールで抽出して再度回収する。

メタノールを蒸留して、Z DOL (MW=1,359 ; f = 1.136、5.7 kg)を回収する。

同じ反応器に、画分B、回収されたシリカ (4 kg)を導入し、混合物を2時間攪拌する。

【 0 1 1 2 】

ろ過により、Z DOL (MW=1,620 ; f = 1.004、5 kg)およびCFC 113 (48 kg)を含み、以下に画分Cとして示される液相を分離する。一方、固定相を前記の操作に従って再度回収する。

メタノールを蒸留して、Z DOL (MW=1,446 ; f = 1.041、2.9 kg)を回収する。

同じ反応器に、画分C、回収されたシリカ (2.5 kg)を導入し、混合物を2時間攪拌する。

。

【 0 1 1 3 】

ろ過により、以下に画分Dとして示される液相を分離し、それからCFC 113を蒸留して、Z DOL (MW=1,620 ; f = 1.001、3 kg)を回収する。

前記の操作に従い、各洗浄にメタノール(5 kg)を使用して、固定相を回収し、メタノールを蒸留して、Z DOL (MW=1,620 ; f = 1.009、2 kg)を回収する。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 シモネッタ フォンタナ

イタリア、20100 ミラノ、ヴィア オダジオ 8

(72)発明者 クラウディオ トネルリ

イタリア、ミラノ、20099 セスト エス・ジョヴァンニ、ヴィア ファルク 57

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開平06-145339(JP,A)

特開平06-145340(JP,A)

特開平10-077341(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00-65/48