

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-507528

(P2012-507528A)

(43) 公表日 平成24年3月29日(2012.3.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 43/12 (2006.01)</b>	C07C 43/12 C S P	4H006
<b>C07C 41/16 (2006.01)</b>	C07C 41/16	4H028
<b>C09K 3/00 (2006.01)</b>	C09K 3/00 1 1 1 B	4H039
<b>C09K 21/08 (2006.01)</b>	C09K 21/08	4H104
<b>C10M 105/54 (2006.01)</b>	C10M 105/54	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-534596 (P2011-534596)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成21年10月12日 (2009.10.12)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成23年6月22日 (2011.6.22)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/060326		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02010/062486		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成22年6月3日 (2010.6.3)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	12/263, 661		ム センター
(32) 優先日	平成20年11月3日 (2008.11.3)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100128381  
弁理士 清水 義憲

(74) 代理人 100107456  
弁理士 池田 成人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化エーテルの製造方法、フッ素化エーテル、及びその使用

## (57) 【要約】

フッ素化エーテルの製造方法は、極性非プロトン性溶媒中で、  
式  $X - R_f^1 C H_2 O H$  により表されるフッ素化アルコールと、式  $R_f^2 C H_2 O S ( = O )_2 R_f^3$  により表されるフッ素化スルホネートエステルと、塩基と、を組み合わせる工程と；式  $Y - R_f^1 C F_2 O C F_2 R_f^2 - Y$  により表されるフッ素化エーテルを得る工程と、を含む。  $R_f^1$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化  $C_1 \sim C_{10}$  アルキレン基、及び部分フッ素化  $C_1 \sim C_{10}$  アルキレン基、及び鎖状ヘテロ原子を有する上記アルキレン基の誘導体から選択される。  $X$  は、 $H$ 、 $F$ 、又は  $H O C H_2 -$  基を表す。  $R_f^2$  は、ペルフルオロ化  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、及び部分フッ素化  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、及び鎖状ヘテロ原子を有する上記アルキル基の誘導体から選択される。  $R_f^3$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基である。  $Y$  は、 $H$ 、 $F$ 、又は  $R_f^2 C H_2 O C H_2 -$  基を表す。対称フッ素化エーテルを調製するために有用な変法も開示する。また、本開示は、この方法に従って調製可能なフッ素化エーテルを提供する。種々の用途におけるフッ素化エーテルの使用も開示する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フッ素化エーテルの製造方法であって、  
極性非プロトン性溶媒中で、  
以下の式により表されるフッ素化アルコール、  
 $X - R_f^1 - CH_2OH$

(式中、

$R_f^1$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキレン基、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキレン基、及び 1 個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキレン基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^1$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^1$  は、最大 2 個の水素原子を含み；

X は、H、F、又は  $H O C H_2 -$  基を表す)；

以下の式により表されるフッ素化スルホネートエステル、

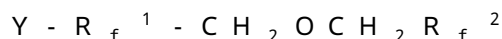


(式中、

$R_f^2$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキル基、及び 1 個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキル基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^2$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^2$  は、最大 3 個の水素原子を含み； $R_f^3$  は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基からなる群から選択される)；及び

塩基；を組み合わせる工程と、

以下の式により表される少なくとも 1 つのフッ素化エーテルを得る工程と、



(式中、Y は、H、F、又は  $R_f^2 CH_2 O C H_2 -$  基を表す)を含む、方法。

## 【請求項 2】

$R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも 1 個が、ペルフルオロ化され、かつ 1 ~ 10 個の炭素原子を有する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

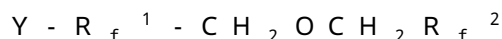
$R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも 1 個が、1 個の水素原子と、前記水素に結合する 1 個のフッ素原子とを有する第 2 級炭素原子を含む、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

$R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも 1 個が、3 ~ 8 個の炭素原子を有する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

以下の式：



(式中、

$R_f^1$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキレン基、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキレン基、及び 1 個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキレン基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^1$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^1$  は、最大 2 個の水素原子を含み；

Y は、H、F、又は  $R_f^2 CH_2 O C H_2 -$  基を表し、式中、

$R_f^2$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキル基、及び 1 個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキル基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^2$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^2$  は、最大 3 個の水素原子を含み；

Y が F であり、かつ  $R_f^1$  及び  $R_f^2$  が両方ペルフルオロ化基である場合、 $R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも 1 個が少なくとも 3 個の炭素原子を有し、

Y -  $R_f^1 -$  が  $H C F_2 -$  基を含む場合、 $R_f^2$  は、 $- C F_2 H$  基を含まない)により表されるフッ素化エーテル。

10

20

30

40

50

## 【請求項 6】

$R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも 1 個が、ペルフルオロ化され、かつ 1 ~ 10 個の炭素原子を有する、請求項 5 に記載のフッ素化エーテル。

## 【請求項 7】

$R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも 1 個が、1 個の水素原子と、前記水素に結合する 1 個のフッ素原子とを有する第 2 級炭素原子を含む、請求項 5 に記載のフッ素化エーテル。

## 【請求項 8】

$R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも 1 個が、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキル基である、請求項 5 に記載のフッ素化エーテル。

## 【請求項 9】

$R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも 1 個が、1 個の水素原子と、前記水素に結合する 1 個のフッ素原子とを有する第 2 級炭素原子を含む、請求項 8 に記載のフッ素化エーテル。

## 【請求項 10】

$R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも 1 個が、3 ~ 8 個の炭素原子を有する、請求項 5 に記載のフッ素化エーテル。

## 【請求項 11】

請求項 5 に記載のフッ素化エーテルを含む消火組成物で消火する工程を含む、フッ素化エーテルの使用法。

## 【請求項 12】

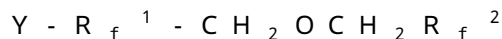
発泡プラスチックの製造中に発泡剤として請求項 5 に記載のフッ素化エーテルを含む組成物を用いる工程を含む、フッ素化エーテルの使用法。

## 【請求項 13】

工作物の切削又は研磨中に作動流体として請求項 5 に記載のフッ素化エーテルを含む組成物を用いる工程を含む、フッ素化エーテルの使用法。

## 【請求項 14】

フッ素化エーテルを使用する方法であって、以下の式：



(式中、

$R_f^1$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキレン基、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキレン基、及び 1 個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキレン基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^1$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^1$  は、最大 2 個の水素原子を含み；

Y は、H、F、又は  $R_f^2 CH_2 OCH_2$  - 基を表し、式中、

$R_f^2$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキル基、及び 1 個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキル基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^2$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^2$  は、最大 3 個の水素原子を含む) により表されるフッ素化エーテルを含む組成物で工作物を洗浄する工程を含む、方法。

## 【請求項 15】

フッ素化エーテルの製造方法であって、

極性非プロトン性溶媒中で、

以下の式により表されるフッ素化アルコール、



(式中、

Z は、H 又は F を表し；

$R_f^1$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキレン基、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキレン基、及び 1 個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキレン基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^1$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^1$  は、最大 2 個の水素原子を含む)；

以下の式により表されるフッ化スルホニル、

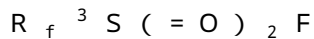
10

20

30

40

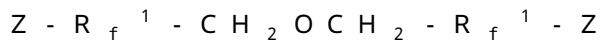
50



(式中、 $R_f^3$  は、1～4個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基からなる群から選択される)；及び

塩基；を組み合わせる工程と、

以下の式により表されるフッ素化エーテルを得る工程と、



を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、広く、フッ素化エーテル、フッ素化エーテルの製造方法、及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

種々のフッ素化エーテルが既知である。当該技術分野において用いられるとき、ハイドロフルオロエーテルという用語は、一般に、フッ素原子により部分的に置換された水素原子を有するエーテルを指す。幾つかのハイドロフルオロエーテルが市販されている。例としては、Saint Paul, Minnesotaの3M Companyから商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID 7000、7100、7200、7300、7500、及び7600として入手可能なハイドロフルオロエーテルが挙げられる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

1つの態様では、本開示は、フッ素化エーテルの製造方法であって、極性非プロトン性溶媒中で、

以下の式により表されるフッ素化アルコール

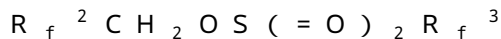


(式中、

$R_f^1$  は、1～10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキレン基、1～10個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキレン基、及び1個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキレン基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^1$  が少なくとも2個の炭素原子を含む場合、 $R_f^1$  は、最大2個の水素原子を含み；

Xは、H、F、又は $HOCH_2$ -基を表す)；

以下の式により表されるフッ素化スルホネートエステル、

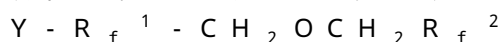


(式中、

$R_f^2$  は、1～10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基、1～10個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキル基、及び1個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキル基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^2$  が少なくとも2個の炭素原子を含む場合、 $R_f^2$  は、最大3個の水素原子を含み； $R_f^3$  は、1～4個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基からなる群から選択される)；及び

塩基；を組み合わせる工程と、

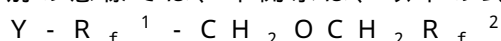
以下の式により表される少なくとも1つのフッ素化エーテルを得る工程と、



(式中、Yは、H、F、又は $R_f^2 CH_2 OCH_2$ -基を表す)を含む、方法を提供する。

【0004】

別の態様では、本開示は、以下の式：



10

20

30

40

50

(式中、

$R_f^1$  は、1～10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキレン基、1～10個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキレン基、及び1個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキレン基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^1$  が少なくとも2個の炭素原子を含む場合、 $R_f^1$  は、最大2個の水素原子を含み；

Y は、H、F、又は  $R_f^2 CH_2 OCH_2$  - 基を表し、式中、

$R_f^2$  は、1～10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基、1～10個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキル基、及び1個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキル基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^2$  が少なくとも2個の炭素原子を含む場合、 $R_f^2$  は、最大3個の水素原子を含み；

Y が F であり、かつ  $R_f^1$  及び  $R_f^2$  が両方ペルフルオロ化基である場合、 $R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも1個が少なくとも3個の炭素原子を有し、

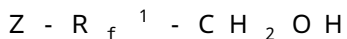
Y -  $R_f^1$  - が  $HCF_2$  - 基を含む場合、 $R_f^2$  は、 $-CF_2H$  基を含まない) により表されるフッ素化エーテルを提供する。

#### 【0005】

更に別の態様では、本開示は、フッ素化エーテルを製造する方法であって、

極性非プロトン性溶媒中で、

以下の式により表されるフッ素化アルコール

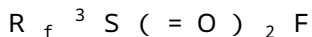


(式中、

Z は、H 又は F を表し；

$R_f^1$  は、1～10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキレン基、1～10個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキレン基、及び1個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキレン基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^1$  が少なくとも2個の炭素原子を含む場合、 $R_f^1$  は、最大2個の水素原子を含む)；

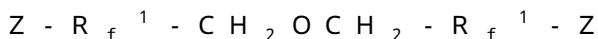
以下の式により表されるフッ化スルホニル、



(式中、 $R_f^3$  は、1～4個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基からなる群から選択される)；及び

塩基；を組み合わせる工程と、

以下の式により表されるフッ素化エーテルを得る工程と、



を含む、方法を提供する。

#### 【0006】

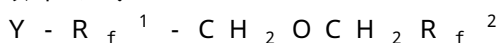
幾つかの実施形態では、 $R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも1個は、1個の水素原子と、この水素に結合する1個のフッ素原子とを有する第2級炭素原子を含む。幾つかの実施形態では、 $R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも1個は、3～8個の炭素原子を有する。幾つかの実施形態では、 $R_f^1$  又は  $R_f^2$  のうち少なくとも1個は、3～5個の炭素原子を有する。

#### 【0007】

本開示に係る化合物は、例えば、洗浄溶媒において、消火組成物において、発泡プラスチックの製造で用いられる発泡剤において、コーティング溶媒として、重合媒体として、基材を乾燥させるために、及び切削又は研磨プロセス用作動流体において有用である。

#### 【0008】

したがって、更に別の態様では、本開示は、フッ素化エーテルを使用する方法であって、以下の式：



(式中、

$R_f^1$  は、1～10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキレン基、1～10個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキレン基、及び1個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子

10

20

30

40

50

により置換された上記アルキレン基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^1$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^1$  は、最大 2 個の水素原子を含み；

Y は、H、F、又は  $R_f^2 CH_2 OCH_2$  - 基を表し、式中、

$R_f^2$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキル基、及び 1 個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキル基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^2$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^2$  は、最大 3 個の水素原子を含む) により表されるフッ素化エーテルを含む組成物で工作物を洗浄する工程を含む方法を提供する。

#### 【0009】

本明細書で使用されるとき、

「アルキル基」は、直鎖、分岐鎖、環状、又はこれらの任意の組み合わせであり得る一価非芳香族ヒドロカルビル基を指し；

「鎖状ヘテロ原子」とは、炭素 - ヘテロ原子 - 炭素鎖を形成するように、炭素鎖で炭素原子に結合している窒素原子、又は酸素原子を指し；

「F」は、フッ素原子を表し；

「フッ素化アルキル」は、アルキル基の少なくとも 1 個の H 原子がフッ素により置換されていることを意味し；

「H」は、水素原子を表し；

「ノナフレート」は、ペルフルオロ - n - ブタンスルホネートを指し；

「ペルフルオロ化」は、炭素に結合している全ての H 原子が F 原子により置換されていることを意味し；

「トリフラート」は、トリフルオロメタンスルホネートを指し；

「極性非プロトン性溶媒」は、実質的に - OH 及び - NH - 基を含まない溶媒（即ち、偶発的な量を超える - OH 及び - NH - 基を含まない）を指し；

「X」、「Y」、及び「Z」は、可変化学基を表す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

本開示に係るフッ素化エーテルの製造方法は、極性非プロトン性溶媒中で実施される。多くのかかる溶媒が既知であり、化学分野で用いられている。例としては、テトラヒドロフラン (THF)、アセトン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ヘキサメチルホスホラミド (HMPA)、N, N - ジメチルアセトアミド (DMA)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及び N, N - ジメチルホルムアミドが挙げられる。極性非プロトン性溶媒は、混合溶媒の十分な極性が保持される限り、少量の非極性非プロトン性化合物を含有してもよい。幾つかの実施形態では、アセトンが特に望ましい。

#### 【0011】

第 1 の方法は、フッ素化エーテルが形成されるような条件下で、極性非プロトン性溶媒中にて、フッ素化アルコールと、フッ素化スルホネートエステル、及び塩基とを混合することを含む。

#### 【0012】

フッ素化アルコールは、以下の式により表され得る：



(式中、

$R_f^1$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキレン基、1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキレン基、及び 1 個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキレン基の誘導体からなる群から選択され、 $R_f^1$  が少なくとも 2 個の炭素原子を含む場合、 $R_f^1$  は、最大 2 個の水素原子を含む)。

#### 【0013】

代表的な二価基  $R_f^1$  としては、例えば、ペルフルオロメチレン、ペルフルオロエチレン（即ち、ペルフルオロエタン - 1, 2 - ジイル）、ペルフルオロプロパン - 1, 3 - ジイル、ペルフルオロプロパン - 1, 2 - ジイル、ペルフルオロ (2 - メチルプロパン - 1

10

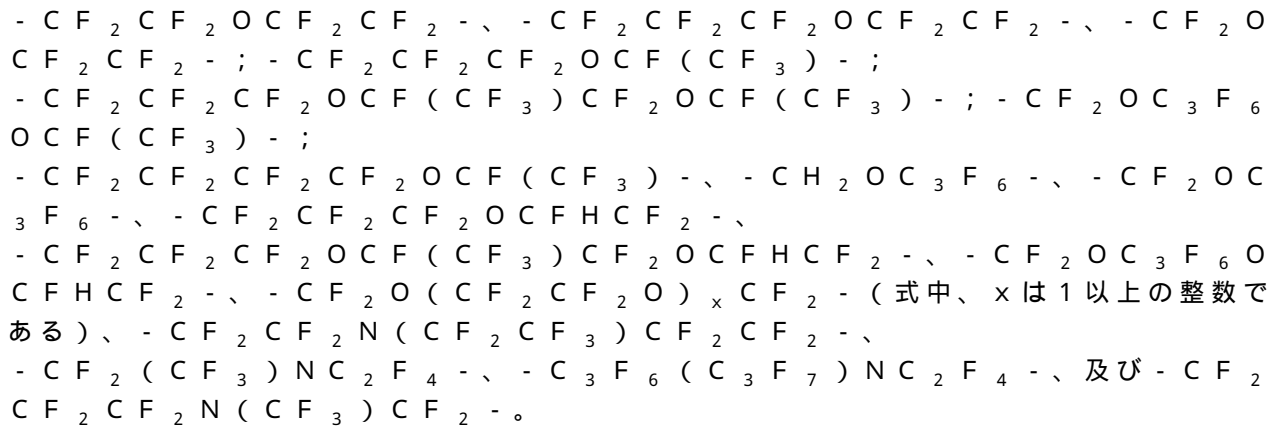
20

30

40

50

, 3 - ジイル)、ペルフルオロペンタン - 1, 5 - ジイル、ペルフルオロヘキサン - 1, 6 - ジイル、ペルフルオロシクロヘキサン - 1, 4 - ジイル、及びペルフルオロオクタン - 1, 8 - ジイル等のペルフルオロ化アルキレン基；並びに、例えば、フルオロメチレン、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチレン、1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン - 1, 3 - ジイル、及び1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブタン - 1, 4 - ジイル等の部分フッ素化アルキル基が挙げられる。ペルフルオロ化及び部分フッ素化アルキル基の代表的な誘導体としては、以下のようなフッ素化アルコキシアルキル基が挙げられる：



10

20

## 【0014】

Xは、H、F、又は $HOCH_2-$ 基である。幾つかの実施形態では、フッ素化アルコールは、多官能性であってもよく、これから対応するポリエーテルが生じる。多官能性フッ素化アルコールの例としては、 $HOCH_2C_2F_4CH_2OH$ 、 $HOCH_2C_3F_6CH_2OH$ 、 $HOCH_2C_4F_8CH_2OH$ 、 $HOCH_2(CF_2CF_2O)_nCH_2OH$ （式中、nは正の整数である）、及び

$HOCH_2CF_2O(C_2F_4O)_j(CF_2O)_kCF_2CH_2OH$ （式中、j及びkは、1～50の範囲の整数を表す）が挙げられる。かかる場合、Xは、 $HOCH_2-$ を表す。

## 【0015】

フッ素化スルホネートエステルは、式 $R_f^2CH_2OS(=O)_2R_f^3$ （式中、 $R_f^2$ は、1～10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基、1～10個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキル基、及び1個以上の炭素原子が鎖状ヘテロ原子により置換された上記アルキル基の誘導体からなる群から選択される）により表される。 $R_f^2$ が少なくとも2個の炭素原子を含む場合、 $R_f^2$ は、最大3個の水素原子を含む。 $R_f^3$ は、1～4個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基からなる群から選択される。

30

## 【0016】

代表的な基 $R_f^2$ としては、ペルフルオロメチル、ペルフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロイソプロピル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロイソブチル、ペルフルオロペンチル、ペルフルオロヘキシル、ペルフルオロシクロヘキシル、及びペルフルオロオクチル；並びに、例えば、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル、及び1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブチル等の部分フッ素化アルキル基；並びに、 $HCF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2-$ 、 $CF_3OCF_2CF_2-$ ； $C_3F_7OCF(CF_3)-$ ； $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)-$ ； $CF_3OC_3F_6OCF(CF_3)-$ ； $C_4F_9OCF(CF_3)-$ 、 $CH_3OC_3F_6-$ 、 $C_3F_7OCFHCFCF_2-$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFHCFCF_2-$ 、 $CF_3OC_3F_6OCFHCFCF_2-$ 、 $CF_3O(CF_2CF_2O)_yCF_2-$ （式中、yは1以上の整数である）、 $CF_3CF_2N(CF_2CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_4-$ 、 $(C_3F_7)_2NC_2F_4-$ 、及び $CF_3CF_2CF_2N(CF_3)CF_2-$ 等のペルフルオロ化及び部分フッ素

40

50

化アルキル基の誘導体が挙げられる。

【0017】

Yは、H、F、又は $R_f^2CH_2OCH_2$ -基（式中、 $R_f^2$ は上記の通りである）を表す。

【0018】

典型的には、フッ素化アルコール及びフッ素化スルホネートエステルは、略同量（1：1当量比）で組み合わせられるが、例えば、0.8～1.2の範囲のモル比等、他の比で用いてもよい。

【0019】

有用な塩基としては、有機及び無機塩基が挙げられる。代表的な塩基としては、アルカリ金属炭酸塩（所望により、テトラアルキルアンモニウムハロゲン化物と組み合わせ）、三級アミン、水素化ナトリウム、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0020】

組み合わせられた成分は、成分の反応及び対応するフッ素化エーテルの形成を生じさせる条件下で圧力容器に入れられるが、場合によっては、周囲気圧でガラス容器内で反応を実施してもよい。典型的な条件は、攪拌及び加熱を含むが、場合によっては、一方又はどちらも行わないことが望ましい場合もある。十分な時間が経過した後、典型的には、混合物を周囲温度に戻し（加熱した場合）、次いで、例えば例に記載のように、ワークアップ及び精製を行うことによりフッ素化エーテルが得られる。

【0021】

本開示に係る対称フッ素化エーテルの調製に有用な第2の方法では、上記のようなフッ素化アルコール（即ち、部分フッ素化アルコール）を、極性非プロトン性溶媒中で、1～4個の炭素原子を有するペルフルオロアルカンスルホニルフッ化物と組み合わせる。典型的には、穏やかに加熱して、タイムリーに反応を促進する。

20

【0022】

また、本開示に係るフッ素化エーテルの調製方法は、例えば、以下の式により表されるフッ素化エーテルの調製に有用である：



（式中、 $R_f^1$ は、既に定義した通りであり、Zは、H又はFを表す（即ち、両方のZ基がHである、又は両方のZ基がFを表す）。

30

【0023】

本開示に係るフッ素化エーテル及びそれを含む組成物（典型的には、液体）を、クロロフルオロカーボン（CFC）が用いられている種々の用途で用いることができる。例えば、フッ素化エーテルは、ディスク又は回路基板等の電子物品の精密又は金属洗浄用溶媒組成物において；発泡断熱材（例えば、ポリウレタン、フェノール、又は熱可塑性発泡体）の製造における気泡サイズ調整剤として；流動用途における化学消火組成物において；文書保存材料用キャリア流体又は溶媒において；潤滑剤として；重合反応を実施するための不活性組成物において；例えば、宝石又は金属部品等から水を除去するための置換乾燥組成物において；塩素型現像剤を含む従来の回路製造技術におけるレジスト現像液組成物において；及び、例えば、シス若しくはトランスジクロロエテン又はトリクロロエチレン等の塩化炭化水素と共に用いるとき、フォトレジスト用ストリッパー組成物において用いることができる。かかる用途では、これらのフッ素化エーテルのジアステレオマーの混合物は、典型的には、更にエナンチオマー形に分割することなく用いることができるが、幾つかの実施形態では単一のエナンチオマーを用いてもよい。

40

【0024】

フッ素化エーテルは、単独又は互いに若しくは通常用いられる溶媒（例えば、アルコール、エーテル、アルカン、アルケン、ペルフルオロカーボン、ペルフルオロ化三級アミン、ペルフルオロ化エーテル、シクロアルカン、エステル、ケトン、芳香族化合物、シロキサン、塩化炭化水素、ヒドロフルオロカーボン及びこれらの混合物）と混合して用いられ得る。このような共溶媒は、典型的には、特定の用途のために、組成物の特性を改質し又

50

は高めるように選択することができ、得られた組成物が本質的に引火点を持たないような（共溶媒対フッ素化エーテルの）比にて、利用することができる。必要に応じて、フッ素化エーテルは、特定の用途に対して非常に特性の類似している他の化合物（例えば、他のフッ素化エーテル）と組み合わせて用いてもよい。

**【0025】**

特定用途のために特別に所望される特性を付与するために、フッ素化エーテルに微量の任意成分を添加することができる。有用な組成物は、例えば、界面活性剤、染色剤、安定剤、酸化防止剤、難燃剤及びこれらの混合物等の従来の添加剤を含むことができる。

**【0026】**

本開示に係るフッ素化エーテルは、単独であろうとそれを含有する組成物であろうと、典型的には、例えば、米国特許第5,125,089号（Flynnら）、同第3,903,012号（Brandreth）、同第4,169,807号（Zuber）、及び同第5,925,611号（Flynnら）に記載されているもの等、洗浄及び乾燥用途のための溶媒として用いることができる。少なくとも1つの本開示に係るフッ素化エーテルを含む組成物と接触させることにより、有機及び無機基材の両方を洗浄することができる。炭化水素汚染物、フルオロカーボン汚染物、微粒子、及び水を含む殆どの汚染物を除去できる。

10

**【0027】**

物品（例えば、回路基板等）の表面を乾燥させるか又はこの表面から水を置換するための本開示に係るフッ素化エーテルの使用においては、一般に、米国特許第5,125,978号（Flynnら）に記載されている乾燥又は水置換プロセスを用いることができる。プロセスは、典型的には非イオン性のフルオロ脂肪族界面活性剤と混合されている、少なくとも1つの本開示に係るフッ素化エーテルを含む液体組成物を、物品の表面と接触させることを含む。湿った物品を液体組成物に浸漬し及びその中で攪拌し、置換された水を液体組成物から分離して、得られる、水が取り除かれた物品を液体組成物から取り出す。

20

**【0028】**

本開示に係るフッ素化エーテルをプラスチック発泡体（発泡ポリウレタン等）の製造における気泡サイズ調整剤として用いる場合、例えば、米国特許第5,210,106号（Damsら）及び同第5,539,008号（Damsら）に記載のプロセス反応物質及び反応条件を用いることができる。かかるプロセスの1つは、少なくとも1つの発泡性ポリマー又は少なくとも1つの発泡性ポリマー前駆体の存在下で、少なくとも1つの本開示に係るフッ素化エーテルを含む発泡剤混合物を蒸発させることを含む。

30

**【0029】**

本開示に係るフッ素化エーテルをコーティング用途又は文書保存用途において沈着溶媒として用いる場合、一般に、米国特許第5,925,611号（Flynnら）及び同第6,080,448号（Leinerら）に記載のプロセスを用いることができる。基材（例えば、磁気記録媒体又はセルロース系材料）上にコーティングを沈着させるための、かかるプロセスは、基材の少なくとも1つの表面の少なくとも一部に、（a）少なくとも1つの本開示に係るフッ素化エーテルを含む溶媒組成物；及び（b）溶媒組成物に可溶性又は分散性である少なくとも1つのコーティング材料を含む組成物を塗布することを含む。このプロセスによって沈着し得る代表的なコーティング材料としては、顔料、潤滑剤、安定剤、接着剤、酸化防止剤、染料、ポリマー、医薬品、離型剤、無機酸化物、文書保存材料（例えば、紙の脱酸に使用されるアルカリ性材料）及びこれらの組み合わせが挙げられる。

40

**【0030】**

本開示に係るフッ素化エーテルを消火剤及び防火剤として用いる場合、一般に、米国特許第5,718,293号（Flynnら）に記載のプロセスを用いることができる。消火のためのかかるプロセスは、少なくとも1つの本開示に係るフッ素化エーテルを含む組成物を火に適用又は導入することを含む。本開示に係るフッ素化エーテルは、単独で、又は他の消火剤若しくは防火剤と組み合わせて用いてもよい。

50

## 【0031】

本開示に係るフッ素化エーテルを切削又は研磨工作作業で用いる場合、一般に米国特許第6,759,374号(Milbrathら)に記載のプロセスを用いることができる。かかる金属、サーメット、又は複合材料の工作プロセスは、金属、サーメット、又は複合材料の工作物及び用具に、少なくとも1つの本開示に係るフッ素化エーテル及び少なくとも1つの潤滑性添加物を含む作動流体を塗布することを含む。作動流体は、1種以上の添加剤(例えば、腐食防止剤、酸化防止剤、消泡剤、染料、殺菌剤、凝固点降下剤、金属不活性化剤、共溶媒等、及びこれらの混合物)を更に含むことができる。

## 【0032】

本開示に係るフッ素化エーテルを重合媒体又は連鎖移動剤として用いる場合、一般に、Research Disclosure(January 1998, Number 405), 40576, ページ81、並びに、米国特許第5,182,342号(Feiringら)、及び同第6,399,729号(Farnhamら)に記載のプロセスを用いることができる。かかるプロセスは少なくとも1つの単量体(好適には、少なくとも1つのフッ素含有単量体)を、少なくとも1つの重合開始剤及び少なくとも1つの本開示に係るフッ素化エーテルの存在下で重合させることを含む。

10

## 【0033】

以降の非限定的な実施例によって本開示の目的及び利点を更に例示するが、これら実施例で引用される特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に制限するものと解釈されるべきではない。

20

## 【実施例】

## 【0034】

別途注記のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、割合、比率等は、重量による。以下の実施例では、略称「GC」は、炎イオン化検出器(応答係数に対して補正されていない)を用いるガスクロマトグラフィーを指し;「IR」は、赤外分光法を指し;「GC/MS」は、ガスクロマトグラフィー-質量分析法を指し;「NMR」(例えば、 $^1\text{H}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{13}\text{C}$ )は、核磁気共鳴分光法を指し;「mL」は、ミリリットルを指し、「mol」は、モルを指し;及び「g」は、グラムを指す。

## 【0035】

2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチル 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネートの調製  
2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブタン - 1 - オール(202 g、1.1 mol、Sinochem Corp., Beijing, Chinaから入手)、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホニルフッ化物(332 g、1.1 mol、Saint Paul, Minnesotaの3M Companyから入手)、及び水(300 g)を、3 Lの3つ口丸底フラスコ内で組み合わせた。フラスコには電磁攪拌機、冷水凝縮器、熱電対及び250 mLの添加漏斗が備えられていた。水酸化カリウム水溶液(149.3 g、45重量%、1.22当量)を、温度が35を超えないような速度で、添加漏斗を介して滴加した。塩基の添加が完了し次第、混合物を室温で16時間攪拌した。次いで、沈殿した塩を混合物から濾過し、下相の液体フルオロケミカル生成物相を上相の水相から分離した。未反応の2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブタン - 1 - オール、及び1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホニルフッ化物を、常圧蒸留で除去した。

30

40

## 【0036】

2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネートの調製  
2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパン - 1 - オール(202 g、1.52 mol、Sinochem Corp.から入手)、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホニルフッ化物(465 g、1.52 mol、3M Companyから入手)、及び水(500 g)を、3 Lの3つ口丸底フラスコ内で組み合わせた

50

。フラスコには電磁攪拌機、冷水凝縮器、熱電対及び添加漏斗が備えられていた。水酸化カリウム水溶液（45重量%、211.5g、1.7mol、Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsinから入手）を、温度が35を超えないような速度で、添加漏斗を介して滴加した。水酸化カリウムの添加が完了し次第、混合物を室温で16時間攪拌した。次いで、沈殿した塩を混合物から濾過し、下相の液体フルオロケミカル生成物相を上相の水相から分離した。未反応の2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパン-1-オール、及び1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブタン-1-スルホニルフッ化物を、常圧蒸留により液状フルオロケミカル生成物相から分離した。

【0037】

2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブタン-1-スルホネートの調製

2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタン-1-オール（200g、1.0mol、3M Companyから入手）、及び1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブタン-1-スルホニルフッ化物（300g、1.0mol、3M Companyから入手）を、1Lの3つ口丸底フラスコ内で組み合わせた。フラスコにはオーバーヘッド機械的攪拌機、冷水凝縮器、熱電対及び添加漏斗が備えられていた。水酸化カリウム水溶液（水中で45重量%、154g、1.05mol）を、温度が35を超えないような速度で、添加漏斗を介して滴加した。水酸化カリウムの添加が完了し次第、混合物を室温で16時間攪拌した。次いで、沈殿した塩を混合物から濾過し、下相の液体フルオロケミカル生成物相を上相の水相から分離し、水で1回洗浄して、350gの粗生成物を得た。生成物を大気圧で蒸留し、140~150 から沸騰する留分を更に精製することなく用いた（GCによる純度96.3%）。

【0038】

2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルトリフルオロメタンスルホネートの調製

2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパン-1-オール（244.3g、1.85mol、Sinochem Corp.から入手）、トリエチルアミン（187.2g、1.85mol、Aldrich Chemical Co.から入手）、及び500mLのクロロホルムを、2LのParr圧力反応器内で組み合わせ、密閉した。反応器の温度は、-10 に設定した。トリフルオロメタンスルホニルフッ化物（281.33g、1.85mol、3M Companyから入手）を、温度が-5を超えないような速度で添加した。添加が完了し次第、混合物を-10 で45分間保持した。次いで、反応混合物を空にし、500mLの水で2回、250mLの1N HClで1回洗浄した。反応混合物のGC分析は、97%が生成物に変換されたことを示した。回転蒸発により、クロロホルム溶媒を除去した。生成物を無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、次いで無水硫酸マグネシウムを生成物から濾過した。

【0039】

（実施例1）

4-(2', 2', 3', 4', 4', 4'-ヘキサフルオロプロトキシ)-1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロブタンの調製、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCH_2CF_2CFHCF_3$

2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタン-1-オール（61.3g、0.337mol、Sinochem Corp.から入手）、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブタン-1-スルホネート（156.4g、0.337mol）、炭酸カリウム（46.5g、0.337mol）、トリ-n-ブチルアミン（0.75g、0.004mol）、及び150mLのアセトンを、600mLのParr圧力反応器内で組み合わせた。18時間激しく攪拌しながら混合物を75 に加熱した。次いで、混合物を空にし、固体を生成物から濾過した。液体生成物を100mLの水で2回洗浄した。GC分析（応答係数に対して補正されていない）に基づくアルキル化率は、60%であった。透明な相が得られ、次いでそれを同

10

20

30

40

50

心円管塔を用いて分留し、4 - (2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロプロトキシ) - 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロブタン (沸点 = 150) が得られた。この蒸留された画分の純度は、GC分析 (応答係数に対して補正されていない) に基づいて98%であった。GC/MS分析は、指定の構造と一致していた。

【0040】

(実施例2)

5 - (2', 2', 3', 4', 4', 4' - ヘキサフルオロプロトキシ) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロペンタンの調製、 $H(CF_2CF_2)_2CH_2OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$   
2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンタン - 1 - オール (78.2 g、0.337 mol、Sinochem Corp. から入手)、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチル 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート (156.4 g、0.337 mol)、炭酸カリウム (46.5 g、0.337 mol)、トリ - n - ブチルアミン (0.75 g、0.004 mol)、及び150 mLのアセトン、600 mLのParr圧力反応器内で組み合わせた。18時間攪拌しながら混合物を75 に加熱した。塩を生成物から濾過した。生成物を100 mLの水で2回洗浄して、余分な塩を除去した。得られたフルオロケミカル生成物相を分離し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させた。次いで、同心円管塔を用いて分留することにより、5 - (2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロプロトキシ) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロペンタンを得た。主な画分は、176 ~ 178 で沸騰し、GC/MS分析は指定の構造と一致していた。

10

20

【0041】

(実施例3)

5 - (2', 2', 3', 3' - テトラフルオロプロボキシ) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロペンタンの調製、 $H(CF_2CF_2)_2CH_2OCH_2CF_2CF_2H$   
2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンタン - 1 - オール (42.4 g、1.83 mol、Sinochem Corp. から入手)、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート (76.0 g、1.83 mol)、炭酸カリウム (25.2 g、1.83 mol)、テトラ - n - ブチルアンモニウム臭化物 (20 g、0.06 mol)、及び400 gのアセトンを、2 LのParr圧力反応器内で組み合わせた。温度を75 に設定し、混合物を72時間攪拌した。次いで、混合物を空にし、塩を生成物溶液から濾過した。生成物溶液を200 mLの水で2回洗浄して、更に塩を除去した。次いで、下相のフルオロケミカル相を無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、次いで20プレートOldershaw蒸留塔を用いて分画することにより精製した。主な画分 (GCにより測定したときの純度約98%、応答係数に対して補正されていない) は、大気圧で170 の温度で沸騰した。構造は、GC/MS、 $^{19}F$  NMR、及び $^1H$  NMRによる分析と一致していた。

30

【0042】

(実施例4)

1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロ - 5 - (2', 2', 3', 3', 4', 4', 5', 5' - オクタフルオロペンチルオキシ) ペンタン、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$ の調製  
2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンタン - 1 - オール (22.1 g、0.097 mol) を、2時間にわたって、水素化ナトリウム (2.5 g、純度95%、0.097 mol) の無水ジエチレングリコールジメチルエーテル (200 g) 懸濁液に、50 で滴加した。この時間の終わりに、溶液は均質であった。次いで、この溶液に、0 における $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OH$ と、 $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_2F$ と、トリエチルアミンとの反応により調製される $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH$

40

50

$\text{C}_2\text{OS}(\text{=O})_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (50 g、0.097 mol) を添加した。次いで、反応混合物を 95 で 16 時間加熱し、105 で更に 6 時間加熱した。反応が完了した後、水 (100 ミリリットル) を添加し、Dean-Stark トラップを用いて混合物を蒸留して、水及び有機溶媒を蒸留容器に戻し、同時にトラップ内に下相のフルオロケミカル相を分離させた。同心円管蒸留塔を通して得られた 30.1 g の蒸留により予備精製を実施した。留出物 (204 ~ 207 ) は、75 / 21 混合物中の 2 つの主成分から成ることが見出され (応答係数に対して補正されていないガスクロマトグラフィ (GC) により測定したとき)、これらは、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{=O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、及び  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  であった。

10

## 【0043】

エーテルの精製は、50 にて、塩化リチウム (25 g) のジメチルホルムアミド (200 mL) 溶液でノナフレート混入混合物を処理することにより影響を受けた。これら特定の条件下では、ノナフレートは、塩化リチウムと速やかに反応して、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  及びリチウムノナフレートが見出された。反応混合物を水に注ぎ、下相のフルオロケミカル相を分離し、水で更に 2 回洗浄し、得られた混合物を蒸留 (沸点: 205、70 / 2 mmHg) して、応答係数に対して補正されていない GC により測定したとき、91.5% の純度が得られた。指定の構造は、GC / MS 分析、赤外分光法、 $^{19}\text{F}$  NMR、 $^1\text{H}$  NMR、及び  $^{13}\text{C}$  NMR と一致していた。

20

## 【0044】

(実施例 5)

1 - (3' - (2", 2", 3", 3" - テトラフルオロプロポキシ) - 1', 2', 2' - トリフルオロプロポキシ) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  の調製

2, 2, 3 - トリフルオロ - 3 - (ペルフルオロプロポキシ) プロパノール (71.6 g、0.24 mol、米国特許出願公開第 2007 / 0051916 A1 号 (Flynn ら)、実施例 1 に記載の通り調製)、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート (119.23 g、0.288 mol)、炭酸カリウム (39.7 g、0.288 mol)、トリ - n - ブチルアミン (0.75 g、0.004 mol)、及び 150 mL のアセトンを、600 mL の Parr 圧力反応器内で組み合わせた。反応器の温度を 75 に設定し、混合物を 24 時間攪拌した。次いで、混合物を空にし、塩を生成物溶液から濾過した。生成物溶液を 100 mL の水で 2 回洗浄して、更に塩を除去した。次いで、下相を無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、次いで同心円管塔を用いて分留により精製した。主な画分 (GC により測定したときの純度 94%、応答係数に対して補正されていない) は、大気圧で 161 ~ 162 の温度で沸騰した。指定の構造は、GC / MS 分析と一致していた。

30

## 【0045】

(実施例 6)

4 - (2', 2', 3', 4', 4', 4' - ヘキサフルオロプロトキシ) - 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロブタン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{HCF}_3$  の調製

2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブタン - 1 - オール (50 g、0.27 mol)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロブタンスルホニルフッ化物 (41.5 g、0.14 mol、Sinochem International Corp. から入手)、炭酸カリウム (38.2 g、0.27 mol)、テトラブチルアンモニウム臭化物 (1.2 g、0.004 mol)、及び 153 g のアセトン (溶媒) を、600 mL の Parr 圧力反応器内で組み合わせた。16 時間激しく攪拌しながら混合物を 75 に加熱した。冷却後、反応器を開け、内容物を水に添加し、下相を分離し、この下相のフルオロケミカル相を約 5 倍過剰の塩化ナトリウム水溶液 (約 5%) でもう 1 回洗浄し

40

50

た。応答係数に対して補正されていないGC分析で、16%のGC収率で実施例1(上記)において調製されたサンプルと比較することにより、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ の存在が確認された。

【0046】

(実施例7)

3-(2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロプロパン、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の調製

2,2,3,3-テトラフルオロプロパン-1-オール(50g、0.38mol)、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロブタン-1-スルホネート(157g、0.38mol)、炭酸カリウム(52.3g、0.38mol、及び197gのアセトン(溶媒)を、600mLのParr圧力反応器内で組み合わせた。脱気後、反応器を密閉し、混合物を18時間激しく攪拌しながら75に加熱した。冷却後、反応器を開け、内容物を濾過して、不溶性塩を除去した。アセトンを回転蒸発により除去した。次いで、この残留物に過剰の水を添加し、Dean Starkトラップを用いて生成物を共沸蒸留して、相分離後、52.7gの粗生成物を水洗浄した。回転蒸発中、溶媒を用いて生成物のエーテルの一部を蒸留し、留出物を水に注ぎ、下相のフルオロケミカル相を分離し、水で1回洗浄した(17.8g)。GC分析により、組み合わせられたフルオロケミカル相に基づくこの段階における収率は、52%であった。生成物を大気圧で蒸留し、次いで112~152の留分を、実施例4に記載のように50でN,N-ジメチルホルムアミド(150mL)中LiCl(20g)で処理して、残留2,2,3,3-テトラフルオロプロピル1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロブタン-1-スルホネートを除去した。次いで、同心円管塔を通して生成物を蒸留して、純度98.6%の生成物のエーテル(沸点=134~135)を得た。構造は、GC/MS、IR、 $^{19}\text{F}$  NMR、 $^1\text{H}$  NMR、及び $^{13}\text{C}$  NMRと一致していた。

10

20

【0047】

(実施例8)

5-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロペンタン;  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ の調製

2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンタン-1-オール(50g、0.215mol)、2,2,2-トリフルオロエチルトリフルオロメタンスルホネート(50g、0.215mol、Synquest Labs, Inc., Alachua, Floridaから入手)、炭酸カリウム(29.7g、0.215mol)、及び175gのアセトン(溶媒)を、600mLのParr圧力反応器内で組み合わせた。脱気後、反応器を密閉し、混合物を16時間激しく攪拌しながら75に加熱した。冷却後、反応器を開け、内容物を濾過して、不溶性塩を除去した。アセトンを回転蒸発により除去した。次いで、この残留物に過剰の水を添加し、Dean Starkトラップを用いて生成物を共沸蒸留して、相分離後、60.4gの粗生成物を水洗浄した。GC分析によるこの段階における収率は、50%であった。生成物を大気圧で蒸留し、138超の留分をポットに入れ、次いで実施例4に記載のように50でN,N-ジメチルホルムアミド(250mL)中LiCl(15g)で処理して、残留2,2,2-トリフルオロエチルトリフルオロメタンスルホネートを除去した。次いで、同心円管塔を通して生成物を蒸留して、純度95.9%の生成物のエーテル(沸点=138~143)を得た。構造は、GC/MS及び $^1\text{H}$  NMR分析と一致していた。

30

40

【0048】

(実施例9)

4-(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロプロトキシ)-1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロブタン;  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ の調製

2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブタン-1-オール(50g、0.25mol、3M Companyから入手)、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオ

50

ロブチル 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート (120.5 g、0.25 mol、上記のように調製)、炭酸カリウム (34.5 g、0.25 mol)、及び 175 g のアセトン (溶媒) を、600 mL の Parr 圧力反応器内で組み合わせた。脱気後、反応器を密閉し、混合物を 112 時間激しく攪拌しながら 75 に加熱した。冷却後、反応器を開け、内容物を濾過して、不溶性塩を除去した。アセトンを回転蒸発により除去した。回転蒸発中、溶媒を用いて生成物のエーテルの一部を蒸留し、留出物を水に注ぎ、下相のフルオロケミカル相を分離し、回転蒸発残留物に添加した。次いで、この残留物に約 250 mL の水を添加し、Dean Stark トラップを用いて生成物を共沸蒸留して、相分離後、62 g の粗生成物を水洗浄した。GC 分析によるこの段階における収率は、11% であった。生成物を、実施例 4 に記載のように 50

10

## 【0049】

(実施例 10)

2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルトリフルオロメタンスルホネートを用いる 3 - (2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロボキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロプロパン、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  の調製

2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルトリフルオロメタンスルホネート (44 g、0.166 mol)、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパン - 1 - オール (22 g、0.166 mol、から入手)、炭酸カリウム (23 g、0.166 mol)、テトラブチルアンモニウム臭化物 (0.53 g 0.00166 mol)、及びアセトン (200 mL) を、600 mL の Parr 反応器内で組み合わせた。反応器を密閉し、75 で 24 時間加熱した。次いで、反応器から反応混合物を取り出して空にし、液体から塩を濾過した。GC 分析は、実施例 7 に記載の通り調製された既知の参照サンプルに基づいて、フルオロアルコールの 66% が対称エーテル生成物に変換されたことを示した。

20

## 【0050】

(実施例 11)

$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7$  の調製

2, 2, 3, 3 - テトラフルオロブタン - 1, 4 - ジオール ( $\text{HOCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、20 g、0.123 mol、3M Company から入手)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート ( $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、119 g、0.247 mol、上記のように調製)、炭酸カリウム (34.1 g、0.247 mol)、及び 245 g のアセトン (溶媒) を、600 mL の Parr 圧力反応器内で組み合わせた。脱気後、反応器を密閉し、混合物を 112 時間激しく攪拌しながら 75 に加熱した。冷却後、反応器を開け、内容物を濾過して、不溶性塩を除去した。アセトンを回転蒸発により除去した。次いで、この残留物に過剰の水を添加し、Dean Stark トラップを用いて生成物を共沸蒸留して、相分離後、57.2 g の粗生成物を水洗浄した。GC/MS 分析は、より複雑な混合物中の成分 (GC による収率約 8.4%) として、予測される生成物  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7$  の存在と一致していた。

30

40

## 【0051】

(実施例 12)

( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>H の調製

3 - [ビス(トリフルオロメチル)アミノ] - 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - プロパン - 1 - オール (( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH、25 g、0.088 mol、3M Company, Saint Paul, MN)、実施例 4 に記載のように調製された  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(=\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (45.4 g、0.088 mol)、炭酸カリウム (12.2 g、0.088 mol)、及び 175 g のアセトン (溶媒) を、600 mL の Parr 圧力反応器内で組み合わせた。脱気後

50

、反応器を密閉し、混合物を64時間激しく攪拌しながら75 に加熱した。冷却後、反応器を開け、内容物を濾過して、不溶性塩を除去した。アセトンを回転蒸発により除去した。次いで、この残留物に過剰の水を添加し、Dean Starkトラップを用いて生成物を共沸蒸留して、相分離後、30.3gの粗生成物を水洗浄した。GC/MS分析は、より複雑な混合物中の成分(GCによる収率約6%)として、予測される生成物(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>Hの存在と一致していた。混合物を蒸留して、純度約35%のエーテルを得、<sup>1</sup>H-NMRはその構造と一致していた。

【0052】

本明細書に引用した全ての特許及び刊行物は、その全文を参照することにより本明細書に組み込むこととする。当業者は、本開示の様々な修正及び変更を、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく行うことができ、また、本開示は、上記で説明した例示的な実施形態に過度に限定して理解すべきではない。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2009/060326
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07C41/16 C07C43/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1966, HALS, LYLE J. ET AL: "Fluorine compounds, organic: fluoro ethers and amines" XP002581100 retrieved from STN Database accession no. 65:72826 abstract &amp; HALS, LYLE J. ET AL: "Fluorine compounds, organic: fluoro ethers and amines" KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 2ND EDITION, 9, 753-4 CODEN: 15SWA8, 1966,</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 August 2010		27/12/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Götz, Gerhard

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2009/060326**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-4

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2009 /060326

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

## 1. claims: 1-4

Method of making a fluorinated ether according to formula given on page 23, line 1  
----

## 2. claims: 5-13

Fluorinated ether according to the general formula of claim 5 as well as their uses  
----

## 3. claim: 14

Method of using the compounds according to present claim 1 for cleaning a workpiece  
----

## 4. claim: 15

Method of making a fluorinated ether according to claim 15  
----

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2009/060326

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>BURDON J ET AL: "TRIFLUOROMETHANESULPHONATE ESTERS AND THEIR ALKYLATING PROPERTIES" TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL LNKD- DOI:10.1016/S0040-4020(01)82194-3, vol. 21, 1 January 1965 (1965-01-01), pages 1-04, XP000569521 ISSN: 0040-4020 page 4: preparation of Bis(2,2,2-Trifluorethyl)ether</p>	1-4
A	<p>HENNE A L ET AL: "Fluorinated Ethers" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, US LNKD- DOI:10.1021/JA01166A013, vol. 72, 1 January 1950 (1950-01-01), pages 4378-4380, XP002220003 ISSN: 0002-7863 table 1</p>	1
X	<p>P JOHNCOCK: "Sulphur-Oxygen versus Carbon-Oxygen Scission in trifluoromethanesulphonates" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 4, 1974, pages 25-33, XP002581101 page 26: reaction (I) + (III) → (IV) table 1. entries 2,3,4</p>	1-4
A	<p>DATABASE BEILSTEIN [Online] BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1960, XP002581102 Database accession no. BRN 1824673 abstract &amp; JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 25, 1960, pages 1682-1683,</p>	1

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 フリン, リチャード エム.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
 , スリーエム センター

(72)発明者 プリンスキ, マイケル ジェイ.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
 , スリーエム センター

(72)発明者 コステロ, マイケル ジー.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
 , スリーエム センター

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB60 AB80 AB99 AC43 BA34 BA51 BA65  
 BA69 BB16 BB41 BB42 BE12 GN04 GP01  
 4H028 AA25 BA06  
 4H039 CA61 CD10 CD40  
 4H104 BD05A PA22