

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4417833号
(P4417833)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 315/04	(2006.01)	C07C 315/04
B01J 31/26	(2006.01)	B01J 31/26
C07C 317/04	(2006.01)	C07C 317/04
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00

Z

300

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2004-503443 (P2004-503443)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月13日 (2003.3.13)
 (65) 公表番号 特表2005-524718 (P2005-524718A)
 (43) 公表日 平成17年8月18日 (2005.8.18)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/007886
 (87) 國際公開番号 WO2003/095422
 (87) 國際公開日 平成15年11月20日 (2003.11.20)
 審査請求日 平成18年3月13日 (2006.3.13)
 (31) 優先権主張番号 10/137,165
 (32) 優先日 平成14年5月2日 (2002.5.2)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フッ化ペルフルオロエタンスルホニルおよび／またはペルフルオロジエチルスルホンを調製するための触媒的方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 二元触媒系の存在下、極性の非プロトン性有機溶剤中で、
- i) テトラフルオロエチレン(TFE)、および
- ii) フッ化スルフリル(SO₂F₂)

を反応させる工程であって、

前記二元触媒系が、金属フッ化物、およびクラウンエーテルを含む工程と、
 b) フッ化ペルフルオロエタンスルホニルまたはペルフルオロジエチルスルホンあるいはその混合物を回収するステップと、

を含む、フッ化ペルフルオロエタンスルホニルおよび／またはペルフルオロジエチルスルホンを調製するための触媒的方法。 10

【請求項 2】

- 以下の a) ~ i) の内の少なくとも一つを特徴とする、請求項 1 に記載の触媒的方法。
- a) 前記金属フッ化物がアルカリ金属フッ化物である；
 - b) テトラフルオロエチレンのラジカル重合を防止するために十分な量のインヒビターが存在する；
 - c) 前記クラウンエーテルが、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6、およびジベンゾ-24-クラウン-8 からなる群から選択される；
 - d) 前記極性の非プロトン性有機溶剤が、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメ

10

20

チルアセトアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン、1,3-ジメチル-2-オキソヘキサヒドロピリミジン、-ブチロラクトン、ニトロメタン、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホン、およびヘキサメチルホスホロアミドからなる群から選択される；

e) 前記極性の非プロトン性有機溶剤が、室温で、25より大きい誘電率を有する；

f) 前記二元触媒および溶剤の混合物が、多回再使用される；

g) 本質的に全ての水が排除されている；

h) 最高の反応器圧が350psi(62kPa)未満である；または、

i) 最高の反応器温度が120 未満である：

【請求項3】

10

前記テトラフルオロエチレン消費率が85%より大きく、また最終生成物中のペルフルオロジエチルスルホン対フッ化ペルフルオロエタンスルホニルのモル比が0.35未満である、請求項1に記載の触媒的方法。

【請求項4】

以下のa)~e)の内の少なくとも一つを特徴とする、請求項1に記載の触媒的方法。

a) 前記テトラフルオロエチレンおよびSO₂F₂が、反応器に連続的に投入される；

b) 前記SO₂F₂が、バッチ方式で前記反応器に予め投入され、前記テトラフルオロエチレンが前記反応器に連続的に給送される；

c) 前記SO₂F₂対テトラフルオロエチレンのモル比が1より大きい；

d) 余分のSO₂F₂が回収され、リサイクルされる；または、

e) 前記SO₂F₂：テトラフルオロエチレンのモル比が1未満である：

【請求項5】

20

前記方法が、フッ素化された補助溶剤と前記極性の非プロトン性有機溶剤とを組み合せることを含み、前記フッ素化された補助溶剤と前記極性の非プロトン性有機溶剤が非混和性である、請求項1に記載の触媒的方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ化ペルフルオロエタンスルホニルおよび/またはペルフルオロジエチルスルホンを製造するために改良された方法に関する。より詳細には、本発明は、フッ化ペルフルオロエタンスルホニルおよび/またはペルフルオロジエチルスルホンを調製するための二元触媒系の使用に関する。

30

【背景技術】

【0002】

フッ化ペルフルオロエタンスルホニル(PESF)およびペルフルオロジエチルスルホン(PDES)は、様々な用途で使用することが可能である。たとえばフッ化ペルフルオロエタンスルホニルは、充電式リチウム電池中の電解液として商業的に使用される、リチウムビスペルフルオロエタンスルホニルイミド(スリーエム・カンパニーからFC-130として販売されているBETI塩)の製造における中間体である。PESFは、ペルフルオロエタンスルホン酸および-C(SO₂C₂F₅)₃等の様々なメチド陰イオンの製造における中間体として使用することも可能である。ペルフルオロジエチルスルホンは、溶剤、熱交換流体として、あるいはペルフルオロエタンスルホン酸およびペルフルオロエタンスルホニルアミドの製造における反応性中間体としても、使用することが可能である。ペルフルオロジエチルスルホンは、テトラフルオロエチレン(TFE)とヘキサフルオロブロピレン(HFP)との非晶質コポリマーを調製するための開始剤としても使用することが可能である(米国特許第5,637,663号明細書参照)。

40

【0003】

それぞれ、フッ化ペルフルオロエタンスルホニル(PESF)、ペルフルオロジエチルスルホン(PDES)、およびフッ化ペルフルオロ-イソ-プロパンスルホニルを製造するための、フルオロオレフィン類、たとえばTFEおよびHFPと、SO₂F₂とのフッ化

50

物触媒反応は当技術分野で周知である。フッ化ペルフルオロ・イソ・プロパンスルホニルを製造するためのHFPとSO₂F₂との反応は、従来の一元金属フッ化物触媒（たとえば、KFおよびCsF）を使用する穏やかな反応条件（50～100）で容易に進行するが、PESFおよびPDESを製造するためのTFEとSO₂F₂との対応する金属フッ化物触媒反応は、比較的緩慢である。概して、後者の反応は、妥当な変換または実用的な反応速度を達成するためには、高い温度（100）、長い反応時間および／または非常に多い触媒負荷を必要とする。

【0004】

たとえば、J.Org.Chem., 33(1), 344(1968)および英国特許第1,189,561号で、S.テンプル(S.Temple)は、PDESを製造するために、CsFを触媒として使用し、ジグリムを溶剤として使用する、TFEとSO₂F₂との触媒反応について記載している。100未満では、この反応は非実用的に遅い。実用的な変換速度を達成するためには、高い温度（および圧力）ならびに多量の触媒負荷を必要とする。

【0005】

米国特許第3,542,864号明細書（コーチャー（Koshar））には、PESFを製造するために、ジメチルホルムアミドまたはアセトニトリル等の溶剤中で、CsF等のアルカリ金属フッ化物を使用した、TFEとSO₂F₂との反応が開示されている。しかし中程度の反応温度（および圧力）では、この反応は非実用的に遅い。

【0006】

米国特許第5,780,682号明細書（ザビラ（Zavilla）ら）は、フッ素化不飽和炭化水素を、ハロゲン化スルフリルと反応させることによる、フッ素化アルキルスルホニルハロゲン化物の調製方法を開示している。該反応は、少なくとも触媒量のフッ化物の存在下、アルキルスルホニルまたはアルキルスルホキシド化合物を含む溶剤中で実施される。TFEの反応は、全く例示されていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、経済的理由および大規模製造で使用されるプロセス装置の圧力限界のため、TFEとSO₂F₂との反応速度を速め、また、より低い温度および圧力ならびに妥当な速度でのPESFおよびPDESの調製を可能にし、同時にPESF/PDES生成物分配の調節もする、より活性な触媒系が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、二元触媒系を使用して、フッ化ペルフルオロエタンスルホニルおよび／またはペルフルオロジエチルスルホンを調製するための方法を提供する。好都合なことに、本発明の触媒系は、所与の一連の反応条件で、既知の一元触媒と対比して、より高い触媒活性および有意に速い反応速度を提供する。

【0009】

本発明は、テトラフルオロエチレン(TFE)およびフッ化スルフリル(SO₂F₂)から、フッ化ペルフルオロエタンスルホニルおよび／またはペルフルオロジエチルスルホンを調製する方法を含む。本発明は、

(a)二元触媒系の存在下、極性の非プロトン性有機溶剤中で、

(i)テトラフルオロエチレン、および

(ii)フッ化スルフリル、

を反応させる工程であって、

該二元触媒系が、金属フッ化物およびクラウンエーテルを含む工程と、

(b)フッ化ペルフルオロエタンスルホニルまたはペルフルオロジエチルスルホン、あるいはその混合物を回収する工程と、

を含む、フッ化ペルフルオロエタンスルホニルおよび／またはペルフルオロジエチルスルホンを反応させる工程であって、

10

20

30

40

50

ホンを調製するための触媒的方法を含む。

【0010】

本発明のもう1つの実施形態は、非混和性の、高度にフッ素化された補助溶剤と、極性の非プロトン性有機溶剤とを組み合せることをさらに含む方法である。

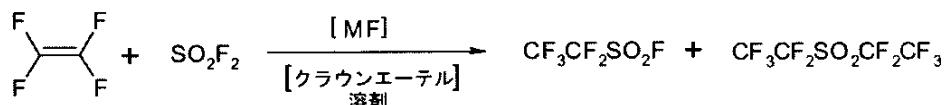
【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、二元触媒系を使用して、フッ化ペルフルオロエタンスルホニルおよび/またはペルフルオロジエチルスルホンを製造する方法を提供する。該方法は、テトラフルオロエチレンとフッ化スルフリルとのフッ化物触媒反応を含む。全体として、該反応は、以下の通りに示すことができる。

10

【化1】

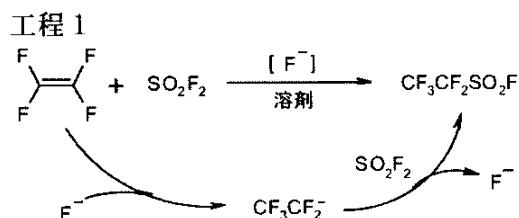


【0012】

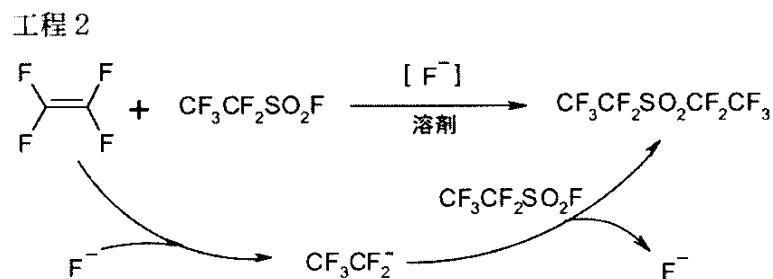
20

該反応は、以下の工程に従って進行し、該クラウンエーテル助触媒は、たぶん金属陽イオンを錯体化し、それによって、より反応しやすい形のフッ化物陰イオン、 F^- を生成することにより、金属フッ化物触媒、 MF を活性化する働きをする。

【化2】



30



40

【0013】

PDESが所望の生成物である場合には、TFEおよびPESFを反応物質として使用することにより、工程2は、工程1から独立して実施することができる。工程2は、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の代わりに、異なるフルオロアルカンスルホニルフッ化物、 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$ (ここで、 R_f は、1~10個の炭素原子を有するフッ化アルキルである)を反応物質として使用して実施することもできる。この置換は、1個のペルフルオロエチル基および第2のフルオロアルキル鎖を含む、混合フルオロアルキルスルホンを生成する。

50

【0014】

フッ化スルフリルは、インディアナ州インディアナポリスにあるダウ・アグロサイエンシーズ(D o w - A g r o S c i e n c e s , I n d i a n a p o l i s , I N)から販売されている。テトラフルオロエチレンは、アラバマ州ジケーターにあるダイキン(D a i k i n , D e c a t u r , A L)、またはミネソタ州セント・ポールにあるスリーエム・カンパニー(3 M C o m p a n y , S t . P a u l , M N)から販売されている。

【0015】

触媒系

本発明は、金属フッ化物およびクラウンエーテルを含む、二元触媒系を提供する。この触媒系は、所与の反応条件で、他の既知の触媒より高い触媒活性および有意に速い反応速度を提供する。たとえば、極性の非プロトン性有機溶剤中に K F および 18 - クラウン - 6 を含む本発明の二元触媒系は、類似した条件および触媒負荷で、 C s F と共に使用される溶剤に関係なく、 C s F より少なくとも 2 ~ 5 倍速い、 T F E と S O 2 F 2 との間の反応速度を提供する。

10

【0016】

本発明の二元触媒系と関連した、より高い触媒活性は、より低温の操業、より低圧の操業、サイクルタイムの減少、より少ない加工費、より高い安全性、およびより少ない副生成物を包含するが、これに限定されない、利点を提供する。さらに、本発明の二元触媒系は、多回再利用できる。したがって、反応装置生産性が増大し、比較的高価なクラウンエーテル助触媒の費用を軽減することができる。たとえば、本発明の一実施形態では、ジメチルホルムアミド中に K F および 18 - クラウン - 6 を含む二元触媒系は、許容できない触媒活性の損失を伴わずに、合計少なくとも 7 回再利用することができる。

20

【0017】

特に好適な金属フッ化物としては、 N a F 、 K F 、および C s F を包含するが、これに限定されない、アルカリ金属フッ化物などがある。好ましくは、該金属フッ化物は K F である。 K F は、 C s F より安価な選択肢であり、また乾燥しやすく、無水形で取り扱いやすい。好適な金属フッ化物は、ウィスコンシン州ミルウォーキーにあるシグマ・アルドリッヂ(S i g m a - A l d r i c h , M i l w a u k e e , W I)から販売されている。

【0018】

該クラウンエーテル助触媒は、該金属フッ化物触媒の金属陽イオンに対して高い結合定数(すなわち、2より大きい、好ましくは4より大きい、安定度定数 $\text{Log}_{10}K$ (リットル/モルで、25))を有する、任意のクラウンエーテルであってもよい。好適なクラウンエーテルは、シグマ・アルドリッヂ(S i g m a - A l d r i c h)またはユタ州オレムにあるパリッシュ・ケミカル(P a r i s h C h e m i c a l , O r e m , U T)から販売されている。

30

【0019】

好適なクラウンエーテルとしては、ゴーケル(G o k e l)およびダースト(D u r s t)により、 S y n t h e s i s , 168 (1976)に記載されている、一般的なクラスの単環式および二環式クラウン(またはクリプテート)などがある。具体例としては、 18 - クラウン - 6 、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6 、ジシクロヘキサン - 18 - クラウン - 6 、およびジベンゾ - 24 - クラウン - 8 などが挙げられるが、これに限定されない。 K F を触媒として使用するとき、 18 - クラウン - 6 が好ましい助触媒である。

40

【0020】

概して、該金属フッ化物触媒および該クラウンエーテル助触媒は、それぞれ、極性の非プロトン性溶剤中に 1 ~ 10 重量 % で存在する。該クラウンエーテルは、一般に、これらのレベルでは極性の非プロトン性溶剤完全に溶解するが、該金属フッ化物は、溶解できることもあるが、クラウンエーテルの存在下でさえ、通常は非常に僅かに溶解できるにすぎない。したがって、該金属フッ化物触媒は、触媒反応の過程で、該極性の非プロトン性溶剤中に、ある程度溶解されるにすぎない。効率および経費の観点からすると、触媒および助触媒のモル当たりの触媒回転率数を最大にすることが好ましい。したがって、合わせた

50

触媒の分量（金属フッ化物 + クラウンエーテル）は、一般に、一操業または一連の操業（該触媒を再使用する場合）で使用される、 SO_2F_2 とTFEの分量を合わせた総量の（重量基準で）20%未満、好ましくは5%未満、最も好ましくは1%未満である。金属フッ化物対クラウンエーテルのモル比は、10 : 1 ~ 1 : 10までの間で様々であってもよいが、好ましくは2 : 1 ~ 1 : 2である。TFE対 SO_2F_2 の好ましいモル比は、所望の生成物および作業モードに左右されるが、概して1 : 10 ~ 10 : 1であり、一般的には2 : 1 ~ 1 : 2である。

【0021】

極性の非プロトン性有機溶剤

該二元触媒系を、極性の非プロトン性有機溶剤に溶解または懸濁させる。本明細書では、極性の溶剤は、室温で、25より大きい誘電率を有するものと定義される。本明細書では、非プロトン性溶剤は、プロトンを容易に供与しない溶剤と定義される。これらの溶剤は、活性な水素原子（たとえば、ヒドロキシ、カルボキシ、スルホキシ、またはアミノ官能性）を具有しない。

10

【0022】

本発明で有用な溶剤は、一般に、室温で、25より大きい、好ましくは30より大きい誘電率を有する。

【0023】

本発明の溶剤は、概して、50未満の温度で液体である。

【0024】

20

好適な極性の非プロトン性有機溶剤の例としては、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMA)、スルホラン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、プロピレンカーボネート(PC)、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン(DMEU)、1,3-ジメチル-2-オキソヘキサヒドロピリミジン(DMPU)、-ブチロラクトン、ニトロメタン、1-メチル-2-ピロリジノン(NMP)、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)等々が挙げられるが、これに限定されない。

【0025】

補助溶剤

非混和性の、高度にフッ素化された補助溶剤を、場合により、極性の非プロトン性有機溶剤と組み合せてよい。本明細書では、「非混和性の」は、極性の非プロトン性溶剤と別個の液相を形成すると定義される。本明細書では、「高度にフッ素化された」は、3より大きい、好ましくは5より大きい、F : H比を有すると定義される。好ましくは、該高度にフッ素化された補助溶剤は、過フッ化されているか、または炭素に結合したC1およびFのみを含む。最も好ましくは、該高度にフッ素化された補助溶剤は、過フッ化されている。この補助溶剤を組み入れることにより、ペルフルオロジエチルスルホンと対比して、PESF収率およびPESFに向かう選択性が向上する。加えて、この補助溶剤の存在は、反応速度に悪影響を及ぼすことなく、反応混合物全体の蒸気圧を抑制する（すなわち、作業圧力を下げる）。

30

【0026】

本発明に好適な高度にフッ素化された補助溶剤としては、ペルフルオロオクタンおよびペルフルオロヘキサン等ペルフルオロカーボン類、ペルフルオロトリブチルアミンおよびペルフルオロトリアミルアミン等の過フッ化三級アミン類、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン等の過フッ化エーテルアミン類、 $\text{C}_4\text{F}_9 - \text{c} - \text{C}_4\text{F}_7\text{O}$ 等の環式および非環式過フッ化エーテル類、およびペルフルオロポリエーテル類、ならびに様々なヒドロフルオロカーボン類およびクロロフルオロカーボン類などがあるが、これに限定されない。加えて、液体副生成物、PDESを、PESF製造する方法のために、高度にフッ素化された補助溶剤として使用することができる。

40

【0027】

インヒビター

50

テトラフルオロエチレンのラジカル重合を防止するために、場合により、十分な量のインヒビターが存在してもよい。好適なインヒビターの例は、リモネンである。

【0028】

触媒的方法

本発明の触媒的方法は、任意の適當な反応容器で実施することが可能であるが、加圧容器が好ましい。該方法は、二元触媒系を、極性の非プロトン性有機溶剤（および場合により非混和性の高度にフッ素化された補助溶剤）に加えることにより実施することが可能である。次いで、該反応器内容物を、0～150、好ましくは50～100の範囲の温度で、攪拌する。フッ化スルフリルは、一括投入であってもよく、徐々に加えてもよい。T F E 量は、S O₂ F₂の投入後、またはS O₂ F₂と同時に、連続方式または半連続方式で、反応器に徐々に加えることが好ましい。次いで、反応混合物からの蒸留によって、または下方の非混和性の液体生成物相を反応器から排出させることにより、所望の生成物P E S F および／またはP D E S を回収する。10

【0029】

本発明のもう1つの実施形態では、前の操業による生成物を選択的に取り出して回収した後、T F E およびS O₂ F₂出発材料を再投入することにより、該二元触媒系を2回以上、再使用することが可能である。

【0030】

また別の実施形態では、該触媒的方法は、連続的生成物除去物を、供給される予定の出発材料として使用することにより、連続方式で実施することが可能である。20

【0031】

本発明の触媒的方法は、主としてP E S F またはP D E S を生成するように、調節することができる。反応物質化学量論、反応条件、溶剤、補助溶剤、および%変換は、P E S F またはP D E S のいずれかに有利に働くように変えることができる。概して、P E S F には、高いS O₂ F₂：T F E 比（1.0超）、低い反応温度（80未満）、低い%変換（限定試薬の90%未満）、および高度にフッ素化された補助溶剤の使用が好都合である。反対の事項は、概して、主にP D E S を製造するのに好ましい。

【0032】

本発明の触媒的方法は、水分に敏感である。水は、触媒活性を低減する傾向があり、また、十分に高いレベルで、該触媒系を完全に失活させ得る。したがって、二元触媒系、極性の非プロトン性有機溶剤、T F E およびS O₂ F₂ 反応物質、ならびに反応器自身を含む、全ての反応成分から、水分を排除するための予防措置が望ましい。一般的な無水材料の乾燥および取扱いならびに反応器の予備乾燥のための、当該技術分野で周知の標準技術が適当である。概して、市販の無水溶剤、T F E 、S O₂ F₂ 、およびクラウンエーテルは、本方法で使用するために購入したままで十分に乾燥しているが、さなる水分摂取を避けるための予防措置が推奨される。概して、金属フッ化物は、本方法で使用する前に、高温（100～180）での真空乾燥を必要とする。30

【0033】

たとえば、K F 等の金属フッ化物は、真空炉内で、160 および10⁻²トル（T o r r ）にて乾燥させ、次いで、窒素充填ドライボックス内で保存したり調合したりすることができる。クラウンエーテル類は、購入し、保存し、さらに処理せずに、ドライボックス内で調合することができる。溶剤は、無水形で購入することができ、また3 A 分子篩の上に保存されるか、またはさらに処理せずに使用される。40

【0034】

本発明の一実施形態では、100mLパール（P a r r ）反応器は、水性清浄後、アセトンですすぎ、次いで100 にて少なくとも2、3時間加熱してから、ドライボックス予備室内で、排気することにより乾燥させる。次いで、ドライボックス内で、該反応器に二元触媒系および極性の非プロトン性有機溶剤を投入し、密閉する。次いで、加圧ガスシリソーダーから、所望の量のS O₂ F₂ およびT F E を反応器に投入する。

【0035】

50

本発明のもう1つの実施形態では、1または2回のアセトン煮沸除去を用いた水性清掃に続いてアセトン放出および高温で真空乾燥（およそ80～100 および1～10トル（Torr））後、1ガロン（3.8リットル）ステンレススチール圧力反応器を乾燥させる。待機状態で、該反応器を窒素雰囲気下で維持し、環境水分への最小限の暴露で、または環境水分に全く暴露せずに、全ての試薬を、ドライボックスに予め入れておいた窒素加圧ステンレススチールシリンダーから反応器に入れる。場合により、炭素を詰めたカラムを使用して、T F E からリモネンインヒビターを除去してもよい。

【0036】

本発明の一実施形態では、実質的に本発明の触媒的方法を使用して、約70 の反応温度、および約240 psia (1.65 MPa) の最高反応圧で、PESFを製造する。
10 それぞれ75%および15%というPESFおよびPDESの收率(SO_2F_2 を基準とする)は、非混和性の高度にフッ素化された補助溶剤を含む溶剤/触媒混合物で達成される。該溶剤/触媒混合物は、交換される前に、少なくとも7反応、再使用される。

【実施例】

【0037】

以下の実施例では、本発明の様々な具体的な特徴、利点、および他の詳細を説明する。これらの実施例に列挙した個々の材料および量、ならびに他の条件および詳細は、本発明の範囲を不当に制限するであろう方法で解釈すべきではない。特に明記されていない限り、全ての部、パーセンテージ、および比率は重量基準である。

【0038】

以下の実施例で使用するとき、「ppm」は、100万分の1を意味し、接頭辞「ペルフルオロ」は、炭素結合した水素原子全てが、フッ素原子で置換されていることを示す。

【0039】

10

20

【表1】

成分表(その1)

成分	説明	入手先
テトラフルオロエチレン	CF ₂ =CF ₂	デラウェア州ウィルミントンのデュポン (DuPont, Wilmington, DE)
フッ化スルフリル	SO ₂ F ₂	インディアナ州インディアナポリスのダウ ・アグロサイエンシーズ(Dow AgroSciences, Indianapolis, IN)
N,N-ジメチルホルムアミド	DMF, 無水(水分<0.005%)	ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
18-クラウン-6	18-C-6	ユタ州オレムのパリッシュ・ケミカル・カン パニー(Parish Chemical Company, Orem, UT)
フッ化カリウム	KF, 噴霧乾燥, 購入後, 160°Cおよび 0.01トル(Torr)で炉内乾燥	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
FC-1	(C ₅ F ₁₁) ₃ Nを含む、過フッ素化アミン 類の混合物	(C ₅ H ₁₁) ₃ Nの電気化学的フッ素化により調製; 米国特許第2,519,983号18段参照
FLUORAD(商標)FC43		ミネソタ州セント・ポールのスリーエム・ カンパニー(3M Company, St. Paul, MN)
FLUORAD(商標)FC3255		スリーエム(3M)
FLUORAD(商標)FC-104		スリーエム(3M)
フッ化セシウム	CsF(無水), 購入後, 160°Cおよび0.01 トル(Torr)で炉内乾燥	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)または オクラホマ州カトウーサのアドバンスト ・リサーチ・ケミカルズ(ARC(Advanced Research Chemicals), Catoosa, OK)
フッ化ナトリウム	NaF	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
ジベンゾ-18-クラウン-6	DB-18-C-6	パリッシュ・ケミカル・カンパニー(Parish Chemical Company)
ジシクロヘキサノ-18-クラ ウン-6	DC-18-C-6	パリッシュ・ケミカル・カンパニー(Parish Chemical Company)

10

20

【表2】

成分表(その2)

成分	説明	入手先
トリメチルアミン	Me ₃ N	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
1, 8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン	PROTON-SPONGE(商標)	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
ヨウ化カリウム	KI	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
テトラエチレングリコールエーテル	テトラグリム	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
N, N-ジメチルアセトアミド	DMA, 無水	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
2-メチオキシエチルエーテル	ジグリム, 無水	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
アセトニトリル	CH ₃ CN, 無水	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
1, 2-ジクロロベンゼン	o-DCB, 無水	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
テトラメチレンスルホン	スルホラン, 99%	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン	DMPU, 98%	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
プロピレンカーボネート	PC, 無水	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
テトラブチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	Bu ₄ N ⁺ N(SO ₂ CF ₃) ₂	米国特許第6, 372, 829号の16-17段, 化合物5の合成参照
トリエチルアミントリヒドロフルオリド	Et ₃ N-3HF	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)
テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン	(Me ₂ N) ₂ C=C(NMe ₂) ₂ , 97%	シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)

【0040】

一般手順

炉で乾燥させた、機械的マグネットィック・スターラー、熱電対プローブ、圧力計、および破裂板を備えた100ミリリットル(mL)、ステンレススチール製パール(Parr)反応器(イリノイ州モリーンにあるパール・インストルメント・カンパニー(Parr Instrument, Company, Moline, IL))を、乾燥した窒素雰囲気下で維持したバキューム・アトモスフィア(Vacuum Atmosphere)のドライボックスに移し、無水金属フッ化物触媒(一般的には0.5~2.0グラム(g))、クラウンエーテル助触媒(存在する場合、一般的には0.5~2.0)、および溶剤(一般的には合計約32mL)を投入した。いったん投入が完了したら、該反応器を組み立て、全ての弁を閉じ、該反応器をドライボックスから取り出し、予め重量を測定し、全ての配管、機械的、および電気的周辺機器に行われた連結で、パール(Parr)反応器サポートスタンド内に固定した。反応器本体を冷却するための乾燥氷浴を使用して、攪拌しながら、反応混合物を約-10~-25℃に冷却した。該反応器を冷却しながら、繰り返される排気およびハウス窒素(house nitrogen)を用いたバック・フラッシュにより、全てのガス管線をバージして、空気を除去した。はかりを使用してSO₂F₂シリンダーの重量変化をモニターする間に攪拌しながら、風袋を計測したシリンダーからのフッ化スルフリルを、冷却した反応器に徐々に入れた。いったん投入が完了したら、該反応器を隔離し、入り口弁を閉じ、トランスファー・ライン内の残留SO₂F₂を排出により除去した。該SO₂F₂シリンダーを、該ガス入り口ラインから分離し、投入されたSO₂F₂の総量に関する正確な値を得るために、重量を再度測定した(一般的には約10~15グラム)。投入されたSO₂F₂の実際の量に基づいて、等モル量を与るために必要なTFEのグラム数を算出した。

【0041】

引き続き反応器をドライアイス中で冷却しながら、風袋を計測した、リモネン阻害TF

10

20

30

40

50

Eが入っているシリンダーを、ガス入り口ラインに接続し、次いで前述の通りにページして、空気を除去した。反応溶液温度を約0～10℃に保ちながら、だいたい算出された量のT F Eを、攪拌しながら徐々に該反応器に投入した。いったんT F Eを投入したら、該反応器ガス入り口弁を閉じ、トランスファー・ラインを排気して、残留T F Eを除去し、T F Eシリンダーを分離し、重量を再度測定して、加えたT F Eの実際の量に関する正確な値を得た（一般的には約10～15グラム、差によって算出）。十分に投入した反応器の重量を再度測定し、次いで、最高温度である約100℃または最高圧力である約700psi（4.82MPa）に達するまで、攪拌しながら、およそ20回ずつ、反応温度を急速に上昇させた。

【0042】

10

反応時間、温度、および圧力のデータプロフィールは、反応速度を推測して比較する際に有用であったため、これらの記録を定期的に行つた。

【0043】

反応が完了するとすぐに、攪拌しながらほぼ室温まで、反応器を冷却した。全ての周辺機器を分離し、反応中に（漏出による）質量損失がなかったことを確認するために、パール（P a r r）反応器の重量を再度測定した。反応溶液がほぼ室温であった間に、気密弁を備えたテフロン（T E F L O N）（商標）バッグに出すことによって、少量のヘッドスペース蒸気サンプルを取った。変換率の定量的測定をもたらす、ヘッドスペース組成物を決定するために、ペンシルバニア州ベルフォンテにあるスペルコ（S u p e l c o , B e l l e f o n t e , P A）から販売されているスペルコ・カーボパックCカラム（S u p e l c o C a r b o p a c k C C o l u m n）を使用して、ガスクロマトグラフィで、該ヘッドスペースサンプルを分析した。次いで、反応器底部に温水浴を使用し、約25～約60℃（浴温）で、全ての揮発性物質を反応器から（反応器ヘッド上のガス入り口弁を介して）蒸留し、風袋を計ったドライアイス・トラップ内に回収した。いったん全ての揮発性物質を回収したら、マスバランスを算出するために、該コールドトラップおよび反応器の重量を再度測定した。該トラップの内容物を0℃に温め、その間に、オイル・バブラーを介して低沸点揮発性物質を放出させた。該トラップから放出された排気、0℃に加温した後、該トラップ内に残っている液体、およびパール（P a r r）反応器内の残留不揮発性液体を全て、前述の通りにG Cで分析し、反応終了時に、どのくらいのS O₂F₂、T F E、P E S F、およびP D E Sが存在するかを推定した。この情報を使用して、P E S FおよびP D E Sの収量、P E S F / P D E Sモル比（選択性）、ならびにT F E消費率を算出した。反応器を水およびアセトンで清掃し、次の操業に備えて、100℃の炉内で乾燥させた。

【0044】

20

30

【表3】

実施例番号	触媒(溶剤中の濃度、重量%)	溶剤(F)	TFE/SO ₂ F ₂ モル投入比	反応温度(℃)	反応時間(時間)	%TFE消費率*	PESF吸率*	スルホン収率*	PESF/スルホンモル比
C1	KF(0.6~7%)無水、sd	ジグリム(7.2)	0.73	50~100	5	NR	NA	NA	NA
C2	CsF(7.0%)無水	ジグリム(7.2)	1.09	64~100	12	63%	52%	8.4%	6.2
C3	KF(6.4%)無水、sd	ジグリム(7.2)	0.67	81~91	14.5	NR	NA	NA	NA
4	KF(4.2%)無水、sd; 18-C-6(8.4%)	CH ₃ CN(36.6)	0.94	90~102	5.5	67%	54%	4.7%	11.4
C5	(Me ₂ N) ₂ C=C(NMe ₂) ₂	なし	0.74	42~55	9.0	NR	NA	NA	NA
6	KF(3.9%)無水、sd; sd;18-C-6(7.9%);Bu ₄ N ⁺ N(SO ₂ CF ₃) ₂ (3.9%)	CH ₃ CN(36.6)	1.38	70	9.0	約41%	約50%	3.7%	13.5
C7	KF(7.4%)無水、sd	CH ₃ CN(36.6)	1.14	85~90	6.2	NR	NA	NA	NA
C8	NaF(1.7%) DB-18-C-6 (6.3%)	o-DCB(10.1)	1.01	100	8.0	NR	NA	NA	NA
C9	Me ₂ N(1.1%)	FC-43(1.9)	1.14	100	4.0	NR	NA	NA	NA
C10	KF(3.2%)無水、sd; 18-C-6(6.4%)	ジグリム(7.2)	0.97	70~75	5.5	NR	NA	NA	NA
C11	PROTON-SPONGE (商標)(4.0%); Et ₃ N-3HF(1.0%)	ジグリム(7.2)	0.97	100	5.5	NR	NA	NA	NA
C12	CsF(8.1%)無水	CH ₃ CN(36.6)	0.78	100	21.5	41%	29%(TFEを基準にして37%)	1.8%	16.1
C13	KF(4.8%)無水、sd;テトラグリム(32.3%)	CH ₃ CN(36.6)	0.94	100	21.0	NR	NA	NA	NA
14	KF(2.5%)無水、sd; 18-C-6(5.0%)	スルホラン(42.2)	0.98	100	3.5	104%	44%	29%	1.5
15	KF(2.9%)無水、sd; 18-C-6(5.7%)	DMPU(36.6)	0.93	100~120	5.5	81%	51%	12%	4.2
16	KF(2.4%)無水、sd; 18-C-6(4.8%)	PC(66.1)	0.97	100	5.0	70%	39%	14.5%	2.6

【表4】

実施例 番号	触媒(溶剤中の濃度、重量%)	溶剤 (E)	TFE/ SO ₂ F ₂ モル投入比	反応温度 (°C) (時間)	%TFE 消費 (時間)	PESF 收率*	スルホン 收率*	PESF／スルホン モル比
17	KF(3.8%)無水, sd; DC-18-C-6 (7.7%)	CH ₃ CN (36.6)	1.00	100 5.0	51%	42%	4.3%	9.7
C18	Csf(6.4%)ARC 無水	ジグリム (7.2)	1.13	85 6.5	非常に低い 変換	NA	NA	NA
19	KF(3.2%)無水, sd; 18-C-6(6.3%)	DMF (38.2)	1.15	100 3.5	83%	61%	17.4%	3.5
20	KF(2.1%)無水, sd; 18-C-6(4.2%)	DMF / FC-104	1.12	100 4.0	90.2%	70.4%	15.6%	4.5
C21	KF(6.7%), wet, sd	DMF (38.2)	1.22	80-113 15.0	38%	33%	7%	4.7
C22	KF(6.2%)無水, sd	DMF (38.2)	0.93	82-111 14.0	75%	48%	11%	4.3
23	KF(2.1%)無水, sd; 18-C-6(1%)	DMF / FC-104	1.31	88-101 7.0	80%	61%	22%	2.7
24	KF(2.1%)無水, sd; 18-C-6(0.5%)	DMF / FC-104	1.02	90-120 14.0	86%	64%	12%	5.3
25	KF(3.6%), wet, sd; 18-C-6(1.7%) wet	DMA (38.3)	0.62	100-101 11.0	67%	36% (TFE を基 準にして 58%)	2.7%	13.3
26	KF(3.2%)無水, sd; 18-C-6(1.6%)	DMA (38.3)	0.99	100 8.0	73%	53%	10%	5.3
C27	KF(3.0%), 無水, sd; Me ₂ N ⁺ C(SO ₂ CF ₃) ₃ (6.0%)	DMF (38.2)	1.08	90-100 8.0	>42% ***	>37.5% ***	>4% ***	9.1
C28	KI(3.7%), wet	DMF (38.2)	1.11	82-85 6.0	NR	NR	NR	NA
C29	KI(3.5%), 無水 18-C-6(5.1%)	DMF (38.2)	1.09	81-82 7.0	NR	NR	NR	NA

NRは無反応である。

*PESFおよびスルホンの%收率は、SO₂F₂の投入量に基づく。

**いずれの場合にも、合計32mLの溶剤を使用した。

***測定しなかつた、出口ガスにおける軽微な生成物損失。

sd=嗜霧乾燥、E=誘電率、wetは、反応器が環境大気中で負荷され、また反応物質および触媒が、大気中の水分から保護されていないことを意味する。

【0045】

比較例C1、C2、C3、C7、C12、C18、C21、およびC22は、相対的に低い金属フッ化物触媒のみ（クラウンエーテル助触媒を含まない）の触媒活性を示す。

【0046】

比較例C13は、アクリルポリエーテル助触媒と組み合せたときの、相対的に低い金属フッ化物触媒の触媒活性を示す。

【 0 0 4 7 】

比較例 C 2 7 は、四級アンモニウム助触媒と組み合せたときの、触媒相対的に低い金属フッ化物の触媒活性を示す。

【 0 0 4 8 】

比較例 C 2 1 ~ C 2 2 および実施例 2 5 ~ 2 6 は、水が触媒活性に及ぼす悪影響を示す。

【 0 0 4 9 】

比較例 C 2 8 ~ C 2 9 は、クラウンエーテル助触媒を使用するときでさえ、非常に低い K I の触媒活性を示す。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 9 および 2 0 は、高度にフッ素化された補助溶剤を使用したときの、P E S F 収量および選択性における利点を示す。

10

【 0 0 5 1 】

実施例 2 0 、 2 3 、および 2 4 は、クラウンエーテル助触媒の濃度が低下するにつれて、いかに触媒活性が低減するかを示す。

【 0 0 5 2 】

比較例 C 8 および C 1 0 は、低誘電率の溶剤が使用される場合、金属フッ化物 / クラウンエーテル触媒混合物で得られる、相対的に低い触媒活性を示す。

【 0 0 5 3 】

比較例 C 5 、 C 9 、および C 1 1 は、 $(M e_2 N)_2 C = C (N M e_2)_2$ 、 $M e_3 N$ および PROTON - SPONGE (商標) / $E t_3 N - 3 H F$ が効力のない触媒であることを示す。

20

【 0 0 5 4 】

実施例 4 、 1 4 、 1 5 、 1 6 、 1 7 、 1 9 、 2 0 、 2 3 、 2 4 、および 2 6 は、高誘電率溶剤、および高度にフッ素化された補助溶剤とそれらの混合物を使用するとき、本発明の無水金属フッ化物触媒 / クラウンエーテル助触媒混合物で得られる、改良された変換、速度、および生成物収量を示す。

【 0 0 5 5 】

実施例 6 から、無水四級アンモニウム塩を、本発明の触媒混合物をさらに加えても、触媒能力にほとんどまたは全く影響を及ぼさず、またプロセス利点または不利点を与えないことが分かる。

30

【 0 0 5 6 】

さらに、反応器圧力および温度対反応時間の比較プロット (図 1 ~ 6) 、たとえば C 1 2 (図 4) 、 C 1 8 (図 5) 、 C 2 2 (図 6) 、 1 4 (図 1) 、 1 9 (図 2) 、および 2 0 (図 3) 、ならびに T F E 変換の平均速度を比較する棒グラフ (図 7) に、 C s F または K F 触媒と対比して、本発明の二元触媒の改良された反応性を示す。本発明の二元触媒は、時間の経過により反応器圧の比較的急速な低下 (気体の T F E および $S O_2 F_2$ 試薬の液体生成物への変換による) をもたらすが、比較用一元金属フッ化物触媒は、同程度以上の温度で、はるかに遅い反応器圧の低下をもたらすことが、図 1 ~ 6 で明白である。これらの実施例における圧力低下速度は、P E S F および / または P D E S を生成するための、 T F E と $S O_2 F_2$ との反応速度の直接測定である。既知の一元金属フッ化物触媒と比較して、相対的に高い本発明の二元触媒の活性も、 T F E 変換の平均速度を示す図 7 の棒グラフから明白である。後者の速度は、反応終了時に測定される T F E 変換率を使用し、時間で表した総反応時間で割ることにより算出した。

40

【 0 0 5 7 】

実施例 2 7 ~ 4 6

本発明の触媒反応を、異なる 2 つの方法で実行した。実施例 2 7 ~ 2 8 では、「前投入」方法を使用し、実施例 2 9 ~ 4 7 では、「同時給送」方法を使用した。これらの実施例を、5 つのシリーズに編成し、各シリーズを 1 回分の溶剤 / 触媒混合物で実行した。

【 0 0 5 8 】

50

400 psig (2.86 MPa) の破裂板セットならびに 375 psi (2.59 MPa) 室素供給および真空への連結部を有する、容量 1 - ガロン (3.8 リットル) の、攪拌反応器を使用した。該反応器は、温度制御用のウォーター・ジャケットを具有していた。コントローラーを使用して、ジャケット温度を制御するための蒸気 - 水比弁を操作した。

【0059】

リモネンインヒビターを除去するために、TFE は、炭素吸収カラムを通して供給した。

【0060】

例の最後に、乾燥氷浴中に入れた真空シリンダーに、反応器を排気することにより、PESF および PDES 粗生成物を回収した。コルドシリンダーは、未反応の TFE および SO_2F_2 、ならびに生成物 PESF および PDES を、反応器から引き抜いて、凝結させた。生成物シリンダーへの流れは、25 ~ 50 psi (172 ~ 344 kPa) で失速する傾向があったため、各例で、良好な物質収支を得るために、第 2 の真空生成物シリンダーを必要とした。各シリーズの例を開始するために、該反応器をすすぎ、を用いて約 100 の脱塩水で 2 回、次いで、約 100 のアセトンで、最後に、100 の不活性な過フッ素化した流体で、すすいで煮沸した。できるかぎり多くの水を蒸発させるために、各すすぎおよび煮沸後に、該反応器を排気した。すすぎおよび煮沸手順の完了後、2.25 リットルステンレススチール製シリンダーから、次の溶剤 / 触媒混合物を、該反応器に投入した。一連の手順が完了した後、反応器を空にし、前述の通りに清掃し、次いで、次の 1 回分の溶剤 / 触媒を投入した。

【0061】

5 シリーズの例で使用した溶剤 / 触媒バッチの概要を表 2 に示す。

【0062】

【表 5】

表 2 : 溶剤/触媒バッチ

シリーズ番号	シリーズ当たりの触媒実施例の数	溶剤/触媒混合物の説明
1	7	DMF 1.890kg, 18-クラウン-6(無水)125g, KF(無水)62.5g
2	3	DMF 0.944kg, 18-クラウン-6(無水)62.5g, KF(無水)31.2g, FC-1 1.909kg
3	5	DMF 0.944kg, 18-クラウン-6(無水)62.5g, KF(無水)31.2g, FC4 ₃ 1.845kg
4	2	DMF 0.944kg, 18-クラウン-6(無水)62.5g, KF(無水)31.2g, FC3255 1.773kg
5	3	DMF 1.888kg, 18-クラウン-6(無水)62.5g, KF(無水)31.2g

【0063】

前投入方法

最初の 2 つの触媒反応は、前投入方法で実施した。この操作方法では、該反応器を操業温度に加熱し、次いで、反応で使用する全ての SO_2F_2 を投入した。次に、TFE を投入して所望の操業圧力まで圧力を上昇させ、反応を開始させた。反応が進行するにつれて、反応物質が消費されるため、圧力が低下した。圧力が 10 psi (69 kPa) 低下した各時点で、圧力を目標の操業圧力に戻すために、より多くの TFE を該反応器に給送した。所定の量の TFE が給送されたとき、TFE 給送を停止し、反応が完了まで進むにつれて、反応器圧が低下するままにしておいた。

【0064】

実施例 28 に後続する全ての反応は、同時給送方法で、240 psi (1.65 MPa)

10

20

30

40

50

a) にて実施した。

【 0 0 6 5 】

同時給送方法

同時給送反応方法では、最初に真空にした、予熱した反応器に、まず所望の操業圧力のおよそ半分まで SO_2F_2 を入れ、次いで TFE を加えて、圧力を操業圧力（通常は 240 psia (1.65 MPa)）まで上げた。反応が進行するにつれて、その操業のための反応物質の給送合計に達するまで、 SO_2F_2 および TFE を交互に加えて、反応器圧を所望の操業圧力に維持した。2種の給送ガスは、溶剤 / 触媒混合物中への溶解度が異なっていたため、 SO_2F_2 は通常は約 10 psia (69 kPa) 間隔で加え、TFE は通常は約 13 psia (90 kPa) 間隔で加えた。1操業のための全ての SO_2F_2 および TFE を加えたとき、反応が完了するまで、圧力が低下するままにしておいた。10

【 0 0 6 6 】

各稼動の終わりに、GC 分析のために、ヘッドスペースガスのシリンダーサンプル、および各生成物シリンダーからの液体サンプルを収集した。蒸発を防止するために、液体サンプルをドライアイス内に保った。さらに、-78 でさえも、第1の生成物シリンダー内に収集された材料は、20 ~ 50 psia (138 ~ 345 kPa) の蒸気圧を有するため、各実施例からの、第1のサンプルシリンダーから、少量の TFE および SO_2F_2 が失われた。

【 0 0 6 7 】

パック入りの 9 フィート × 1 / 8 インチ (275 cm × 32 cm) のステンレススチール製スペルコ (Supelco) 60 / 80 カーボパック (Carbopack) C カラムを具備する HP 5890 ガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph)、および熱伝導度検出器を用いて、サンプルを分析した。初期等温保持なしで、15 / 分で 0 から 250 まで、炉に傾斜をつけた。結露を防止するために、プラスチック製バッグ内で、ドライアイス温度まで予備冷却した 10 μ l シリンジを使用した冷却注入により、低沸点サンプルを分析した。使い捨ての 1 ml プラスチック製シリンジを使用して、ガスサンプルを導入した。GC による面積パーセント応答は、生成物サンプルからの質量パーセント濃度に比例していた。20

【 0 0 6 8 】

これらの実施例に関する条件および結果の概要を、下表 3 に示す。30

【 0 0 6 9 】

【表 6】

表 3 (その 1)

実施例	種別データ	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
温度 ℃	100	80	72	70	70	50	100	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
圧力 psi/a (MPa)	330 (2.28)	340 (2.34)	280 (1.93)	280 (1.93)	240 (1.65)	240 (1.65)	280 (1.93)	240 (1.65)	240 (1.65)	240 (1.65)	240 (1.65)	240 (1.65)	280 (1.93)	240 (1.65)	240 (1.65)	240 (1.65)	240 (1.65)	240 (1.65)	240 (1.65)		
溶剤/ 触媒 投入 (シリーズ 数)	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	
給送 方法	前投入	前投入	同時 給送	同時に 給送	同時に 給送																
TFE/ SOF, 給送比	1	1	1.1	1.1	1	1	1	1	1	1.1	1.1	1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.10	1.2	1.2	1.1	
ガス・ 給送 速度 g/分平均																					
種動 長さ 時間	5	12	14	15	20	29	9	17	20	28	14	18	22	28	33	15	24	9	11	16	
TFE 消費率 ⑥	97	97	99	96	97	88	98	97	95	94	98	98	96	98	97	98	98	99	99	99	

【表7】

実施例	稼動データ											
SOF ₂	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
消費率 (%)d	86	78	87	88	76	70	78	83	89	88	79	91
PESF吸率 (回収されたS ベース), %	63	64	68	68	58	59	55	70	73	75	80	69
PDES吸率 (回収されたS ベース), %	20	15	19	20	18	12	16	7	11	14	10	11
合わせた 吸率(回 収された Sベース) ,	83	78	87	87	76	71	71	78	84	90	89	91
PDES/ PESF (モル比)	0.31	0.23	0.28	0.29	0.31	0.21	0.30	0.11	0.15	0.19	0.12	0.16
SOF ₂ 投入合計 (g)	682	752	753	751	750	752	751	754	756	753	702	752
投入合計 (g)	671	738	812	810	736	737	736	737	814	888	885	560

表3(その2)

【0070】

実施例27および28では、該触媒反応は、長時間で平衡に達し、投入したT F E の1~2%および幾らか多いS O₂ F₂が未反応のままのようである。表3中の稼動の長さは、投入した給送物および反応が減少したときの圧力低下に基づいて、99%平衡に達するために要する時間である。

【0071】

10

20

30

40

50

幾つかのシリーズでは、同一触媒 / 溶剤系を使用した各連続触媒反応で、反応が減速した。たとえば、実施例 37 ~ 41までの 5 シリーズの稼動で、実施例 37 の反応時間（すなわち、稼動時間）は 14 時間であり、実施例 41 の反応時間は 33 時間であった。

【0072】

表 3 から分かる通り、連続給送方法を使用して、比較的低いシステム圧力を維持しながら、PESF および PDES の高変換率および高収率を達成することができる。

【0073】

該触媒系は、多回再使用することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【0074】

10

- 【図 1】実施例 14 に関する、反応温度および圧力対時間のグラフである。
- 【図 2】実施例 19 に関する、反応温度および圧力対時間のグラフである。
- 【図 3】実施例 20 に関する、反応温度および圧力対時間のグラフである。
- 【図 4】実施例 C12 に関する、反応温度および圧力対時間のグラフである。
- 【図 5】実施例 C18 に関する、反応温度および圧力対時間のグラフである。
- 【図 6】実施例 C22 に関する、反応温度および圧力対時間のグラフである。
- 【図 7】実施例 14、19、および 20 ならびに比較例 C12、C18、および C22 に関する、単位時間当たりの TFE 変換率として表した平均反応速度の棒グラフである。

【図 1】

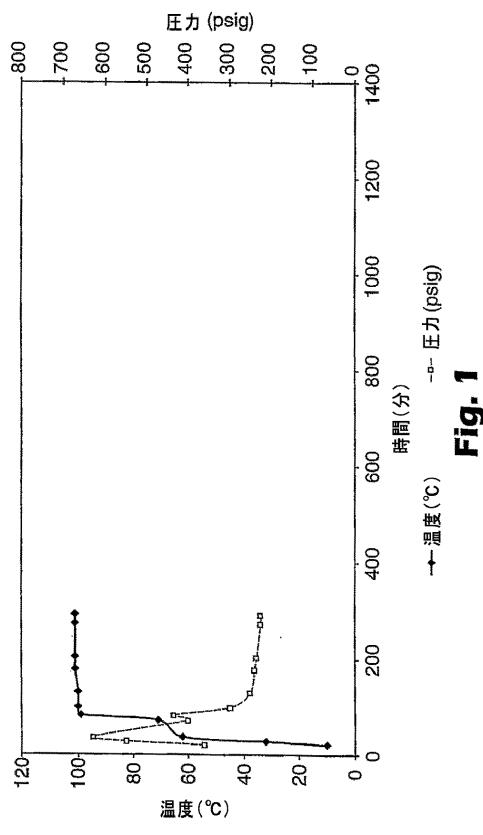


Fig. 1

【図 2】

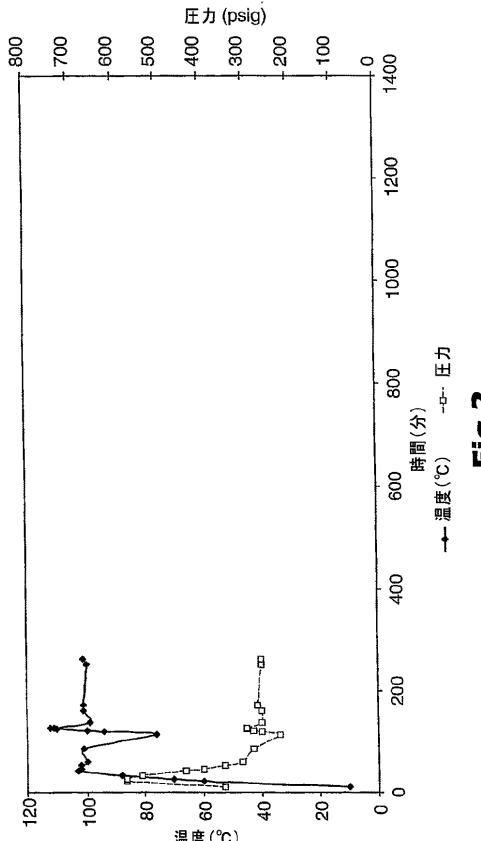
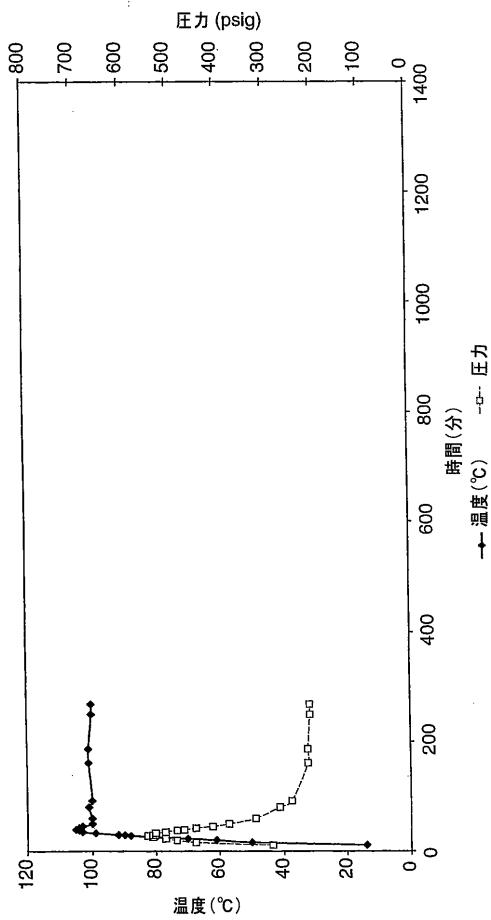
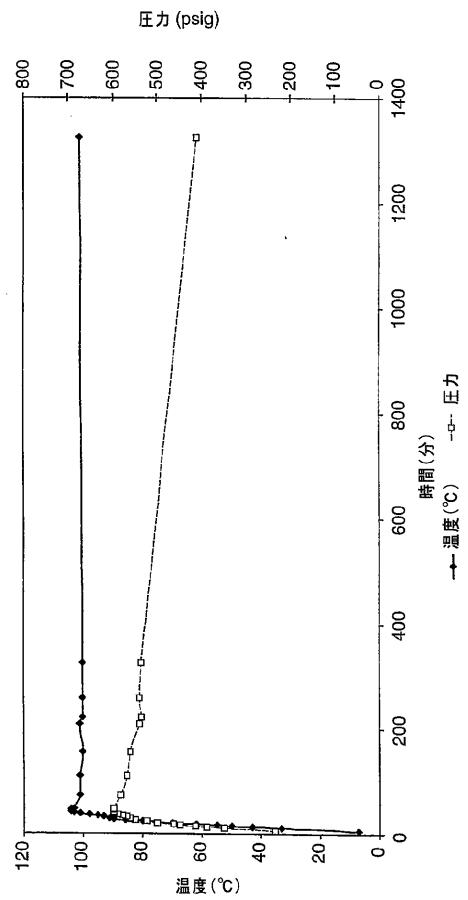


Fig. 2

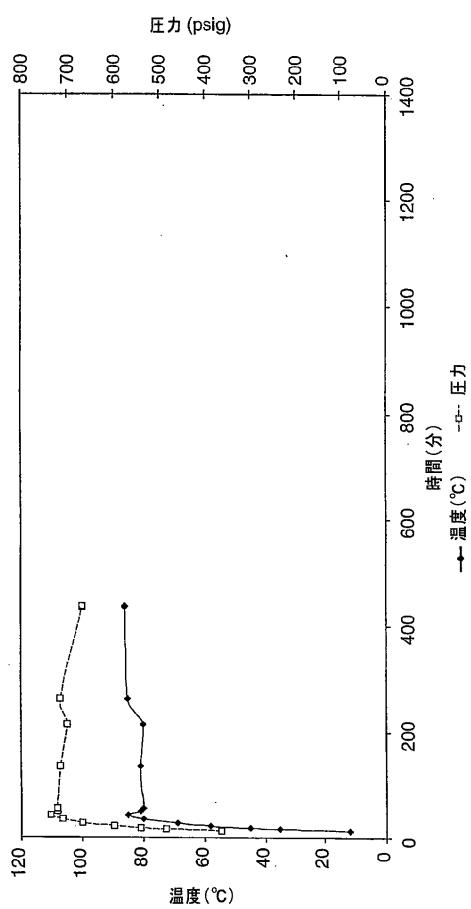
【図3】

**Fig. 3**

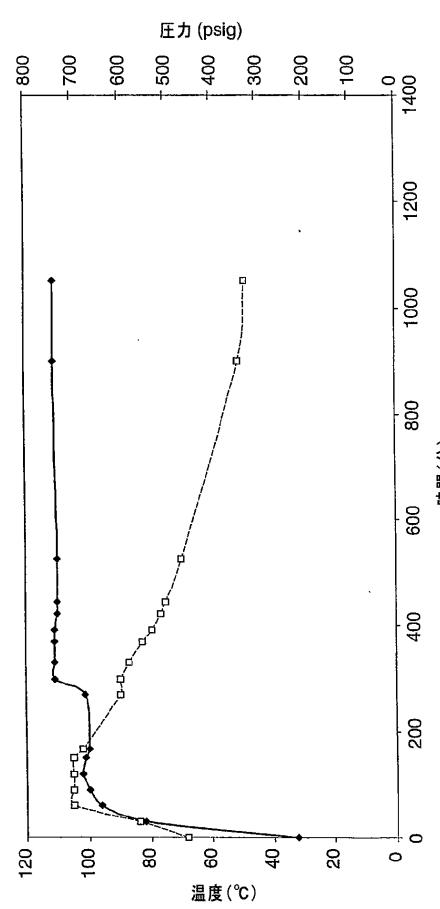
【図4】

**Fig. 4**

【図5】

**Fig. 5**

【図6】

**Fig. 6**

【図7】

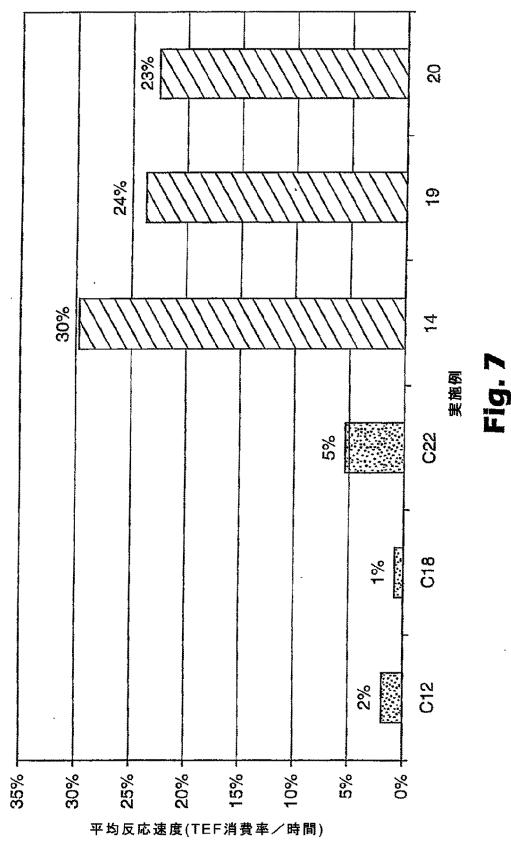


Fig. 7

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ラマンナ , ウィリアム エム .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック
ス 33427

(72)発明者 バーレラ ,マイケル ディー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック
ス 33427

(72)発明者 バウアー ,ジェラルド エル .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック
ス 33427

(72)発明者 チェバーコブ ,ユリ

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック
ス 33427

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2001-039942 (JP, A)

特開平08-176096 (JP, A)

特開昭48-028409 (JP, A)

Inorganic Chemistry , 1991年 , 30(22) , p.4122-4125

Inorganic Chemistry , 1983年 , 22(6) , p.967-971

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07C 315/00

C07C 317/00

CA/REGISTRY(STN)