(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2001年12月13日 (13.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/94285 A1

(51) 国際特許分類[7]: C07C 41/01, 43/17, 27/00, 51/58

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/01735

(22) 国際出願日: 2001年3月6日 (06.03.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-166773 2000年6月2日 (02.06.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡添 隆 (OKAZOE, Takashi) [JP/JP]. 渡邉邦夫 (WATANABE, Kunio) [JP/JP]. 立松 伸 (TATEMATSU, Shin) [JP/JP]. 佐藤正邦 (SATO, Masakuni) [JP/JP]. 室伏英伸 (MUROFUSHI, Hidenobu) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 簗瀬亙一 (YANASE, Koichi) [JP/JP]. 鈴木泰弘 (SUZUKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING UNSATURATED COMPOUNDS BY PYROLYSIS

(54) 発明の名称: 熱分解反応による不飽和化合物の製造方法

(57) Abstract: A process for preparing unsaturated compounds of the general formula (2) useful as raw materials for the production of fluororesins or the like in a few steps and in high yield by using compounds of the general formula (1) as the starting material. Specifically, a process for preparing compounds represented of the general formula (2): $CR^bR^c=CR^dR^e$ (including $CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$) by pyrolysis of a compound having at least one partial structure represented by the general formula (1): $-COOCF_2CR^bR^c-CXR^dR^e$, for example, $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF-(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$, with R^b to R^e being each hydrogen, halogeno, a monovalent organic group which is not converted by pyrolysis, or the like.

(57) 要約:

本発明は、（式１）を出発物質として、フッ素樹脂原料等として有用な不飽和化合物（式２）を、短い工程かつ高収率で製造する。

すなわち本発明は、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$等の$-COOCF_2CR^bR^c-CXR^dR^e$（式１）で表される部分構造を１個以上有する化合物を熱分解することによる$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$等の$CR^bR^c=CR^dR^e$（式２）で表される化合物の製造方法を提供する。ただし、R^b～R^eは、水素原子、ハロゲン原子、または、熱分解反応により変化しない１価有機基等を示す。

WO 01/94285 A1

MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

熱分解反応による不飽和化合物の製造方法

＜技術分野＞

本発明は、有用な樹脂原料となりうる不飽和化合物の製造方法および該不飽和化合物を用いた重合体の製造方法に関する。

＜背景技術＞

ペルフルオロ（アルキルアルケニルエーテル）等の不飽和化合物は、フッ素樹脂の原料モノマーとして有用である。フッ素樹脂は、耐熱性と耐薬品性に優れた性質を有することから、広い分野で使用される。従来より、ペルフルオロ（アルキルアルケニルエーテル）は、ペルフルオロエポキシド類の二量化反応、または、ペルフルオロアルカン酸フルオリドをアルカリ金属フッ化物の存在下にペルフルオロエポキシド類と反応させてペルフルオロ（２－アルコキシアルカン酸）フルオリド類とし、つぎに、ガラスビーズまたはソーダ灰等のアルカリ金属塩の存在下に熱を加える反応により工業的に製造される（Ｍｅｔｈｏｄｓ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，４，Ｖｏｌ．１０ｂ，Ｐａｒｔ １，ｐ．７０３等）。

また、エステル結合を熱により分解する反応としては、炭素数１６以上のペルフルオロ化されたアルキルエステル化合物を加熱して酸フルオリド化合物を得る反応が知られる（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１２０，７１１７（１９９８））。

＜発明の開示＞

従来のペルフルオロ（アルキルアルケニルエーテル）の製造方法は、反応の制御が難しく、原料の価格が高く、工業的製造方法としては、経済的に不利である問題があった。

＜発明を実施するための最良の形態＞

本発明は、安価に入手可能な化合物を原料として一工程で不飽和化合物を得る製造方法を提供する目的でなされた下記発明である。

すなわち本発明は、下式１で表される部分構造を１個以上有する化合物を熱分解することによる下式２で表される化合物の製造方法を提供する。

$-COOCF_2CR^bR^c-CXR^dR^e$・・・式１

$CR^bR^c=CR^dR^e$・・・式２

ただし、

R^b、R^c、R^d、R^e：それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、熱分解反応により変化しない１価有機基を示す。また、R^b、R^c、R^d、およびR^eから選ばれる２つは互いに連結して熱分解により変化しない２価有機基を形成し、残余の２つは、互いに連結して熱分解により変化しない２価有機基を形成していてもよく、または残余の２つはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、もしくは熱分解反応により変化しない１価有機基であってもよい。

Ｘ：ハロゲン原子である。

本明細書においては、式１Ａで表される化合物を、化合物（１Ａ）のように記す。他の式で表される化合物においても同様に記す。

本明細書における有機基とは、炭素原子を必須とする基をいい、飽和、不飽和のいずれの構造であってもよい。有機基としては、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲノ炭化水素基、またはハロゲノ（ヘテロ原子含有炭化水素）基が好ましい。

炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基中には、炭素－炭素結合として、単結合、二重結合、または三重結合が存在していてもよい。脂肪族炭化水素基は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または環構造を部分的に有する構造のいずれであってもよい。

炭化水素基としては、飽和炭化水素基が好ましい。１価飽和炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基や、シクロアルキル部分を有する１価飽

和炭化水素基（シクロアルキルアルキル基等）が好ましい。アルキル基としては、炭素数１～１０のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が特に好ましい。シクロアルキル基としては、３～６員環のシクロアルキル基、または該シクロアルキル基の水素原子の１個以上がアルキル基で置換された基が好ましい。シクロアルキルアルキル基としては、炭素数１～３のアルキル基が有する水素原子の１個が前記シクロアルキル基で置換された基が好ましく、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。

２価飽和炭化水素基としては、アルキレン基、シクロアルキレン部分を有する基、シクロアルキル部分を有する２価飽和炭化水素基（シクロアルキルアルキレン基等）が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子であり、フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましく、とりわけフッ素原子または塩素原子が好ましい。

ハロゲノ炭化水素基とは、上記炭化水素基中に存在する水素原子の１個以上がハロゲン原子によって置換された基をという。ハロゲノ炭化水素基中には水素原子が存在していても存在しなくてもよい。ハロゲノ炭化水素基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子が好ましい。また、炭化水素基中に存在する水素原子の一部がハロゲン原子によって置換された基を、部分ハロゲノ炭化水素基という。部分ハロゲノ炭化水素基中には、水素原子が存在する。また、ペルハロゲノ炭化水素基とは、基中に存在する水素原子の全てがハロゲン原子によって置換された基をいう。ペルハロゲノ炭化水素基中には水素原子は存在しない。ハロゲノ基およびペルハロゲノ基中に存在するハロゲン原子は、１種であっても２種以上であってもよい。

ハロゲノ１価飽和炭化水素基としては、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、部分的に環構造を有していてもよく、フルオロアルキル基またはフルオロ（部分クロロアルキル）基等が挙げられる。ハロゲノ１価炭化水素基の炭素数は１～２０が好ましい。ペルハロゲノ１価飽和炭化水素基としては、ペルフルオロアルキル基またはペルフルオロ（部分クロロアルキル）基（すなわ

ち、部分クロロアルキル基中の水素原子の全てがフッ素化された基）が好ましい。ハロゲノ１価炭化水素基の炭素数は１～２０が好ましい。これらの基の具体例としては、以下の例示中に記載した基が挙げられる。

ハロゲノ２価飽和炭化水素基としては、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、部分的に環構造を有していてもよく、フルオロアルキレン基またはフルオロ（部分クロロアルキレン）基が好ましい。ペルハロゲノ２価飽和炭化水素基としては、ペルフルオロアルキレン基、またはペルフルオロ（部分クロロアルキレン）基（すなわち、部分クロロアルキレン基中の水素原子の全てがフッ素化された基）が好ましい。

ヘテロ原子含有炭化水素基としては、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子等のヘテロ原子と、炭素原子と、水素原子とからなる基をいう。そして、ヘテロ原子は、ヘテロ原子そのものであっても、ヘテロ原子が結合してヘテロ原子団となっていてもよい。ヘテロ原子およびヘテロ原子団は、いずれも熱分解反応によって変化しないものが好ましく、ヘテロ原子としては、エーテル性酸素原子（－Ｏ－）が特に好ましい。ヘテロ原子含有炭化水素基の炭素数は１～２０が好ましい。ヘテロ原子含有炭化水素基としては、前記炭化水素基の炭素－炭素原子間に２価ヘテロ原子または２価ヘテロ原子団が挿入された基、または前記炭化水素基中の炭素原子にヘテロ原子が結合した基、または前記炭化水素基の結合末端の炭素原子に２価ヘテロ原子または２価ヘテロ原子団が結合した基が好ましい。ヘテロ原子含有基としては、化合物の有用性の点からエーテル性酸素原子含有基が特に好ましく、特に結合末端にエーテル性酸素原子が存在する基が好ましい。

ヘテロ原子含有１価炭化水素基としては、入手しやすさ、製造しやすさ、および生成物の有用性の点から、エーテル性酸素原子含有アルキル基が好ましく、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基が特に好ましい。ヘテロ原子含有２価炭化水素基としては、ヘテロ原子含有１価炭化水素基中の水素原子１個が結合手になった基であり、エーテル性酸素原子含有アルキレン基が好ましい。

ハロゲノ（ヘテロ原子含有炭化水素）基としては、フルオロ（ヘテロ原子含

有炭化水素）基またはフルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有炭化水素））基が好ましい。ハロゲノ（ヘテロ原子含有炭化水素）基の炭素数は１～２０が好ましい。ペルハロゲノ（ヘテロ原子含有炭化水素）基としては、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有炭化水素）基またはペルフルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有炭化水素））基が好ましい。

ハロゲノ（ヘテロ原子含有１価飽和炭化水素）基としては、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。ハロゲノ（ヘテロ原子含有１価飽和炭化水素）基としては、フルオロ（ヘテロ原子含有アルキル）基またはフルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有アルキル））基が好ましい。ペルハロゲノ（ヘテロ原子含有１価飽和炭化水素）基としては、ペルフルオロ（アルコキシル）基またはペルフルオロ（部分クロロ（アルコキシル））基が好ましい。

ハロゲノ（ヘテロ原子含有２価飽和炭化水素）基としては、ハロゲノ（ヘテロ原子含有１価飽和炭化水素）基中の水素原子１個が結合手になった基であり、フルオロ（エーテル性酸素原子含有２価アルキレン）基、フルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有２価アルキレン））基が好ましい。ペルハロゲノ（ヘテロ原子含有２価飽和炭化水素）基としてはペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有２価アルキレン）基、ペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有２価アルキレン））基が好ましい。

本発明においては、式１で表される部分構造を１個以上有する化合物（以下、化合物（Ｉ）という。）を熱分解する。

化合物（Ｉ）におけるR^b～R^eがそれぞれ熱分解により変化しない有機基である場合、該有機基とは、本発明における熱分解反応の前後において、その化学構造が変化しない有機基をいう。該有機基としては、該基中に「$COOCF_2C-CX^a$（ただし、X^aはハロゲン原子）」なる部分構造が存在しない基（以下、該基を基（Ａ）という。）、熱分解の反応条件で化学的に不安定な構造を持たない基、が挙げられる。

熱分解により変化しない有機基である場合のR^b～R^eとしては、炭化水素基またはハロゲノ炭化水素基が挙げられる。ヘテロ原子含有炭化水素基またはハ

ロゲノ（ヘテロ原子含有炭化水素）基は、基中のヘテロ原子またはヘテロ原子団が熱分解反応により変化する場合（たとえば、基（A）等）を除いて、通常は熱分解により変化しない基である。熱分解反応の前後において、化学構造が変化しない有機基に関する上記説明は、該有機基が１価であっても２価であってもあてはまり、以下のR^b～R^eについての説明から基（A）は除かれる。

R^b～R^eとしては、飽和炭化水素基、ハロゲノ飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有飽和炭化水素基、ハロゲノヘテロ原子含有飽和炭化水素基が好ましい。さらに、R^b～R^eはフッ素原子を含むこれらの基が好ましく、ペルフルオロ飽和炭化水素基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（部分クロロ飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有炭化水素））基（以下、これらの基を総称して基（R^F）という。）が好ましい。

基（R^F）が１価の基である場合の炭素原子数は１～２０が好ましい。該基としては、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、またはペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基（以下、これらの基を総称して基（R^{F1}）という。）が好ましい。

基（R^F）が２価の基である場合の炭素数は１～２０が好ましい。該基としては、ペルフルオロアルキレン基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキレン）基、ペルフルオロ（部分クロロアルキレン）基、またはペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキレン））基（以下、これらの基を総称して基（R^{F2}）という。）であるのが好ましい。

これらの基（R^F）の例としては、後述する具体的な化合物中に具体的に示される。本発明においては化合物（Ｉ）を熱分解する。化合物（Ｉ）中の式１で表される部分構造は２個以上存在していてもよく、その場合には、該部分構造に対応する化合物（２）が生成する。通常の場合には、式１で表される部分構造は１個であるのが好ましい。さらに化合物（Ｉ）としては、化合物（１Ａ）が好ましい。

$R^aCOOCF_2CR^bR^c-CXR^dR^e$・・・式１Ａ

R^aは、水素原子、ハロゲン原子、または、１価有機基を示す。ただし、R^b、R^c、R^d、R^e、およびXは、上記と同じ意味を示す。Xは、フッ素原子であるのが好ましいが、熱分解反応のしやすさの点からは塩素原子が好ましい。

ここで、R^aが１価有機基である場合には、$R^1CF(CF_3)-$、$R^2OCF(CF_3)-$、$R^3CF_2CF_2-$、または$R^4OCF_2CF_2-$（ただし、R^1～R^4は、それぞれ独立に１価有機基を示し、１価の基である場合の基（R^F）が好ましく、特に基（R^{F1}）が好ましい。）である場合が好ましい。R^aがこれらの基である場合には、熱分解反応で生成するR^aCOF（式３）で表される化合物（３）が熱分解反応の条件で、$R^1CF=CF_2$、$R^2OCF=CF_2$、$R^3CF=CF_2$、または$R^4OCF=CF_2$に化学変換されうる。$-CF=CF_2$構造を有するこれらの化合物は、重合性の不飽和結合を有する有用な化合物である。R^aは$CXR^dR^e-CR^bR^c-$（ただし、R^b～R^eは上記と同じ意味を示し、Xはハロゲン原子を示す。）で表される基が好ましく、特に該基が$R^1CF(CF_3)-$、$R^2OCF(CF_3)-$、$R^3CF_2CF_2-$、または$R^4OCF_2CF_2-$であるのが好ましい。

さらに、本発明の反応は、含フッ素の不飽和化合物が生成させる方法として特に有用な方法である。化合物（Ｉ）としては、化合物（１A^F）が好ましく、特に化合物（１Ｂ）であるのが好ましい。

$R^{af}COOCF_2CR^{bf}R^{cf}-CXR^{df}R^{ef}$・・・式１$A^F$

ただし、

R^{af}：フッ素原子またはペルフルオロ１価有機基。

R^{bf}、R^{cf}、R^{df}、R^{ef}：それぞれ独立に、フッ素原子または熱分解反応により変化しない含フッ素１価有機基である。また、R^{bf}、R^{cf}、R^{df}、R^{ef}から選ばれる２つは互いに連結して、熱分解反応により変化しない含フッ素２価有機基を形成し、残余の２つは互いに連結して、熱分解反応により変化しない含フッ素２価有機基を形成を形成していてもよく、または残余の２つはそれぞれ独立に、フッ素原子、もしくは熱分解反応により変化しない含フッ素１価有

機基であってもよい。含フッ素２価有機基は１つであっても２つであってもよく、１つであるのが好ましい

Ｘ：ハロゲン原子である。

特にR^aが$CXR^dR^e-CR^bR^c-$である場合の下式１Ｂで表される化合物は、熱分解反応による生成物として、化合物（２）が主生成物となるため好ましい。この場合、反応の過程で生成しうる$FCO-CR^bR^c-CXR^dR^e$（式３Ｂ）は熱分解反応の条件で化合物（２）に変換される。化合物（３Ｂ）の実質的に全てが化合物（２）に変換された場合には、実質的に化合物（２）のみが生成物になるため、分離精製の手間が省略できる。

$CXR^dR^e-CR^bR^c-COOCF_2CR^bR^c-CXR^dR^e$・・・式１Ｂ

ただし、R^b、R^c、R^d、R^e、およびＸは、上記と同じ意味を示す。

さらに、化合物（１Ｂ）としては、生成物の有用性の点から化合物（$1B^F$）が好ましい。

$CXR^{df}R^{ef}-CR^{bf}R^{cf}-COOCF_2CR^{bf}R^{cf}-CXR^{df}R^{ef}$

・・・式$1B^F$

ただし、R^{bf}、R^{cf}、R^{df}、R^{ef}、およびＸは、上記と同じ意味を示す。

さらに化合物（１Ａ）および化合物（１Ｂ）において、R^b、R^c、R^d、およびR^eから選ばれる１以上の基は、生成する化合物（２）の有用性の点から、末端にエーテル性酸素原子を有する基（たとえば、ペルフルオロ（アルコキシル基）またはペルフルオロ（部分クロロ（アルコキシル））基が好ましい。）であり、かつ、残余の基が存在する場合には該基がフッ素原子であるのが好ましい。とりわけR^b、R^c、R^d、R^eから選ばれるいずれか１つの基がペルフルオロ（アルコキシル基）またはペルフルオロ（部分クロロ（アルコキシル））基であり、かつ、残余の３つの基がフッ素原子であるのが好ましい。また、R^b、R^c、R^d、およびR^eが２価有機基を形成している場合には、該２価有機基の両結合末端がエーテル性酸素原子である場合が好ましい。

また、熱分解反応で生成する化合物（３）が、化合物（２）と沸点差が大きくなるように化合物（１Ａ）中のR^aを選択した場合には、化合物（２）と化合

物（３）との分離が容易であり好ましい。たとえば、R^aがフッ素原子である場合や、R^aの分子量を大きくした場合等が挙げられる。該沸点差は、２℃以上が好ましく、特に２０℃以上が好ましい。さらに、R^aの分子量を大にすることにより、化合物（３）の沸点を化合物（２）の沸点よりも２℃以上高くするのが好ましく、特に２０℃以上高くするのが好ましい。

化合物（１Ａ）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、以下においてＣｙ^{F}はペルフルオロ（シクロヘキシル）基を示す。

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$CF_3CF_2COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

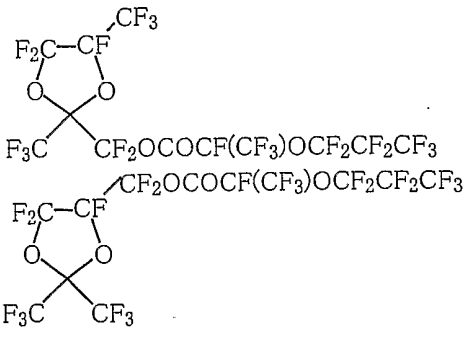
$CF_2ClCFClCF_2CF_2O(CF_3)CFCOOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CFClCF_2Cl$、

$CF_2ClCFClCF_2CF(CF_3)OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2CFClCF_2Cl$、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CFClCF_2Cl$、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2Cy^F$、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_9CF_3$、



本発明においては、化合物（Ｉ）の熱分解反応により化合物（２）を得る。熱分解反応は、加熱することにより実施できる。該反応は、気相反応または液相反応で通常は実施し、気相反応で実施するのが効率的であり好ましい。そして、熱分解反応の方法および反応温度は、化合物（Ｉ）の沸点や安定性により

選択するのが好ましい。

さらに、化合物（Ｉ）は、気相反応で熱分解反応を行いうる理由から、常圧における沸点が３５０℃以下であるのが好ましい。また、化合物（Ｉ）の沸点は５０℃以上であるのが好ましい。気相反応は、連続式反応で行うのが好ましい。連続式反応は、加熱した反応管中に気化させた化合物（Ｉ）を通し、生成した化合物（２）を出口ガスとして得て、これを凝縮し、連続的に回収する方法により実施するのが好ましい。

気相反応で熱分解を行う場合の反応温度は、化合物（Ｉ）の構造により適宜変更されうるが、一般には１５０℃以上が好ましく、２００℃～５００℃が特に好ましく、とりわけ２５０℃～４５０℃が好ましい。反応温度が高くなりすぎると、生成物の分解反応が起こり収率が低下するおそれがある。また、反応温度が低すぎると、$FCOCR^bR^c-CXR^dR^e$の生成量が多くなり好ましくない。

また、本発明において気相反応で熱分解反応を行う場合には、管型反応器を用いるのが好ましい。管型反応器を用いる場合の滞留時間は、空塔基準で０．１秒～１０分程度が好ましい。反応圧力は特に限定されない。また、化合物（Ｉ）が高沸点化合物の場合には、減圧下で反応を実施するのが好ましい。特に化合物（Ｉ）が低沸点化合物である場合には、生成物の分解が抑制され、かつ反応率が高くなることから、加圧下で反応を実施するのが好ましい。

管型反応器を用いて気相反応を行う場合には、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填するのが、反応を促進させる理由から好ましい。アルカリ金属の塩またはアルカリ土類金属の塩としては、炭酸塩またはフッ化物が好ましい。ガラスとしては、一般的なソーダガラスが挙げられ、特にビーズ状にして流動性を上げたガラスビーズが好ましい。アルカリ金属の塩としては、炭酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、炭酸カリウム、または炭酸リチウムが挙げられる。アルカリ土類金属の炭酸塩としては、炭酸カルシウム、フッ化カルシウムまたは炭酸マグネシウム等が挙げられる。さらに、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩等の充填

物質を充填させる場合に、ガラスビーズや、炭酸ナトリウムの軽灰等であって、粒径が１００～２５０μm程度であるものを用いると、流動層型の反応形式を採用できることから特に好ましい。

これらの充填物質は、あらかじめ脱水処理を施すのが好ましい。脱水処理は、気相反応を行う反応温度で窒素ガス等の不活性ガスを流すことにより行うのが好ましい。該脱水処理を行うことによって、熱分解反応の収率を顕著に向上させうる。

気相反応においては、化合物（Ｉ）の気化を促進する目的で、熱分解反応には直接は関与しない不活性ガスの存在下で反応を行うのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。不活性ガス量は化合物（Ｉ）に対して０．０１～５０体積％程度が好ましい。不活性ガス量が多すぎると、生成物の回収量が低くなるおそれがあり好ましくない。一方、化合物（Ｉ）の沸点が高い場合には、熱分解を液相反応で行ってもよい。

化合物（１Ａ）の熱分解反応において、R^aが熱分解反応において変化しない基である場合や、化合物（３）が化学変換されなかった場合には、化合物（２）とともに化合物（３）が生成する。また、R^aが熱分解反応において変化する基である場合や、化合物（３）が化学変換された場合には、化合物（２）が主な生成物になる。本発明の熱分解反応の生成物は化合物（２）のみであるか、または、化合物（２）と化合物（３）の両方であるのが好ましい。化合物（２）および化合物（３）中のR^a、R^b、R^c、R^d、およびR^eは、用いた化合物（１Ａ）に対応する基である。

化合物（２）としては、化合物（$1A^F$）の熱分解反応で生成する化合物（2^F）が好ましい。

$CR^{bf}R^{cf}=CR^{df}R^{ef}$・・・式$2^F$

さらに、化合物（２）としては、該化合物を重合させて重合体とする場合の重合しやすさの観点から、R^b、R^c、R^d、およびR^eから選ばれる１以上の基が結合末端にエーテル性酸素原子を有する基（たとえば、ペルフルオロ（アルコキシル基）またはペルフルオロ（部分クロロ（アルコキシル））基が好まし

い。）であり、かつ、残余の基が存在する場合には該基がフッ素原子であるのが好ましい。とりわけR^b、R^c、R^d、およびR^eから選ばれるいずれか１つの基がペルフルオロ（アルコキシル基）またはペルフルオロ（部分クロロ（アルコキシル））基であり、かつ、残余の３つの基がフッ素原子であるのが特に好ましい。また、R^b、R^c、R^d、およびR^eが２価有機基を形成している場合には、該２価有機基の結合両末端がエーテル性酸素原子である場合が好ましい。

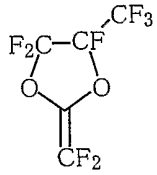
化合物（２）の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。下記化合物のうち、化合物（２Ａ）および化合物（２Ｂ）は、フッ素樹脂製造用モノマーとして有用な新規化合物である。

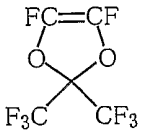
$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$、

$CF_2=CFOCF_2CF_2CFClCF_2Cl$、

$CF_2=CFOCF_2Cy^F$・・・２Ａ

$CF_2=CFO(CF_2)_9CF_3$・・・２Ｂ





また化合物（３）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

$(CF_3)_3CCF_2COF$、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$、

CF_3CF_2COF、

$CF_3(CF_2ClCFClCF_2CF_2O)CFCOF$、

$CF_2ClCFClCF_2CF(CF_3)OCF(CF_3)COF$、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$。

熱分解反応による生成物が実質的に化合物（２）のみとなる場合を除き、熱分解反応の生成物は通常の方法で分離精製するのが好ましい。分離精製法とし

ては、蒸留法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。化合物（２）および化合物（３）は、熱分解反応の原料化合物よりも低分子量であり、通常は低沸点の化合物となることから、未反応原料化合物は蒸留法により効率的に除去されうる。

本発明の化合物（Ｉ）の入手方法としては特に限定されず、市販化合物、公知の製造方法により製造された化合物を用いうる。特に化合物（１A^F）は、化合物（３^H）と化合物（４）とを反応させて製造されうる化合物（５）を液相フッ素化することにより製造するのが好ましい。化合物（１A^F）を液相中で液相フッ素化反応により製造する方法は、原料（化合物（３^H））が安価であり、かつ、種々の構造のものが入手できる点で好ましい。

$R^{a1}COX^1$・・・式３^H

$HOCH_2CR^{bH}R^{cH}-CX^2R^{dH}R^{eH}$・・・式４

$R^{a1}COOCH_2CR^{bH}R^{cH}-CX^2R^{dH}R^{eH}$・・・式５

ただし、

R^{a1}：R^{af}と同一の基または液相フッ素化によりフッ素化されてR^{af}になる基。

R^{bH}、R^{cH}、R^{dH}、R^{eH}：それぞれ独立に、液相フッ素化によりフッ素化されてR^{bH}はR^{bf}に、R^{cH}はR^{cf}に、R^{dH}はR^{df}に、R^{dH}はR^{df}になる基。

X^1：それぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子であり、後述する連続製造方法のしやすさの点でフッ素原子であるのが好ましい。

X^2：Ｘに対応する原子であり、Ｘがフッ素原子である場合には水素原子またはフッ素原子であり、Ｘがフッ素原子以外のハロゲン原子である場合には、該ハロゲン原子と同一のハロゲン原子。

R^{a1}がフッ素化される基である場合には、アルキル基、エーテル性酸素原子含有アルキル基、部分クロロアルキル基、および部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基から選ばれる基、該基中の水素原子の１個以上がフッ素原子に置換された基、該基中の炭素－炭素単結合の１個以上が炭素－炭素二重結合または炭素－炭素三重結合に置換された基（以下、これらの基を総称して

基（R^{H1}）という。）、または水素原子であるのが好ましい。

R^{bH}、R^{cH}、R^{dH}、R^{eH}は、それぞれ独立に、基（R^{H1}）、水素原子、またはフッ素原子が好ましい。または、R^{bH}、R^{cH}、R^{dH}、R^{eH}から選ばれる２つは互いに連結して、アルキレン基、エーテル性酸素原子含有アルキレン基、部分クロロアルキレン基、および部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキレン）基から選ばれる基、該基中の水素原子の１個以上がフッ素原子に置換された基、または該基中の炭素－炭素単結合の１個以上が炭素－炭素二重結合もしくは炭素－炭素三重結合に置換された基（以下、これらの基を総称して基（R^{H2}）という。）であるのが好ましい。この場合の残余の２つは、互いに連結して基（R^{H2}）を形成していてもよく、または残余の２つはそれぞれ独立に基（R^{H1}）水素原子、またはフッ素原子であってもよい。また、R^{bf}、R^{cf}、R^{df}、およびR^{ef}中にペルフルオロシクロヘキシル基やペルフルオロシクロヘキシレン基が存在する化合物（$1A^F$）を得ようとする場合には、R^{bH}、R^{cH}、R^{dH}、R^{eH}中の対応する部分がフェニル基やフェニレン基である化合物（４）を用いてもよい。

さらに化合物（3^H）はR^{af}がR^{af}であり、X^1がフッ素原子である場合の化合物（3^F）が好ましい。化合物（５）としては、下記化合物（5^F）が好ましい。該化合物（3^F）としては、熱分解反応の生成物である化合物（３）を用いてもよい。

$R^{af}COF$・・・式3^F

$R^{af}COOCH_2CR^{bH}R^{cH}-CX^2R^{dH}R^{eH}$・・・式$5^F$

化合物（3^H）と化合物（４）との反応は、通常のエステル化反応の条件で実施できる。エステル化反応で生成した化合物（５）は、液相フッ素化することによって化合物（$1A^F$）が生成する。該エステル化反応は、化合物（４）に対して等倍モル超の化合物（3^F）を用いて行うのが好ましい。この場合、化合物（3^F）はエステル化反応の溶媒としても作用し、エステル化反応の生成物は、化合物（5^F）と化合物（3^F）との混合物になる。そして、後述する液相フッ素化反応は、該混合物をそのまま用いて行うのが好ましい。該場合には、後処

理の手間を省略でき、かつ、化合物（3^F）が液相フッ素化反応における液相として作用するために、特に好ましい。

化合物（5）の液相フッ素化反応は、化合物（5）を、液相中でフッ素（F_2）と反応させる液相フッ素化法で行うのが好ましい。液相フッ素化反応は、収率よく化合物（$1A^F$）を得ることができ、かつ、反応の制御が容易であることから好ましい。

フッ素化反応に用いるフッ素量は、化合物（5）中の水素原子に対して、フッ素の量が常に過剰当量（すなわち、1倍モル超）となるようにフッ素ガスを仕込むのが好ましい。フッ素ガスを連続的に導入する場合には、化合物（5）中の水素原子に対して常に1．5倍当量以上（すなわち、1．5倍モル以上）となるようにフッ素を使用するのが選択率の点から特に好ましい。また化合物（5）を反応系中に導入する際には、連続導入するのが好ましい。その際、化合物（5）は希釈して導入しても、そのまま導入してもよい。化合物（5）を連続導入する際には、フッ素量が化合物（5）中の水素原子に対して常に過剰量になるようにするのが好ましい。

液相中でフッ素と反応させる方法においては、液相中に化合物（5）を連続導入する方法を採用するのが好ましい。フッ素は液相中にあらかじめ存在させてもよく、反応系中にフッ素ガスを連続導入してもよく、フッ素ガスに対する化合物（5）量を調節しうる点から後者が好ましい。さらにフッ素は液相中にあらかじめ存在させ、かつ、反応中は系中にフッ素ガスを連続導入するのが特に好ましい。

液相としては、C－H結合を含まずC－F結合を必須とする溶媒が好ましく、さらに、ペルフルオロアルカン類、または、塩素原子、窒素原子、および酸素原子から選ばれる1種以上の原子を構造中に有する公知の有機溶剤をペルフルオロ化した有機溶剤が好ましい。さらに溶媒としては、化合物（5）の溶解性が高い溶媒を用いるのが好ましく、特に化合物（5）を1質量%以上溶解しうる溶媒、特には5質量%以上溶解しうる溶媒を用いるのが好ましい。

液相として用いる溶媒としては、フッ素ガスが溶解し、かつ、フッ素ガスに対

して不活性な溶媒から選択するのが好ましく、ペルフルオロアルカン類（商品名：ＦＣ－７２等）、ペルフルオロエーテル類（商品名：ＦＣ－７５、ＦＣ－７７等）、ペルフルオロポリエーテル類（商品名：クライトックス、フォンブリン、ガルデン、デムナム等。）、クロロフルオロカーボン類（商品名：フロンルーブ）、クロロフルオロポリエーテル類、ペルフルオロアルキルアミン（たとえば、ペルフルオロトリアルキルアミン等）、不活性流体（商品名：フロリナート）、ペルハロゲノエステル化合物（たとえば、化合物（１A^F））、ペルフルオロエーテル類やクロロフルオロポリエーテル類等の末端が－ＣＯＦ基となった溶媒（たとえば、化合物（３^F））が好ましい。さらに溶媒として前記化合物（３）や化合物（１A^F）を選択した場合には、上記の条件を満足し、かつ、フッ素化反応後の生成物を分離する必要がないことから特に好ましい。さらに液相としては、エステル化反応において過剰に用いた化合物（３^F）であるのが特に好ましい。

液相とする溶媒の量は、化合物（５）に対して、５倍質量以上が好ましく、特に１０～１００倍質量が好ましい。

化合物（５）を液相中でフッ素と反応させる場合には、化合物（５）が液相中に充分に溶解しうるフッ素含量を有する化合物であり、かつ、気相反応を抑制できる程度以上に充分な分子量を有する化合物となるように、化合物（５）の構造を調節するのが好ましい。すなわち、液相としては、通常フッ素ガスを溶解しやすい溶媒を用いる。該溶媒に化合物（５）を溶けやすくするには、化合物（５）が含フッ素化合物であるのが好ましく、特に化合物（５^F）であるのが好ましい。化合物（５）のフッ素含量は１０質量%以上であるのが好ましく、１０～８６質量%であるのが特に好ましく、とりわけ３０～７６質量%であるのが好ましい。また、化合物（５）が充分な分子量を有することにより、フッ素化反応時に気相中に揮発して分解反応を起こすのを防ぎうることから、化合物（５）の分子量は２００～１０００であるのが好ましい。該化合物（５）としては、化合物（５）におけるR^{al}がR^{af}と同一基であるものが好ましい。

フッ素化反応時には、ＨＦの捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物（ＮａＦ、ＫＦが好ましい）を反応系中に存在させてもよい。さらに、フッ素化反応の後期に、フッ

素ラジカルを発生しうる化合物を添加したり反応系中に紫外線を照射することによりフッ素化反応生成物の収率を上げることができる。フッ素ラジカルを発生しうる化合物としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物等が挙げられる。

本発明の製造方法として特に好ましい方法は、化合物（４）に対して１倍モル超の化合物（3^F）を用いてエステル化反応を行うことにより、化合物（5^F）と化合物（3^F）との混合物を得て、該混合物を液相フッ素化反応して化合物（$1A^F$）と化合物（3^F）との混合物を得て、該混合物を熱分解する方法である。さらに、該方法において、R^{af}が、$-CR^{bf}R^{cf}-CXR^{df}R^{ef}$である場合は、熱分解反応の生成物を分離する手間が簡略化できるため、特に好ましい。該好ましい方法においては、エステル化反応の溶媒であり、かつ、フッ素化反応の液相としても作用する化合物（3^F）が、熱分解反応によって目的とする不飽和化合物（２）となるため、特に好ましい。

本発明の製造方法によれば、所望の構造の化合物（２）を一段の反応で収率よく製造できる。該熱分解反応の収率は、５０％以上であるのが好ましく、特に７５％以上であるのが好ましい。また熱分解反応の反応温度が低い場合等は、$FCO-CR^bR^cCXR^dR^e$（３Ｂ）が副生することがありうるが、該化合物（３Ｂ）の収率が１０％以下となるように反応条件を決めるのが好ましい。

得られた化合物（２）中には、重合性の不飽和基が存在することから、該化合物（２）を重合させて、または化合物（２）と化合物（２）と重合しうる重合性単量体を共重合させて、有用な重合体を製造できる。

化合物（２）と重合しうる重合性単量体としては、特に限定されず、公知の重合性単量体の中から選択されうる。重合反応の手法も、公知の反応の手法をそのまま適用できる。たとえば化合物（２）がペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）である場合、これと重合しうる重合性単量体としては、$CF_2=CF_2$、$CF_2=CFCl$、$CF_2=CH_2$等のフルオロエチレン類、$CF_2=CFCF_3$等のフルオロプロピレン類、$CF_3CF_2CF_2CF_2CH=CH_2$や$CF_3CF_2CF_2CF_2CF=CH_2$等の炭素数が４～１２のパーフルオロアルキル基を有

する（ペルフルオロアルキル）エチレン類、$CH_3OC(=O)CF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$や$FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$等のカルボン酸基やスルホン酸基に変換可能な基を有するビニルエーテル類、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン等が挙げられる。

本発明により得られた重合体は、有用な樹脂となりうる。また、化合物（2）が含フッ素化合物である場合に、これを重合させて得られる含フッ素重合体は、フッ素樹脂として有用である。フッ素樹脂は、耐熱性と耐薬品性に優れた性質を有することから、広い分野で使用される。

本発明において、化合物（Ｉ）の熱分解反応の反応機構は必ずしも明確ではないが、以下の二つの反応機構が考えられる。

（反応機構１）化合物（Ｉ）が分解して$FCOCR^bR^c-CXR^dR^e$が生成し、これから$FCOX$が脱離することにより化合物（２）が生成する。

（反応機構２）化合物（Ｉ）が分解して$FCOCR^bR^c-CXR^dR^e$が生成し、$-COF$基がアルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の塩またはガラス表面と反応して$-COOM$（Mはアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子または$Si\equiv$）に変換され、これから二酸化炭素とMXが離脱することにより化合物（２）が生成する。

該熱分解反応は化合物（Ｉ）中に存在する$-COOCF_2C-CX-$なる構造により起こりうる反応であり、該反応を利用することにより、種々の化合物（２）を容易に製造できる。

以下に本発明を詳細に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下において、リットルをＬ、ステンレスをＳＵＳ、ガスクロマトグラフィをＧＣ、ハイレゾルーションマススペクトルをＨＲ－ＭＳ、ガスクロマトグラフィ質量分析計をＧＣ－ＭＳ、１，１，２－トリクロロ－１，２，２－トリフルオロエタンをＲ－１１３と記す。また、圧力はゲージ圧で記す。

［例１］$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$の製造例（その１）

ＧＣ恒温槽中に内径３ｍｍ、長さ６ｍのＳＵＳ製カラムと平均粒径１６０μｍのNa_2CO_3（７ｇ）を充填した内径３ｍｍ、長さ３ｍのＳＵＳ製カラムを

直列に接続して設置し、恒温槽を２５０℃、ＧＣインジェクションを１５０℃に温度調節した。ＧＣにはＨｅガスを５０ｍＬ／ｍｉｎで流し、ＧＣ出口にはドライアイス／エタノールトラップを設置した。

後述の例４で製造した$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$（純度９９％、５０μＬ）をインジェクションにより注入したところ、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$は検出されず、$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$が定量的に生成していることが確認できた。生成物の^{19}F－ＮＭＲ（５６４．６ＭＨｚ、溶媒$CDCl_3$、基準：$CFCl_3$）のピークは標品のそれと一致した。

［例２］$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$の製造例（その２）

内径２０ｍｍ、長さ１ｍのＳＵＳ製カラムと平均粒径１６０μｍのNa_2CO_3を２８０ｇ充填した内径４５ｍｍ、高さ４００ｍｍのＳＵＳ製流動層反応器を直列に接続して塩浴内（アルカリ金属硝酸塩）に設置し、塩浴内を２７０℃に温度調節した。反応器には窒素ガスを１５２０ｍＬ／ｍｉｎで流し、後述の例４で製造した$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$（純度９９％）を定量ポンプを用いて６０．２ｇ／時間で１．８時間フィードした。反応器出口にはドライアイス／エタノールトラップを設置し、生成物を回収した。$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$は検出されず、$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$が収率８０％で生成した。生成物の^{19}F－ＮＭＲ（５６４．６ＭＨｚ、溶媒$CDCl_3$、基準：$CFCl_3$）のピークは標品のそれと一致した。

［例３］重合体の製造例

例２の方法で得た化合物を用いて、特開平６－３４０７１９に記載の方法と同様の方法で重合反応を行った。すなわち、内容積１．２Ｌのステンレス製反応容器を脱気し、水（４７０ｇ）、CF_2ClCF_2CHClF（２９２ｇ）、メタノール（１９ｇ）、例２の方法で得た$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$（３５ｇ）、$CF_2=CF_2$（８０ｇ）を仕込んだ。温度を５０℃に保持して、重合開始剤としてジ（ペルフルオロブチリル）ペルオキシドの１重量％ペルフルオ

ロヘキサン溶液を仕込み、反応を開始させた。

反応中、系内に$CF_2=CF_2$を導入し、反応圧力を１３．５ｋｇ／ｃｍ^{2}に保持した。重合開始剤は重合速度がほぼ一定になるように断続的に仕込み、合計で７ｃｃ仕込んだ。３．２時間後に１２５ｇの白色共重合体がスラリー状態として得られた。この共重合体は融点３０７℃、熱分解開始点４８０℃であり、３４０℃の成形温度で良好な圧縮成形品を与えた。成形品についての引張強度は３９２ｋｇ／ｃｍ^2、引張伸度は３６７％であった。

［例４］$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$の製造例（その１）

（例４－１）$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCH_2CH(OCH_2CH_2CH_3)CH_3$の製造例

$CH_3CH_2CH_2O(CH_3)CHCH_2OH$（１６．５ｇ）をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら撹拌した。$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$（４６．５ｇ）を内温を２６～３１℃に保ちながら２時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で２時間撹拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水（５０ｍＬ）を内温１５℃以下で加えた。水（５０ｍＬ）、クロロホルム（１３５ｍＬ）を加え、分液し、クロロホルム層を有機層として得た。さらに有機層を水（５０ｍＬ）で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。

粗液をエバポレータで濃縮し、次いで減圧蒸留して、２３～５２℃／４．０ｋＰａの留分（１）（２９ｇ）、５２～６１℃／３．６～４．０ｋＰａの留分（２）（１９ｇ）、５２～７０℃／１．３～３．６ｋＰａの留分（３）（４ｇ）を得た。ＧＣ純度は、留分（１）が６８％、留分（２）が９８％、留分（３）が９７％であった。留分（２）のNMRスペクトルを測定し、主成分は$CF_3CF(OCF_2CF_2CF_3)COOCH_2CH(OCH_2CH_2CH_3)CH_3$であり、かつ、ジアステレオマーの混合物であることを確認した。

留分（２）のNMRスペクトル

^{1}H－NMR（３９９．８MHｚ、溶媒$CDCl_3$、基準：TMS）δ（ｐｐｍ）：０．９０（ｔ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，３Ｈ），１．２０（ｄ，Ｊ＝５．４Ｈｚ，３Ｈ），

1．50－1．60（m，2H），3．33－3．50（m，2H），3．64－3．74（m，1H），4．23－4．29（m，1H），4．34－4．41（m，1H）。

^{19}F－NMR（376．2MHz、溶媒$CDCl_3$、基準：$CFCl_3$）δ（ppm）：－80．9（1F），－82．3（3F），－83．1（3F），－87．4（1F），－130．7（2F），－132．7（1F）。

またGCにより、留分（1）と留分（3）中に含まれる主成分が$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCH_2CH(OCH_2CH_2CH_3)CH_3$であることを確認した。

（例4－2）フッ素化反応による$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$の製造例

例4－1で得た留分（2）と留分（3）を混合し、そのうちの19．5gをR－113（250g）に溶解し、留分溶液を得た。一方、500mLのニッケル製オートクレーブに、NaF（26．1g）を入れ、R－113（324g）を加えて撹拌し、－10℃に冷却した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20％に希釈したフッ素ガスを、流速5．66L／hで1時間吹き込み、同じ流速を保って吹き込みながら、前記留分溶液を19．4時間かけて注入した。

つぎに、窒素ガスで20％に希釈したフッ素ガスを、上記の流速を保ちつつ吹き込みながらベンゼンのR－113溶液（0．01g／mL）を注入し、オートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0．12MPaになったところでオートクレーブの入口バルブを閉めて、1時間撹拌を続ける操作を行った。

さらに、該操作を－10℃から室温にまで昇温する間に4回、その後室温で5回くり返した。この間に、ベンゼンを合計0．291g、R－113を合計45．0g注入した。その後、窒素ガスを2時間吹き込み、反応混合物をデカンテーションで取り出した。得られた粗液をエバポレータで濃縮して^{19}F－NMRで生成物を定量したところ、収率は69％であった。粗液の一部をとって減圧蒸留して、精製された$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$を得た。生成物はジアステレオマーの混合物であった。

沸点：４６～５１℃／５．２ｋＰａ。

ＨＲ－ＭＳ（ＣＩ法）６６４．９４９６（Ｍ＋Ｈ．理論値：$C_{12}HF_{24}O_4$＝６６４．９４９２）。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（５６４．６ＭＨｚ、溶媒$CDCl_3$／C_6F_6、基準：$CFCl_3$）δ（ｐｐｍ）：－８０．６（１Ｆ），－８０．８ ａｎｄ －８０．９（３Ｆ），－８１．６～－８３．１（２Ｆ），－８２．６（６Ｆ），－８２．８（３Ｆ），－８６．７（１Ｆ），－８７．４（１Ｆ），－８７．５（１Ｆ），－１３０．６（４Ｆ），－１３２．２（１Ｆ），－１４５．７ ａｎｄ －１４５．９（１Ｆ）。

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１５０．８ＭＨｚ、溶媒$CDCl_3$／C_6F_6、基準：$CDCl_3$）δ（ｐｐｍ）：１００．２６ ａｎｄ １００．２８，１０２．８，１０６．８，１０７．０，１１６．０，１１６．２，１１６．５ ａｎｄ １１６．６，１１７．４，１１７．５，１１７．９，１１７．９，１５２．２ ａｎｄ １５２．３。

[例５] $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$の製造例（その２）

（例５－１）$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCH_2CH(OCH_2CH_2CH_3)CH_3$の製造例

$CH_3CH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OH$（６２０．１ｇ）をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら撹拌した。$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$（３６０４ｇ）を内温を２５～３５℃に保ちながら８時間かけて滴下した。滴下終了後の標記化合物と$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$とを含む反応混合物に、窒素ガスのバブリングを続けながら室温で２時間撹拌した後、該反応混合物をそのまま例５－２の反応に用いた。

（例５－２）フッ素化反応による$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$の製造例

３０００ｍＬのニッケル製オートクレーブに、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$（２３４０ｇ）を加えて撹拌し、２５℃に保った。オートクレーブガス出口には、２０℃に保持した冷却器、ＮａＦペレット充填層、および－１０℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、－１０℃に保持した冷却器か

らは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを１．５時間吹き込んだ後、窒素ガスで２０ｖｏｌ％に希釈したフッ素ガスを、流速８．９１Ｌ／ｈで３時間吹き込んだ。

つぎに、希釈したフッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例５－１で得た反応混合物（１０６ｇ）を４５．６時間かけて注入した。

ついで、希釈したフッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼン濃度が０．０１ｇ／ｍＬである$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$溶液を２５℃から４０℃にまで昇温しながら１８ｍＬ注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が０．２０ＭＰａになったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、１時間撹拌を続けた。つぎに圧力を常圧にし、反応器内温度を４０℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液を６ｍＬ注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が０．２０ＭＰａになったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、１時間撹拌を続けた。さらに、同様の操作を１回くり返した。

ベンゼンの注入総量は０．３０９ｇ、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$の注入総量は３０ｍＬであった。さらに、窒素ガスを２．０時間吹き込んだ。反応後、蒸留精製して標記化合物（８５．３ｇ）と$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$との混合物を粗液として得た。標記化合物の純度は９５％であった。

［例６］気相熱分解による$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$の製造例（その３）

上下に多孔板（ろ過精度０．５μｍ、ステンレス製）を取り付けたステンレス製空筒容器（内径５１ｍｍ、長さ４００ｍｍ）からなる流動床反応器にNa_2CO_3粉末を３９０ｇを充填した。Na_2CO_3は粒径が１００～２５０μｍの範囲にあるものを使用した。この反応器を２６０℃に加熱した溶融塩浴内に設置し、反応器底部より窒素ガスを２３４ＮＬ／時で８時間流してNa_2CO_3を脱水処理した。その後、反応器温度を２６０℃に保ったまま、例５で得た純度９５％の$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2C$

F_3粗液を窒素ガスで希釈して反応器底部から連続フィードし、反応器上部から出るガスをドライアイストラップで液化回収した。フィード速度は粗液を１６０ｇ／時、窒素ガスを２０５Ｌ／時に調節した。

反応開始３時間後の反応器出口ガスをＧＣにより分析した結果、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$の転化率は９６．７％であり、$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$の選択率は９５．４％であった。また、また、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$の選択率は１．８％であった。

[例７] $Cy^FCF_2OCF=CF_2$の製造例

例１における$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$を$Cy^FCF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$に変更して、同様にインジェクションより注入した。生成物をＨＲ－ＭＳにより分析した結果、標記化合物が定量的に生成していることが確認できた。

[例８] $CF_3(CF_2)_9OCF=CF_2$の製造例

例１における$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$を$CF_3(CF_2)_9OCF(CF_3)COOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$に変更して、同様にインジェクションより注入した。生成物をＨＲ－ＭＳにより分析した結果、標記化合物が定量的に生成していることが確認できた。

＜産業上の利用の可能性＞

本発明によれば、これまで合成が困難であった化合物（２）や、経済的に不利な方法で合成されていた化合物（２）を、化合物（Ｉ）から短工程かつ高収率で製造できる。特に化合物（１Ａ）は一般に入手しやすく、合成も容易であり、かつ、安価であり、種々の構造の化合物が入手可能であり、該化合物を出発物質として種々の不飽和化合物が製造できる。

また、式１Ａ中のR^{a1}、さらにはR^{bH}、R^{cH}、R^{dH}、R^{eH}の構造を適宜選択する

ことにより、フッ素化時の溶媒に溶解しやすくなり、液相フッ素化反応を進ませうることから、フッ素化反応を高収率で実施でき、熱分解反応の原料となりうる化合物（1A）を有利に製造できる。

さらに、本発明によれば、フッ素樹脂原料として有用な新規な化合物が提供される。

請求の範囲

1．下式1で表される部分構造を1個以上有する化合物を熱分解することによる下式2で表される化合物の製造方法。

$-COOCF_2CR^bR^c-CXR^dR^e$・・・式1

$CR^bR^c=CR^dR^e$・・・式2

ただし、

R^b、R^c、R^d、R^e：それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、熱分解反応により変化しない1価有機基を示す。また、R^b、R^c、R^d、およびR^eから選ばれる2つは互いに連結して熱分解により変化しない2価有機基を形成し、残余の2つは、互いに連結して熱分解により変化しない2価有機基を形成していてもよく、または残余の2つはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、もしくは熱分解反応により変化しない1価有機基であってもよい。

X：ハロゲン原子。

2．式1で表される部分構造を1個以上有する化合物が下式1Aで表される化合物である請求項1に記載の製造方法。

$R^aCOOCF_2CR^bR^c-CXR^dR^e$・・・式1A

ただし、R^aは、水素原子、ハロゲン原子、または、1価有機基を示す。R^b、R^c、R^d、R^e、およびXは、上記と同じ意味を示す。

3．式2で表される化合物とともに下式3で表される化合物を得る請求2に記載の製造方法。

R^aCOF・・・式3

ただし、R^aは上記と同じ意味を示す。

4．式1Aで表される化合物が下式$1A^F$で表される化合物であり、式2で表される化合物が下式2^Fで表される化合物であり、式3で表される化合物が下式3^Fで表される化合物である請求項2または3に記載の製造方法。

$R^{af}COOCF_2CR^{bf}R^{cf}-CXR^{df}R^{ef}$・・・式$1A^F$

$CR^{bf}R^{cf}=CR^{df}R^{ef}$・・・式$2^F$

$R^{af}COF$・・・式3^F

ただし、

R^{af}：フッ素原子またはペルフルオロ1価有機基。

R^{bf}、R^{cf}、R^{df}、R^{ef}：それぞれ独立に、フッ素原子または熱分解反応により変化しない含フッ素1価有機基。または、R^{bf}、R^{cf}、R^{df}、R^{ef}から選ばれる2つは互いに連結して、熱分解反応により変化しない含フッ素2価有機基を形成し、残余の2つは互いに連結して、熱分解反応により変化しない含フッ素2価有機基を形成していてもよく、または残余の2つはそれぞれ独立に、フッ素原子、もしくは熱分解反応により変化しない含フッ素1価有機基であってもよい。

X：ハロゲン原子。

5．下式1で表される部分構造を1個以上有する化合物が下式1Bで表される化合物である請求項1に記載の製造方法。

$CXR^dR^e-CR^bR^c-COOCF_2CR^bR^c-CXR^dR^e$・・・式1B

ただし、R^b、R^c、R^d、R^e、およびXは、上記と同じ意味を示す。

6．式1Bで表される化合物が、下式1B^{F}で表される化合物である請求項5に記載の製造方法。

$CXR^{df}R^{ef}-CR^{bf}R^{cf}-COOCF_2CR^{bf}R^{cf}-CXR^{df}R^{ef}$・・・式1B^F

ただし、

R^{bf}、R^{cf}、R^{df}、R^{ef}：それぞれ独立に、フッ素原子または熱分解反応により変化しない含フッ素1価有機基。または、R^{bf}、R^{cf}、R^{df}、R^{ef}から選ばれる2つは互いに連結して、熱分解反応により変化しない含フッ素2価有機基を形成し、残余の2つは互いに連結して、熱分解反応により変化しない含フッ素2価有機基を形成していてもよく、または残余の2つはそれぞれ独立に、フッ素原子、もしくは熱分解反応により変化しない含フッ素1価有機基であってもよい。

X：ハロゲン原子。

7．式１A^Fで表される化合物が、下式３^{F}で表される化合物と下式４で表される化合物とを反応させて下式５^{F}で表される化合物とし、該式５^{F}で表される化合物を液相フッ素化して得た化合物である請求項４に記載の製造方法。

$R^{af}COF$・・・式３^F

$HOCH_2CR^{bH}R^{cH}-CX^2R^{dH}R^{eH}$・・・式４

$R^{af}COOCH_2CR^{bH}R^{cH}-CX^2R^{dH}R^{eH}$・・・式５^F

ただし、

R^{af}およびX：上記と同じ意味。

R^{bH}、R^{cH}、R^{dH}、R^{eH}：それぞれ独立に、液相フッ素化によりフッ素化されてR^{bH}はR^{bf}に、R^{cH}はR^{cf}に、R^{dH}はR^{df}に、R^{dH}はR^{df}になる基。

8．請求項４の方法で製造した式３^{F}で表される化合物を、式４で表される化合物と反応させる式３^{F}で表される化合物として用いる請求項７に記載の製造方法。

9．式１Ａで表される化合物の沸点が３５０℃以下（常圧）である請求項１～８のいずれかに記載の製造方法。

１０．式１Ａで表される化合物を２５０℃超～４５０℃に加熱することにより熱分解反応を行う請求項１～９のいずれかに記載の製造方法。

１１．気相反応により熱分解反応を行う請求項１～１０のいずれかに記載の製造方法。

１２．ガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩の存在下に熱分解反応を行う請求項１１に記載の製造方法。

１３．式１で表される化合物を流動床反応器の下部から連続的に供給することにより熱分解反応を行う請求項１～１２のいずれかに記載の製造方法。

１４．請求項１～１３のいずれかに記載の方法で製造した式２で表される化合物、または該化合物と該化合物と重合しうる重合性単量体、を重合することを特徴とする重合体の製造方法。

１５．下式２Ａで表される化合物または下式２Ｂで表される化合物。

$CF_2=CFOCF_2Cy^F$・・・２Ａ

$CF_2=CFO(CF_2)_9CF_3$・・・2B

だたし、Cy^Fはペルフルオロシクロヘキシル基を示す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/01735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C07C41/01, C07C43/17, C07C27/00, C07C51/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C07C41/01, C07C43/17, C07C27/00, C07C51/58, C07C69/708, C08F16/24

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 practicable, search terms used)
CAPLUS (STN)
REGISTRY (STN)
CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUMINOV, V. S., et al., "Polyfluorinated alkyl vinyl ethers. II. Synthesis of perfluorinated cyclohexylmethyl vinyl ether", Zh. Org. Khim., (1995), Vol.31, No.8, pages 1145 to 1148,	15
X	GB, 1424170, A (du Pont de Nemours, E.I., and Co.), 22 June, 1966 (22.06.66), page 5 & FR, 1422147, A1 & US, 3321532, A	15
E,A	WO, 01/16085, A1 (Asahi Glass Company, Limited), 08 March, 2001 (08.03.01), & JP, 2001-139509, A	1-15
P,A	WO, 00/56694, A1 (Asahi Glass Company, Limited), 28 September, 2000 (28.09.00) & JP, 2001-139509, A	1-15
X A	US, 6187948, B1 (Daikin Kogyo K.K.), 13 February, 2001 (13.02.01) & JP, 11-35507, A	14 1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 June, 2001 (08.06.01)	26 June, 2001 (26.06.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/01735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US, 3641104, A (Daikin Kogyo K.K.), 08 February, 1972 (08.02.72), & JP, 45-22327, B1 & US, 3546186, A & GB, 1145445, A & CA, 810227, A1 & CA, 834300, A1 & DE, 1745300, A1 & DE, 1618761, A1	14 1-13
X A	JP, 39-21228, B1 (E.I. du Pont de Nemours and Company), 28 September, 1964 (28.09.64) (Family: none)	14 1-13
X A	US, 4834922, A (The Dow Chemical Company), 30 May, 1989 (30.05.89), & JP, 57-28025, A & JP, 2-270842, A & US, 4804727, A & US, 4578512, A & EP, 41737, A1 & CA, 1186100, A1 & CA, 1169439, A1 & BR, 8103714, A & AT, 9153, T & KR, 8401981, B1	14 1-13
X A	US, 4358412, A (The Dow Chemical Company), 09 November, 1982 (09.11.82), & JP, 57-28024, A & EP, 41738, A1 & CA, 1157045, A1 & BR, 8103715, A & AT, 5822, T & KR, 8302199, B1	14 1-13
A	JP, 2-311438, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 December, 1990 (27.12.90) (Family: none)	1-13
A	JP, 52-89603, A (Teijin Limited), 27 July, 1977 (27.07.77) (Family: none)	1-13
A	WO, 90/3353, A1 (Exfluor Research Corporation), 05 April, 1990 (05.04.90), & JP, 4-500520, A & US, 5093432, A & US, 5322903, A & US, 5322904, A & US, 5332790, A & US, 5461117, A & US, 5571870, A & US, 5674949, A & US, 5753776, A & EP, 441807, A1 & CA, 1336002, A1 & AT, 120164, T	1-13
X	JP, 6-340719, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December, 1994 (13.12.94) (Family: none)	14
X	US, 3674758, A (E.I. du Pont de Nemours and Company), 04 July, 1972 (04.07.72) & JP, 46-3179, B1 & CA, 867823, A1 & FR, 2005264, A1 & GB, 1231333, A & DE, 1916423, A1 & NL, 6905046, A	14

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP01／01735

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7] C07C41／01, C07C43／17, C07C27／00, C07C51／58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7] C07C41／01, C07C43／17, C07C27／00, C07C51／58
C07C69／708, C08F16／24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CAPLUS（STN）
REGISTRY（STN）
CASREACT（STN）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	YUMINOV, V. S., et. al., "Polyfluorinated alkyl vinyl ethers. II. Synthesis of perfluorinated cyclohexylmethyl vinyl ether" Zh. Org. Khim., 1995, Vol. 31, No. 8, p. 1145-1148,	15
X	GB, 1424170, A (du Pont de Nemours, E. I., and Co.), 22.6月.1966 (22.06.66) 第5頁 & FR, 1422147, A1 & US, 3321532, A	15
E, A	WO, 01/16085, A1 (Asahi Glass Company, Limited), 8.3月.2001 (08.03.01) & JP, 2001-139509, A	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
08.06.01	26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA／JP）
郵便番号100－8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
守安 智 印
4H 9837
電話番号 03－3581－1101 内線 3443

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
P, A	WO, 00/56694, A1 (Asahi Glass Company, Limited), 28.9月.2000 (28.09.00) & JP, 2001-139509, A	1-15
X A	US, 6187948, B1 (Daikin Kogyo KK), 13.2月.2001 (13.02.01) & JP, 11-35507, A	14 1-13
X A	US, 3641104, A (Daikin Kogyo KK), 8.2月.1972 (08.02.72) & JP, 45-22327, B1 & US, 3546186, A & GB, 1145445, A & CA, 810227, A1 & CA, 834300, A1 & DE, 1745300, A1 & DE, 1618761, A1	14 1-13
X A	JP, 39-21228, B1 (イー、アイ、デュポン、デ、ニモアス、アンド、カンパニー), 28.9月.1964 (28.09.64) (ファミリーなし)	14 1-13
X A	US, 4834922, A (The Dow Chemical Company), 30.5月.1989 (30.05.89) & JP, 57-28025, A & JP, 2-270842, A & US, 4804727, A & US, 4578512, A & EP, 41737, A1 & CA, 1186100, A1 & CA, 1169439, A1 & BR, 8103714, A & AT, 9153, T & KR, 8401981, B1	14 1-13
X A	US, 4358412, A (The Dow Chemical Company), 9.11月.1982 (09.11.82) & JP, 57-28024, A & EP, 41738, A1 & CA, 1157045, A1 & BR, 8103715, A & AT, 5822, T & KR, 8302199, B1	14 1-13
A	JP, 2-311438, A (旭硝子株式会社), 27.12月.1990 (27.12.90) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 52-89603, A (帝人株式会社), 27.7月.1977 (27.07.77) (ファミリーなし)	1-13
A	WO, 90/3353, A1 (エクスフルアー), 5.4月.1990 (05.04.90) & JP, 4-500520, A & US, 5093432, A & US, 5322903, A & US, 5322904, A & US, 5332790, A & US, 5461117, A & US, 5571870, A & US, 5674949, A & US, 5753776, A & EP, 441807, A1 & CA, 1336002, A1 & AT, 120164, T	1-13
X	JP, 6-340719, A (旭硝子株式会社), 13.12月.1994 (13.12.94) (ファミリーなし)	14
X	US, 3674758, A (E. i. du Pont de Nemours and Company), 4.7月.1972 (04.07.72) & JP, 46-3179, B1 & CA, 867823, A1 & FR, 2005264, A1 & GB, 1231333, A & DE, 1916423, A1 & NL, 6905046, A	14