(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3785654号
(P3785654)
(45)発行日　平成18年6月14日(2006.6.14)　(24)登録日　平成18年3月31日(2006.3.31)

(51)Int.Cl.　　F I
C07D 301/06 (2006.01)　　C07D 301/06
C07D 303/08 (2006.01)　　C07D 303/08

請求項の数 5　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平7-203661
(22)出願日　平成7年8月9日(1995.8.9)
(65)公開番号　特開平9-52886
(43)公開日　平成9年2月25日(1997.2.25)
審査請求日　平成13年12月18日(2001.12.18)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　上野　徹
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　立松　伸
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　佐藤　正邦
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　江畑　研一
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヘキサフルオロプロピレンオキサイドの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ヘキサフルオロプロピレンと酸素を式（１）で表される化合物の存在下で反応させる際に、ヘキサフルオロプロピレンと酸素と式（１）で表される化合物とを耐圧製反応器に導入しながら連続して反応させることを特徴とするヘキサフルオロプロピレンオキサイドの製造方法。ただし、下式において、ｎは０～４の整数を示す。
【化１】

$CF_3(CF_2)_2O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)COF$・・・(1)

【請求項２】
式（１）におけるｎが１～４の整数である請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
式（１）におけるｎが１である請求項１に記載の製造方法。
【請求項４】
反応圧力が２０～５０ｋｇ／ｃｍ^2 である請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。
【請求項５】
滞留時間が２０～１００分である請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は、ヘキサフルオロプロピレンオキサイド（ＨＦＰＯ）の製造方法に関する。さらに詳しくは、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）を特定の不活性溶媒の存在下で酸化することからなるヘキサフルオロプロピレンオキサイドの製造方法に関する。
【０００２】
ＨＦＰＯは、各種フッ素化合物、例えばフッ素樹脂やエラストマーの中間体であるヘキサフルオロアセトン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどの原料として重要な化合物である。またそのオリゴマーは潤滑油や熱媒油等に広く使用されている。
【０００３】
【従来の技術】
ＨＦＰＯの製造方法としては、従来より、種々の方法が知られているが、一般的にはＨＦＰを部分酸化して製造している。この部分酸化方法としては、アルカリ性過酸化水素、分子状酸素、次亜塩素酸塩、有機過酸化物などの酸化剤を使用する方法や、電解酸化法等が知られている。
【０００４】
これらの部分酸化法の中で、酸化剤として分子状酸素を用いる方法は安価な酸素を用いる点で有利であり、通常は、不活性溶媒の存在下にＨＦＰを酸化させる方法が採用される。該方法では、Ｃ－Ｃ結合が切断されて高次に酸化された分解物（CF_3 ＣＯＦ、COF_2）が副生するものの、簡便であり高効率のため多くの研究がなされている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
たとえば、（１）ＵＳＰ３，５３６，７３３号および対応する特公昭４５－１１６８３には、１，１，２－トリクロロ－１，２，２－トリフルオロエタン（Ｒ－１１３）、トリクロロフルオロメタン（Ｒ－１１）、四塩化炭素、窒素、ヘリウム、炭酸ガスを不活性溶媒として用いた反応およびその成績が明示されている。また、１，２－ジブロモヘキサフルオロプロパン（Ｒ－２１６Ｂ２）、１，２－ジブロモ－１－クロロ－トリフルオロエタン（Ｒ－１１３Ｂ２）、１－クロロ－３－ヒドロ－ヘキサフルオロプロパン（Ｒ－２２６ｃｂ）、２，２－ジクロロ－１，１，１－トリフルオロエタン（Ｒ－１２３）、１，３－ジクロロテトラフルオロアセトン、ヘプタフルオロブタン酸無水物、パーフルオロ（２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナノニル）フルオライド（ＨＦＰＯ二量体）、オクタフルオロジチアジン、１，２－ジクロロヘキサフルオロシクロペンテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロ－２－ブチルオキソラン、トリパーフルオロブチルアミンを用いた場合も、ＨＦＰＯが生成することが記載されているが、これらを用いた場合のＨＦＰＯの収率は不明であり、溶媒としての特徴や優位性についてまったく言及されていない。
【０００６】
また、（２）ＵＳＰ３，６００，４０９号にはベンゼン、ニトロベンゼンまたはハロゲン化ベンゼン等の芳香属化合物をＲ－１１３等の溶媒に添加することにより、ヘキサフルオロアセトンのような副生成物を抑制し、ＨＦＰＯを高収率で得る方法が記載されている。しかし、芳香属化合物は臭気や毒性等の作業環境の点で好ましくない問題がある。
【０００７】
（３）ロシア文献Izvestia Akademii Nauk(10,2230-2234,1975,UDC542.943 号,UDC547.413 号）および特開平１－１３５７８０では、パーフルオロエーテルを用いる方法が記載されている。しかし、パーフルオロエーテルを用いた場合には、収率が低く、反応操作がしにくい問題が認められた。また、パーフルオロポリエーテル類（商品名フォンブリンの名で知られている。）は、半導体用途の真空ポンプ等の限定された用途に使われるきわめて高価なオイルである。
【０００８】
また、先のロシア文献には、Ｒ－１１３を用いる方法も記載されており反応溶媒をリサイクル使用すると、該溶媒中に含まれるＨＦＰ酸化時の副生物である高沸点有機過酸化物が混入することにより、反応誘導期を消滅できると記載されている。しかしＲ－１１３は、

オゾン層を破壊する恐れがある化合物として今後は使用できなくなる問題がある。

【０００９】

（４）（３）と同様の技術として特開平６－１０７６５０には、ＨＦＰの酸素酸化時に副生するポリ（パーフルオロオキシメチレン）酸フルオライド由来の過酸化物が、反応の誘導期を無くして反応を安定化させ、収率を向上させることが示されている。

【００１０】

また、ＨＦＰの酸化には、従来Ｒ－１１３等のオゾン層破壊の懸念されるパークロロフルオロカーボンのなかで、特定フロンを溶媒にすることが一般的であったが、（５）近年の公開特許には、１，１，３，４－テトラクロロ－ヘキサフルオロブタン（Ｒ－３１６１ｂｃ）等の、規制を受けていない溶媒を使用することが記載されている。しかし、Ｒ－３１６１ｂｃは、規制は受けていないがオゾン層破壊が懸念される物質であるという問題がある。

【００１１】

本発明者らは、ＨＦＰを酸素で酸化してＨＦＰＯを製造するにあたり、以下の条件を検討した。

(1) ＨＦＰＯが高収率で得られること。

(2) 原料が安価であること。

(3) 設備が複雑でないこと。

(4) 安全性が確保できること。

(5) オゾン層破壊、地球温暖化等、地球環境へ与える影響の少ない原料を使用をすること。

【００１２】

本発明は、安価かつ高収率でＨＦＰＯを製造する方法を確立するためになされたものであり、具体的には、地球環境等に影響の少ない安価な溶媒を使用する製造方法を確立することを目的とする。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ＨＦＰＯの高収率化を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ＨＦＰＯの二量体、ＨＦＰＯの製造時に副生するＨＦＰＯの多量体、あるいはそれらの混合物である下記の構造を有する化合物を用いてＨＦＰを酸素酸化を実施すると、Ｒ－１１３など従来の溶媒に比べ、ＨＦＰの高転化率域におけるＨＦＰＯ選択率の低下を抑制できることを見いだし本発明に至った。

【００１４】

すなわち、本発明は、ヘキサフルオロプロピレンと酸素を式（１）で表される化合物（以下、化合物（１）と記す。）の存在下で反応させる際に、ヘキサフルオロプロピレンと酸素と式（１）で表される化合物とを耐圧製反応器に導入しながら連続して反応させることを特徴とするヘキサフルオロプロピレンオキサイドの製造方法を提供する。ただし、下式において、ｎは０～４の整数を示す。

【００１５】

【化３】

$CF_3(CF_2)_2O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)COF$・・・・（１）

【００１６】

化合物（１）のうちｎが０であるものは、汎用フッ素樹脂として量産されているＰＦＡの原料であるパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）［以下、ＰＰＶＥと記す。］の原料であり、容易かつ安価に入手可能な化合物である。また、ｎが１、２、３、および４の化合物は、ＰＰＶＥ製造時の副生物として入手可能な化合物であり、これまで、有用な用途が知られていなかった化合物である。したがって、ｎが１～４の整数である化合物（１）は、安価に入手可能であり、経済的な点からも特に好適である。また、化合物（１）は、ｎの値が異なる２種以上の混合物であってもよく、また、ｎの平均値が１～４の範囲にあ

る混合物であってもよい。
本発明は、これまで実質的に用途が知られていなかった化合物の有用な用途を見いだしたという側面も有する。
【００１７】
さらに、式（１）で表される化合物は、極めて揮散しにくく、空気中でカルボン酸となり、オゾン層への影響もなく、地球環境へ与える影響が少ない化合物である。また、酸素をよく溶解させる性質も有する。また、化合物（１）は、酸フルオライドとしてエポキシ化反応の中間体としての役割も示唆される。
【００１８】
本発明の反応においては、反応容器として、内部の撹拌可能な加圧反応容器を使用するのが好ましく、特にステンレス、ハステロイ等の耐酸性金属材質のオートクレーブが好ましい。本発明においては、ＨＦＰと酸素と式（１）で表される化合物とを耐圧製反応器に導入しながら連続して反応させるのが好ましい。化合物（１）、ＨＦＰ、および酸素は、それぞれ、ノズルより反応器に導入し、生成物は、容器上部より化合物（１）と共に抜き出し（気液混相）、安全性の理由から、さらに反応器出口には窒素を導入できるようにする。反応圧力は反応器出口で制御し、反応温度は加熱浴を用いて制御する。
【００１９】
本発明において使用する酸素は、酸素そのものでも、他の不活性ガスで希釈したもの等であってもよい。たとえば、窒素で希釈した酸素や空気等が挙げられる。また、ＨＦＰと酸素の使用割合は、ＨＦＰの１モルに対して酸素の１～５モルが好ましく、特に、１～２モルが好ましい。また、化合物（１）の量は、特に限定されず、いかなる量であってもよいが、通常は、ＨＦＰ１モルに対して、１～２０モル程度が好ましく、特に１～５モルが好ましい。また、反応圧力は２０～５０ｋｇ／ｃｍ^2 が好ましく、特に２５～４０ｋｇ／ｃｍ^2 が好ましい。反応温度は１００～２００℃が好ましく、特に１２０～１８０℃が好ましく、さらに１４０～１７０℃が好ましい。反応の滞留時間は、特に限定されないが、通常５～２４０分程度であり、実質的な反応速度を得るためには、２０～１００分程度が好ましい。
【００２０】
【実施例】
以下に本発明を例を挙げて具体例的に説明するが、これらによって、本発明は限定されない。ただし、例１～５は、本発明の実施例に該当し、例７は、比較例に該当する。
【００２１】
［例１］
２リットルのハステロイ製オートクレーブに溶媒として、パーフルオロ－２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナノニルフルオライド（化合物（１）におけるｎが１の化合物：沸点１１３℃）を６．０ｍｏｌ／ｈｒで導入しながら、ＨＦＰを３．４ｍｏｌ／ｈｒ、酸素を２．５ｍｏｌ／ｈｒで導入し、反応開始後、圧力を３３ｋｇ／ｃｍ^2 、内温を１６３℃に制御した。抜き出し口直前より連続的に窒素を２．５ｍｏｌ／ｈｒで供給し、抜き出した反応ガスと溶媒の混合物を、数回サンプリングし、ガスクロマトグラフで分析した。ＨＦＰの導入量および反応ガスのＨＦＰ、ＨＦＰＯ量より、ＨＦＰ転化率６８％およびＨＦＰＯ選択率６８％の結果を安定して得た。
【００２２】
［例２～５］
溶媒として、パーフルオロ－２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナノニルフルオライドのかわりに式（１）におけるｎが０の化合物（ＨＦＰＯ二量体）、ｎが２の化合物（ＨＦＰＯ四量体）、ｎが３の化合物（ＨＦＰＯ五量体）、ｎが４の化合物（ＨＦＰＯ六量体）をそれぞれ表１に示すような量で導入すること以外は、例１と同様に反応を実施した。抜き出し口より反応ガスと溶媒の混合物を数回サンプリングし、ガスクロマトグラフで分析した。いずれの場合も反応は安定し、連続的に反応させることができた。ＨＦＰの導入量および反応ガスのＨＦＰ、ＨＦＰＯ量より、ＨＦＰ転化率とＨＦＰＯ選択率を算出した

結果を表１に示す。

【００２３】

【表１】

例	反応溶媒	溶媒沸点 ℃	溶媒供給量 ｍｏｌ／ｈｒ	ＨＦＰ 転化率	ＨＦＰＯ 選択率
2	$(HFPO)_2$	５４	８．５	６４	６６
3	$(HFPO)_4$	１５８	４．５	７０	６７
4	$(HFPO)_5$	２００	４．０	７１	６６
5	$(HFPO)_6$	２３１	３．８	７３	６５

【００２４】

（ＨＦＰＯ）$_2$：ＨＦＰＯ二量体［パーフルオロ（２－メチル－３－オキサヘキサノイル）フルオライド］

（ＨＦＰＯ）$_4$：ＨＦＰＯ四量体［パーフルオロ（２，５，８－トリメチル－３，６，９－トリオキサドデカノイル）フルオライド］

（ＨＦＰＯ）$_5$：ＨＦＰＯ五量体［パーフルオロ（２，５，８，１１－テトラメチル－３，６，９，１２－テトラオキサペンタデカノイル）フルオライド］

（ＨＦＰＯ）$_6$：ＨＦＰＯ六量体［パーフルオロ（２，５，８，１１，１４－ペンタメチル－３，６，９，１２，１５－ペンタオキサオクタデカノイル）フルオライド］

【００２５】

［例６］

２リットルのハステロイ製オートクレーブに溶媒として、ＨＦＰＯ三量体のかわりに１，１，２－トリクロロ－１，２，２－トリフルオロエタン（Ｒ－１１３）を１４．２ｍｏｌ／ｈｒで導入する他は、実施例１と同様に制御した。抜き出し口より反応ガスと溶媒の混合物を数回サンプリングし、ガスクロマトグラフで分析した。反応は安定し、連続的に反応させることができた。ＨＦＰの導入量および反応ガスのＨＦＰ、ＨＦＰＯ量より、ＨＦＰ転化率６７％およびＨＦＰＯ選択率５５％の結果を得た。

【００２６】

［例７］

２リットルのハステロイ製オートクレーブに溶媒として、ＨＦＰＯ三量体のかわりに以下の構造式を示す平均分子量３２００のパーフルオロポリエーテルを０．９３ｍｏｌ／ｈｒで導入する他は、例１と同様に反応させた。

【００２７】

【化４】

$CF_3(OCF_2)_n[CF(CF_3)CF_2O]_mC_2F_5$

【００２８】

抜き出し口より反応ガスと溶媒の混合物をサンプリングしたが、溶媒が発泡し反応圧力を安定して運転するのが困難であった。ＨＦＰの導入量および反応ガスのＨＦＰ、ＨＦＰＯ量のガスクロマトグラフ分析結果より、ＨＦＰ転化率５５％およびＨＦＰＯ選択率６３％の結果を得た。

【００２９】

【発明の効果】

本発明方法によれば、反応溶媒として、地球環境に影響を及ぼさない安価な溶を用いて、

高収率でヘキサフルオロプロピレンオキサイドが製造可能である。また、本発明の方法は、副生物も少なく、反応操作も容易であり、工業的に有利な連続的製造方法にも採用できる利点もある。

フロントページの続き

審査官　八原　由美子

(56)参考文献　米国特許第３５３６７３３（ＵＳ，Ａ）
特開平６－１０７６５０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１３４４７３（ＪＰ，Ａ）
特開平２－２３７９５５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07D301/06
C07D303/08
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)