

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6691220号  
(P6691220)

(45) 発行日 令和2年4月28日 (2020.4.28)

(24) 登録日 令和2年4月13日 (2020.4.13)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 7 C 41/18 (2006.01)** C O 7 C 41/18  
**C O 7 C 41/30 (2006.01)** C O 7 C 41/30  
**C O 7 C 249/02 (2006.01)** C O 7 C 249/02  
**C O 7 C 253/18 (2006.01)** C O 7 C 253/18

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2018-533250 (P2018-533250)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年12月20日 (2016.12.20)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2019-500373 (P2019-500373A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成31年1月10日 (2019.1.10)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/067674		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02017/112629		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成29年6月29日 (2017.6.29)		ム センター
審査請求日	平成31年2月14日 (2019.2.14)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	62/387,598		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成27年12月24日 (2015.12.24)	(74) 代理人	100123582
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 三橋 真二
早期審査対象出願		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過フッ素化ビニルエーテルの部分フッ素化飽和エーテル誘導体への変換

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

-  $\text{CF}_2\text{OCFCF}_2$  基を含むフッ素化ビニルエーテルを飽和部分フッ素化エーテルに変換する方法であって、前記  $\text{CF}_2\text{OCFCF}_2$  基は前記飽和部分フッ素化エーテル中の水素 (H) に変換され、前記フッ素化ビニルエーテルをアミン、アンモニア、又はそれらの組み合わせと反応させて、前記飽和部分フッ素化エーテルを形成することを含み、前記反応が水溶液中で行われる、方法。

【請求項 2】

前記フッ素化ビニルエーテルが、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 3 - ( { 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 3 - [ (トリフルオロエチル) オキシ ] プロパン - 2 - イル } オキシ ) プロパンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記アンモニア、アミン又はそれらの組み合わせが、前記フッ素化ビニルエーテルのモルの 1 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で存在し、前記反応が、0 ~ 250 の温度で生じる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

-  $\text{CF}_2\text{OCFCF}_2$  基を含むフッ素化ビニルエーテルを飽和部分フッ素化エーテルに変換する方法であって、前記飽和部分フッ素化エーテルは  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}=\text{NH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCN}$ 、又はそれらの組み合わせを含み、前記フッ素

10

20

化ビニルエーテルをアミン、アンモニア、又はそれらの組み合わせと反応させて、前記飽和部分フッ素化エーテルを形成することを含み、前記反応がアルコール溶液中で生じる、方法。

【請求項 5】

前記フッ素化ビニルエーテルが、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 3 - ( { 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 3 - [ (トリフルオロエチニル) オキシ ] プロパン - 2 - イル } オキシ ) プロパンを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記アンモニア、アミン又はそれらの組み合わせが、前記フッ素化ビニルエーテルのモルの 1 : 1 ~ 5 : 1 のモル比で存在し、前記反応が、0 ~ 50 の温度で生じる、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、合成方法、及びこのような開示された合成方法を用いて形成された化合物に関する。

【発明の概要】

【0002】

フッ素化ビニルエーテルを飽和部分フッ素化エーテルに変換する方法であって、フッ素化ビニルエーテルをアミン、アンモニア、又はそれらの組み合わせと反応させて、飽和部

【0003】

本開示の上記概要は、開示された各実施形態又は本開示の全ての実装形態を記載することを意図するものではない。以下の説明は、例示的な実施形態をより具体的に表わすものである。本出願を通していくつかの箇所において、例を列举することによって指針が示されるが、それらの例は様々な組み合わせで使用することができる。いずれの場合にも、記載された列举は、代表的な群としての役割のみを果たすものであり、排他的な列举として解釈されるべきではない。

【発明を実施するための形態】

【0004】

本明細書で用いられる全ての科学的用語及び技術的用語は、特に指定されない限り、当該技術分野において広く用いられている意味を有するものである。本明細書で与えられる定義は、本明細書で頻繁に用いる特定の用語の理解を助けるためのものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。

【0005】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で用いる場合、単数形「a」、「an」及び「the」は、内容から別の判断が明らかでない限り、複数の指示対象を有する実施形態を包含する。

【0006】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で用いる場合、用語「又は」は、内容から別の判断が明らかでない限り、「及び／又は」を含む意味で概して用いられる。「及び／又は」という用語は、列举されている要素のうちの1つ若しくは全て、又は列举されている要素のうちの任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

【0007】

本明細書において使用される場合、「を有する」、「を有している」、「を含む」、「を含んでいる」、「を備える」、「を備えている」などは、非限定的な意味で使用されており、概して、「を含むが、それらに限定されない」ことを意味する。「から本質的になる」、「からなる」などは、「を含む」などに包含されることが理解されるであろう。例えば、銀「を含む」導電性トレースは、銀「からなる」導電性トレースであってもよく、又は銀「から本質的になる」導電性トレースであってもよい。

10

20

30

40

50

## 【0008】

本明細書において使用される場合、「から本質的になる」は、ある組成物、装置、システム、及び方法などに関する場合、その組成物、装置、システム、及び方法などの構成成分が、列挙された構成成分と、その組成物、装置、システム、及び方法などの基本的特性及び新規の特性に対して実質的に影響を及ぼさない任意の他の構成成分とに限定されることを意味する。

## 【0009】

「好ましい」及び「好ましくは」という単語は、ある特定の状況においてある特定の利益を供し得る実施形態を指す。しかしながら、同じ又は他の状況下で他の実施形態が好ましい場合もある。更には、1つ以上の好ましい実施形態の記載は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、特許請求の範囲を含む本開示の範囲から他の実施形態を排除することを意図するものではない。

10

## 【0010】

また、本明細書において、端点による数値範囲の列挙は、その範囲内に包含される全ての数を含む（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含み、あるいは10以下は、10、9.4、7.6、5、4.3、2.9、1.62、0.3などを含む）。値の範囲が特定の値「まで」である場合、その値は、その範囲内に含まれる。全ての上限と下限は、任意の組み合わせで組み合わせられて、例えば、特定の構成成分又は特性の範囲を形成することができる。

## 【0011】

20

また本明細書では、全ての数字は、用語「約」によって、好ましくは用語「正確に」によって修飾されると想定される。本明細書において、測定された量に関連して使用するとき、用語「約」は、測定を行い、測定の目的及び使用された測定器具の精度に相応の水準の注意を払った当業者により期待される、測定量における変動を指す。

## 【0012】

上の記載及び以下の特許請求の範囲における「第1の」、「第2の」などの使用は、必ずしも、列挙されたステップ数が存在することを示すことを意図するものではない。例えば、「第2の」ステップは、単に別のステップ（「第1の」ステップなどの）と区別することを意図するものにすぎない。また、上の記載及び以下の特許請求の範囲における「第1の」、「第2の」などの使用は、必ずしも、一方が他方よりも時間的に早く現れるのを示すことを意図するものではない。

30

## 【0013】

ある基が本明細書で記載した式中に2回以上存在するとき、各基は特に記載しようとしまいと、「独立に」選択される。例えば、式中に1つ以上の $R^1$ 基が存在する時、各 $R^1$ 基は独立して選択される。更に、これらの基に含まれる下位基も独立に選択される。

## 【0014】

本明細書で使用される場合、「室温」という用語は、約20～約25又は約22～約25の温度を指す。

## 【0015】

フッ素化合物を酸化する従来の方法は、ルイス酸、例えば五フッ化アンチモン及び塩化チタンを利用した。このような方法は、使用可能な量の生産が実行不可能である低い収率をもたらした。その後の方法では圧力が増加したが、依然として所望の収率を得られなかった。他の方法はより高い収率を得たが、非常に多量の試薬を利用し、多量の望ましくない副産物を生成した。したがって、フッ素化合物を、場合によってはより貴重であり得る鎖が短縮されたフッ素化合物に変換する追加的な方法が依然として必要とされている。

40

## 【0016】

フッ素化合物をアンモノリシスにより、部分的にフッ素化された飽和化合物又はその誘導体に変換する方法が、本明細書に開示される。アンモノリシスは、特定な型の加溶媒分解反応として説明することができ、これは、求核試薬がアンモニア分子である、特殊な

50

型の求核置換 ( $S_N1$ ) 又は脱離である。アンモノリシスは、単純なプロトン化合物、アミン、他の化合物又はそれらの組み合わせを生成することができる。

#### 【0017】

本明細書で使用される場合、「フッ素化」は、炭素に結合した1つ又は複数のフッ素 (F) 原子を含む任意の化合物を指すことができる。フッ素化合物は、部分フッ素化合物及び過フッ素化合物を含むことができる。「過フッ素化」とは、全ての水素原子がフッ素原子によって置き換えられていることを意味する。例えば、「ペルフルオロメチル」なる用語は、 $-CF_3$  基を意味する。「部分フッ素化」とは、全てではないが、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子によって置き換えられていることを意味する。例えば、 $-CFH_2$  基、又は  $-CF_2H$  基は、部分フッ素化メチル残基の例である。

10

#### 【0018】

本明細書で変換することができる化合物は、任意の官能基を含むことができ、事実上任意の部類の化合物を表すことができる。いくつかの実施形態では、フッ素化合物は、例えば、それらが含み得る官能基によって記述することができる。フッ素化合物は、例えば、オレフィン化合物若しくはオレフィン含有化合物、又はエーテル含有化合物を含むことができる。化合物が、2つ以上の部類によって記述することができる。例えば、化合物は、オレフィン含有化合物及びエーテル含有化合物の両方であり得ることに留意すべきである。本明細書で変換されるフッ素化合物が、任意の追加の原子、構造、又は基を含むことができることに留意すべきである。典型的には、本明細書で変換されるフッ素化合物は、本明細書に記載されるこれらの官能基などの1つ又は複数の官能基を含有するフッ素化アルキル化合物である。

20

#### 【0019】

本明細書で使用される場合、「オレフィン含有化合物」又は「オレフィン化合物」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含む任意の化合物を指すことができる。オレフィン含有化合物は、不飽和化合物とも称することができる。オレフィン含有化合物は、1つ又は複数の炭素-炭素二重結合を含むことができる。

#### 【0020】

本明細書で使用される場合、「エーテル含有化合物」は、2つの炭素原子の間に介在する少なくとも1つの酸素原子を含む任意の化合物 ( $R-O-R$ ) を指すことができる。エーテル含有化合物は、1つ又は複数の  $R-O-R$  基を含むことができる。いくつかの実施形態では、エーテル含有化合物は、ビニルエーテル含有化合物であり得る。本明細書で使用される場合、「ビニルエーテル」は、炭素-炭素二重結合によって互いに結合された2つの炭素原子と、該二重結合炭素原子のうちの1つに結合した少なくとも1つのエーテル酸素とを有する化合物中の部分を意味する。

30

#### 【0021】

いくつかの実施形態では、本明細書で変換されるフッ素化合物は、例えば、フッ素化オレフィン化合物を含むことができる。このようなフッ素化オレフィン化合物は、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。直鎖オレフィン、炭素 (又は他の原子) の単鎖のみを含むものであるのに対し、分枝鎖オレフィン、少なくとも1つのペンダント炭素基を含むものである。いくつかの実施形態では、直鎖又は分枝鎖のフッ素化オレフィン、本明細書で変換することができる。いくつかの例示的な実施形態では、直鎖又は分枝鎖フッ素化オレフィン、1つ以上のエーテル基を含むことができる。いくつかの例示的な実施形態では、直鎖又は分枝鎖フッ素化オレフィン、過フッ素化直鎖又は分枝鎖オレフィンとすることができる。

40

#### 【0022】

いくつかの特定の例示的な実施形態では、フッ素化直鎖オレフィン含有化合物は、4~12個の炭素原子、4~8個の炭素原子、又は4~6個の炭素原子を含むことができる。過フッ素化ビニル含有化合物の特定の例示的な例としては、 $C_3F_7-O-[CF(CF_3)-CF_2-O]_x-CF=CF_2$  (式中、 $x=0$  又は  $1$  である)、 $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-O-CF_3$ 、 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF=CF_2$ 、 $CF_2$

50

$= \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_x - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$  (式中、 $x = 2 \sim 6$ である)又は類似の化合物を挙げることができる。部分フッ素化オレフィン含有化合物の特定の例示的な例としては、 $\text{HCF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - [\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2 - \text{O}]_x - \text{CF} = \text{CF}_2$  (式中、 $x = 0$ 又は1である)及び $\text{CF}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ を挙げることができる。

#### 【0023】

いくつかの特定の例示的な実施形態では、フッ素化分岐鎖オレフィン含有化合物は、4 ~ 12個の炭素原子、4 ~ 10個の炭素原子、又は4 ~ 8個の炭素原子を含むことができる。フッ素化分岐鎖オレフィン含有化合物の特定の例示的な例としては、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$  (PPVE-2) (1 - [1 - [ジフロロ[(1, 2, 2 - トリフルオロエチル)オキシ]メチル] - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ] - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン)又は類似の化合物を挙げることができる。

#### 【0024】

いくつかの実施形態では、本明細書で変換されるフッ素化化合物は、フッ素化エーテル含有化合物を含むことができる。フッ素化エーテル含有化合物は、1つ又は複数のエーテル基を含むことができる。いくつかの実施形態では、フッ素化エーテル含有化合物は、1つのエーテル基、2つのエーテル基、又は3つ以上のエーテル基を含むことができる。フッ素化エーテル含有化合物はまた、例えば、1つ以上の炭素 - 炭素二重結合 (例えば、オレフィン含有化合物と同じように)を含むことができる。いくつかの特定の例において、1つ以上の炭素 - 炭素二重結合を含むフッ素化エーテル含有化合物は、ビニルエーテル含有化合物であり得る。いくつかの実施形態では、フッ素化エーテル含有化合物は、例えば、過フッ素化エーテル含有化合物であってもよい。より具体的には、それらは、例えば、過フッ素化エーテルオレフィン含有化合物とすることができる。更により具体的には、それらは、例えば、過フッ素化ビニルエーテル含有化合物とすることができる。過フッ素化ビニルエーテル含有化合物の特定の例示的な例としては、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$  (PPVE-2)又は類似の化合物を挙げることができる。更により具体的には、それらは、例えば、第2のエーテル基を含む過フッ素化ビニルエーテル含有化合物とすることができる。

#### 【0025】

開示された方法は、フッ素化化合物、例えば、フッ素化ビニルエーテル含有化合物を、アミン、アンモニア、又はそれらの組み合わせと反応させて、飽和部分フッ素化エーテル化合物を形成する工程を含む。

#### 【0026】

いくつかの実施形態では、アンモニアをフッ素化化合物と反応させることができる。アンモニア、 $\text{NH}_3$ は、室温条件下で気体である。いくつかの実施形態では、アンモニアは、水中の $\text{NH}_3$ の溶液、又はアンモニアの水溶液として利用することができる。アンモニアは、10%以上、20%以上、25%以上、又は27(重量)%以上の量で溶液中に存在することができる。アンモニアは、40%以下、35%以下、32(重量)%以下の量で溶液中に存在することができる。いくつかの実施形態では、水中のアンモニア溶液は、水中に約28重量% ~ 約30重量%のアンモニアを有する溶液とすることができる。アンモニアはアルコール溶液中でも利用することができる。可能なアルコールの例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、又はそれらの組み合わせを挙げることができる。アルコール溶液中のアンモニアの量は、水溶液について上で例示した量と同一又は同様とすることができる。

#### 【0027】

いくつかの実施形態では、アミンをフッ素化化合物と反応させることができる。アミンは式 $\text{R}^1\text{NH}_2$ を有し、式中、 $\text{R}^1$ は1 ~ 10個の炭素を有する炭素含有基である。いくつかの特定の例示的な実施形態では、アミンは、 $x = 1 \sim 10$ の条件の式 $\text{H} - (\text{CH}_2)_x - \text{NH}_2$ を有し得る。

10

20

30

40

50

## 【0028】

アミンはまた、ジアミン及びトリアミンなどのポリアミンを含むことができる。ジアミンは、 $R^1NH_2$ の式を有するものとして記述することもできるが、 $R^1$ 自体は別の $NH_2$ 基を含む。したがって、ジアミンの一般式は $NH_2R^2NH_2$ であり、式中、 $R^2$ は炭素含有基である。例示的なジアミンには、2個の炭素を有するもの（例えば、エチレンジアミン（ $H_2N(CH_2)_2NH_2$ ））、3個の炭素を有するもの（例えば、1,2-ジアミノプロパン（ $H_2NCH_2CH(NH_2)CH_3$ ））、又は1,3-ジアミノプロパン（ $H_2N(CH_2)_3NH_2$ ））などを挙げることができる。アミンは、水、アルコール、又はそれらの組み合わせ中で、フッ素化合物と反応させることができる。

## 【0029】

フッ素化合物と反応させるアンモニア、アミン又はそれらの組み合わせ（モル比又はモル量を考慮するとき、本明細書では「アンモニア/アミン」と称される）の量は、フッ素化合物に対するアンモニア/アミンのモル比によっても記述することができる。いくつかの実施形態では、フッ素化合物のモル量に対するアンモニア/アミンのモルは、1モル対1モル（1:1）以上、2モル対1モル（2:1）以上、4モル対1モル（4:1）以上、又は5モル対1モル（5:1）以上とすることができる。いくつかの実施形態では、フッ素化合物のモル量に対するアンモニア/アミンのモルは、10モル対1モル（10:1）以下、8モル対1モル（8:1）以下、5モル対1モル（5:1）以下、又は4モル対1モル（4:1）以下とすることができる。

## 【0030】

アンモニア、アミン又はそれらの組み合わせは、水のみ、アルコール（1つ以上）のみ、不活性溶媒のみ、又は水と1つ以上のアルコールを含有する溶液を含有する溶液中で反応させることができる。不活性溶媒には、不活性フッ素化（部分フッ素化又は過フッ素化のいずれか）溶媒、超臨界液体若しくは気体、例えば超臨界二酸化炭素（ $scCO_2$ ）、又は他のこのような溶媒などの非反応性溶媒を挙げることができる。1つ以上のアルコール（及び任意選択で水）を含有する溶液は、本明細書ではアルコール溶液と称することができる。水（及び任意選択で1つ以上のアルコール）を含有する溶液は、水溶液と称することができる。

## 【0031】

様々な開示された方法を実行するとき、様々な反応条件を制御及び/又は修正することができる。このような反応条件の例としては、例えば、温度及び圧力が挙げることができる。いくつかの実施形態では、方法は、室温より低い温度、例えば0℃以上で実施することができる。いくつかの実施形態では、方法は、例えば、上昇した温度下で（例えば、室温、約25℃以上）で実施することができる。いくつかの実施形態では、フッ素化合物をアミン、アンモニア又はそれらの組み合わせと反応させることは、例えば、25℃以上、50℃以上、100℃以上、又は150℃以上の温度で実行することができる。いくつかの実施形態では、フッ素化合物をアミン、アンモニア、又はそれらの組み合わせと反応させることは、300℃以下、250℃以下、200℃以下、50℃以下、又は45℃以下の温度で実行することができる。いくつかの実施形態では、方法は、例えば上昇した圧力（例えば、大気圧、約1 barを超える）で実施することができる。いくつかの実施形態では、開示された方法は、20 bar以下（例えば、20 bar）、又はいくつかの実施形態では5 bar以下（例えば、5 bar）の圧力で実施することができる。いくつかの実施形態では、開示された方法は、1 bar以上（例えば、1 bar）の圧力で実施することができる。

## 【0032】

開示された方法は、既知の合成方法、プロセス、反応容器及び他の標準的な装置を用いて実施することができる。開示された方法は、バッチ方式、連続方式（例えば、流通反応器）、又はそれらの組み合わせで実施することができる。

## 【0033】

開示された方法は、フッ素化ビニルエーテル含有化合物などのフッ素化合物を、飽和

10

20

30

40

50

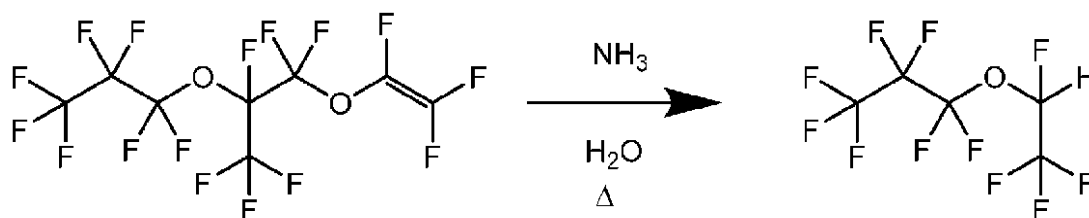
部分フッ素化エーテル含有化合物に変換する。生成される特定の部分フッ素化エーテル含有化合物は、利用される特定のアンモニア若しくはアミン反応物、その中で反応が生じる溶液（例えば、水性、アルコール性、又はそれらの組み合わせ）、反応条件、又はそれらの任意の組み合わせに少なくとも一部は依存し得る。

【0034】

いくつかの実施形態では、以下のスキーム1は、開示された方法を使用して生成され得るフッ素化化合物及び特定の部分フッ素化エーテル含有化合物の特定の例を表している。スキーム1によって例示される特定の例は、上昇した温度での水溶液中のアンモニアの使用を含む。スキーム1によって例示される反応は、概ね、炭素鎖中の炭素数を減少させる。より具体的には、これは、フッ素化ビニルエーテル中の  $-CF_2OCF_2CF_2$  基を飽和

10

【化1】



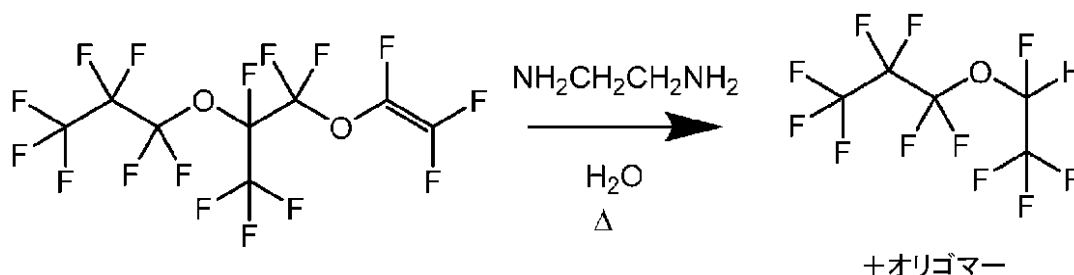
スキーム1

20

【0035】

いくつかの実施形態では、以下のスキーム2は、開示された方法を使用して生成され得るフッ素化化合物及び特定の部分フッ素化エーテル含有化合物の特定の例を表している。スキーム2によって例示される特定の例は、上昇した温度での水溶液中のジアミンの使用を含む。これらの試薬及び条件は単なる例として提示されることに留意すべきである。

【化2】



+オリゴマー

スキーム2

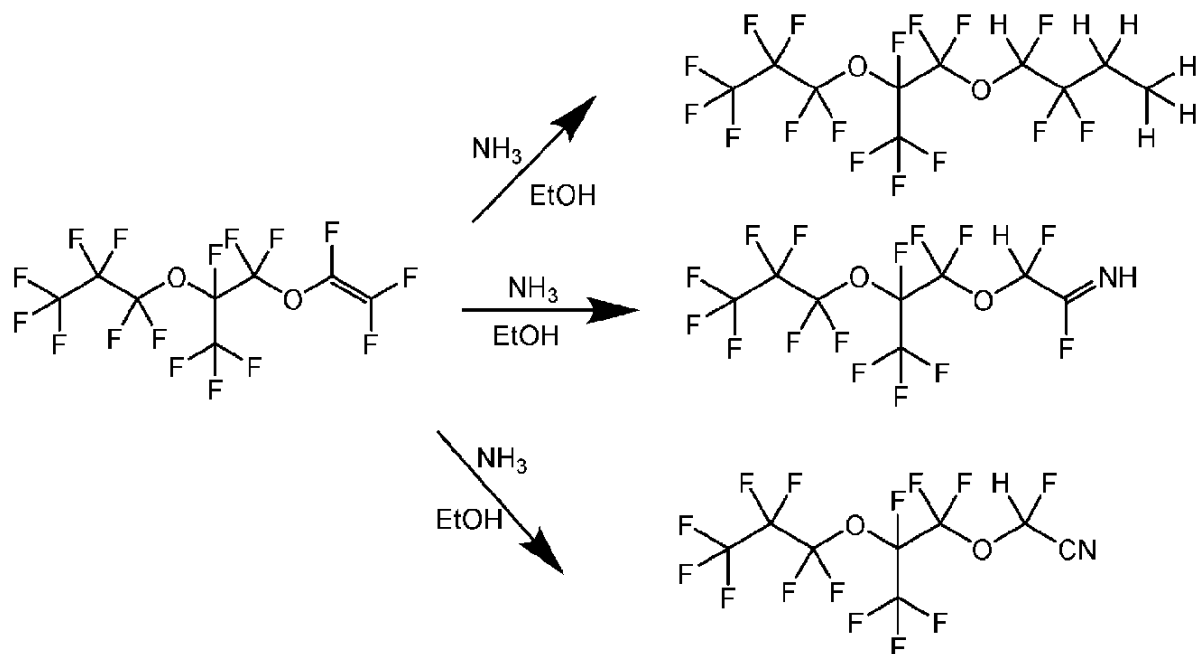
30

【0036】

いくつかの実施形態では、以下のスキーム3は、開示された方法を使用して生成され得るフッ素化化合物及び特定の部分フッ素化エーテル含有化合物の特定の例を表している。スキーム3によって例示される特定の例は、アルコール溶液中でのアンモニアの使用を含む。スキーム3に表記される反応は、例えば0 ~ 45 °Cを含む様々な温度で実施することができる。これらの試薬及び条件は単なる例として提示されていることに留意すべきである。

40

## 【化 3】



10

スキーム3

## 【 0 0 3 7 】

20

以下は、本開示の具体的な、特定の実施形態の概要である。

## 【 0 0 3 8 】

いくつかの例示的な実施形態は、フッ素化ビニルエーテルを飽和部分フッ素化エーテルに変換する方法であって、フッ素化ビニルエーテルをアミン、アンモニア、又はそれらの組み合わせと反応させて、飽和部分フッ素化エーテルを形成する工程を含む、方法を含む。

## 【 0 0 3 9 】

以下の項において、「このような方法」とは、直ぐ上の例示的な方法並びにこの項で開示される任意の他の方法を指す。このような方法では、フッ素化ビニルエーテルが、PPVE-2としても知られる1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-3-(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロ-3-[(トリフルオロエチニル)オキシ]プロパン-2-イル)オキシ)プロパンを含む。このような方法では、アンモニア、アミン又はそれらの組み合わせが、フッ素化ビニルエーテルのモルの約1:1~約10:1のモル比で存在する。このような方法では、アンモニア、ジアミン又はそれらの組み合わせが、フッ素化ビニルエーテルのモルの約4:1~約8:1のモル比で存在する。このような方法では、反応が約0~250の温度で生じる。このような方法では、反応が約25~200の温度で生じる。このような方法では、反応が水溶液中で行われる。このような方法では、反応が、水を含有するがアルコールを含有しない溶液で行われる。このような方法では、フッ素化ビニルエーテルをアンモニアと反応させる。このような方法では、フッ素化ビニルエーテルをアミンと反応させる。このような方法では、フッ素化ビニルエーテルをジアミンと反応させる。このような方法では、飽和部分フッ素化エーテルがフッ素化ビニルエーテルよりも少ない炭素を有する。このような方法では、フッ素化ビニルエーテルが、飽和部分フッ素化エーテル中の水素(H)に変換される $-\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 基を含む。このような方法では、反応がアルコール溶液中で生じる。このような方法では、反応が、1つ以上のアルコールを含有するが水を含有しない溶液中で生じる。このような方法では、反応が、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、又はそれらの組み合わせを含む溶液で行われる。このような方法では、アンモニア、アミン又はそれらの組み合わせが、フッ素化ビニルエーテルのモルの約1:1~約5:1のモル比で存在する。このような方法では、アンモニア、アミン又はそれらの組み合わせが、フッ素化ビニルエーテルのモル

30

40

50



の約 2 : 1 ~ 約 4 : 1 のモル比で存在する。このような方法では、反応が約 0 ~ 約 50 の温度で生じる。このような方法では、反応が約 20 ~ 45 の温度で生じる。このような方法では、飽和部分フッ素化エーテルが、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFHCF_2C_2H_5$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFHCF=NH$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFHCN$ 、又はそれらの組み合わせを含む。

#### 【0040】

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、本開示を多少なりとも限定するものと解釈されるべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0041】

特に指示がない限り、実施例において使用される全ての化学物質は Sigma-Aldrich Corp. (Saint Louis, MO) から得ることができる。

#### 【0042】

以下の略語が本セクションにおいて使用される：g = グラム、mol = モル、mmol = ミリモル、mL = ミリリットル、h = 時間、NMR = 核磁気共鳴、MHz = メガヘルツ、 $T_{reaction}$  = 反応温度、 $t_{reaction}$  = 反応時間、w/w = 重量。

#### 【表1】

表1：実施例で使用される材料

材料	説明
PPVE-2	ドイツ、aber GmbHから入手可能な、パーフルオロ (5-メチル-3, 6-ジオキサノン-1-エン)
アンモニア/水	Sigma-Aldrichから入手可能な、水酸化アンモニウムの28~30% 水溶液
エタノール	Sigma-Aldrichから入手可能
エチレンジアミン	Sigma-Aldrichから入手可能であって、水中に30% (w/w) で 溶解された
$Na_2SO_4$	Sigma-Aldrichから入手可能

#### 【0043】

##### 特性決定

NMRスペクトルは、22において、 $^1H$  (TMS) に対して 400 MHz で、 $^{19}F$  ( $CFCl_3$ ) に対して 376 MHz で、 $^{13}C$  (TMS) に対して 100 MHz で動作する JEOL ECX 400 分光器で得た。収率は、秤量された試料の量及び決定されたモル/重量比によって得た。

#### 【0044】

##### 実施例1 (EX-1)

攪拌棒を備えた鋼製オートクレーブ (300 mL) に、PPVE-2 (42.3 g、0.1 mol) 及びアンモニア/水の溶液 (28~30% 溶液 89.5 g、0.74 mol) を添加した。反応混合物を、160~165 で激しく混合しながら12時間加熱した。室温に冷却した後、ガス状生成物を除去した。オートクレーブの液体残渣 (底層) を分離し、水 (3 x 25 mL) で中性 pH になるまで洗浄し、 $Na_2SO_4$  上で乾燥させて、実質的に純粋な  $C_3F_7-O-CFH-CF_3$  で構成した。 $C_3F_7-O-CFH-CF_3$  (分子量 286.0 g/mol) の収率は、NMRにより確認したところ 50% (15.3 g、0.05 mol) であった。

#### 【0045】

##### 実施例2 (EX-2)

以下の変更点、すなわち、使用した PPVE-2 の量は、(14.4 g、33 mmol

10

20

30

40

50

）であり、アンモニア／水の溶液の代わりにエタノール中のアンモニア溶液を使用し（39.3 gの2 Mエタノール溶液、0.1 mol）、及び反応器を45 に加熱して行ったこと以外は、EX-1について記載したものと同一手順に従った。本手順により、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFH-X$ の混合物を得た（NMRによって確認したところ、Xは $CF_2C_2H_5$ であり、 $CF=NH$ 又は $CN$ である）。

#### 【0046】

##### 実施例3（EX-3）

以下の変更点、すなわち、使用したPPVE-2の量は、（29.1 g、0.07 mol）であり、アンモニア／水の溶液の代わりに、水中のエチレンジアミン溶液（105 mLの水中に30%（w/w）、30.0 g（0.5 mol）のエチレンジアミン）を使用して行った以外は、EX-1について記載したものと同一手順に従った。本手順により、NMRにより確認したところ、 $C_3F_7OCFHCF_3$ とオリゴマーの混合物を得た。 $C_3F_7OCFHCF_3$ の収率は18%であった。

#### 【表2】

表2

実施例	アミン	アミン： PPVE-2 のモル比	$T_{\text{reaction}}$ [°C]	$t_{\text{reaction}}$ [h]	PPVE-2 <sup>a</sup> の変換	生成物
EX-1	$NH_3/H_2O$ (30%)	7 : 1	160—165 <sup>a)</sup>	12	100	$C_3F_7OCFHCF_3$ (単離収率：50%)
EX-2	EtOH中の $NH_3$	3 : 1	0—45	24	100	$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFH-X$ の混合物、式中、Xは、 $CF_2C_2H_5$ であり、 $CF=NH$ 又は $CN$ である
EX-3	$NH_2-(CH_2)_2-NH_2$ / $H_2O$ (30%)	7 : 1	160—165 <sup>a)</sup>	14	100	$C_3F_7OCFHCF_3$ +オリゴマー ( $C_3F_7OCFHCF_3$ の18%の収率)

<sup>a)</sup> オートクレーブの条件

#### 【0047】

したがって、フッ素化合物を変換するための方法の実装形態が開示される。上記の実装形態及び他の実装形態が、以下の請求項の範囲内にある。当業者であれば、本開示は開示されている実施形態以外の実施形態で実践できることを理解するであろう。開示された実施形態は、限定ではなく例示を目的として提示されている。

#### 【0048】

代表的な実施形態は、以下を含む。

実施形態1．フッ素化ビニルエーテルを飽和部分フッ素化エーテルにし、方法は、フッ素化ビニルエーテルをアミン、アンモニア、又はそれらの組み合わせと反応させて、飽和部分フッ素化エーテルを形成する工程を含む。

#### 【0049】

実施形態2．フッ素化ビニルエーテルが、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 3 - ( { 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 3 - [ (トリフルオロエチル) オキシ] プロパン - 2 - イル } オキシ ) プロパンを含む、実施形態1に記載の方法。

#### 【0050】

実施形態3．アンモニア、アミン又はそれらの組み合わせが、フッ素化ビニルエーテルのモルの約1 : 1 ~ 約10 : 1のモル比で存在する、実施形態1又は2に記載の方法。

#### 【0051】

実施形態4．アンモニア、ジアミン又はそれらの組み合わせが、フッ素化ビニルエーテルのモルの約4 : 1 ~ 約8 : 1のモル比で存在する、実施形態1 ~ 3のいずれか1つに記載の方法。

## 【 0 0 5 2 】

実施形態 5 . 反応が、約 0 ~ 2 5 0 の温度で生じる、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 5 3 】

実施形態 6 . 反応が、約 2 5 ~ 2 0 0 の温度で生じる、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 5 4 】

実施形態 7 . 反応が、約 5 0 ~ 2 0 0 の温度で生じる、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 5 5 】

実施形態 8 . 反応が、水溶液中で行われる、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

10

## 【 0 0 5 6 】

実施形態 9 . 反応が、水を含有するがアルコールを含有しない溶液で行われる、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 5 7 】

実施形態 1 0 . フッ素化ビニルエーテルを、アンモニアと反応させる、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 5 8 】

実施形態 1 1 . フッ素化ビニルエーテルを、アミンと反応させる、実施形態 1 ~ 1 0 のいずれか 1 つに記載の方法。

20

## 【 0 0 5 9 】

実施形態 1 2 . フッ素化ビニルエーテルを、ジアミンと反応させる、実施形態 1 ~ 1 1 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 6 0 】

実施形態 1 3 . 飽和部分フッ素化エーテルが、フッ素化ビニルエーテルよりも少ない炭素を有する、実施形態 1 ~ 1 2 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 6 1 】

実施形態 1 4 . フッ素化ビニルエーテルが、飽和部分フッ素化エーテル中の水素 ( H ) に変換される - C F <sub>2</sub> O C F C F <sub>2</sub> 基を含む、実施形態 1 ~ 1 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

30

## 【 0 0 6 2 】

実施形態 1 5 . 反応が、アルコール溶液中で生じる、実施形態 1 ~ 1 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 6 3 】

実施形態 1 6 . 反応が、1 つ以上のアルコールを含有するが水を含有しない溶液中で生じる、実施形態 1 ~ 7 又は 1 0 ~ 1 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 6 4 】

実施形態 1 7 . 反応が、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、又はそれらの組み合わせを含む溶液で行われる、実施形態 1 ~ 8 又は 1 0 ~ 1 6 に記載の方法。

40

## 【 0 0 6 5 】

実施形態 1 8 . アンモニア、アミン又はそれらの組み合わせが、フッ素化ビニルエーテルのモルの約 1 : 1 ~ 約 5 : 1 のモル比で存在する、実施形態 1 5 ~ 1 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 6 6 】

実施形態 1 9 . アンモニア、アミン又はそれらの組み合わせが、フッ素化ビニルエーテルのモルの約 2 : 1 ~ 約 4 : 1 のモル比で存在する、実施形態 1 5 ~ 1 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

## 【 0 0 6 7 】

50

実施形態 20 . 反応が、約 0 ~ 約 50 の温度で生じる、実施形態 15 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0068 】

実施形態 21 . 反応が、約 20 ~ 45 の温度で生じる、実施形態 15 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0069 】

実施形態 22 . 飽和部分フッ素化エーテルが、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFHCF_2C_2H_5$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFHC F=NH$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCFHCN$ 、又はそれらの組み合わせを含む、実施形態 15 ~ 21 のいずれか 1 つに記載の方法。

---

 フロントページの続き

- (74)代理人 100202418  
弁理士 河原 肇
- (72)発明者 マルクス エー . ヒルシュベルク  
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 クラウス ヒンツァー  
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 ツァイ - ミン チウ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, 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 ゲルト - フォルカー レーシェンターラー  
ドイツ連邦共和国, 2 8 3 5 7 ブレーメン, メルデンベーク 1 9
- (72)発明者 ロマナ パイケルト  
ドイツ連邦共和国, 2 8 3 2 9 ブレーメン, アウグスト - ベーベル - アレー 6 ベー
- (72)発明者 セルゲイ エン . トゥベルドメド  
ドイツ連邦共和国, 2 8 3 2 9 ブレーメン, アウグスト - ベーベル - アレー 6 ベー

審査官 早川 裕之

- (56)参考文献 特表 2 0 0 9 - 5 0 7 8 4 0 ( J P , A )  
特表 2 0 0 9 - 5 2 1 5 8 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 2 3 0 9 8 1 ( J P , A )  
G.G.Furin et al. , Reaction of 1,1,2-trifluoro-2-hexafluoro-2'-(heptafluoropropoxy)-propoxyethylene with amines or alcohols , Journal of Fluorine Chemistry , 2 0 0 0 年 , Vol. 106, no.1 , p13-24  
Ivona Dlouha et al. , Reactivity study of 1,1,2,4,4,5,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluoro-5-trifluoromethyl-3,6-dioxanon-1-ene in nucleophilic reactions: fluorination properties of secondary amine adducts , Journal of Fluorine Chemistry , 2 0 0 2 年 , Vol.117 , p149-159

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C 4 1 / 1 8  
C 0 7 C 4 1 / 3 0  
C 0 7 C 2 4 9 / 0 2  
C 0 7 C 2 5 3 / 1 8  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )  
C A S R E A C T ( S T N )