

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4854128号  
(P4854128)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8F 16/24 (2006.01)** CO8F 16/24  
**CO7C 41/24 (2006.01)** CO7C 41/24  
**CO7C 43/17 (2006.01)** CO7C 43/17

請求項の数 10 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2001-120969 (P2001-120969)	(73) 特許権者	503023047
(22) 出願日	平成13年4月19日 (2001.4.19)		ソルヴェイ ソレクシス エス.ピー.エー.
(65) 公開番号	特開2001-354720 (P2001-354720A)		Solvay Solexis S.p.A.
(43) 公開日	平成13年12月25日 (2001.12.25)		イタリア、ミラノ、ヴィアレ ロンバルディア 20
審査請求日	平成20年4月18日 (2008.4.18)		Viale Lombardia 20, Milano, Italy
(31) 優先権主張番号	MI2000A000902	(74) 代理人	100065248
(32) 優先日	平成12年4月21日 (2000.4.21)		弁理士 野河 信太郎
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(72) 発明者	ウォルター ナヴァリーニ
			イタリア、ミラノ、ポファローラ ティチーノ、ヴィア アルド モロ 46/48

最終頁に続く

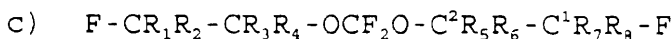
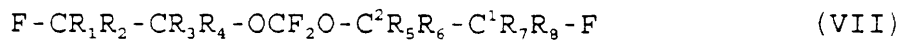
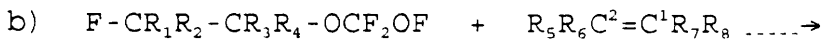
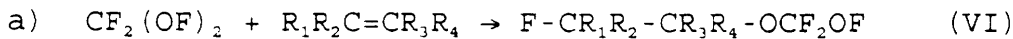
(54) 【発明の名称】 フルオロビニルエーテルおよびそれから得ることができるポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応式：

【化 1】



脱ハロゲン化 /

脱ハロゲン化水素

[式中、

化合物(VII)中、

$R_1$ 、 $R_4$ は同一または異なって、H、Fであり； $R_2$ 、 $R_3$ は同一または異なって、H、Clであり、以下の条件下：

(1) 最終反応が脱ハロゲン化するとき  $R_2$ 、 $R_3 = Cl$  であり、

(2) 最終反応が脱ハロゲン化水素のとき、 $R_2$ 、 $R_3$ の2つの置換基の一つがHであり、

他が C 1 である；

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は：

- F、またはそれらの一つは C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>直鎖状もしくは分岐状ペルフルオロアルキル基または 1 ~ 3 の酸素原子を含む C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>直鎖状もしくは分岐状ペルフルオロオキシアルキル基であるか、または

R<sub>5</sub>および R<sub>7</sub>、または R<sub>6</sub>および R<sub>8</sub>は、互いに結合して C<sup>2</sup>および C<sup>1</sup>と共に C<sub>5</sub> ~ C<sub>6</sub>環状ペルフルオロアルキル基を形成し；

- R<sub>5</sub> ~ R<sub>8</sub>基の一つが C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub>直鎖状もしくは分岐状フルオロアルキルであるとき、または 1 ~ 3 の酸素原子を含む C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub>直鎖状もしくは分岐状フルオロオキシアルキル基であるとき、他の R<sub>5</sub> ~ R<sub>8</sub>の 1 または 2 は、F であり、残りの 1 または 2 は同一または互いに異なって、H、C 1、Br、ヨウ素から選択され；H、C 1、Br、ヨウ素から選択される置換基が 2 つであるとき、それらは両方とも同じ炭素原子に結合し；R<sub>5</sub>および R<sub>7</sub>、または R<sub>6</sub>および R<sub>8</sub>は、互いに結合して C<sup>2</sup>および C<sup>1</sup>と共に C<sub>5</sub> ~ C<sub>6</sub>環状フルオロアルキル基を形成し、2 つの遊離置換基 R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>または R<sub>5</sub>、R<sub>7</sub>の一つは、F であり、他は H、C 1、Br、ヨウ素から選択される；

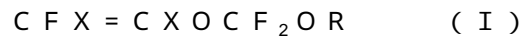
- 反応 a) で用いられるフルオロアルケン、その後の反応 b) のものと置き換えることができる；この場合、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub>基、および R<sub>5</sub> ~ R<sub>8</sub>基のそれぞれの置換基で定義された意味は、互いに相互交換可能であり、ただし、中間化合物 (V I I) の鎖上の - O C F<sub>2</sub> O - に関する各 2 つの基 R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub>および R<sub>5</sub> ~ R<sub>8</sub>の各基の位置は、上記反応式に従い合成が起こり、2 つのオレフィンが互いに反応すると占める位置と同一である ]

に従い、

式 R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C = C R<sub>3</sub>R<sub>4</sub> のフッ素化オレフィンとのハイポフルオライト C F<sub>2</sub>(O F)<sub>2</sub> の最初の反応で中間体のハイポフルオライト F - C R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> - C R<sub>3</sub>R<sub>4</sub> - O C F<sub>2</sub>O F を得、

この化合物と式 R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>C = C R<sub>7</sub>R<sub>8</sub> の第二のフッ素化オレフィンとの続く反応で中間体 F - C R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> - C R<sub>3</sub>R<sub>4</sub> - O C F<sub>2</sub>O - C R<sub>5</sub>R<sub>6</sub> - C R<sub>7</sub>R<sub>8</sub> - F を得、

それを続く脱ハロゲン化または脱ハロゲン化水素により、新しいペルフルオロビニルエーテルを得ることからなる、式：



[ 式中、R は C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub>直鎖状もしくは分岐状あるいは C<sub>5</sub> ~ C<sub>6</sub>環状フルオロアルキル基、または 1 ~ 3 の酸素原子を含む C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub>直鎖状もしくは分岐状フルオロオキシアルキル基であり；R が上で定義したフルオロアルキルまたはフルオロオキシアルキル基であるとき、これらの基は H、C 1、Br、I から選択される同一または異なる 1 ~ 2 の原子を含むことができる；X = F、H である ]

のフルオロビニルエーテルの製造方法。

【請求項 2】

工程 a) において、反応物がほぼ単位モル比か、C F<sub>2</sub>(O F)<sub>2</sub> が過剰で存在し、反応器中の混合物の滞留時間が 100 分の 2 秒 ~ 120 秒の範囲であり、反応温度が - 40 ~ - 150 であり、化合物 (V I) が分離されず、連続的な方法で工程 b) の反応に移される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 b) において純粋な状態または溶液中で R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>C = C R<sub>7</sub>R<sub>8</sub> オレフィンが、最初の反応で得られた生成物と反応して化合物 (V I I) を形成し；

オレフィンが連続的に供給され、反応器中でその濃度が一定に維持され；

反応 b) の温度が - 50 ~ - 130 の範囲であり、オレフィンの濃度が 0.01 M に等しいかまたはそれ以上である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 c) において、化合物 (V I I) が、工程 a) および b) において用いるオレフィンに依存し、未処理の反応材料から蒸留後に、脱塩素または脱塩化水素に付して式 (I) のフルオロビニルエーテルを得る、請求項 1 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

10

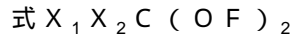
20

30

40

50

化合物 (V I I) が、



[ 式中、 $X_1$  および  $X_2$  は同一または異なって F、 $C F_3$  である ]

のハイポフルオライトと、式  $R^{A_1} R^{A_2} C = C R^{A_3} R^{A_4}$  および  $R^{A_5} R^{A_6} C = C R^{A_7} R^{A_8}$  のそれぞれ

[ 式中、 $R^{A_1} \sim R^{A_8}$  は同一または異なって、F、H、Cl、Br、I、 $-C F_2 O S O_2 F$ 、 $-S O_2 F$ 、 $-C O F$ 、 $C_1 \sim C_5$  直鎖状もしくは分岐鎖状のペルフルオロアルキルまたはオキシペルフルオロアルキル基である ]

の2つのフルオロアルケンとの反応により得られうる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のフルオロビニルエーテルの製造方法。

10

【請求項 6】

X = H である、式 (I) のフルオロビニルエーテルを製造するための、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

X = F である、式 (I) のフルオロビニルエーテルを製造するための、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

式  $C F_2 = C F O C F_2 O C F_2 C F_2 O C F_3$  のフルオロビニルエーテルを製造するための、請求項 7 に記載の方法。

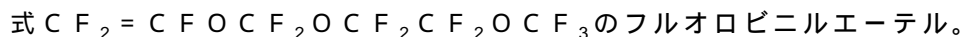
【請求項 9】



[ 式中、X = H であり、R が請求項 1 で定義されたとおりである ]  
のフルオロビニルエーテル。

20

【請求項 10】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フルオロビニルエーテル、それらを製造する方法およびそれから得られうるポリマーに関する。

30

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

ペルフルオロアルキルビニルエーテル、特にテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロペンが、オレフィン共重合用モノマーとして用いられることはよく知られている。

プラスチックのポリマー中への少量のペルフルオロアルキルビニルエーテルの導入は、より高いポリマー加工性と、より良い熱機械特性を意味する。架橋可能なフルオロポリマーへの多量のペルフルオロビニルエーテルの導入は、低温でのフッ素化ゴムのゴム状弾性を与える。

【0003】

フッ素化ポリマー材料の分野において、1つのフルオロビニルエーテルのみを用いて、高温での良好な物性を有するプラスチックおよび、低温での向上した物性を有するエラストマーの両方を製造する必要性が感じられていた。

40

そのような低温での物性は、一般に、ガラス転移温度  $T_g$  により表される。

【0004】

さらに、低い含量のCOF末端基を有する非晶質または結晶(コ)ポリマーを入手可能にする必要性が感じられていた。COF末端基の低い含有量により、より高い熱安定性を有するポリマーを得ることができる。より低い $T_g$ により、より低温で用いることができるポリマーを得ることができ、従って広範な使用範囲を有するエラストマーを入手可能にさせる。上記物性の組み合わせを得るために、フルオロビニルエーテルは、主鎖物性を改質

50

するための高い単一の能力、ならびにプラスチックのおよびエラストマーのフルオロポリマーの両方において、モノマーとして用いられる高い反応性を有さなければならない。一定の工程数を有する簡単な方法で得られうるビニルエーテルを利用可能にするのが望ましい。好ましくは、該ビニルエーテルを製造する連続的方法を利用可能にするのが望ましい。

【 0 0 0 5 】

上記技術的問題を解決するために、異なる構造物性を有するフルオロビニルエーテルが先行技術において提案されていた。しかし、先行技術から、以下に記述するように、様々な未解決問題がペルフルオロビニルエーテル製造において、および上記物性の組み合わせを有する相当するポリマーの製造において、存在している。

10

【 0 0 0 6 】

米国特許第 3, 132, 123 号には、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、相当するホモポリマーおよび T F E とのコポリマーの製造が記載されている。ホモポリマーは厳しい実験条件下で、4, 000 ~ 18, 000 atm の重合圧力を用いて得られる。ペルフルオロメチルビニルエーテル ( P M V E ) ホモポリマーは、エラストマーである； T g は報告されていない。記載のビニルエーテルの一般式は、以下：

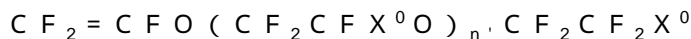


[ 式中、R<sup>0</sup><sub>F</sub> は、ペルフルオロアルキル基、好ましくは 1 ~ 5 の炭素原子のペルフルオロアルキル基である ] である。これらビニルエーテルの製造法は、米国特許第 3, 291, 843 号に記載されており、その出発物のフッ化アシルは、溶媒存在下に、炭酸塩を加塩され、熱分解される。この方法により、所望でない水素化された副産物が得られる。

20

【 0 0 0 7 】

米国特許第 3, 450, 684 号は、式：



[ 式中、X<sup>0</sup> = F、Cl、CF<sub>3</sub>、H および n' は 1 ~ 20 の範囲であってもよい ] を有するビニルエーテルに関する。UV 重合により得られたホモポリマーも報告されている。例示されたコポリマーは低温でのそれらの物性で特性化されていない。

【 0 0 0 8 】

米国特許第 3, 635, 926 号は、ペルフルオロビニルエーテルの T F E との乳化共重合に関し、- C O F フッ化アシル末端基の存在がポリマーを不安定にすることを示している。同じ現象が米国特許第 3, 085, 083 号に、溶媒中のペルフルオロビニルエーテル重合系において既に報告されている。

30

【 0 0 0 9 】

米国特許第 3, 817, 960 号は、式



[ 式中、n' は 1 ~ 5 である ]

を有するペルフルオロビニルエーテルの製造および重合に関する。化合物合成は複雑で、3つの工程を必要とする。出発化合物 C F<sub>3</sub> O ( C F<sub>2</sub> O )<sub>n</sub> · C F<sub>2</sub> C ( O ) F の製造は、低温で U . V . 放射の存在下に酸化することにより行われる；そのうえ、H F P O (ヘキサフルオロプロペンオキシド) との縮合、続くアルカリ熱分解が必要である。上記物性に関するデータは報告されていない。これに関しては米国特許第 5, 910, 552 号参照。

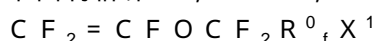
40

【 0 0 1 0 】

米国特許第 3, 896, 179 号は、ペルフルオロビニルエーテルの「一次」異性体、例えば C F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> O C F = C F<sub>2</sub> の、対応する安定性のより低い「二次」異性体 C F<sub>3</sub> - ( C F<sub>3</sub> ) C F O C F = C F<sub>2</sub> からの分離に関する。後者は、ポリマー製造と、得られたポリマーの乏しい物性との両方に関して、望ましくない生成物である。

【 0 0 1 1 】

米国特許第 4, 340, 750 号は、式



50

[ 式中、 $R^0_f$  は、酸素を任意に含有する  $C_1 \sim C_{20}$  ペルフルオロアルキルであり、 $X^1 = H$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $F$ 、 $COOR^0$ 、 $CONR^0R'$  [ここで、 $R^0$  は  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基であり、 $R'$  は  $H$  または  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基を意味する ] ]

を有するペルフルオロビニルエーテルの製造に関する。これら化合物の製造において、フッ化アシルとヨウ素およびテトラフルオロエチレンを用い、低収率で起こる脱ヨウ化フッ素反応により、ペルフルオロプロペンエポキシドから由来するフッ化アシル熱分解の最終工程を避ける。

【 0 0 1 2 】

米国特許第 4, 487, 903 号は、式：

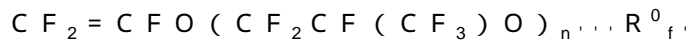


[ 式中、 $n^0$  は 1 ~ 4 の範囲であり； $Y^0 = F$ 、 $Cl$ 、 $CF_3$ 、 $H$ ； $X^2$  は  $C_1 \sim C_3$  ペルフルオロアルキル基、 $C_1 \sim C_3$  - ヒドロペルフルオロアルキル基、 $C_1 \sim C_3$  - クロロペルフルオロアルキル基である ]

を有するペルフルオロビニルエーテルを用いるフッ化エラストマーコポリマーの製造に関する。ポリマーは、15 ~ 50 モル% の範囲のフルオロビニルエーテル単位の含有量を有する。これらビニルエーテルは、上記ペルフルオロビニルエーテル PVE (ペルフルオロプロピルビニルエーテル) および MVE タイプのものより良い物性を低温で有するコポリマーを与える。この特許中には、低温で良い物性を得るために、二重結合に隣接する側鎖において少なくとも 2 つのエーテル結合の存在が必要であることが記載されている。さらに、その特許より、4 より高い  $n^0$  値ではモノマーを精製することが困難となり、ポリマー  $T_g$  の減少に対する効果が低いという結果になっている。そのうえ、記載したビニルエーテルの反応性が非常に低く、良好なエラストマー物性を与え得る高い分子量を有するポリマーを得ることが困難である。- 32 の  $T_g$  を有する TFE / ペルフルオロビニルエーテルコポリマー ( $n^0 = 2$ ) 73 / 27 モル% が例示されている。しかし、そのポリマーは非常に長い反応時間で得られる (96 時間の重合)。

【 0 0 1 3 】

EP 130, 052 号には、ペルフルオロビニルポリエーテル (PVPE) 重合が - 15 ~ - 100 の範囲の  $T_g$  を有する非晶質ペルフルオロポリマーを生じることが記述されている。記載のポリマーは - 76 に達する  $T_g$  値を有する；さらなる  $T_g$  減少が可塑剤としてペルフルオロポリエーテルを用いることで得られる。その特許において、式



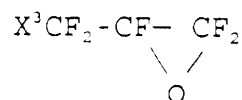
[ 式中、 $n$  は 3 ~ 30 の範囲であり、 $R^0_f$  はペルフルオロアルキル基である ]

を有するビニルエーテル (PVPE) との TFE および MVE のコポリマーとターポリマーが記載されている。精製の困難性から、用いたビニルエーテルは、異なる  $n$  値を有するビニルエーテル混合物である。該特許によれば、 $T_g$  減少についての最も顕著な効果は、 $n$  が 3 と等しいかまたはそれより大きい、好ましくは 4 より大きいとき、示される。該特許中に記載された重合実施例によれば、最終的な塊のポリマーは、未反応のモノマー (PVPE) 全てを除去するために、熱および真空処理下の他にも、フレオン (登録商標) TF でその後洗浄しなければならない。実施例から、全ての記載されたモノマー (PVPE) の反応性が乏しいこととなる。

【 0 0 1 4 】

米国特許第 4, 515, 989 号は、フルオロビニルエーテル合成の新規中間体の製造に関する。その特許によれば、ビニルエーテル合成は、より容易に脱炭酸しうる中間体を用いることにより向上する。その製造に、式

【 化 2 】



[ 式中、 $X^3 = Cl$ 、 $Br$  ]

10

20

30

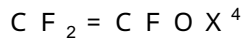
40

50

のフルオロエポキシドを用いる。

【 0 0 1 5 】

米国特許第 4 , 6 1 9 , 9 8 3 号には、式：



[ 式中、 $X^4$ は、1 ~ 3 の酸素原子を含む  $C_3 \sim C_9$  オキシペルフルオロアルキル基である ]

を有するビニルエーテルとの V D F の共重合が記載されている。得られたポリマーはペルフルオロポリマーではなく、アルコールへの低い安定性を示す。

【 0 0 1 6 】

米国特許第 4 , 7 6 6 , 1 9 0 号は、得られたポリマーの機械的性質を増加させるために、米国特許第 4 , 4 8 7 , 9 0 3 号のものと類似の、低い割合のペルフルオロプロペンと T F E とのペルフルオロビニルポリエーテル ( P V P E ) の重合に関する。

【 0 0 1 7 】

E P 第 3 3 8 , 7 5 5 号は、部分的なフッ素化コポリマーの直接のフッ素化を用いるペルフルオロコポリマーの製造に関する。より反応性な部分的にフッ素化されたモノマーを用いると、得られたポリマーは元素のフッ素でフッ素化される。フッ素化工程には付加工程で、そのうえ、この工程では、高度な酸化ガスである元素のフッ素が使用され、その使用は注意が必要である。そのうえ、本特許には、フッ素化反応および得られるポリマーの物性の妥協をさせ、その発明の方法ではポリマー中のコモノマーの割合が 5 0 モル%を越えないようにすることが述べられている。

【 0 0 1 8 】

米国特許第 5 , 2 6 8 , 4 0 5 号は、ペルフルオロ化ゴム ( T F E / M V E コポリマー ) の可塑剤として高い粘度のペルフルオロポリエーテルの使用により、低い  $T_g$  を有するペルフルオロ化ゴムの製造を報告している。しかし、使用の間、ペルフルオロポリエーテルの流出は起こる。これは、特に、低い分子量 ( 低い粘度 ) を有する P F P E については真実である：該特許において、従って、高い粘度の P F P E の使用が示唆され、従って低い粘度の P F P E はあらかじめ除去されなければならない。

【 0 0 1 9 】

米国特許第 5 , 3 5 0 , 4 9 7 号は、元素のフッ素によるヒドロフルオロクロロエーテルのフッ素化および次いで脱塩素化による、ペルフルオロアルキルビニルエーテルの製造に関する。

米国特許第 5 , 4 0 1 , 8 1 8 号は、式：



( 式中、 $R^1_f$  は  $C_1 \sim C_3$  ペルフルオロアルキル基であり、 $m'$  は 1 ~ 4 の範囲の整数である )

のペルフルオロビニルエーテル、および低温で向上した物性を有する対応したコポリマーの製造に関する。該ペルフルオロビニルエーテルの製造は、7 工程で行われ、そのうち幾つかは非常に低収率で、また元素  $F_2$  でのフッ素化を含む。該ペルフルオロビニルエーテルの反応性はとにかく低い。

【 0 0 2 0 】

上記先行技術から示されるように、ペルフルオロビニルエーテル合成は一般に、多工程を含み、低収率で ( 米国特許第 3 , 1 3 2 , 1 2 3 号および米国特許第 3 , 4 5 0 , 6 8 4 号 ) 、所望でない異性体を除去するためのさらなる精製 ( 米国特許第 3 , 8 9 6 , 1 7 9 号 ) を伴い、所望でない水素化された副生成物を調節する必要がある ( 米国特許第 3 , 2 9 1 , 8 4 3 号 ) 。代わりに、合成において、中間体として作用する物質は、適当に製造され、該欠点 ( 米国特許第 4 , 3 4 0 , 7 5 0 号、米国特許第 4 , 5 1 5 , 9 8 9 号 ) を除去することができるものが、用いられる。

【 0 0 2 1 】

さらに、ある場合には、ビニルエーテル製造のために部分的にフッ素化された中間体の元素のフッ素 ( 米国特許第 5 , 3 5 0 , 4 9 7 号 ) によるフッ素化が必要とされるか、また

10

20

30

40

50

はペルフルオロビニルエーテルの合成および低反応性問題を避けるために、部分的にフッ素化されたポリマーのフッ素化が示唆されている（EP第338,755号）。

【0022】

先行技術に示された他の問題は、ペルフルオロビニルエーテルの低反応性に関する。それにより反応生成物から未反応のモノマーの回収が必要となり（UK第1,514,700号）、-C(O)F末端基を有するポリマーの安定性が問題となる（米国特許第3,635,926号）。これらの最後は、フッ素化ポリマーの安定性を増加させるために適当な反応剤によりさらに変換されることができ（EP178,935号）。

ペルフルオロオキシアルキルビニルエーテルは、フッ素化ゴムに低温での良好な物性、特にコポリマーガラス転移温度を下げるものを与えるのに用いられる。

10

【0023】

側鎖のペルフルオロオキシアルキル置換基を形成するペルフルオロオキシアルキル単位を増加させることにより、対応する得られうる非晶質コポリマーの $T_g$ が減少し、しかし同時にビニルエーテル反応性が劇的に減少し、重合生成物またはポリマー自身から未反応モノマーの回収について先に示した問題がより明白になる（米国特許第4,487,903号、EP第130,052号）。ある場合、モノマーが真空下での簡単な除去で完全に除去できないとき、ポリマー塊から未反応ビニルエーテルを完全に除去するために、フッ素化溶媒でさらなる洗浄を行わなくてはならない。

【0024】

ペルフルオロメチルビニルエーテル（MVE）は、プラスチックのフルオロポリマーで、およびまた高濃度で、エラストマーのフルオロポリマーでのモノマーとして用いられる。特に、EP第633,257号およびEP第633,274号において、MVEは少量のPVEまたはジオキソールの存在下にTFEと重合され、改良された屈曲寿命を有するポリマーを得ている。

20

【0025】

ペルフルオロメチルビニルエーテルとのTFEの非晶質コポリマーは、0 付近またはわずかに低い $T_g$ を有する（Maskornik, Mら、「ECD-006 Fluoroelastomer-A high performance engineering material」, Soc. Plast Eng. Tech. Pao. (1974), 20, 675-7）。

MVEホモポリマーの $T_g$ 推定値は、約 - 5 である（J. Macromol. Sci.-Phys., B1(4), 815~830, Dec. 1967）。

30

【0026】

米国特許第5,296,617号および第5,235,074号において、不飽和生成物に対するハイポフルオライト $CF_2(O F)_2$  [これにより、ジオキソラン誘導体の生成とオレフィン自体のフッ素化化合物が同時に導かれる]の反応性が記載されている。EP第683,181号において、オレフィンに対する $CF_2(O F)_2$  [これにより、対称ジエンの製造用の、1つのハイポフルオライト分子と、同じオレフィンの2つの分子の間の直鎖状反応化合物の生成が導かれる]の反応性が記載されている。

【0027】

【課題を解決するための手段】

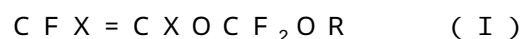
本発明者は、驚いたことに、かつ予期せぬことに、以下に記述するように、容易に合成でき、連続的な方法により得ることができる特定のフルオロビニルエーテルを用いることにより、上記技術的問題を解決することが可能であることを見出した。

40

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明の目的は、一般式：



[式中、Rは $C_2 \sim C_6$ 直鎖状もしくは分岐状あるいは $C_5 \sim C_6$ 環状（ペル）フルオロアルキル基、または1~3の酸素原子を含む $C_2 \sim C_6$ 直鎖状もしくは分岐状（ペル）フルオロオキシアルキル基であり；Rが上で定義したフルオロアルキルまたはフルオロオキシアルキル基であるとき、以下：H、Cl、Br、Iから選択され、互いに等しくまたは異なる

50

1 ~ 2 の原子を含むことができる；

X = F、H ]

を有するフルオロビニルエーテルである。

【 0 0 2 9 】

一般式：

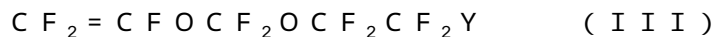


[ 式中、Y = F、O C F<sub>3</sub>；X は上記のとおり ]

のフルオロビニルエーテルが式 ( I ) の化合物の中で好ましい。

【 0 0 3 0 】

一般式：



[ 式中、Y は上記のとおりである ]

のペルフルオロビニルエーテルが更に好ましい。例えば、式：



を有するペルフルオロビニルエーテルが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

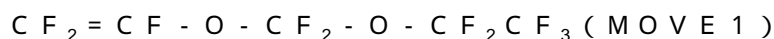
驚いたことに、本発明によるビニルエーテルは、公知のビニルエーテルに関して以下に示す利点を示す。

得られうる利点は、エチレン不飽和に直接結合した - O C F<sub>2</sub> O - 単位に起因する。

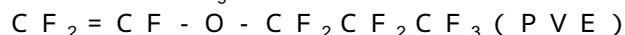
【 0 0 3 2 】

本発明のビニルエーテルで得られる T<sub>g</sub> 低下は、不飽和に直接結合する ( - O C F<sub>2</sub> O - ) 単位の存在に関係している。T<sub>g</sub> 低下は驚いたことに、非常に明らかであるので一次的な効果と定義される。

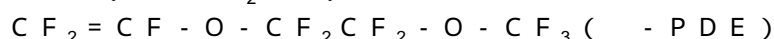
実際、2つの酸素原子を有する本発明のビニルエーテル：



を用いると、T<sub>g</sub> 低下は P V E



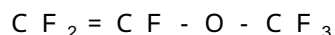
に関して、および同じ式を有するが、異なる位置における第2の酸素原子を有して特徴的な単位 ( - O C F<sub>2</sub> O - ) を示さないビニルエーテル



に関して明らかに高い。

【 0 0 3 3 】

驚いたことに、M V E



に関して、- P D E ビニルエーテルは T<sub>g</sub> に関して利点を示さないことが判明した。

逆に、( - O C F<sub>2</sub> O - ) 単位の一次効果は、本発明のビニルエーテル ( M O V E ) では非常に明らかである。

【 0 0 3 4 】

そのうえ、本発明のビニルエーテルのエチレン不飽和に結合した ( - O C F<sub>2</sub> O - ) 単位が、ビニルエーテルの反応性を増加させ不安定性を生じる C O F への転位を劇的に減少させることが驚いたことに見出された。

【 0 0 3 5 】

本発明のポリマーの利点は以下に要約することができる：

- 新規モノマーの反応性のため、カルボン酸基、または - C ( O ) F、- C O O - のようなその誘導体の非常に低い含有量の高い MW ( 分子量 ) を有するコポリマーを製造することができる。T F E とのコポリマー中のカルボン酸基含有量は、同じ条件下で、ただしペルフルオロプロピルビニルエーテル ( P V E ) をフルオロビニルエーテルの代わりに用いて製造したコポリマー ( 実施例参照 ) のものより約 1 0 倍低くなる。低含有量のカルボン酸基または相当する誘導体 ( アミド、エステル等 ) の存在により、より安定なポリマーを得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 6 】

- 本発明のモノマーの反応性は驚くほど高い（単独重合実施例を参照）。

- 本発明のフルオロビニルエーテルは、プラストマーの（ペル）フルオロポリマー（結晶質領域を含む）、およびエラストマーの（ペル）フルオロポリマーの両方において、コモノマーとして用いることができる。プラストマーのポリマーを得るためには、本発明のビニルエーテルの量は結晶質領域を形成するようなものでなければならず、通常 < 10 モル% である。非晶質ポリマーを得るために、本発明のビニルエーテルの量は、結晶質領域の消失するようなものでなければならない。当該分野の当業者は、そのような結果を得るのに必要な本発明のビニルエーテルの量を、容易に、見出すことができる。

## 【 0 0 3 7 】

通常、非晶質ポリマーを得るためのビニルエーテルの量は 10 モル% より高く、好ましくは約 15 ~ 20 モル% の範囲またはそれ以上である。高い含有量のビニルエーテルモノマーを有するコポリマーの場合、本発明のポリマーの低温での物性 ( $T_g$ ) は、同じ MVE 含有量を有するコポリマー（実施例参照）に関して、およびまた、驚いたことに、 $CF_2 = CFCF_2CF_2OCF_3$ （-PDE）の場合のように（実施例参照）、酸素原子が等しいペルフルオロビニルエーテルが不飽和に直接結合する  $-OCF_2O-$  基を示さないコポリマーの両方に関して、明かに良好な結果となる。

## 【 0 0 3 8 】

- フルオロオレフィンとの重合反応におけるそれらの使用により、実質的に、かつ同時に、先行技術の 2 つの重要な欠点：未反応のビニルエーテルの回収と、カルボン酸末端基の存在によるポリマー不安定性を減少させる。

- 本発明のフルオロビニルエーテルのさらなる利点は、以下に示すように、その製造が限定した数の工程で連続的なプラント中で行われることに存在する。さらに、使用された原料が安価である。以下のものが例として挙げられる：

$CF_2(O F)_2$ 、 $CF_2 = CF_2$ 、 $CF_2 = CFCF_3$ 、 $CHCl = CFC1$ 、 $CFC1 = CFC1$ 、 $CF_2 = CFC1$ 、 $CF_2 = CFH$ 、 $CF_2 = CH_2$ 、 $CHCl = CHCl$  および他のオレフィンである。

## 【 0 0 3 9 】

これらの反応剤の使用は、本発明のビニルエーテルの合成方法において明記されている。ポリマー、ホモポリマー、コポリマーは、一般式 (I) ~ (IV) のフルオロビニルエーテルを少なくとも 1 つの別のモノマーと重合することにより得られる。

## 【 0 0 4 0 】

コポリマーとは、本発明のビニルエーテルおよび 1 またはそれ以上のコモノマーを含むポリマーを意味する。

コモノマーとは、任意に水素および/または塩素および/または臭素および/またはヨウ素および/または酸素を含む、重合性二重結合  $C = C$  を少なくとも 1 つ有するフッ素化された化合物を意味するのが好ましい。

任意の共重合性コモノマーは、エチレン、プロピレン、イソブチレンのようなフッ素化されていない  $C_2 \sim C_8$  オレフィンである。

## 【 0 0 4 1 】

使用可能なコモノマーの中で、以下：

-  $C_2 \sim C_8$  ペルフルオロオレフィン、例えばテトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロペン (HEP)、ヘキサフルオロイソブテン；

-  $C_2 \sim C_8$  水素化フルオロオレフィン、例えばフッ化ビニル (VF)、フッ化ビニリデン (VDF)、トリフルオロエチレン、 $CH_2 = CH - R^2_f$  ペルフルオロアルキルエチレン [式中、 $R^2_f$  は  $C_1 \sim C_6$  ペルフルオロアルキルである]；

-  $C_2 \sim C_8$  クロロ - および/またはプロモ - および/またはヨード - フルオロオレフィン、例えばクロロトリフルオロエチレン (CTFE) およびプロモトリフルオロエチレン；

-  $CF_2 = CFOR^2_f$  (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) [式中、

10

20

30

40

50

$R^2_f$  は  $C_1 \sim C_6$  (ペル)フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル、ブロモジフルオロメチルまたはヘプタフルオロプロピルである]；

-  $CF_2 = CF O X^a$  (ペル)フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル [ 式中、 $X^a$  は：1以上のエーテル基を有する、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、または $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキル、または $C_1 \sim C_{12}$  (ペル)フルオロオキシアルキルであり、例えばペルフルオロ - 2 - ブロポキシプロピル]；

- 構造  $CF_2 = CF O X^b S O_2 F$  [ 式中、 $X^b = C F_2 C F_2$ 、 $C F_2 C F_2 C F_2$ 、 $C F_2 C F ( C F_2 X^c )$  [ ここで、 $X^c = F$ 、 $C l$ 、 $B r$  ] ] を有するスルホン酸系モノマーが挙げられる。

#### 【0042】

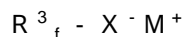
本発明によるフッ素化ポリマーの製造法は、ここに引例として取りこむ、米国特許第4, 864, 006号および第5, 182, 342号に記載のように有機溶媒中で重合することにより行うことができる。有機溶媒は、クロロフルオロカーボン、ペルフルオロポリエーテル、ヒドロフルオロカーボンおよびヒドロフルオロエーテルからなる群から選択される。

#### 【0043】

本発明のポリマーの製造方法は、また、当該分野でよく知られた方法に従い、ラジカル開始剤の存在下に、水性エマルジョン中での重合により行うことができる。これは例えば、無機過酸化物 (例えば、アルカリ金属またはアンモニウムの過硫酸物、過リン酸物、過ホウ酸物または過炭酸物)、任意に鉄塩、銅塩もしくは銀塩または他の容易に酸化可能な金属の塩と組み合わせ；有機過酸化物 (例えば、ジスクシニルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ジtert-ブチルペルオキシド)；アゾ化合物 (米国特許第2, 515, 628号および米国特許第2, 520, 338号参照、ここに参照として取り込む) から選択することができる。また、過硫酸アンモニウム / 亜硫酸ナトリウム、過酸化水素 / アンモニウムメタンスルフィン酸のような有機または無機レドックス系を用いることも可能である。

#### 【0044】

反応媒体中、種々のタイプの界面活性剤も通常存在し、なかでも式：



[ 式中、 $R^3_f$  は  $C_5 \sim C_{16}$  (ペル)フルオロアルキル鎖または (ペル)フルオロポリオキシアルキル鎖であり、 $X^-$  は  $-COO^-$  または  $-SO_3^-$  であり、 $M^+$  は  $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、アルカリ金属イオンから選択される ]

のフッ素化された界面活性剤が特に好ましい。もっとも普通に用いられるなかで、アンモニウムペルフルオロオクタノエート、1以上のカルボン酸基で終結している (ペル)フルオロポリオキシアルキレン等が挙げられる。

#### 【0045】

重合の間、公知のヨウ素化された連鎖移動剤を反応媒体に加えることができる。また米国特許第5, 173, 553号 (ここに参照として取り込む) によれば、連鎖移動剤として、アルカリもしくはアルカリ土類金属のヨウ化物および / または臭化物を用いることも可能である。

他の連鎖移動剤も、米国特許第4, 766, 190号中に挙げられ、ここに参照として取り込む。

#### 【0046】

本発明の非晶質ポリマーの架橋方法は、当該分野でよく知られた方法に従い行うことができる。例えば、モノマーの一つがフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニルであるとき、硬化を、米国特許第3, 876, 654号、米国特許第4, 259, 463号に記載のような適当な触媒 (反応促進剤) の存在下、ポリアミンまたは芳香族ポリオールで行うことができ；

モノマーがペルフルオロ化されるとき、通常3%またはそれ以下の量の、反応性部位、例えば米国特許第5, 268, 405号に記載のような、 $B r$ 、 $I$ 、 $C N$ 、 $O C_6 F_5$ 、 $C O$

10

20

30

40

50

OR<sup>a</sup> [ここで、R<sup>a</sup>は1～5の炭素原子のアルキルである]または二重結合を有するモノマーを添加し;ポリマーがBrまたはIを含有するときには、米国特許第4,948,852号、米国特許第4,948,853号、米国特許第4,983,697号、EP第683,149号に記載のような、過酸化物質またはポリ不飽和化合物の存在下に硬化される。

【0047】

本発明の別の目的は、式R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C = CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>を有するフッ素化オレフィンとのハイポフルオライトの反応で中間体ハイポフルオライトF - CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> - CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> - OCF<sub>2</sub>OFを得

、この化合物と式R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>C = CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>の第二のフッ素化オレフィンとの続く反応で中間体F - CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> - CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> - OCF<sub>2</sub>O - CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> - CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> - Fを得、

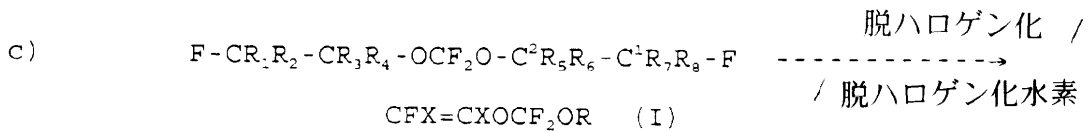
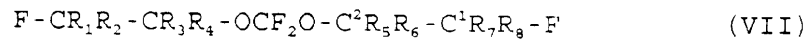
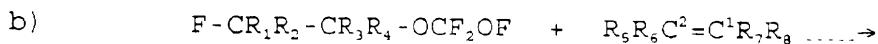
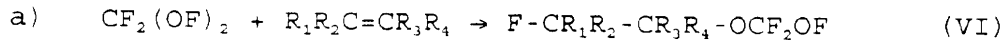
それを続く脱ハロゲン化または脱ハロゲン化水素により、新しいペルフルオロビニルエーテルを得ることからなる

新しいペルフルオロビニルエーテルの製造法にある。

【0048】

この製造の一般的な反応式は、以下:

【化3】



である。

この製造反応式中:

- 化合物の式(VII)に関して、
- R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は同一または異なって、H、Fであり; R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一または異なって、H、Clであり、以下の条件下:

(1) 最終反応が脱ハロゲン化するとき R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> = Clであり、

(2) 最終反応が脱ハロゲン化水素のとき、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>の2つの置換基の一つがHであり、他がClである;

【0049】

- R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は:
- F、またはそれらの一つはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>直鎖状もしくは分岐状ペルフルオロアルキル基または1～3の酸素原子を含むC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>直鎖状もしくは分岐状ペルフルオロオキシアルキル基であるか、または

R<sub>5</sub>およびR<sub>7</sub>、またはR<sub>6</sub>およびR<sub>8</sub>は、互いに結合してC<sup>2</sup>およびC<sup>1</sup>と共にC<sub>5</sub>～C<sub>6</sub>環状ペルフルオロアルキル基を形成し;

【0050】

- R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>基の一つがC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>直鎖状または分岐状フルオロアルキルであるとき、または1～3の酸素原子を含むC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>直鎖状または分岐状フルオロオキシアルキル基であるとき、他のR<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>の1または2は、Fであり、残りの1または2は同一または互いに異なって、H、Cl、Br、ヨウ素から選択され; H、Cl、Br、ヨウ素から選択される基が2つであるとき、それらは両方とも同じ炭素原子に結合し; R<sub>5</sub>およびR<sub>7</sub>、またはR<sub>6</sub>およびR<sub>8</sub>は、互いに結合してC<sup>2</sup>およびC<sup>1</sup>と共にC<sub>5</sub>～C<sub>6</sub>環状フルオロアルキル基を形成し、2つの遊離置換基R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>またはR<sub>5</sub>、R<sub>7</sub>の一つは、Fであり、他はH、Cl、B

10

20

30

40

50

r、ヨウ素から選択される；

【0051】

- 反応a) で用いられるフルオロアルケン、その後の反応b) のものと置き換えることができる；この場合、 $R_1 \sim R_4$ 基、および $R_5 \sim R_8$ 基のそれぞれの置換基で定義された意味は、互いに相互交換可能であり、ただし、中間化合物(VII)の鎖上の $-OCF_2O-$ に関する各2つの基 $R_1 \sim R_4$ および $R_5 \sim R_8$ の各基の位置は、上記反応式に従い合成が起こり、2つのオレフィンが互いに反応すると占める位置と同一である。

【0052】

上記で説明した反応式の最初の反応a)において、不活性流体で適当に希釈されたハイポフルオライトガス流 $CF_2(O F)_2$ は、出口を備えた適当な反応器中で、同じものの底で(第一の反応器)、任意に不活性流体中で希釈された、 $R_1 R_2 C = C R_3 R_4$ オレフィン流と接触して、化学反応a)を起こさせ、中間体ハイポフルオライト(VI)を生成させる。反応を化学量論的にさせるために、反応物は、ほぼ単位モル比かまたは $CF_2(O F)_2$ を過剰に、反応器中に導入されなければならない。反応器中の混合物の滞留時間は、オレフィンの反応性、反応温度および任意な反応溶媒の存在に応じて100分の2, 3秒~約120秒の範囲である。

【0053】

反応温度は、 $-40 \sim -150$ 、好ましくは $-80 \sim -130$ の範囲であることができる。

化合物(VI)は通常反応生成物から分離されず、連続的な方法で工程b)で記載した次の反応に移される。

【0054】

第1の反応器からの生成物の混合物は、第2の反応器に供給する前に室温で加熱することができる。

第2の工程b)において、第2のオレフィン $R_5 R_6 C = C R_7 R_8$ は純粋または溶液で、第一の反応で得られた生成物と反応して化合物(VII)を得る。

オレフィンは、連続的に供給され、反応器中でその濃度を一定に維持することができる。反応b)の温度は、 $-20 \sim -130$ 、好ましくは $-50 \sim -130$ の範囲である。オレフィンの濃度は、 $0.01 M$ と同じかまたはそれ以上であり、好ましくは濃度は $3 M$ より高く、より好ましくは純粋な化合物を用いることである。

【0055】

工程a)およびb)において用いる溶媒は、ペルフルオ素化されたもしくはクロロヒドロフルオ素化された溶媒またはヒドロフルオロカーボンである。該溶媒の例は、 $CF_2Cl_2$ 、 $CFCl_3$ 、 $CF_3CFH_2$ 、 $CF_3CF_2CF_3$ 、 $CF_3CCl_2H$ 、 $CF_3CF_2Cl$ である。

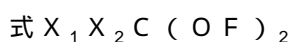
【0056】

工程c)において、化合物(VII)は、工程a)およびb)において用いるオレフィンに依存して、反応原料からの蒸留後に、脱塩素または脱塩化水素に付され式(I)のビニルエーテルを得る。

この最後の工程は、当該分野で広く記載されている反応を用いて行うことができる。合成における2つのオレフィン中の置換基 $R_1 \sim R_8$ の適当な選択により、本発明のビニルエーテルを得ることができる。

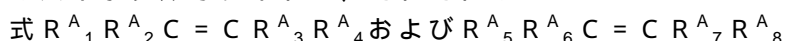
【0057】

本発明の別の目的は、



[式中、 $X_1$ および $X_2$ は同一または異なってF、 $CF_3$ である]

のハイポフルオライトと、それぞれの



[式中、 $R^A_1 \sim R^A_8$ は同一または異なって、F、H、Cl、Br、I、 $-CF_2OSO_2F$ 、 $-SO_2F$ 、 $-COF$ 、 $C_1 \sim C_5$ 直鎖状または分岐鎖状のペルフルオロアルキルまたはオキシペルフルオロアルキル基である]

10

20

30

40

50

の2つのフルオロアルケンを、脱ハロゲン化と脱ハロゲン化水素化工程を除いて、工程 a ) および b ) に従い反応させ、

一般式 ( V I I I )



の化合物を得る方法である。

【 0 0 5 8 】

【実施例】

以下の実施例は、本発明を説明する目的で報告するものであり、その範囲を限定するものではない。

実施例中、熱重量分析 T G A は 1 0 / 分の速度を用いて行った。

【 0 0 5 9 】

実施例 1

C F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> O C F<sub>2</sub> O C F C l C F<sub>2</sub> C l ペルフルオロ - 1 , 2 - ジクロロ - 3 , 5 - ジオキサヘプタンの合成

用いた反応器は、300 ml の全容量を有し、磁気ドラッグ機械的攪拌機と、反応器の頂部から 20 cm のところに設置された反応ガスの再利用のタービンと、内部熱電対と、タービンから約 1 mm のところで終結している反応物供給用の2つの内部銅パイプと、底からの生成物出口とを備えた円筒型である。反応器中、内部の温度は - 1 1 4 に保たれ、1 . 1 L / h (リットル / 時間) の C F<sub>2</sub> ( O F )<sub>2</sub> および 3 . 3 L / h の H e を 2 つ の 入 り 口 パイプの一つを通して導入し ; 1 . 1 L / h の C F<sub>2</sub> = C F<sub>2</sub> および 0 . 7 L / h の H e の 流 れ を 第 2 の 入 り 口 パイプを通して維持する。供給を 6 . 6 時間維持する。

【 0 0 6 0 】

反応器中の2つの供給パイプの出口と、排出パイプの入り口との間の反応地帯中における輸送ガスの滞留時間は、約 4 秒である。

反応器の底で、反応生成物は室温になり、ガスクロマトグラフィーで監視されているガス混合物気流を、機械的攪拌下に、連続して、機械的攪拌機と、熱電対と、反応混合物用のディッピング入り口と、不活性ガスの頂部に出口とを備え、- 7 0 の温度に維持され 2 5 0 m l の容量を有する第2の反応器中に、供給する。反応器は 7 2 . 6 g のジクロロジフルオロエチレン C F C l = C F C l を含む。

【 0 0 6 1 】

第2の反応器への反応ガスの添加の終点において、未処理の反応材料を段塔で常圧で蒸留し、4 1 . 5 g の所望な生成物 ( 沸点 9 1 ) を集めた。

ペルフルオロ - 1 , 2 - ジクロロ - 3 , 5 - ジオキサヘプタンの収率は、C F<sub>2</sub> ( O F )<sub>2</sub> に関して計算して 3 6 % である。

【 0 0 6 2 】

ペルフルオロ - 1 , 2 - ジクロロ - 3 , 5 - ジオキサヘプタンの特性付け

常圧での沸点 : 9 1

p p m での <sup>19</sup>F - N M R スペクトル ( C F C l<sub>3</sub> = 0 に関して ) :

【数 1】

-51.3 / -53.0 ( 2F, O-CF<sub>2</sub>-O ); -70.6 / -72.6 ( 2F, C-CF<sub>2</sub>Cl );

-78.0 / -78.4 ( 1F, O-CFCl-C ); -87.8 ( 3F, CF<sub>3</sub>-C );

-90.2 / -91.8 ( 2F, C-CF<sub>2</sub>-O ).

【 0 0 6 3 】

質量スペクトル ( E . I . 電子衝撃 ) 、主ピークおよび相対的強度 :

【数 2】

69 ( 48.6% ); 119 ( 84.3% ); 151 ( 76.8% ); 153 ( 69.8% ); 185 ( 100% ).

10

20

30

40

50

## 【0064】

IRスペクトル ( $\text{cm}^{-1}$ ) 強度: (w) = 弱い、(m) = 中程度、(s) = 強い、(vs) = 非常に強い:

## 【数3】

1407.3 (w); 1235.8 (vs); 1177.7 (vs); 1097.5 (vs);

1032.2 (s); 929.3 (w); 847.9 (m).

## 【0065】

## 実施例 2

10

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCFC1CF}_2\text{C1}$  ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 3, 5, 8 - トリオキサノナン (異性体 A) および  $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{OCFC1CF}_2\text{C1}$  ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 3, 5, 7 - トリオキサ - 6 - メチルオクタン (異性体 B) の合成

実施例 1 で用いたのと同じの反応器中、-114 の同じ温度で維持し、1.55 L/h の  $\text{CF}_2(\text{OF})_2$  と 4.5 L/h の He を 2 つの入り口パイプの 1 つを通して導入し; 第 2 の入り口パイプを通して 1.4 L/h の  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OCF}_3$  と 0.7 L/h の He を 4.5 時間導入した。

反応器中の出口と、2 つの供給パイプの端との間の反応地帯中における輸送ガスの滞留時間は、約 3 秒である。

20

## 【0066】

反応器の底で、反応生成物は室温になり、ガスクロマトグラフィーで監視されているガス混合物気流を、機械的攪拌下に、連続して、実施例 1 の同じ工程で用いたのと同じな第 2 の反応器中に、供給する。内部は -70 の温度に維持し、51 g のジクロロフルオロエチレン  $\text{CFCl} = \text{CFCl}$  が存在する。

## 【0067】

第 2 の反応器への反応ガスの添加の終点において、未処理の反応材料を段塔で 250 mm Hg の減圧下に蒸留した。2 つの異性体、それぞれ異性体 A) ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 3, 5, 8 - トリオキサノナンと異性体 B) ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 3, 5, 7 - トリオキサ - 6 - メチルオクタンとからなる 50 g の混合物を得た。混合物の組成はガスクロマトグラフィーで測定し、以下: 異性体 A 79%、異性体 B 21% であった。用いた  $\text{CF}_2(\text{OF})_2$  に関して A + B のモル収率は、38% である。用いたペルフルオロメチルビニルエーテルに関する A + B のモル収率は、42% である。異性体は、分取ガスクロマトグラフィーで分離した。

30

## 【0068】

生成物 A と B の特性付け

250 mm Hg の減圧での混合物沸点 (A 79%、B 21%) : 82

異性体 A の ppm での  $^{19}\text{F}$  - NMR スペクトル ( $\text{CFCl}_3 = 0$  に関して) :

## 【数4】

-50.6/-52.4 (2F, O- $\text{CF}_2$ -O);      -70.0/-71.8 (2F, C- $\text{CF}_2\text{Cl}$ );  
 -77.7 (1F, O- $\text{CFCl}$ -C);      -55.3/-55.6 (3F,  $\text{CF}_3$ -OC);  
 -90.7/-91.1 (2F, C- $\text{OCF}_2$ -C);      -90.2/-90.6 (2F, C-OC- $\text{CF}_2\text{OCOC}$ ).

40

異性体 B の ppm での  $^{19}\text{F}$  - NMR スペクトル ( $\text{CFCl}_3 = 0$  に関して) :

## 【数5】

-50.0/-52.1 (2F, O-CF<sub>2</sub>-O);      -70.0/-71.8 (2F, C-CF<sub>2</sub>Cl);  
 -77.9 (1F, O-CFCl-C);      -54.6/-54.9 (3F, CF<sub>3</sub>OC);  
 -85.7/-86.1 (3F, OC(CF<sub>3</sub>)O);      -100.3/-101.0 (1F, OCF(C)O).

## 【0069】

質量スペクトル (E . I . 電子衝撃)、主ピークおよび相対的強度：

生成物 A：

## 【数6】

69 (50); 119 (100); 151 (50); 185 (42); 251 (38);

生成物 B：

## 【数7】

69 (96); 97 (50); 135 (42); 151 (92); 185 (100).

## 【0070】

混合物 A 79%、B 21% の IR スペクトル (cm<sup>-1</sup>) 強度：(w) = 弱い、(m) = 中程度、(s) = 強い、(vs) = 非常に強い：

## 【数8】

1388 (w); 1288 (vs); 1233 (vs); 1151 (vs); 1104 (vs);

1032 (s); 846 (m); 685 (w).

## 【0071】

## 実施例3

CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCHClCHFCl ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジヒドロ - 3, 5, 8 - トリオキサノナン (異性体 C) と CF<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>OCHClCHFCl ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジヒドロ - 3, 5, 7 - トリオキサ - 6 - メチルオクタン (異性体 D) の合成

実施例1で用いたのと同じ反応器中、-112 の同じ温度で維持し、1.55 L/h の CF<sub>2</sub>(OF)<sub>2</sub> と 4.5 L/h の He を 2つの入り口パイプの一つを通して導入し；第2の入り口パイプを通して 1.4 L/h の CF<sub>2</sub> = CF - OCF<sub>3</sub> と 0.7 L/h の He を 5時間導入した。

反応器中の出口と、2つの供給パイプの端との間の反応地帯中における輸送ガスの滞留時間は、約3秒である。

## 【0072】

反応器の底で、反応生成物は室温になり、ガスクロマトグラフィーで監視されているガス混合物気流を、機械的攪拌下に、連続して、実施例1の同じ工程で用いたのと同じな第2の反応器中に、供給する。内部は -70 の温度に維持し、50g の 1, 2 - ジクロロエチレン CClH = CClH と 50g の CFC l<sub>3</sub> が存在する。

## 【0073】

第2の反応器への反応ガスの添加の終点において、常圧で溶媒を蒸留した後、未処理の反応材料を段塔で 100 mmHg の減圧下に蒸留した。43.5g の所望の生成物の混合物 (異性体 C 78%、異性体 D 22%、ガスクロマトグラフィーで測定) を集めた。用いた CF<sub>2</sub>(OF)<sub>2</sub> に関して C + D のモル収率は、33% である。異性体は、分取ガスクロマトグラフィーで分離した。

## 【0074】

生成物 C と D の特性付け

100 mmHg の減圧での混合物沸点 (C 78%、D 22%) : 71

10

20

30

40

50

異性体 C ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジヒドロ - 3, 5, 8 - トリオキサノナンの ppm での  $^{19}\text{F}$  - NMR スペクトル ( $\text{CFCl}_3 = 0$  に関して) :

【数 9】

-56.0/-57.2 (2F, O-CF<sub>2</sub>-O);      -143.2/-146.0 (1F, C-CHFCl);  
 -55.8 (3F, CF<sub>3</sub>-OC);      -91.0/-91.4 (2F, C-OCF<sub>2</sub>-C);  
 -90.3/-90.5 (2F, C-OC-CF<sub>2</sub>OCOC) .

異性体 D ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジヒドロ - 3, 5, 7 - トリオキサ - 6 - メチルオクタンの ppm での  $^{19}\text{F}$  - NMR スペクトル ( $\text{CFCl}_3 = 0$  に関して) :

【数 10】

-56.0/-57.2 (2F, O-CF<sub>2</sub>-O);      -143.2/-146.0 (1F, C-CHFCl);  
 -54.9/-55.1 (3F, CF<sub>3</sub>-OC);      -86.2/-86.3 (3F, OC(CF<sub>3</sub>)O);  
 -100.5/-101.0 (1F, OCF(C)O) .

【0075】

異性体 C および D の ppm での  $^1\text{H}$  - NMR スペクトル (TMS に関して) : 6.28 / 6.05 (1H - CHFCl); 6.02 / 5.95 (1H - CHCl -) .

【0076】

質量スペクトル (電子衝撃)、主ピークおよび相対的強度 :

【数 11】

69 (84); 119 (100); 185 (51.1); 251 (84); 281 (15.8); 283  
 (4.8); 347 (5.7); 349 (1.7) .

【0077】

IR スペクトル ( $\text{cm}^{-1}$ ) 強度 : (w) = 弱い、(m) = 中程度、(s) = 強い、(vs) = 非常に強い :

【数 12】

3001.0 (w); 2920.9 (w); 2850.9 (w); 1286.3 (vs);  
 1233.7 (vs); 1125.5 (vs); 1081.8 (s); 1047.9 (s); 815.9 (m);  
 766.3 (m) .

【0078】

#### 実施例 4

#### ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 3, 5 - ジオキサヘプタンの脱ハロゲン化

機械的攪拌機と、温度計と、滴下ポートと、水冷却機および - 78 に保たれた収集トラップを備えた蒸留塔とを備え、機械的真空ポンプに接続した、25 mL の 3 つ口フラスコ中、150 mL の DMF、15 g の粉末 Zn、0.5 g の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および 100 mg の I<sub>2</sub> を導入した。内部温度を 80 にし、50 g のペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 3, 5 - ジオキサヘプタンを滴下して加えた。滴下が終了したとき、混合物を約 30 分間反応させる。終点で、内部圧力は徐々に 760 mmHg から 300 mmHg になった。約 20 分後、34.2 g のペルフルオロ - 3, 5 - ジオキサ - 1 - ヘプテン (MOVE 1) を含む収集トラップを分離した。

10

20

30

40

50

脱ハロゲン化収率は 85% である。

【0079】

ペルフルオロ - 3, 5 - ジオキサ - 1 - ヘプテン (MOVE 1) の特性付け

常圧での沸点 : 41.9

ppmでの<sup>19</sup>F - NMRスペクトル (CFCl<sub>3</sub> = 0 に関して) :

【数13】

-56.8 (2F, O-CF <sub>2</sub> -O);	-87.2 (3F, CF <sub>3</sub> -C);	
-90.6 (2F, C-CF <sub>2</sub> -O);	-114 (1F, O-C=C-F);	10
-121.8 (1F, O-C=CF);	-137 (1F, O-C-F=C);	

【0080】

質量スペクトル (電子衝撃)、主ピークおよび相対的強度 :

【数14】

69 (66.5%); 119 (100%); 147 (83.4%); 185 (89.4%); 216 (67.3%);  
282 (8.2%).

20

【0081】

IRスペクトル (cm<sup>-1</sup>) 強度 : (w) = 弱い、(m) = 中程度、(s) = 強い、(vs) = 非常に強い :

【数15】

1839.5 (m); 1407.6 (w); 1307.4 (vs); 1245.8 (vs); 1117.4 (vs);  
907.2 (m); 846.0 (m).

【0082】

実施例 5

30

実施例 2 で得た異性体混合物 A + B (ペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 3, 5, 8 - トリオキサノナン CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFC<sub>1</sub>CF<sub>2</sub>C<sub>1</sub> + およびペルフルオロ - 1, 2 - ジクロロ - 3, 5, 7 - トリオキサ - 6 - メチルオクタン CF<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>OCFC<sub>1</sub>CF<sub>2</sub>C<sub>1</sub>) の脱ハロゲン化

先の実施例 4 で記載したように備えられた 250 mL のフラスコ中、110 mL の DMF、10 g の粉末 Zn および 0.3 mL の Br<sub>2</sub> を導入した。内部温度を 75 にし、先の実施例 2 で分離した 2 成分の混合物 A + B の 30.3 g を滴下して加えた。滴下が終了したとき、混合物を約 3 時間反応させた。終点で、内部圧力は -79 で、徐々に 760 mmHg から 200 mmHg へ低下した。約 30 分後、収集トラップを分離した。対応する含有物を水で洗浄し、回収した。終点で、79% (ガスクロマトグラフィーで測定) のペルフルオロ - 3, 5, 8 - トリオキサ - 1 - ノネン (MOVE 2) CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF=CFC<sub>2</sub> (異性体 A') および 21% のペルフルオロ - 3, 5, 7 - トリオキサ - 6 - メチル - 1 - オクテン (MOVE 2a) CF<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>O-CF=CFC<sub>2</sub> (異性体 B') から形成される混合物 24.0 g を得、それらを次いで分取ガスクロマトグラフィーで分離した。

40

【0083】

生成物 A' と B' の特性付け

常圧での異性体混合物の沸点の範囲 : 72.5 ~ 74.5

異性体 A' の ppmでの<sup>19</sup>F - NMRスペクトル (CFCl<sub>3</sub> = 0 に関して) :

【数16】

50

-55.9 (3F, CF<sub>3</sub>-O); -56.9 (2F, O-CF<sub>2</sub>-O); -90.8 (2F, C-CF<sub>2</sub>-O);  
 -91.2 (2F, O-CF<sub>2</sub>-C); -114 (1F, O-C=C-F); -121.8 (1F, -O-C=CF);  
 -137 (1F, O-CF=C)

異性体 B' の ppm での <sup>19</sup>F - NMR スペクトル ( C F C l<sub>3</sub> = 0 に関して ) :

【数 17】

-55.9 (3F, CF<sub>3</sub>-O); -56.2 (2F, O-CF<sub>2</sub>-O); -86.4 (3F, CF<sub>3</sub>-C);  
 -100.9 (1F, CF; -114 (1F, O-C=C-F); -122 (1F, O-C=CF);  
 -137 (1F, O-CF=C).

10

【0084】

異性体 A' の質量スペクトル (電子衝撃)、主ピークおよび相対的強度 :

【数 18】

69 (74); 81 (18); 119 (100); 147 (59); 185 (26); 251 (21);

20

異性体 B' の質量スペクトル (電子衝撃)、主ピークおよび相対的強度 :

【数 19】

69 (80); 81 (37); 97 (47); 119 (36); 147 (100); 185 (19).

【0085】

IR スペクトル ( c m<sup>-1</sup> ) 強度 : ( w ) = 弱い、( m ) = 中程度、( s ) = 強い、( v s ) = 非常に強い :

【数 20】

1839 (m); 1343 (s); 1248 (vs);

30

1145 (vs); 918 (m); 889 (m).

【0086】

実施例 6

実施例 3 で得た異性体 C + D 混合物 ( C F<sub>3</sub> O C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> O C F<sub>2</sub> O C H C l C H F C l ペルフルオロ - 1 , 2 - ジクロロ - 1 , 2 - ジヒドロ - 3 , 5 , 8 - トリオキサノナン (異性体 C) + C F<sub>3</sub> O C F ( C F<sub>3</sub> ) O C F<sub>2</sub> O C H C l C H F C l ペルフルオロ - 1 , 2 - ジクロロ - 1 , 2 - ジヒドロ - 3 , 5 , 7 - トリオキサ - 6 - メチルオクタン (異性体 D) ) の脱ハロゲン化

40

機械的攪拌機と、温度計と、滴下ロートと、水冷却機および - 78 に保たれた収集トラップを備えた蒸留塔とを備えた、500 mL の 3 つ口フラスコ中、250 mL の DMF、30 g の粉末 Zn および 300 mg の I<sub>2</sub> を導入した。

温度を 100 にし、実施例 3 で得た異性体混合物 56.9 g を滴下して加えた。

滴下が終了したとき、反応器内部温度を 120 にし、攪拌を 24 時間攪拌を維持した。

終点で、微量の溶媒を含み、-78 に保たれたトラップ中に集められた反応生成物を蒸留した。水で洗浄した後、ペルフルオロ - 1 , 2 - ジヒドロ - 3 , 5 , 8 - トリオキサ - 1 - ノナン (異性体 C'、79 モル%) とペルフルオロ - 1 , 2 - ジヒドロ - 3 , 5 , 7 - トリオキサ - 5 - メチル - 1 - オクタン (異性体 D'、21 モル%) の混合物 35 g を回収した。異性体を分取ガスクロマトグラフィーで分離した。

50

脱ハロゲン化反応収率は76%である。

【0087】

生成物C'とD'の特性付け

常圧での異性体C' 79%、D' 21%の混合物の沸点の範囲：90.0～92.0  
異性体C' ペルフルオロ-1, 2-ジヒドロ-3, 5, 8-トリオキサ-1-ノネンの  
ppmでの<sup>19</sup>F-NMRスペクトル(CFC1<sub>3</sub>=0に関して)：

【数21】

-55.7 (3F, CF<sub>3</sub>-O);                      -57.3 (2F, O-CF<sub>2</sub>-O);

-90.9 (2F, C-CF<sub>2</sub>-O);                      -91.2 (2F, O-CF<sub>2</sub>-C);

-149.3/-150.0 (1F, O-C=C-F).

10

異性体D' ペルフルオロ-1, 2-ジヒドロ-3, 5, 7-トリオキサ-6-メチル-  
1-オクテンのppmでの<sup>19</sup>F-NMRスペクトル(CFC1<sub>3</sub>=0に関して)：

【数22】

-55.0 (3F, CF<sub>3</sub>-O);                      -56.9 (2F, O-CF<sub>2</sub>-O);

-86.2 (3F, CF<sub>3</sub>-C);                      -101.0 (1F, CF).

-149.3/-150.0 (1F, O-C=C-F)

20

【0088】

質量スペクトル(電子衝撃)、主ピークおよび相対的強度：

【数23】

69 (82); 119 (100); 185 (29); 246 (25); 251 (20); 312 (43).

【0089】

異性体混合物(C' 79%、D' 21%)のIRスペクトル(cm<sup>-1</sup>)強度：(w) = 弱い、(m) = 中程度、(s) = 強い、(vs) = 非常に強い：

【数24】

3140 (w); 1722 (w); 1695 (w); 1402 (m); 1281 (vs); 1237 (vs);

1147 (vs); 1106 (vs); 1030 (m).

30

【0090】

実施例7

ペルフルオロ-3, 5-ジオキサ-1-ヘプテン(MOVE1)のホモ重合

磁気攪拌機と反応物供給用および排出用入り口とを備えた、20mLの容量を持つ重合用のガラス反応器中、CFC1<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C1中3重量%のペルフルオロプロピオニルペルオキシドを60μlとMOVE1を3gを連続的に導入した。そのようにして満たされた反応器を-196にし、脱気し、室温にし、それら全てを2回行った。脱気操作の終点で、反応器を30の温度でサーモスタットで調温し、その混合物を磁気攪拌下これらの条件下に2日間反応させた。

【0091】

最終的に回収された未処理の反応材料は、わずかに粘性で、無色透明で、均一溶液に見えた。

未反応モノマーの蒸留次いで真空下に150で3時間除去した後、180mgのポリマ

40

50

ーを分離した。

得られたポリマーのIR分析によれば、スペクトル中、フッ素化された二重結合の領域に吸収帯が欠落している。

$C_6F_6$ 中に溶解させたポリマーに行った $^{19}F$ -NMR分析は、分子量50,000を有するホモポリマー構造と一致している。分析により、未反応モノマーの存在は示されなかった。

DSCグラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。ポリマー $T_g$ は、DSCで測定して、 $-35.4$ であった。熱重量分析(TGA)によれば、 $332$ で2%、 $383$ で10%の重量損失が示された。

【0092】

#### 実施例8

ペルフルオロ-3,5,8-トリオキサ-1-ノネン $CF_3OCF_2CF_2OCF_2OCF=CF_2$ (MOVE2)およびペルフルオロ-3,5,7-トリオキサ-6-メチル-1-オクテン $CF_3OCF(CF_3)OCF_2O-CF=CF_2$ (MOVE2a)の間のコポリマー

実施例7で記載したのと同じ特徴を有する反応器中、 $CFCl_2CF_2Cl$ 中3重量%のペルフルオロプロピオニルペルオキシド $150\mu l$ および実施例5の工程により製造され、83%のMOVE2と17%のMOVE2aを含む混合物3.2gを導入した。反応器を次いで脱気し、冷却して先の実施例7で記述したように次の反応を行う。

未処理の反応材料はわずかに粘性で、無色透明で、均一溶液に見えた。未反応のモノマーは蒸留され、真空下に $150$ で3時間にわたる除去を連続して行った。最終的に $350mg$ のポリマーが分離された。

【0093】

ポリマースペクトル中のIR分析によれば、フッ素化された二重結合の領域に吸収帯が欠落している。

$^{19}F$ -NMR分析は、平均分子量 $35,000$ を有するコポリマー構造と一致し、MOVE2/MOVE2a含有量は反応混合物の割合と等しかった；未反応モノマーは明白ではなかった。

DSCグラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。ポリマー $T_g$ は、DSCで測定して、 $-52.6$ であった。熱重量分析(TGA)によれば、 $280$ で2%、 $327$ で10%の重量損失が示された。

【0094】

#### 実施例9

MOVE1およびTFEの間の結晶性コポリマー

$650rpm$ で動く攪拌機を備えた5LスティールAISI316オートクレーブを用いた。真空にした後、3Lの脱塩水、 $15.70g$ のMOVE1および米国特許第4,864,006号に記載の方法に従い製造した微エマルジョンを連続的に導入し、2gの界面活性剤/水のLの濃度を得た。

オートクレーブを $75$ まで加熱し、次いで $0.32bar$ のエタンを導入した。 $54.55TFE/MOVE1$ のモル比の気体混合物を、オートクレーブの内部が $21$ 絶対 $bar$ の圧力になるまでコンプレッサーで汲み出した。

【0095】

オートクレーブ頂部に存在する気体混合物の組成はガスクロマトグラフィーで分析した。反応開始前の気相は、以下の反応物のモル割合： $93.1\%TFE$ 、 $5.5\%MOVE1$ および $1.4\%エタン$ を形成した。反応は連続して計量型ポンプで過硫酸カリウム塩 $0.0031$ モル溶液を $88mL/h$ の流速で供給することにより、引き起こされた。

【0096】

圧力はモノマー混合物の供給により一定に保たれた。ポリマー合成を、全体で $742g$ の混合物の供給の後、停止した。

反応器を室温で冷却し、エマルジョンを排出して、 $HNO_3(65\%)$ 添加により凝固を

10

20

30

40

50

誘導した。

ポリマーを分離し、水で洗浄して220 で乾燥した。

【0097】

IR分析により、カルボキシル領域に非常に小さな吸収帯の存在が示され、その強度は、比較実施例3により製造された同じ厚さを有するTFE/PVEコポリマーフィルムから得られるものの半分であった。ASTMD1238-52TによるMFIは、4.4であった。したがって、ポリマーは熱的により安定になった(以下の比較実施例参照)。

【0098】

#### 実施例10

##### MOVE1とTFEの間の非晶質コポリマー

磁気攪拌機、圧力変換器および反応物を供給したり排出するための入り口を備えた、40 mLの容量を有するAISI-316重合反応器中、 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 中3重量%のペルフルオロプロピオニルペルオキシド250  $\mu\text{l}$ 、MOVE1を9.8ミリモルおよびテトラフルオロエチレン18ミリモルを導入した。

反応器を-196 の温度に冷却し、脱気し、次いで室温にして再度冷却し、これらを2回繰り返した。

【0099】

脱気操作の終点で、反応器を30 でサーモスタットで調温し、反応混合物を磁気攪拌下に保った。初期圧力は、約8時間(反応時間)で6.4 atm~4.7 atmに低下した。

未反応モノマーの蒸留および150 で3時間の真空下でのポリマー除去の後、1,100 mgのポリマーを回収し、それは無色透明ゴムとしての外観を有した。

【0100】

$\text{C}_6\text{F}_6$ 中加熱下に溶解させたポリマーの $^{19}\text{F}$ -NMR分析により、ポリマー中のMOVE1のモル割合は24%と測定された。

IR分析により、ポリマーのスペクトル中、フッ素化された二重結合の領域中に吸収帯は示されず、カルボキシルシグナルの領域中に非常に小さい吸収帯の存在が示された。これらのシグナルの強度は、比較実施例1のポリマーで得られた同じ厚さのフィルムから得られる類似のものとは比べて、これら後者の約1/10に等しい。

【0101】

DSCグラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。DSCで測定した $T_g$ は、-21.4 であった。

TGAにより、450 で2%、477 で10%の重量損失が示された。従って、ポリマーは比較実施例(以下参照)に比べて、熱的により安定となった(以下の比較実施例参照)。

フルオリネルト(Fluorinert)(登録商標)FC-75で30 で測定したポリマー固有粘度は、35.5 mL/gであった。

【0102】

#### 実施例11

##### MOVE1とTFEの間の非晶質ポリマー

先の実施例10で記載したのと同じAISI-316重合反応器中、 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 中3重量%のペルフルオロプロピオニルペルオキシド250  $\mu\text{l}$ 、MOVE1を9.75ミリモルおよびテトラフルオロエチレンを9ミリモルを連続的に導入した。

先の実施例10に既に記載した方法に、攪拌下に30 でサーモスタットで調温する工程まで従った。反応の間、初期圧力は、約8時間で3.4 atm~2.9 atmに低下した。

未反応モノマーを蒸留した終点で、ポリマーを150 で3時間真空下で除去した。

480 mgのポリマーを分離した。

【0103】

$\text{C}_6\text{F}_6$ 中加熱下に溶解させたポリマーの $^{19}\text{F}$ -NMR分析により、ポリマー中のMOVE

10

20

30

40

50

1 のモル割合は 39% であることが測定された。

IR 分析により、ポリマーのスペクトル中、フッ素化された二重結合の領域中に吸収帯が不在であることが示された。

DSC グラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。DSC で測定した  $T_g$  は、 $-29.8$  であった。

TGA により、435 で 10% の重量損失が示された。

【0104】

#### 実施例 12

##### MOVE 1 と $CF_2=CH_2$ の間の非晶質コポリマー

先の実施例 10 で記載したのと同じの重合反応器中、 $CFCl_2CF_2Cl$  中 3 重量% のペルフルオロプロピオニルペルオキシド  $250 \mu l$ 、MOVE 1 を 10 ミルモルおよび VDF を 18 ミルモルを連続的に導入した。

先の実施例 10 に既に記載した方法に、攪拌下に 30 でサーモスタットで調温する工程まで従った。反応の間 (約 8 時間)、初期圧力は  $6.8 \text{ atm} \sim 5.0 \text{ atm}$  に低下した。

未反応モノマーの蒸留および 150 で 3 時間の真空下でのポリマー除去の後、1,600 mg のポリマーを分離し、それは無色透明ゴムとしての外観を有した。

【0105】

$C_6F_6$  中に溶解させたポリマーに行った  $^{19}F$  - NMR 分析により、ポリマー中の MOVE 1 のモル割合は 40% であると測定された。

DSC グラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。DSC で測定した  $T_g$  は、 $-47$  であった。

TGA により、428 で 2%、455 で 10% の重量損失が示された。

【0106】

#### 実施例 13

##### MOVE 2 / MOVE 2 a / TFE 非晶質ターポリマー

先の実施例 10 で記載したのと同じの重合反応器中、 $CFCl_2CF_2Cl$  中 6 重量% のペルフルオロプロピオニルペルオキシド  $100 \mu l$ 、実施例 5 による方法に従って製造した MOVE 2 (83%) と MOVE 2 a (17%) の混合物を 10 ミルモル、およびテトラフルオロエチレン (TFE) を 18 ミルモルを連続的に導入した。

先の実施例 10 に既に記載した方法に、攪拌下に 30 でサーモスタットで調温するまで従った。反応の間 (約 8 時間)、初期圧力は、 $6.1 \text{ atm} \sim 3.9 \text{ atm}$  に低下した。

未反応モノマーの蒸留および 150 で 3 時間の真空下でのポリマー除去の後、1,131 mg のポリマーを分離した。

【0107】

$C_6F_6$  中に溶解させたポリマーに行った  $^{19}F$  - NMR 分析により、ポリマー中の MOVE 2 + MOVE 2 a ペルフルオロビニルエーテルの全モル割合は 22% であった。ポリマー中の MOVE 2 / MOVE 2 a モル比は 83 / 17 であり、出発した供給混合物のものと等しかった。

未反応モノマーの存在が明白でなかった。

IR 分析により、ポリマーのスペクトル中、フッ素化された二重結合の領域中に吸収帯が示されず、カルボキシルシグナルの領域中に非常に小さい吸収帯の存在を示した。これらのシグナルの強度は、比較実施例 1 のポリマーで得られた同じ厚さのフィルムから得られる類似のもの比べて、これら後者の約 1 / 10 に等しい。

DSC グラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。DSC で測定した  $T_g$  は、 $-37.5$  であった。

TGA により、473 で 10% の重量損失が示された。

フルオリネルト (登録商標) FC-75 で 30 で測定したポリマー固有粘度は、 $40.0 \text{ mL/g}$  であった。

【0108】

10

20

30

40

50

実施例 14MOVE 2 / MOVE 2 a / TFE 非晶質ターポリマー

先の実施例 10 で記載したのと同じの重合反応器中、 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$  中 6 重量% のペルフルオロプロピオニルペルオキシド  $100\ \mu\text{l}$ 、実施例 5 による方法に従って製造した MOVE 2 (83%) と MOVE 2 a (17%) の混合物を 9.7 ミルモル、およびテトラフルオロエチレン (TFE) を 10 ミルモルを連続的に導入した。

先の実施例 10 に既に記載した方法に、攪拌下に  $30^\circ\text{C}$  でサーモスタットで調温する工程まで従った。反応の間 (約 8 時間)、初期圧力は、 $3.6\ \text{atm} \sim 2.7\ \text{atm}$  に低下した。

未反応モノマーの蒸留および  $150^\circ\text{C}$  で 3 時間の真空下でのポリマー除去の後、 $652\ \text{mg}$  のポリマーを分離した。

## 【0109】

$\text{C}_6\text{F}_6$  中に溶解させたポリマーに行った  $^{19}\text{F}$ -NMR 分析により、ポリマー中の MOVE 2 + MOVE 2 a ペルフルオロビニルエーテルの全モル割合は 37% であった。ポリマー中の MOVE 2 / MOVE 2 a モル比は 83 / 17 であり、出発した供給混合物のものと等しかった。

未反応モノマーの存在は明白でなかった。

IR 分析により、ポリマーのスペクトル中、フッ素化された二重結合の領域中に吸収帯が示されなかった。

DSC グラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。DSC で測定した  $T_g$  は、 $-44.5^\circ\text{C}$  であった。

TGA により、 $451^\circ\text{C}$  で 10% の重量損失が示された。

フルオリネルト (登録商標) FC-75 で  $30^\circ\text{C}$  で測定したポリマー固有粘度は、 $16.7\ \text{mL/g}$  であった。

## 【0110】

実施例 15モル比 88 / 12 のペルフルオロ - 1, 2 - ジヒドロ - 3, 5, 8 - トリオキサ - 1 - ノネン (MOVE 2) およびペルフルオロ - 1, 2 - ジヒドロ - 3, 5, 7 - トリオキサ - 6 - メチル - 1 - オクテン (MOVE 2 a) の間の非晶質コポリマー

先の実施例 7 で記載したのと同じの重合反応器中、 $\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$  中 3 重量% のペルフルオロプロピオニルペルオキシド  $200\ \mu\text{l}$ 、H-MOVE 2 / H-MOVE 2 a の 88 / 12 の混合物の  $3.1\ \text{g}$  を導入した。

実施例 7 に既に記載した方法に従った。

## 【0111】

回収された未処理の反応材料は、わずかに粘性で、無色透明で、均一溶液に見えた。

未反応モノマーの蒸留次いで真空下に  $150^\circ\text{C}$  で 3 時間除去した後、 $120\ \text{mg}$  のポリマーを分離した。

得られたポリマーの IR 分析によれば、スペクトル中、フッ素化された二重結合の領域に吸収帯が欠落している。

$^{19}\text{F}$ -NMR 分析は、モノマー H-MOVE 2 の含有量と H-MOVE 2 a が等しく、H-MOVE 2 a の割合が反応混合物におけるものと同じであるコポリマー構造と一致している。分析により、未反応モノマーの存在は示されなかった。

DSC グラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。ポリマー  $T_g$  は、DSC で測定して、 $-58.0^\circ\text{C}$  であった。熱重量分析 (TGA) によれば、 $307^\circ\text{C}$  で 10% の重量損失が示された。

## 【0112】

実施例 16H-MOVE 2 / H-MOVE 2 a / TFE ターポリマー

先の実施例 10 で記載したのと同様な重合反応器中、 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$  中 6 重量% のペルフルオロプロピオニルペルオキシド  $100\ \mu\text{l}$ 、H-MOVE 2 (88%) と H-MO

10

20

30

40

50

VE2a (12%) の混合物を 5 ミルモル、およびテトラフルオロエチレンを 18 ミルモルを導入した。

実施例 10 に記載した方法に従った。

脱気の終点において、反応器を磁気攪拌下に 30 の温度にサーモスタットで調温した。約 6 時間 (反応時間)、初期圧力は、6.8 atm ~ 6.5 atm に低下した。

未反応モノマーの蒸留および 150 で 3 時間の真空下でのポリマー除去の後、300 mg のポリマーを分離した。

#### 【0113】

C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> 中に加熱して溶解させたポリマーの<sup>19</sup>F - NMR 分析により、ポリマー中に含まれるペルフルオロビニルエーテル (H - MOVE 2 + H - MOVE 2 a) のモル割合は 33 % であった。ポリマー中の H - MOVE 2 / H - MOVE 2 a モル比は、供給混合物のものと同しかった。未反応モノマーの存在は明白でなかった。

IR 分析により、ポリマーのスペクトル中、フッ素化された二重結合の領域中に吸収帯が示されなかった。

DSC グラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。DSC で測定した T<sub>g</sub> は、-44.5 であった。

TGA により、450 で 10% の重量損失が示された。

#### 【0114】

#### 実施例 1 (比較例)

##### PVE / TFE コポリマー

先の実施例 10 で記載したのと同じの重合反応器中、CFCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl 中 3 重量% のペルフルオロプロピオニルペルオキシド 250 μl、PVE を 9.8 ミルモルおよびテトラフルオロエチレンを 18 ミルモルを連続的に導入した。

先の実施例 10 に既に記載した方法に、攪拌下に 30 でサーモスタットで調温するまで従った。反応時間は 8 時間であった。

未反応モノマーの蒸留および 150 で 3 時間の真空下での除去の後、540 mg のポリマーを分離した。

#### 【0115】

C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> 中に溶解させたポリマーに行った<sup>19</sup>F - NMR 分析により、ポリマー中に含まれる PVE のモル割合は 23% と計算された。

IR 分析により、ポリマーのスペクトル中、カルボキシル領域中に吸収帯があり、その強度は実施例 10 により製造され、同じ厚さを有する MOVE 1 / TFE コポリマーフィルムから得られたものより 10 倍高かった。

DSC グラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。TGA により、427 で 2%、463 で 10% の重量損失が示された。DSC で測定された T<sub>g</sub> は、+15 であった。

フルオリネルト (登録商標) FC - 75 で 30 で測定したポリマー固有粘度は、5.1 mL / g であった。

#### 【0116】

#### 実施例 2 (比較例)

##### - PDE (CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF = CF<sub>2</sub>) / TFE の間のコポリマー

先の実施例 10 で記載したのと同じの重合反応器中、CFCl<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Cl 中 3 重量% のペルフルオロプロピオニルペルオキシド 250 μl、- PDE を 10 ミルモルおよびテトラフルオロエチレンを 18 ミルモルを連続的に導入した。

先の実施例 10 に既に記載した方法に、攪拌下に 30 でサーモスタットで調温する工程まで従った。

#### 【0117】

先の実施例で記載された方法によりモノマーから精製されたポリマーについて行った<sup>19</sup>F - NMR 分析により、ポリマー中に含まれる - PDE のモル割合は 23% と計算された。

。

10

20

30

40

50

DSCグラフにより、溶融吸熱曲線は全く示されず、従ってポリマーは非晶質である。DSCで測定した $T_g$ は、 $-4.8$ であった。

この $T_g$ 値は本発明のビニルエーテルで得られるものより明らかに高い（先の実施例参照）。

【0118】

実施例3（比較例）

PVE/TFE（PFA）結晶性コポリマー

ペルフルオロプロピルビニルエーテル（PVE）を - PDEの代わりに用いて実施例9のものと等しいMFIを有するコポリマーを得る以外は、実施例9のように操作した。

IR分析により、カルボキシル領域に吸収帯が示され、その強度は、実施例9により製造され、等しい厚さを有するTFE/MOVE1コポリマーフィルムから得られるものの2倍であった。

---

フロントページの続き

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 国際公開第99/048939(WO, A1)  
特開平03-056435(JP, A)  
特表2003-518051(JP, A)  
特開2001-354719(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 43/17

C08F 6-246