

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-509302

(P2014-509302A)

(43) 公表日 平成26年4月17日 (2014.4.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 41/22 (2006.01)	C O 7 C 41/22	4 H O O 6
C O 7 C 43/12 (2006.01)	C O 7 C 43/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2013-545232 (P2013-545232) (86) (22) 出願日 平成23年12月16日 (2011.12.16) (85) 翻訳文提出日 平成25年8月19日 (2013.8.19) (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/073138 (87) 国際公開番号 W02012/084745 (87) 国際公開日 平成24年6月28日 (2012.6.28) (31) 優先権主張番号 10196096.1 (32) 優先日 平成22年12月21日 (2010.12.21) (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	(71) 出願人 508305960 ソルヴェイ・スペシャルティ・ポリマーズ ・イタリー・エッセ・ピ・ア イタリア・1-20021・ボラーテ・ミ ラノ・ヴィアーレ・ロンバルディア・20 (74) 代理人 100108453 弁理士 村山 靖彦 (74) 代理人 100110364 弁理士 実広 信哉 (72) 発明者 ヴィート・トルテッリ イタリア・1-20137・ミラノ・ヴィ アーレ・コルシカ・46 (72) 発明者 マルコ・ガリンベルティ イタリア・1-20021・ミラノ・ボラ ーテ・ヴィア・ディアズ・31 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 フッ素化有機化合物の製造方法

(57) 【要約】

炭化水素化合物をフッ素化する方法であって、A．直鎖、分岐鎖および環状アルカン、直鎖、分岐鎖、および環状エーテルからなる群から選択される化合物を与える工程であって、前記化合物は、少なくとも1つの炭素-水素結合を含み、かつ-C(O)-官能基を含まない工程と；B．少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含み、かつ前記二重結合の炭素原子のいずれか一方の上に少なくとも1個のフッ素または塩素原子を有する少なくとも1種の(パー)ハロオレフィンの存在下で、前記化合物をフッ素と反応させて、少なくとも1つの炭素-水素結合が炭素-フッ素結合で置き換えられている化合物を得る工程とを含む方法。当該方法によって得られる部分フッ素化合物の組成物も開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素化合物をフッ素化する方法であって、

A．直鎖、分岐鎖および環状アルカン、直鎖、分岐鎖、および環状エーテルからなる群から選択される化合物を提供する工程であって、前記化合物は、少なくとも 1 つの炭素 - 水素結合を含み、かつ - C (O) - 官能基を含まない工程と、

B．少なくとも 1 つの炭素 - 炭素二重結合を含み、前記二重結合の炭素原子のいずれか一方の上に少なくとも 1 個のフッ素または塩素原子を有する少なくとも 1 種の (パー) ハロオレフィンであって、前記炭化水素化合物中に含まれる水素原子に対して 0 . 1 ~ 3 0 モル % の量で存在している (パー) ハロオレフィンの存在下で、前記化合物をフッ素と反応させて、少なくとも 1 つの炭素 - 水素結合が炭素 - フッ素結合で置き換えられている化合物を得る工程とを含む、方法。

10

【請求項 2】

前記アルカンが、式 (I A) $C_a H_{(2a+2-b-c)} F_b X_c$ の直鎖もしくは分岐鎖のアルカンまたは式 (I B) $C_{a'} H_{(2a'-b'-c')} F_{b'} X_{c'}$ の環状アルカン (ここで、X は、Cl、Br、I、- SO₂F、- SO₂Cl から選択され；a は、1 以上の整数、好ましくは 1 ~ 3 0 であり；b および c は、(b + c) (2 a + 1) であるような、0 以上の整数であり；a ' は、3 ~ 2 0 の整数であり；b ' および c ' は、(b ' + c ') (2 a ' - 1) であるような、0 以上の整数である) から選択される、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

前記エーテルが、式 (I I A) $C_g H_{(2g+2-j-1)} F_j X_l O_k$ の直鎖もしくは分岐鎖のエーテルまたは式 (I I B) $C_{g'} H_{(2g'-j'-1)} F_{j'} X_{l'} O_{k'}$ の環状エーテル (ここで X は、Cl、Br、I、- SO₂F、- SO₂Cl から選択され；g は、1 以上の整数であり；j および l は、(j + l) (2 g + 1) であるような、0 以上の整数であり；k および k ' は、1 以上の整数であり；g ' は、3 以上、好ましくは 3 ~ 2 0 の整数であり；j ' および l ' は、(j ' + l ') (2 g ' - 1) であるような、0 以上の整数である) から選択される、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 4】

前記エーテルが、式 (I I C) $RO - (R_f)_r - R'$ { 式中：

- R および R ' は、互いに等しいかまたは異なり、- C_m H_{2m+1}、- C_q F_{2q+1}、- C_n F_{2n+1-h} H_h、- C_p F_{2p+1-h'} X_{h'}、- C_z F_{2z} O C_y F_{2y+1}、- C_u F_{2u-u'} H_{u'} O C_w F_{2w+1-w'} H_{w'}、- C_u F_{2u-u'} H_{u'} O C_y F_{2y+1} の基から独立して選択され、m、n、p、q、u、w、y、z は、1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 7 の整数であり、h、h'、u' および w' は、h_{2n+1}、h'_{2p+1}、u'_{2u}、w'_{2w+1} であるように選択される、1 以上の整数であり、X は、Cl、Br、I から選択されるハロゲン原子であり；但し、式 (I I C) 中の R および R ' の少なくとも一方は、上に定義されたとおりの、- C_m H_{2m+1}、- C_n F_{2n+1-h} H_h の基または - C_u F_{2u-u'} H_{u'} O C_w F_{2w+1-w'} H_{w'} 基であることを条件とし；

40

- r は、0 または 1 であり；

- R_f は、

(i) - C F Y O - (ここで、Y は、F または C F₃ である) ；

(i i) - C F₂ C F Y O - (ここで、Y は、F または C F₃ である) ；

(i i i) - C F Y C F₂ O - (ここで、Y は、F または C F₃ である) ；

(i v) - C F₂ C F₂ C F₂ O - ；

(v) - C H₂ C F₂ C F₂ O - ；

(v i) - C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ O - ；

(v i i) - (C F₂)_k - C F Z - O - [ここで、k は、0 ~ 3 の整数であり、Z は

50

、一般式 - O R_T T₃ (式中、R_Tは、0 ~ 10 の繰り返し単位の数を含むフルオロポリオキシアルキレン鎖であり、前記繰り返し単位は、以下：

- C F X O - 、 - C F₂ C F Y O - 、 - C F₂ C F₂ C F₂ O - 、 - C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ O - から選択され、それぞれの Y は、独立して F または C F₃ であり、T₃ は、C₁ ~ C₅ パーフルオロアルキル基である) の基である]、およびそれらの混合物からなる群から選択される、繰り返し単位 R^F を含むフルオロポリオキシアルキレン鎖である} に規定されるものから選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

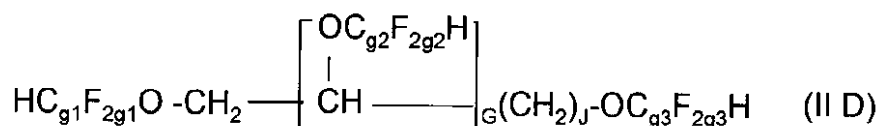
前記エーテルが、完全フッ素化またはフッ素化オレフィンへの水素含有アルコールの付加、好ましくはフッ素不含アルコールの付加によって得られるエーテルから選択される、請求項 3 に記載の方法。

10

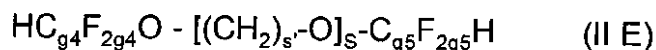
【請求項 6】

前記エーテルが、式 (I I D) または式 (I I E) :

【化 1】



20



(式中 :

- それぞれの g₁、g₂、... g_i は、互いに等しいかまたは異なり、2 ~ 10 の整数から独立して選択され；

- G は、0 以上かつ最大 4 までの整数であり；J は、0 以上かつ最大 6 までの整数であり；

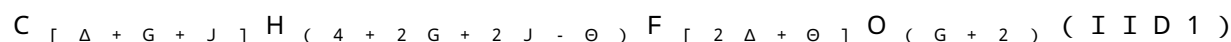
- s' は、1 ~ 4 の整数であり；S は、2 ~ 5 の整数である)

に規定される、請求項 5 に記載の方法。

30

【請求項 7】

工程 B において、前記フッ素の量が、炭素 - フッ素結合によって炭化水素化合物中の炭素 - 水素結合のすべてを置き換えるために必要な量より少ない、請求項 6 に記載の方法であって、一般式 (I I D 1) :



(式中 :

- Δ = g₁ + g₃ + G · g₂ であり、Θ は、極値は除外される、0 ~ (4 + 2G + 2J) の任意の値を取り得る有理数である) によって、；または一般式 (I I E 1) :

40



(式中 :

- Δ' = g₄ + g₅ であり；

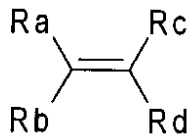
- Θ' は、極値は除外される、0 ~ (2 + 2s' · S) の任意の値を取り得る有理数である) によって表される化合物の混合物を提供し；それぞれの g₁、g₂、... g_i は、互いに等しいかまたは異なり、2 ~ 10 の整数から独立して選択される、方法。

【請求項 8】

工程 B において、前記 (パー) ハロオレフィンが、以下の式 :

50

【化 2】



(式中、 R_a 、 R_b 、 R_c および R_d は、F、Cl ならびに、場合により 1 個以上の塩素および / またはフッ素原子を含み、任意選択でフッ素および塩素とは異なる 1 個以上のヘテロ原子を有し、場合により前記二重結合に直接連結された炭化水素基からなる群からそれぞれ独立して選択される)

に規定される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 B において、前記フッ素の量が、前記炭化水素化合物中で置き換えられなければならない炭素 - 水素結合の数当たり、1 ~ 1.3 当量のフッ素である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

式 (IID1) $C_{[\Delta + G + J]} H_{(4 + 2G + 2J - \Theta)} F_{[2\Delta + \Theta]} O_{(G + 2)}$ を有する化合物の群から選択され、同じ値の Δ 、 G および J を特徴とし、かつそれぞれの化合物が、異なる値の Θ (ここで、 $0 \leq \Theta \leq (4 + 2G + 2J)$ である) を有する、少なくとも 2 つの化合物、または、式 (IE1) $C_{[\Delta' + s' + S]} H_{(2 + 2s' + S - \Theta')}$ $F_{[2\Delta' + \Theta']}$ $O_{(s + 1)}$ を有する化合物の群から選択され、同じ値の Δ' 、 s' および S を特徴とし、かつそれぞれの化合物が、異なる値の Θ (ここで、 $0 \leq \Theta' \leq (2 + 2s' + S)$ である) を有する、少なくとも 2 つの化合物のいずれかを含み、 Δ 、 G 、 J 、 Δ' 、 s' および S は、請求項 7 に定義されたとおりである、組成物。

【請求項 11】

前記少なくとも 2 つの化合物が、式 (IID1) を有する化合物の群から選択される場合、それぞれの g_i は、互いに等しいかもしくは異なり、独立して 2 もしくは 3 であり； G は、0 もしくは 1 であり、 J は、1 ~ 4 の整数であるか、または前記少なくとも 2 つの化合物が、式 (IE1) を有する化合物の群から選択される場合、それぞれの g_i は、互いに等しいかもしくは異なり、独立して 2 もしくは 3 であり； s' および S は、互いに独立して、1、2 もしくは 3 である、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

20 ~ 350 の範囲の沸点を有する、請求項 10 または 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記少なくとも 2 つの化合物が、式 (IE1) (式中、それぞれの g_i は、互いに等しいかまたは異なり、独立して 2 または 3 であり； s' および S は、互いに独立して、1、2 または 3 である) を有する化合物の群から選択され、75 ~ 200 の範囲の沸点を有する、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

洗浄またはコーティング用途のための溶媒としての、請求項 10 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【請求項 15】

熱伝達流体としての、請求項 10 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2010 年 12 月 21 日に提出された欧州特許出願第 10196096.1 号明細書に対する優先権を主張し、この出願の全内容は、すべての目的のために参照によ

10

20

30

40

50

り本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、少なくとも1つの炭素 - 水素結合を含む炭化水素化合物、特にアルカンおよびエーテルからなる群から選択される化合物をフッ素化する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

炭化水素化合物中のC - H結合の一部またはすべてを変換する様々な方法が、知られている。例としては、(非特許文献1)および(非特許文献2)に開示されるとおり、三フッ化コバルトを用いる方法、フッ素源として電解槽中の電解で生じたフッ化水素を用いてフッ素化反応を行う方法(一般に電解フッ素化と称される)およびフッ素ガスを用いて液相中で直接フッ素化を行う方法(一般に直接フッ素化と称される)が挙げられる。

10

【0004】

三フッ化コバルトを用いるフッ素化法および電解フッ素化法は、異性化、主鎖の切断および/または再結合反応を引き起こし、したがって、所望の最終生成物の収率を減少させ得る。

【0005】

他方で、フッ素による直接フッ素化で直面する問題は、化合物中のフッ素含有量の増加とともに水素置換の困難性が増加することである。隣接するフッ素原子の数の増加とともに、C - H結合は、より電子不足になり、その結果として、求電子性フッ素原子による水素 - 引き抜きはより困難になる。フッ素化反応の間に炭素 - 炭素結合の切断を防止するために、反応中に発生した熱は、急速に放散させなければならない。したがって、フッ素は、一般に希釈条件下、典型的には不活性ガスで希釈されて供給される。したがって、フッ素化反応の初期段階で、希釈フッ素が用いられ、反応系は冷却される。しかし、フッ素化反応が進行し、フッ素化がますます困難になるにつれて、フッ素の濃度は、増加させなければならない、温度は一般に上昇させる。フッ素化反応の最終段階を活性化させるUV線の使用は、例えば、共にフッ素元素による完全フッ素化ポリエーテルの調製に関した、(特許文献1)(DU PONT DE NEMOURS AND CO.)1989年12月6日および(特許文献2)(DU PONT DE NEMOURS AND CO.)1990年10月2日に開示されている。

20

【0006】

フッ素分子による水素化エーテルおよびポリエーテルの完全フッ素化反応の最終段階を促進する、ベンゼン、ヘキサフルオロベンゼンまたはトルエンなどの芳香族化合物の添加は、例えば、(特許文献3)(EXFLUOR RESEARCH CORPORATION)1992年3月3日に開示されており、これは、完全ハロゲン化液体媒体中フッ素によるエーテルおよびポリエーテルの液相フッ素化の方法に関する。トリクロロエチレンの使用が、完全ハロゲン化液体媒体中の水素化出発物質の溶解度を向上させる共溶媒として述べられている。

30

【0007】

しかし、上記方法は、完全フッ素化生成物を得るために、化学量論的に必要な量を上回る大過剰のフッ素が必要とされるという欠点を有する。化学量論的に必要な量を上回る大過剰のフッ素を供給する必要があることにより、出発化合物の部分フッ素化のみが必要とされる場合、水素置換度を制御することが困難となる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】欧州特許出願公開第344935A号明細書

【特許文献2】米国特許第4960951号明細書

【特許文献3】米国特許第5093432号明細書

【非特許文献】

【0009】

50

【非特許文献1】SANDFORD, G. Perfluoroalkanes, Tetrahedron: Tetrahedron: 0040-4020. 2003年, vol. 59, 437~454頁

【非特許文献2】CHAMBERS, R. D. 他, Elemental fluorine. Part 11 [1]. Fluorination of modified ethers and polyethers. Journal of Fluorine Chem., 2000年, vol. 101, 97~105頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

10

したがって、温和な条件下で行われ、高収率を提供し得るフッ素化工程を含む、炭化水素化合物、特にアルカンおよびエーテルの完全または部分フッ素化のための方法に対する当技術分野における必要性が依然として存在する。さらに、フッ素置換度が、反応系に供給されるフッ素の量を制御することによって制御され得るように、C-F結合によるC-H結合の置換が、化学量論的な仕方およびフッ素の完全変換とともに進行する方法を有することが非常に有利である。

【課題を解決するための手段】

【0011】

20

したがって、本発明の目的は、有利には高収率で進行する、官能性-C(O)-基を含まない炭化水素化合物の完全または部分フッ素化の方法を提供することである。また、本発明のさらなる目的は、出発物質の部分フッ素化反応に由来する生成物の明確な混合物が、系に供給されるフッ素の量を制御することによって得ることができるよう、大過剰のフッ素で操作することを必要とせずに、出発化合物中の水素原子の化学量論的置換とともに進行するフッ素化方法を提供することである。

【0012】

したがって、本発明の方法は、

A. 少なくとも1個の炭素-水素結合を含む直鎖、分岐鎖および環状アルカン、直鎖、分岐鎖、および環状エーテルからなる群から選択される化合物を提供する工程であって、前記化合物は、-C(O)-官能基を含まない工程；

B. 前記化合物をフッ素と、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含み、前記二重結合の炭素原子のいずれか一方の上に少なくとも1個のフッ素または塩素原子を有する少なくとも1種の(パー)ハロオレフィンの存在下で反応させて、少なくとも1つの炭素-水素結合は、炭素-フッ素結合で置き換えられている化合物を得る工程であって；前記(パー)ハロオレフィンの量は、炭化水素化合物中に含まれる水素原子に対して0.1~30モル%である工程を含む。

30

【0013】

上記の、本方法の工程Bにおける(パー)ハロオレフィンの存在は、反応剤の望ましくない分解が起こらないように、本発明による方法を温和な条件下で行うことを可能にする。さらに、所望の部分または完全フッ素化生成物の形成における顕著な選択性のみならず、炭化水素化合物の非常に高い変換率が得られる。さらに、大過剰のフッ素はC-H結合の置換を達成するために必要とされず、C-H結合の変換率は、本方法において非常に高い。本発明を特定の理論に限定することなく、(パー)ハロオレフィンは、フッ素と炭化水素化合物との反応におけるラジカル開始剤として作用し、したがって、フッ素化工程において卓越した反応速度を達成することを可能にすると考えられる。

40

【0014】

「少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含み、かつ前記二重結合の炭素原子のいずれか一方の上に少なくとも1個のフッ素または塩素原子を有する(パー)ハロオレフィン」という表現は、フルオロオレフィン、クロロオレフィン、およびフルオロクロロオレフィンを包含することが意図され、これらの化合物は、場合によりClおよびFと異なる1個

50

以上のヘテロ原子、特に酸素を含む。好ましくは、(パー)ハロオレフィン、パーフルオロオレフィンである。

【0015】

本発明のフッ素化方法で用いられる好適な出発物質は、少なくとも1つの炭素-水素結合を含む、直鎖、分岐鎖および環状アルカン、直鎖、分岐鎖および環状エーテルからなる群から選択される炭化水素化合物であり、前記化合物は、-C(O)-官能基を含まない。「-C(O)-官能基」という表現は、炭素-酸素二重結合を含む任意の官能基を指すことが意図され、したがって、限定されるものではないが、カルボン酸官能基、ならびにハロゲン化アシル、アミド、エステル、ケトン、アルデヒド官能基を含むカルボン酸誘導体を包含することが意図される。-C(O)-官能基、特に-C(O)F官能基の存在は、オレフィンの炭素-炭素二重結合への-C(O)F基の付加に由来する生成物の形成をもたらす得ることがあることが認められた。

10

【0016】

出発炭化水素化合物は、炭素-フッ素結合をまったく含まなくてもよいが、またはそれは、部分的にフッ素化されていてもよく、すなわち、それは、炭素-フッ素結合を含んでもよい。炭化水素化合物が、炭素-フッ素結合をまったく含まない場合、本方法の最終生成物は、部分フッ素化化合物または完全フッ素化化合物のいずれであってもよい。

【0017】

炭化水素化合物が、炭素-フッ素結合を含む場合、本方法の最終生成物は、少なくとも完全フッ素化化合物、または少なくとも1つの炭素-水素結合が炭素-フッ素結合で置き換えられている部分フッ素化化合物のいずれであってもよい。

20

【0018】

「アルカン」という用語は、炭素-炭素単結合のみを含む炭化水素を示すために本明細書で使用される。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の実施形態によれば、少なくとも1つの炭素-水素結合を含むアルカンは、以下の式(IA)の直鎖もしくは分岐鎖のアルカンまたは式(IB)の環状アルカンから選択される：



30

(式中：

-Xは、Cl、Br、I、-SO₂F、-SO₂Clから選択され；好ましくはXは、Cl、-SO₂F、-SO₂Clから選択され；

aは、1以上の整数、好ましくは1~30、より好ましくは2~20、なおより好ましくは3~15、さらにより好ましくは4~15の整数であり；

bおよびcは、(b+c) (2a+1)であるような、0以上の整数であり；

a'は、3~20、好ましくは4~10の整数であり；

b'およびc'は、(b'+c') (2a'-1)であるような、0以上の整数である)。

40

【0020】

好ましくは、少なくとも1つの炭素-水素結合を含むアルカンは、反応温度で液体である。

【0021】

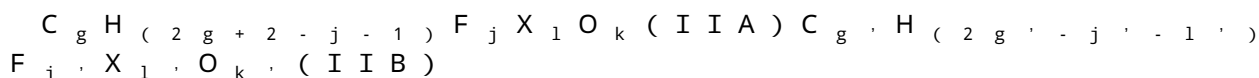
炭化水素化合物は、代替として、直鎖、分岐鎖および環状エーテルから選択されてもよい。「エーテル」という用語は、2個の炭化水素基を連結する少なくとも1個の酸素原子を含む有機化合物を指すために本明細書で使用され、したがって、それは、1個または2個以上のエーテル酸素原子を含む化合物を包含する。

【0022】

本発明の実施形態によれば、少なくとも1つの炭素-水素結合を含むエーテルは、以下

50

の式 (I I A) の直鎖もしくは分岐鎖エーテルまたは式 (I I B) の環状エーテルからされる :



(式中 :

- X は、C l、B r、I、- S O₂ F、- S O₂ C l から選択され ; 好ましくは、X は、- S O₂ F、または - S O₂ C l から選択され ;
- g は、1 以上の整数であり ;
- j および l は、(j + 1) (2 g + 1) であるような、0 以上の整数であり ;
- k および k ' は、1 以上の整数であり ;
- g ' は、3 以上、好ましくは 3 ~ 2 0、より好ましくは 4 ~ 1 0 の整数であり ;
- j ' および l ' は、(j ' + 1 ') (2 g ' - 1) であるような、0 以上の整数である)。

10

【 0 0 2 3 】

ある実施形態によれば、エーテルは、完全フッ素化またはフッ素化オレフィンへの水素含有アルコールの付加、好ましくはフッ素不含 (f l u o r i n e - f r e e) アルコールの付加によって得られるエーテルから選択される。反応は、典型的には塩基の存在下で、任意選択で極性非プロトン性溶媒の存在下で、アルコールへのオレフィンの付加によって行われる。代替として、エーテルは、完全フッ素化またはフッ素化オレフィンへの水素含有アルコールの付加、好ましくはフッ素不含アルコールのラジカル付加、続いて、このように得られた部分フッ素化アルコールの当技術分野で周知の方法によるエステル化によって調製され得る。

20

【 0 0 2 4 】

好適な水素含有アルコールの非限定的な例は、C₁ ~ C₁₈ 一価または二価アルコール、好ましくは C₁ ~ C₁₂ 脂肪族アルコール、例えば、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、1 - ブタノール、1, 2 - エタンジオール、1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセロール、エリトリール、キシリトリール、ソルビトリールである。

【 0 0 2 5 】

エーテル化合物の調製に用いられてもよい好適な完全フッ素化またはフッ素化オレフィンの非限定的な例は、とりわけ、C₂ ~ C₁₈ フルオロおよび / またはパーフルオロオレフィン、例えば、テトラフルオロエチレン (T F E)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、ペンタフルオロプロピレン、オクタフルオロブテン、ヘキサフルオロブタジエン ; パーフルオロビニルエーテル、例えば、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル ; およびフルオロジオキソール、例えば、パーフルオロジオキソールまたはパーフルオロメトキシジオキソールである。

30

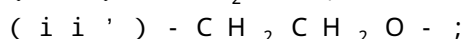
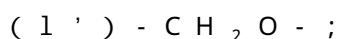
【 0 0 2 6 】

フッ素不含アルコールとフッ素化オレフィンとの反応に由来するエーテルの注目すべき例は、H C F₂ C F₂ O C H₂ C H₂ O C F₂ C F₂ H、H C F₂ C F₂ O C H₂ C H₂ C H₂ O C F₂ C F₂ H、C F₃ C F H C F₂ O C H₂ C H₂ O C F₂ C F H C F₃、C F₃ C F H C F₂ O C H₂ C H₂ C H₂ O C F₂ C F H C F₃、H C F₂ C F₂ O C H₂ [C H (O C F₂ C F₂ H)]₂ C H₂ O C F₂ C F₂ H、H C F₂ C F₂ O C H₂ C H₂ O C H₂ C H₂ O C F₂ C F₂ H、C F₃ C F H C F₂ O C H₂ C H₂ O C H₂ C H₂ O C F₂ C F H C F₃ である。

40

【 0 0 2 7 】

別の実施形態によれば、好適なエーテルは、



50

(i i i ') - C H ₂ C H ₂ C H ₂ O - ;

(i v ') - C H ₂ C H ₂ C H ₂ C H ₂ O -

からなる群から選択される繰り返し単位 R^H を含む、フッ素不含エーテルである。

【 0 0 2 8 】

注目すべき例は、例えば、ポリ（オキシメチレン）、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリ（テトラヒドロフラン）である。

【 0 0 2 9 】

さらなる実施形態によれば、エーテルは、以下の式（ I I C ）：

R O - (R _f) _r - R ' (I I C)

{ 式中：

- R および R ' は、互いに等しいかまたは異なり、 - C _m H _{2 m + 1}、 - C _q F _{2 q + 1}、 - C _n F _{2 n + 1 - h} H _h、 - C _p F _{2 p + 1 - h} X _h、 - C _z F _{2 z} O C _y F _{2 y + 1}、 - C _u F _{2 u - u} H _u、 O C _w F _{2 w + 1 - w} H _w、 - C _u F _{2 u - u} H _u、 O C _y F _{2 y + 1} の基から独立して選択され、 m、 n、 p、 q、 u、 w、 y、 z は、 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 7 の整数であり、 h、 h '、 u ' および w ' は、 h _{2 n + 1}、 h ' _{2 p + 1}、 u ' _{2 u}、 w ' _{2 w + 1} であるように選択される、 1 以上の整数であり、 X は、 C l、 B r、 I、好ましくは C l から選択されるハロゲン原子であり；但し、式（ I I C ）中の R および R ' の少なくとも一方は、上に定義されたとおりの、 - C _m H _{2 m + 1}、 - C _n F _{2 n + 1 - h} H _h の基または - C _u F _{2 u - u} H _u、 O C _w F _{2 w + 1 - w} H _w 基であることを条件とし； - r は、 0 または 1 であり；

- R _f は、

(i) - C F Y O - (ここで、 Y は、 F または C F ₃ である) ；

(i i) - C F ₂ C F Y O - (ここで、 Y は、 F または C F ₃ である) ；

(i i i) - C F Y C F ₂ O - (ここで、 Y は、 F または C F ₃ である) ；

(i v) - C F ₂ C F ₂ C F ₂ O - ；

(v) - C H ₂ C F ₂ C F ₂ O - ；

(v i) - C F ₂ C F ₂ C F ₂ C F ₂ O - ；

(v i i) - (C F ₂) _k - C F Z - O - [ここで、 k は、 0 ~ 3 の整数であり、 Z は、一般式 - O R _T T ₃ (式中、 R _T は、 0 ~ 1 0 の繰り返し単位の数を含むフルオロポリオキシアルキレン鎖であり、前記繰り返し単位は、以下： - C F X O -、 - C F ₂ C F Y O -、 - C F ₂ C F ₂ C F ₂ O -、 - C F ₂ C F ₂ C F ₂ C F ₂ O - から選択され、それぞれの Y は、独立して F または C F ₃ であり、 T ₃ は、 C ₁ ~ C ₅ パーフルオロアルキル基である) の基である]、およびそれらの混合物からなる群から選択される繰り返し単位 R^F を含む、フルオロポリオキシアルキレン鎖である } に規定されるものから選択される。

【 0 0 3 0 】

好ましくは、上の式（ I I C ）において：

- R および R ' は、互いに等しいかまたは異なり、 - C _m H _{2 m + 1}、 - C _q F _{2 q + 1}、 - C _n F _{2 n + 1 - h} H _h、 - C _u F _{2 u - u} H _u、 O C _w F _{2 w + 1 - w} H _w、 - C _u F _{2 u - u} H _u、 O C _y F _{2 y + 1} の基から独立して選択され、 m、 n、 u、 w、 y は、 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 7 の整数であり、 h、 u ' および w ' は、 h _{2 n + 1}、 u ' _{2 u}、 w ' _{2 w + 1} であるように選択される、 1 以上の整数であり、但し、 R および R ' の少なくとも一方は、上に定義されたとおりの - C _n F _{2 n + 1 - h} H _h 基であることを条件とし；

- r は、 1 に等しく；

- R _f は、上に定義されたものと同じ意味を有する。

【 0 0 3 1 】

より好ましくは、上の式（ I I C ）において：

- R および R ' は、互いに等しいかまたは異なり、 - C _q F _{2 q + 1} と - C _n F _{2 n + 1 - h} H _h 基の間から独立して選択され、 q、 n は、 1 ~ 3 の整数であり、 h は、 h ₂

- R_f は、以下：

(2) - (C₃F₆O)_γ - (C₂F₄O)_β - (CFYO)_t (Yは、それぞれの出現において、-Fおよび-CF₃から独立して選択され; β、γ'およびtは、最大100までの整数であり、γ' > 0、β = 0、t = 0であり、好ましくは、βおよびtは0より大きく、γ' / βは、0.2 ~ 5.0に含まれ、(γ' + β) / tは、5 ~ 50に含まれる);

(3) - (C₃ F₆ O)_y ' - (C F Y O)_t - (Y は、それぞれの出現において、 - F および - C F₃ から独立して選択され； y ' および t は、最大 1 0 0 までの整数であり、 y ' > 0、 t = 0、好ましくは t > 0 であり、 y ' / t は、 5 ~ 5 0 に含まれる) から選択される。

[illegible]

本方法の工程 B において、少なくとも 1 つの炭素 - 水素結合を含む炭化水素化合物は、上に定義されたとおりの（パー）ハロオレフィンの存在下でフッ素と反応させて、少なくとも 1 つの炭素 - 水素結合が、炭素 - フッ素結合で置き換えられている炭化水素化合物を得る。

本方法は、化学量論的な仕方で進行し、それにより、１つの炭素 - フッ素結合による１つの炭素 - 水素結合の置き換え、およびフッ化水素の形成が、反応系に供給される正味のフッ素 F_2 のそれぞれの分子に対応することがわかった。

本明細書において、反応系に供給されるフッ素の量に関連して使用される場合、「正味の」という用語は、（パー）ハロオレフィンとの反応で消費されなかった供給フッ素の量、すなわち、反応系に導入されたフッ素の合計量と、（パー）ハロオレフィンと反応させた化学量論的量の差を示すために使用される。

一般に、フッ素は、炭化水素化合物中の炭素 - 水素結合を炭素 - フッ素結合に変換するのに必要な化学量論的量のよりわずかに高い量で反応に添加される。典型的には、正味のフ

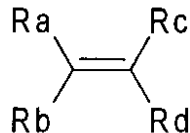
50

ッ素の量は、前記化学量論的量より30モル%、好ましくは20モル%、より好ましくは10モル%高い。したがって、本方法は、典型的には、炭化水素化合物中の置き換えられなければならない炭素-水素結合の数当たり1~1.3、好ましくは1~1.2、より好ましくは1~1.1当量のフッ素を反応系に供給することによって進行する。フッ素の変換率は、一般に90%を超える。

【0037】

本方法の一実施形態によれば、工程Bにおける使用に適切な(パー)ハロオレフィンは、一般式：

【化1】



(式中、 R_a 、 R_b 、 R_c および R_d は、F、Clならびに、場合により1個以上の塩素および/またはフッ素原子を含み、任意選択でFおよびClとは異なる1個以上のヘテロ原子、例えば、酸素を有し、場合によりその二重結合に直接連結された炭化水素基からなる群からそれぞれ独立して選択される。 R_a 、 R_b 、 R_c および R_d の少なくとも1個は、フッ素または塩素から選択される。

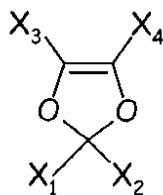
【0038】

好ましくは、 R_a 、 R_b 、 R_c および R_d は、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$ パーフルオロカーボン基、 $C_1 \sim C_4$ 酸素含有パーフルオロカーボン基、 $C_1 \sim C_4$ フルオロクロロ炭化水素基、および $C_1 \sim C_4$ 酸素含有フルオロクロロ炭化水素基からなる群においてそれぞれ独立して選択される。より好ましくは、 R_a 、 R_b 、 R_c および R_d の少なくとも3個は、F、Clおよびそれらの混合物から選択される。

【0039】

このような(パー)ハロオレフィンの例としては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)ならびにその二量体および三量体、オクタフルオロブテン、パーフルオロペンテン、パーフルオロヘキセン、パーフルオロヘプテン、パーフルオロオクテン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロシクロヘキセン、クロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、クロロペンタフルオロプロペン、パーフルオロブタジエン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル； $CF_3OCCl=CClF$ 、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロエチレンの異性体；ならびに式：

【化2】



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、および X_4 は、互いに等しいかまたは異なり、F、 R_f および OR_f から独立して選択され、ここで、 R_f は、(パー)フルオロカーボン基であり、かつ X_3 、および X_4 の少なくとも1個はフッ素である)

のフルオロジオキソールを挙げることができる。好ましくは、(パー)ハロオレフィンは、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)およびその

二量体および三量体からなる群から選択される。

【0040】

本方法の工程Bで用いられる(パー)ハロオレフィンの量は、典型的には炭化水素化合物に含まれる水素原子に対して0.1~30モル%の範囲で含まれる。好ましくは、前記量は、炭化水素化合物に含まれる水素原子に対して0.5~20モル%の範囲で含まれる。より好ましくは、前記量は、炭化水素化合物に含まれる水素原子に対して1~15モル%の範囲で含まれる。

【0041】

(パー)ハロオレフィン、反応容器中に初期に充填され得るか、または有利にはフッ素化反応の間に必要量で連続的に供給され得る。

10

【0042】

フッ素は、純ガスとしてまたは不活性ガス、例えば、 N_2 、ArおよびHeで希釈されて反応器中に供給され得る。

【0043】

フッ化水素は、フッ素化反応の間に副生成物として生成する。したがって、フッ化水素捕捉剤を反応系に添加することが好ましくあり得る。フッ化水素捕捉剤の注目すべき例は、例えば、NaFおよびKFなどのアルカリ金属フッ素化物である。

【0044】

本方法は、一般に液相中で行われる。炭化水素化合物は、非溶媒相中でフッ素と反応させてもよいが、但し、それは、適切な溶媒中に希釈されているのみならず、反応条件で液体であることを条件とする。好適な溶媒から、とりわけ有機ハロゲン化合物、例えば、パーフルオロアルカン、クロロフルオロアルカン、 $CF_3OCFClCF_2Cl$ 、第三級完全フッ素化アルキルアミン、パーフルオロポリエーテルを挙げることができる。

20

【0045】

意外なことに、本方法における濃縮されたまたは純粋の反応剤の使用は、反応の発熱性が制御され得るので、炭化水素化合物の分解に至らない。

【0046】

実際のところ、反応温度は、有利には-100~+50の範囲で維持され得る。

【0047】

典型的には、フッ素および(パー)ハロオレフィンは、別個の供給において、本方法の所与の温度で炭化水素に連続的に供給される。

30

【0048】

本方法は、出発炭化水素化合物の完全なフッ素化へと進行し得る。このような場合、反応の最後は、有利には、典型的には突然ゼロに低下するフッ素変換率を調査することによって、オンライン分析で検出され得る。有利には、炭化水素化合物の完全なフッ素化を行うために、温度上昇、フッ素濃度増加またはUV照射は必要とされない。

【0049】

代替として、本方法は、炭素-フッ素結合による炭素-水素結合の部分置換のみに達するように制御され得る。

【0050】

本発明の方法は、有利には、炭素-フッ素結合による炭素化合物中のそれぞれの炭素-水素結合の制御された段階的な置き換えを可能にする。置換度は、上で検討されたように正味フッ素の化学量的量のみを供給することによって正確に制御され得る。

40

【0051】

水素置換は、その置換反応を炭化水素化合物中の特定の炭素-水素結合上へ向かわせることが一般に可能でないという意味で、選択的でない。したがって、部分フッ素化反応の生成物は、典型的には同数の炭素、ならびに存在する場合、酸素原子および上に定義されたおりのX置換基、ただし異なる平均フッ素置換度を有する炭化水素化合物の混合物である。前記炭化水素化合物の混合物は、出発炭化水素化合物に対して、より高い炭素-フッ素結合の平均数、およびより低い炭素-水素結合の平均数を特徴とする。出発炭化水素

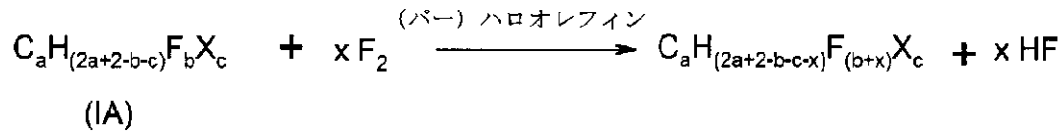
50

化合物と、最終の生成物の混合物との間の炭素 - フッ素結合の数（または炭素 - 水素結合の数）間の差は、系に供給される正味フッ素の量に直接比例する。

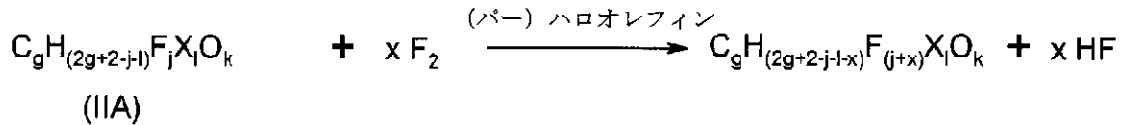
【 0 0 5 2 】

特定の理論により拘束されることなく、本出願人は、式（ I A ）のアルケンまたは式（ I I A ）のエーテルについての反応が、スキーム 1：

【 化 3 】



10



に示されるとおりに表され得ると考える。

【 0 0 5 3 】

スキーム 1 において、X、a、b、c、g、j、k および i は、上に定義されたとおりであり、x は、反応系に供給される正味フッ素のモルを表す。

20

【 0 0 5 4 】

炭化水素化合物中のフッ素置換度を正確に制御する可能性は、一つの単一の化合物から出発して、部分フッ素化化合物の明確な混合物を得ることを可能にし、その物理 - 化学的特性、例えば、沸点は、本方法の間に供給されるフッ素の量を変化させることによって微調整され得る。

【 0 0 5 5 】

本発明方法のこの特徴は、溶媒として、例えば、洗浄またはコーティング用途において、冷媒として、熱伝達流体として、発泡剤としての使用のための部分フッ素化炭化水素化合物の混合物の調製に特に有利であり得る。

【 0 0 5 6 】

30

部分フッ素化炭化水素化合物、特にエーテルは、一般に低いオゾン層破壊係数、溶媒洗浄用途に適した沸点範囲、および高い溶解力（solvency）、すなわち、有機および/または無機汚染物質、例えば、水、炭化水素系化合物、およびフルオロカーボン系化合物を容易に溶解または分散させる能力、良好な熱的および化学的安定性、短い大気中寿命、ならびに低い地球温暖化係数を特徴とする。

【 0 0 5 7 】

本出願人は、フッ素不含多価アルコールと完全フッ素化オレフィンとの反応に由来するエーテルが、その物理 - 化学的特性、特に沸点が本発明の方法によって首尾よく微調整され得る化合物の混合物をもたらす、特に適切な出発炭化水素化合物であることを見出した。

40

【 0 0 5 8 】

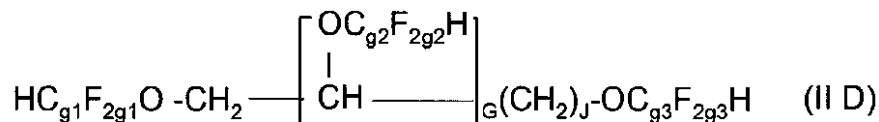
完全にフッ素化された生成物を得るための、フッ素不含多価アルコールと完全フッ素化オレフィンとの反応に由来するエーテルのフッ素化は、SIEVERT, Allen 他, Synthesis of perfluorinated ethers by an improved solution phase direct fluorination process. J. Fluorine Chem., 1991 年, vol. 53, 397 ~ 417 頁に開示されている。

【 0 0 5 9 】

混合物の調製のための好ましい出発炭化水素化合物は、以下の式（ I I D ）または式（ I I E ）：

50

【化 4】



10

(式中：

- それぞれの g_1 、 g_2 、 $\dots$ 、 g_i は、互いに等しいかまたは異なり、2 ~ 10、好ましくは 2 ~ 6 の整数から独立して選択され；

- G は、0 以上かつ最大 4 までの整数であり； J は、0 以上かつ最大 6 までの整数であり；

- s' は、1 ~ 4 の整数であり； S は、2 ~ 5 の整数である）

に規定される化合物である。

【0060】

20

好ましくは、上の式 (I I D) において、それぞれの g_i は、互いに等しいかまたは異なり、独立して 2 または 3 であり； G は、0 または 1 であり、 J は、1 ~ 4 の整数である。

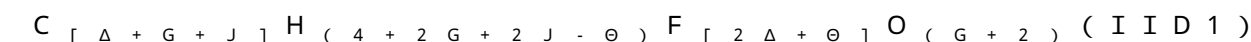
【0061】

好ましくは、上の式 (I I E) において、それぞれの g_i は、互いに等しいかまたは異なり、独立して 2 または 3 であり； s' および S は、互いに独立して 1、2 または 3 である。より好ましくは、 s' は、2 または 3 であり、 S は、1、2 または 3 である。

【0062】

上に詳述されたとおりの式 (I I D) または式 (I I E) で表される炭化水素化合物の本発明方法による部分フッ素化によって得られる混合物は、それぞれ以下の一般式 (I I D 1) または式 (I I E 1)：

30



(式中：

- $\Delta = g_1 + g_3 + G \cdot g_2$ であり、 Θ は、極値は除外される、0 ~ (4 + 2G + 2J) の任意の値を取り得る有理数である)；



(式中：

- $\Delta' = g_4 + g_5$ であり；

- Θ' は、極値は除外される、0 ~ (2 + 2s' S) の任意の値を取り得る有理数である)

40

で表され得る。

【0063】

Θ または Θ' の値は、出発炭化水素化合物と反応させたフッ素の量に比例する。 Θ または Θ' を変化させることによって、混合物の物理 - 化学的特性を変えることが可能である。例えば、式 (I I D 1) 中 $\Theta = 4 + 2G + 2J$ であるかまたは式 (I I E 1) 中 $\Theta' = 2 + 2s' S$ である場合の完全にフッ素化された炭化水素化合物の沸点と、 $\Theta = 0$ または $\Theta' = 0$ である場合の出発物質の沸点との間に含まれる広い範囲にわたって混合物の沸点を変えることが可能である。

【0064】

50

したがって、本発明のさらなる目的は、式 (I I D 1) を有する化合物の群から選択され、同じ値の Δ 、G および J を特徴とし、かつそれぞれの化合物が異なる値の Θ を有する、少なくとも 2 つの化合物、または式 (I I E 1) を有する化合物の群から選択され、同じ値の Δ' 、 s' および S を特徴とし、かつそれぞれの化合物が、異なる値の Θ' を有する、少なくとも 2 つの化合物を含む、組成物である。

【 0 0 6 5 】

前記組成物は、有利には 2 0 ~ 3 5 0 、典型的には 5 0 ~ 2 5 0 、より典型的には 7 5 ~ 2 0 0 、さらにより典型的には 7 0 ~ 1 8 0 に含まれる沸点を有する。

【 0 0 6 6 】

第 1 の実施形態において、組成物は、式 (I I E 1) (式中、 $g_4 = g_5 = 2$ 、 $s' = 2$ 、 $S = 1$ である) を有する化合物の群から選択される少なくとも 2 つの化合物を含む。この第 1 の実施形態の好ましい態様において、組成物は、7 5 ~ 1 3 5 、好ましくは 8 0 ~ 1 3 0 の沸点を有する。 10

【 0 0 6 7 】

第 2 の実施形態において、組成物は、式 (I I E 1) (式中、 $g_4 = g_5 = 2$ 、 $s' = 2$ 、 $S = 2$ である) を有する化合物の群から選択される少なくとも 2 つの化合物を含む。この第 2 の実施形態の好ましい態様において、組成物は、1 1 0 ~ 2 0 0 、好ましくは 1 4 0 ~ 1 9 0 の沸点を有する。

【 0 0 6 8 】

第 3 の実施形態において、組成物は、式 (I I E 1) (式中、 $g_4 = g_5 = 2$ 、 $s' = 3$ 、 $S = 1$ である) を有する化合物の群から選択される少なくとも 2 つの化合物を含む。この第 3 の実施形態の好ましい態様において、組成物は、1 2 0 ~ 1 8 0 、好ましくは 1 2 5 ~ 1 7 0 の沸点を有する。 20

【 0 0 6 9 】

第 4 の実施形態において、組成物は、式 (I I E 1) (式中、 $g_4 = g_5 = 3$ 、 $s' = 2$ 、 $S = 1$ である) を有する化合物の群から選択される少なくとも 2 つの化合物を含む。この第 4 の実施形態の好ましい態様において、組成物は、1 1 0 ~ 1 7 0 、好ましくは 1 2 0 ~ 1 6 0 の沸点を有する。

【 0 0 7 0 】

前記範囲内に入る沸点を有する組成物は、例えば、洗浄またはコーティング用途のための溶媒；熱伝達流体；発泡剤などの用途に適する。 30

【 0 0 7 1 】

本発明は、これから以下の実施例を参照してより詳細に説明されるが、その目的は、単に例証的なものであり、本発明の範囲を限定することを意図しない。参照により本明細書に組み込まれるいずれかの特許、特許出願、および刊行物の開示が、用語を不明瞭にさせ得る程度に本出願の説明と矛盾する場合は、本説明が優先するものとする。

【実施例】

【 0 0 7 2 】

実施例 1 - 原式 (r a w f o r m u l a) $C_6H_4F_{10}O_2$ を有する混合物の合成
2 5 0 m l のステンレススチール製反応器中に、2 0 . 3 g (0 . 0 7 7 モル) の HC 40
 $F_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H(C_6H_6F_8O_2)$ および溶媒として 1 1
4 . 2 g の $CF_3OCFC_1CF_2C_1$ から構成される混合物を投入した。温度を - 5 0
に設定し、フッ素 (3 . 0 N l / 時間のヘリウム中 1 . 6 5 N l / 時間) およびヘキサ
フルオロプロピレン (1 . 5 N l / 時間のヘリウム中 0 . 1 5 N l / 時間) を、2 つの吸
気管によって、激しい攪拌下に供給した。1 5 0 分後、ガス状反応剤の供給 (0 . 1 6 7
モルの正味フッ素に相当する) を止め、残存ガスをヘリウム流によって一掃し；粗混合物
を蒸留して、原式 $C_6H_4F_{10}O_2$ (N M R 分析により決定して) および 1 2 5 の沸
点を有するエーテルの混合物を得た。

【 0 0 7 3 】

実施例 2 - 原式 $C_6H_2.2F_{11.8}O_2$ を有する混合物の合成 50

フッ素およびヘキサフルオロプロピレンを4時間35分供給した(0.307モルの正味フッ素に相当する)以外は、実施例1(20.1g、0.077モルの出発エーテルおよび101.3gの溶媒)に記載した同じ手順を繰り返した。粗混合物を蒸留して、原式 $C_6H_2.2F_{11.8}O_2$ (NMF分析により決定して)および100の沸点を有するエーテルの混合物を得た。

【0074】

実施例3 - 原式 $C_6HF_{13}O_2$ を有する混合物の合成

フッ素およびヘキサフルオロプロピレンを6時間15分供給した(0.418モルの正味フッ素に相当する)以外は、実施例1(20.2g、0.077モルの出発エーテルおよび105.7gの溶媒)に記載した同じ手順を繰り返した。得られた混合物は、原式 $C_6HF_{13}O_2$ および80の沸点を有した。

【0075】

実施例4 - $CF_2HO(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_nCF_2H$ の完全フッ素化

一般式 $CF_2HO(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_nCF_2H$ (mおよびnの値は、472g/モルの分子量を与える)を有する59.8g(0.127モル)の化合物を、5に保持した250mlのステンレススチール製反応器中に激しい攪拌下で投入した。フッ素(3.0Nl/時間のヘリウム中1.60Nl/時間)およびヘキサフルオロプロピレン(1.5Nl/時間のヘリウム中0.10Nl/時間)を、2つの吸気管によって供給し; 4時間後、ガス状反応剤の添加(0.268モルの正味フッ素に相当する)を止め、残存ガスを排気して除いた。粗混合物をNMR分析により分析した: 10ppmの残存水素原子(出発化合物中4200ppmに対して)、その結果として99%を超える水素変換率。

【0076】

比較例5 - 比較

ヘキサフルオロプロピレンを添加することなしに、実施例4に記載した反応を繰り返した。水素変化率は、5%未満の結果となった。

【0077】

実施例6 - 原式 $C_7H_7.2F_{8.8}O_2$ を有する混合物の合成

57.9g(0.210モル)の $HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H(C_7H_8F_8O_2)$ を、-30に冷却した250mlのステンレススチール製反応器に投入した。フッ素(3.0Nl/時間のヘリウム中1.65Nl/時間)およびヘキサフルオロプロピレン(1.5Nl/時間のヘリウム中0.15Nl/時間)を激しい攪拌下に供給した。2時間50分後、ガス状反応剤の流れを止め(0.190モルの正味フッ素に相当する)、残存ガスをヘリウムにより一掃した。粗混合物を飽和 $NaHCO_3$ 水溶液で洗浄し、原式 $C_7H_7.2F_{8.8}O_2$ (NMR分析により決定して)を有するエーテルの混合物を得た。混合物の沸点は、162であった。

【0078】

実施例7 - 原式 $C_7H_6F_{10}O_2$ を有する混合物の合成

実施例6(49.9g、0.181モルの出発エーテル)に記載した同じ手順に従って、フッ素およびヘキサフルオロプロピレンを6時間15分供給した(0.401モルの正味フッ素に相当する)。得られた混合物は、塩基洗浄後、原式 $C_7H_6F_{10}O_2$ および152の沸点を有した。

【0079】

実施例8 - 原式 $C_8H_4.5F_{13.5}O_2$ を有する混合物の合成

45.2g(0.125モル)の $CF_3CFHCF_2OCH_2CH_2OCF_2CFHCF_3(C_8H_6F_{12}O_2)$ を250mlのステンレススチール製反応器に0で投入した。フッ素(3.0Nl/時間のヘリウム中1.65Nl/時間)およびヘキサフルオロプロピレン(1.5Nl/時間のヘリウム中0.15Nl/時間)を激しい攪拌下に供給した。3時間10分後、ガス状反応剤の流れを止め(0.212モルの正味フッ素に相当する)、残存ガスを一掃した。粗混合物を $NaHCO_3$ の飽和水溶液で洗浄し、原式 C_8

10

20

30

40

50

$\text{H}_{4.5}\text{F}_{13.5}\text{O}_2$ (NMR 分析により決定して) および 146 の沸点を有する混合物を得た。

【0080】

以下の特許請求の範囲の範囲内でありながら、以上に開示および例証した実施形態に対して可能な変更および/または付加が当業者によってなされ得る。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/073138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C41/22 C07C43/12 C08G65/00 C08G65/323
ADD.

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)

C07C C08G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/157800 A1 (OHNO HIROMOTO [JP] ET AL) 21 August 2003 (2003-08-21) examples 1,2	1,2,8
X	----- SIEVERT A C ET AL: "Synthesis of perfluorinated ethers by an improved solution phase direct fluorination process", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, vol. 53, 1 January 1991 (1991-01-01), pages 397-417, XP002019234, ISSN: 0022-1139, DOI: DOI:10.1016/S0022-1139(00)80963-X The full paragraphs on p.411;table 7 ----- -/-	10-12

☒ 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

1 March 2012

Date of mailing of the international search report

12/03/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cooper, Simon

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/073138

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/066408 A2 (SHOWA DENKO KK [JP]; OHNO HIROMOTO [JP]; OHI TOSHIO [JP]) 29 August 2002 (2002-08-29) the whole document	1-10,14
A	----- WO 2006/081282 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 3 August 2006 (2006-08-03) the whole document -----	1-10,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/073138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003157800 A1	21-08-2003	US 2003157800 A1	21-08-2003
		US 2004158109 A1	12-08-2004

WO 02066408 A2	29-08-2002	AU 2002233670 A1	04-09-2002
		CN 1457332 A	19-11-2003
		US 2003163008 A1	28-08-2003
		US 2004162450 A1	19-08-2004
		WO 02066408 A2	29-08-2002

WO 2006081282 A1	03-08-2006	CN 101111464 A	23-01-2008
		EP 1841722 A1	10-10-2007
		JP 2008529975 A	07-08-2008
		KR 20070104892 A	29-10-2007
		WO 2006081282 A1	03-08-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 クリスティアノ・モンザニ

イタリア・I - 2 0 0 5 6 ・ミラノ・トレツツォ・スッラッダ・ヴィア・カヴール・1 1 ア

(72)発明者 ピエロ・ガヴェゾッティ

イタリア・I - 2 0 1 4 8 ・ミラノ・ヴィア・チマブエ・9

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC30 BB12 BB15 BC31 GP01 GP20