

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5097392号
(P5097392)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

| | |
|--------------|----------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| C07C 41/24 | (2006.01) C07C 41/24 |
| C07C 43/17 | (2006.01) C07C 43/17 |
| C07C 41/06 | (2006.01) C07C 41/06 |
| C07C 43/12 | (2006.01) C07C 43/12 |
| C07C 41/22 | (2006.01) C07C 41/22 |

請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く

| | |
|--------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-336054 (P2006-336054) |
| (22) 出願日 | 平成18年12月13日 (2006.12.13) |
| (65) 公開番号 | 特開2007-169275 (P2007-169275A) |
| (43) 公開日 | 平成19年7月5日 (2007.7.5) |
| 審査請求日 | 平成21年10月8日 (2009.10.8) |
| (31) 優先権主張番号 | M12005A002455 |
| (32) 優先日 | 平成17年12月22日 (2005.12.22) |
| (33) 優先権主張国 | イタリア (IT) |

| | |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 503023047 ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エ ー. S o l v a y S o l e x i s S. p. A. イタリア、ミラノ、ヴィアレ ロンバルデ ィア 20 V i a l e L o m b a r d i a 20, M i l a n o, I t a l y |
| (74) 代理人 | 100065248 弁理士 野河 信太郎 |
| (72) 発明者 | ヴィト トルテッリ イタリア、20137 ミラノ、ヴィア レ コルシカ 46 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロハロゲンエーテルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程 :

1) 式 $R_f O F$ (式中、 R_f は $C_1 \sim C_3$ のペルフルオロ化された置換基である) の次亜フッ素酸を、式 :(式中、 Y 、 Y' 及び Y'' は互いに等しいか又は異なって、 H 又は C_1 であるが、但し、 Y 、 Y' 及び Y'' は同時に水素ではない)

のオレフィンと反応させ ;

2) 工程 1) で得られたフルオロハロゲンエーテルの脱ハロゲン化又は脱ハロゲン化水素 10 を行って、式 :

(式中、 Y_1 及び Y_{11} は互いに等しいか又は異なって、 H 又は C_1 の意味を有するが、但し、 Y_1 及び Y_{11} は同時に H ではない)

のビニルエーテルを得て ;

3) ビニルエーテル (I V) をフッ素でフッ素化して、式 :

(式中、 Y_1 及び Y_{11} は互いに等しいか又は異なって、 C_1 又は H であるが、但し Y_1 及び Y_{11} は同時に H ではあり得ない ; R_f は上記のとおりである)

のフルオロハロゲンエーテルを得て ;

4) 式 (I) のフルオロハロゲンエーテルの脱ハロゲン化又は脱ハロゲン化水素を行って、一般式 (IA) :



(式中、 R_f は上記のとおりである)

のペルフルオロアルキルビニルエーテルを得る
を含む、式 (IA) のペルフルオロアルキルビニルエーテルを製造する方法。

【請求項 2】

工程 1) が、-130 ~ 0 の温度で液相において行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記オレフィン (II) が、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン及び 1,1-ジクロロエチレンから選択される請求項 1 又は 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

工程 3) において、反応が、ガス状フッ素を、反応温度にて液体の式 (IV) の化合物に加えることにより行われる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

工程 3) が、-120 ~ 0 の温度で行われる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

工程 1) 及び 3) が、(ペル) フルオロポリエーテル、(ペル) フルオロアルカン、 HFC 、 HCF_3 、 CF_3 、ペルフルオロアミン、ヒドロフルオロエーテル若しくはヒドロフルオロポリエーテル又はこれらの混合物から選択される溶媒の存在下に行われる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。 20

【請求項 7】

工程 2) 及び 4) において、前記脱ハロゲン化が、水素化プロトン性溶媒、水素化エーテル及び極性非プロトン性溶媒から選択される溶媒の存在下で、遷移金属又は金属対を用いて行われる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

工程 2) 及び 4) において、前記脱ハロゲン化水素が、無機塩基又は有機塩基を用いて行われる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。 30

【請求項 9】

前記脱ハロゲン化水素が、四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩の存在下で行われる請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 2) 及び 4) が、0 ~ 150 の範囲の温度で行われる請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロハロゲンエーテルを製造する方法に関する。より具体的には、本発明は、脱ハロゲン化又は脱ハロゲン化水素によりペルフルオロビニルエーテルを得ることを可能にするフルオロハロゲンエーテルに関する。さらにより具体的には、本発明は、収率及び選択性が改善され、かつクロロフルオロカーボン (CFC) クラスに属さない前駆体を用い、よって水素化副産物からの不経済な分離プロセスを行わずに製造可能な、ペルフルオロビニルエーテル、好ましくはペルフルオロメチルビニルエーテル及びペルフルオロエチルビニルエーテルを製造する方法に関する。 40

【背景技術】

【0002】

オゾン層 (ODP) に対する影響及び環境への大きい影響 (GWP) により、CFC は、モントリオールプロトコル及びその後の修正案により禁止又は制限されていることが知 50

られている。いずれの場合においても、それらをまだ用いることができる数少ない分野において、CFCを環境中に分散することを避けることが必要であり、よってそれらの使用は、工業的観点から不経済である。

【0003】

知られているように、ペルフルオロビニルエーテルは、種々のポリマー、フッ素化エラストマーからフッ素化熱加工性(thermoprocessable)半結晶質ポリマーまでを製造するための有用なモノマーである。

【0004】

ペルフルオロビニルエーテルを製造する方法は、従来技術において知られている。米国特許第3450684号(特許文献1)は、式:

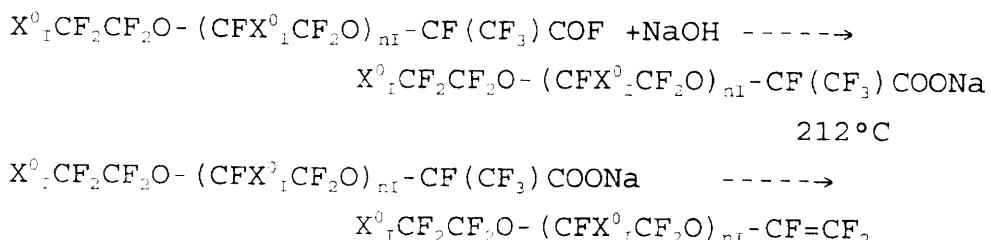
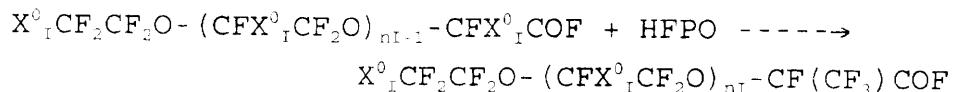
$\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} (\text{CF}_2 \text{CF} \text{X}^0 \text{O})_{n1} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{X}^0$
(式中、 X^0 はF、Cl、CF₃、Hであり、n1は1~20の範囲であり得る)
のビニルエーテルに関する。

【0005】

これらの化合物は、HFPOから出発して得られる。この方法は、次のスキームに従うさらなる工程において行われる。

【0006】

【化1】



【0007】

この方法の収率は低い。

米国特許第3817960号(特許文献2)は、式:

$\text{CF}_3 \text{O} (\text{CF}_2 \text{O})_{n1} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O} \text{C} \text{F} = \text{CF}_2$
(式中、n1は1~5の範囲であり得る)

のペルフルオロビニルエーテルの製造に関する。

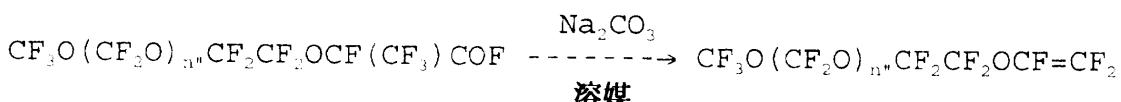
この合成は、UV照射下で低温でのTEF酸化によるか、又は対応する水素化フッ化アシルの電気化学的フッ素化による、式:

$\text{CF}_3 \text{O} (\text{CF}_2 \text{O})_{n1} \text{CF}_2 \text{C}(\text{O}) \text{F}$

のフッ化アシルの製造を必要とする。次いで、フッ化アシルは、次のスキームに従って反応させる。

【0008】

【化2】



【0009】

10

20

30

40

50

この合成スキームにおいて、T F E からの出発フッ化アシルの製造は、工業的観点から不経済な方法である。電気化学的フッ素化を用いる場合、副産物の形成のために収率は低い。

【0010】

米国特許第3896179号（特許文献3）は、アルキル直鎖を有するペルフルオロビニルエーテルを、分岐アルキル鎖異性体であるペルフルオロビニルエーテルから、300～600の温度での熱分解により分離することに関する。実際、分岐異性体は、通常、機械的特性に乏しいポリマーを与える連鎖移動剤として作用する。よって、ポリマーを製造するのに直鎖ビニルエーテルを用いる場合には、分岐ビニルエーテルは望ましくない。

【0011】

米国特許第4340750号（特許文献4）は、式：

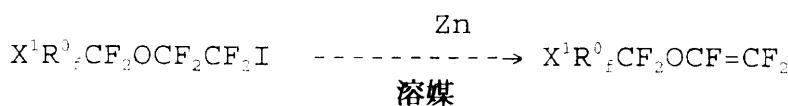


（式中、 $R^0 f$ は、任意に酸素を含有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ ペルフルオロアルキルであり、 X^1 は、H、Cl、Br、F、 $COOR^0$ 、 $CONR^0R'$ （ここで、 R^0 は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり、 R' はH又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である）である）のペルフルオロビニルエーテルの製造に関する。これらの化合物の製造において、ヨウ素及びテトラフルオロエチレンとともにフッ化アシルが用いられる。この方法において、アルカリ性フッ化アシル熱分解の最後の工程が回避される。

合成スキームは、次のとおりである。

【0012】

【化3】



【0013】

この方法の問題点は、脱フッ化ヨウ素反応（反応の最後の工程）が起こり、低収率であることである。

【0014】

米国特許第4515989号（特許文献5）は、フルオロビニルエーテル合成についての新規化合物の製造に関する。この特許によると、ビニルエーテル合成は、容易に脱カルボキシル反応できる特定の化合物を用いることにより改善される。中間体の製造のために、式：

【0015】

【化4】



【0016】

（式中、 X^3 はCl、Brである）のフルオロエポキシドが用いられる。

反応スキームは次のとおりである。

【0017】

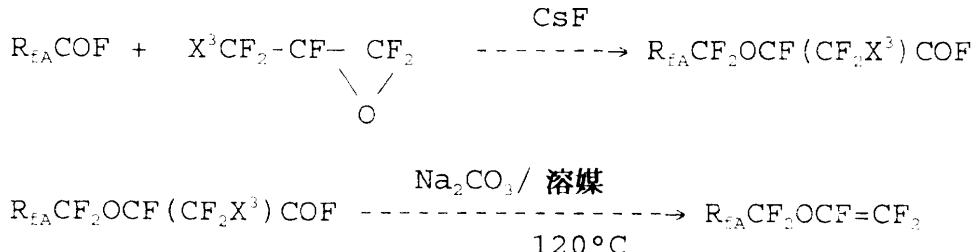
10

20

30

40

【化5】



【0018】

10

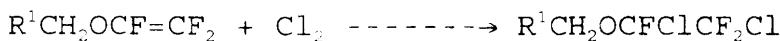
この方法の問題点は、フルオロエポキシド(1a)を得るための前駆体が、工業的に入手困難であることである。

米国特許第5350497号(特許文献6)は、次のスキーム:

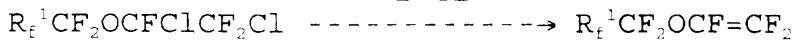
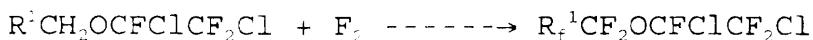
【0019】

【化6】

塩基



20



【0020】

に従う、部分的にフッ素化されたヒドロジクロロエーテルのフッ素を用いたフッ素化、及びその後の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。

この方法の問題点は、フッ素を用いるフッ素化工程が高い収率では行われず、全ての水素原子を置き換えるために過剰のフッ素が用いられることがある。

30

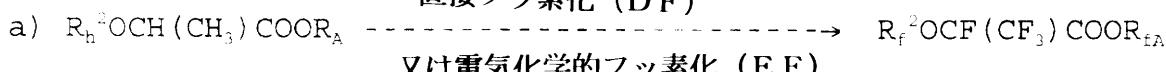
【0021】

米国特許第6255536号(特許文献7)は、部分的にハロゲン化もされ得る水素化前駆体の合成を考慮に入れ、該前駆体をフッ素化して酸誘導体を形成し、これがアルカリ性熱分解によりペルフルオロビニルエーテルに分解される方法を記載している。スキームは、次のとおりである。

【0022】

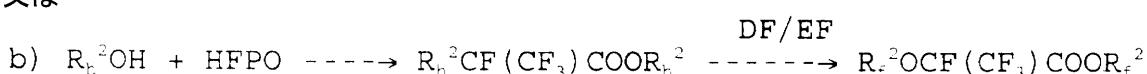
【化7】

直接フッ素化 (DF)



40

又は



塩基



【0023】

フッ素化工程は、電気化学的フッ素化又は米国特許第5488142号(特許文献8)によるフッ素を用いるフッ素化により行うことができる。前者の反応は、通常、低い選択

50

性及び不要な副産物の形成を伴って行われる。フッ素を用いるフッ素化においては、工業的に許容できる収率も生産性も得られない。実際、高い希釈率の水素化された前駆体及びフッ素を用いて、反応により生成される熱を制御する。さらに、フッ素を用いるフッ素化は、化合物の完全なフッ素化を得るために必要な長い反応時間を必要とする。水素化された化合物のフッ素化は、非常に発熱反応であり、これが炭素-炭素結合を分解して不要な副産物の形成をもたらし得ることが知られている。Fluorine Chemistry; A Comprehensive Treatment, in Kirk Othmer Encyclopedia、第242～259頁（非特許文献1）を参照されたい。さらに、完全な変換を得るために、そして前駆体分子の全ての水素原子を置換するために、温度を上昇させ、よってより厳しい反応条件を採用することが必要である。このことは、二次分解反応があるので、通常、有用な物質の収率を低下させる。

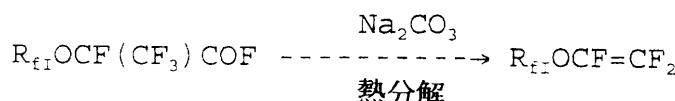
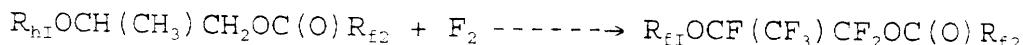
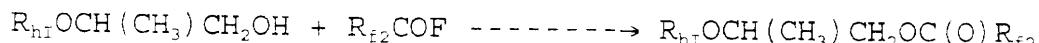
10

【0024】

欧洲特許1352892号（特許文献9）は、フッ素化されたエステルの分解により得られる、フッ化アシルからのフッ素化されたビニルエーテルを製造する方法を記載する。このスキームは、次のとおりである。

【0025】

【化8】



20

【0026】

この合成スキームの第二工程において、対応するペルフルオロ化エステルを得る、部分的に水素化された前駆体エステルの完全フッ素化が達成される。部分的にフッ素化されたエステルの完全フッ素化のこの工程は、エステルの全変換に有利なように、非常に長時間で、水素化された化合物、例えばベンゼンを何回も添加して行われる。同時に、反応温度は、例えば-10～室温のように上昇させなければならない。この種類のフッ素化の生産性は、非常に低い。

30

【0027】

次亜フッ素酸とハロフッ素化オレフィンとの反応によるフルオロハロゲンエーテルの製造方法は、当該技術において知られている。米国特許第4900872号（特許文献10）は、不活性溶媒中で希釈した次亜フッ素酸ペルフルオロアルキルと、式 $C A' F = C A'' F$ （式中、 A' 及び A'' は互いに等しいか又は異なって、 $C1$ 及び B_r である）を有するハロフッ素化オレフィンとの反応によるフルオロハロゲンエーテルの合成について記載している。この特許の実施例に記載される合成において用いられるオレフィンは、1,2-ジクロロ-1,2-ジフルオロエチレン（ CF_2Cl_2 ）である。上記のオレフィンの合成は、通常、テトラクロロジフルオロエタン CCl_2FCCl_2 （ CF_2Cl_2 ）を、アルコール性溶媒中で金属亜鉛を用いて脱ハロゲン化することにより行われる。例えば、Houben Weyl、第E10-B2巻、第125～161頁（非特許文献2）を参照。この合成において用いられる CF_2Cl_2 前駆体はクロロフルオロカーボンであり、これは、成層圏のオゾン層を破壊するガス排出の低減についてのモントリオールプロトコル及びその修正案の中に含まれる。これらのプロトコルによると、 CF_2Cl_2 の排出は、それらが完全に除去されるまで、経時的に徐々に減少しなければならない。工業的には、 CF_2Cl_2 は、対称及び非対称の種々のクロロフルオロエタン、主に CF_2Cl_3 （ $CF_2Cl-CFCl_2$ ）及び $CF_2Cl_1Cl_4$ （ $CF_2Cl-CFCl_2Cl$ ）の混合物の構成要素として得られていた。

40

50

【0028】

後者の化合物は、冷媒及び溶媒として用いられる、工業的に興味のあるものである。これらのクロロフルオロエタン混合物の合成方法は、例えば、Adv. Fluorine Chem. 3 (1963)、「ハロゲン交換による有機フッ素化合物の製造 (The preparation of Organic Fluorine Compounds by Halogen Exchange)」、第194～201頁 (非特許文献3)、J. Fluorine Chem. 4 (1974)、第117～139頁 (非特許文献4) に報告されている。CFC113及びCFC114化合物はもはや用いることができないので、CFC112、さらにはCFC1112も工業的には入手可能でない。

【0029】

【特許文献1】米国特許第3450684号明細書 10
 【特許文献2】米国特許第3817960号明細書
 【特許文献3】米国特許第3896179号明細書
 【特許文献4】米国特許第4340750号明細書
 【特許文献5】米国特許第4515989号明細書
 【特許文献6】米国特許第5350497号明細書
 【特許文献7】米国特許第6255536号明細書
 【特許文献8】米国特許第5488142号明細書
 【特許文献9】欧州特許1352892号明細書
 【特許文献10】米国特許第4900872号明細書
 【非特許文献1】Fluorine Chemistry; A Comprehensive Treatment, in Kirk Othmer Encyclopedia, 第242～259頁 20
 【非特許文献2】Houben Weyl、第E10 B2巻、第125～161頁
 【非特許文献3】Adv. Fluorine Chem. 3 (1963)、「ハロゲン交換による有機フッ素化合物の製造 (The preparation of Organic Fluorine Compounds by Halogen Exchange)」、第194～201頁
 【非特許文献4】J. Fluorine Chem. 4 (1974)、第117～139頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0030】

よって、高い収率及び選択性でペルフルオロアルキルビニルエーテルを合成する工業的な方法を利用可能とすることの必要性が感じられていた。 30

【0031】

本出願人は、驚くべきことに、そして予期せぬことに、上記の技術的問題点を克服する方法を見出した。

【課題を解決するための手段】

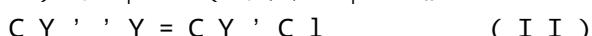
【0032】

本発明の目的は、一般式：



(式中、 R_f は $C_1 \sim C_3$ 、好ましくは $C_1 \sim C_2$ のペルフルオロ化された置換基である) のペルフルオロアルキルビニルエーテルを製造する方法であって、以下の工程： 40

1) 式 $R_fO F$ (式中、 R_f は上記のとおりである) の次亜フッ素酸を、式：



(式中、 Y 、 Y' 及び Y'' は互いに等しいか又は異なって、 H 、 $C 1$ 又は $B r$ であるが、但し、 Y 、 Y' 及び Y'' は同時に水素ではない)

のオレフィンと反応させ；

2) 式(I II)及び式(I II')のフルオロハロゲンエーテルからハロゲン分子(脱ハロゲン化) / ハロゲン化水素酸(hydrohalogenic acid) (脱ハロゲン化水素)を除去して(ここで、ハロゲン / ハライドイオンは $C 1$ 又は $B r$ である)、式：



(式中、 Y_1 及び Y_{11} は互いに等しいか又は異なって、 H 、 $C 1$ 又は $B r$ の意味を有する 50

が、但し、 Y_1 及び Y_{11} は同時に H ではない)
のビニルエーテルを得て ;

【0033】

3) ビニルエーテル (IV) をフッ素を用いてフッ素化して、式 :



(式中、 Y_1 及び Y_{11} は互いに等しいか又は異なるが、 $C l$ 、 $B r$ 又は H であるが、但し Y_1 及び Y_{11} は同時に H ではあり得ない ; R_f は上記のとおりである)
のフルオロハロゲンエーテルを得て ;

4) 式 (I) のフルオロハロゲンエーテルからハロゲン / ハロゲン化水素酸分子を除去して (ここで、ハロゲン / ハライドイオンは $C l$ 又は $B r$ である) 、式 :



のビニルエーテルを得る
を含む方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

工程 1) において、通常、式 :



(式中、 Y 、 Y' 及び Y'' は上記の意味を有する) のフルオロハロゲンエーテルの混合物が得られる。化合物 (III) 及び化合物 (III') は、出発オレフィン (II) が 20
対称である場合、等しい。

【0035】

工程 1) において、反応は、 - 130 ~ 0 、好ましくは - 80 ~ - 10 の温度
で液相において行われる。

【0036】

2 又はそれより多い炭素原子数を有する次亜フッ素酸ペルフルオロアルキルは、米国特許第 4 8 2 7 0 2 4 号から知られている。次亜フッ素酸トリフルオロメチルは、当該技術において知られている。

工程 1) で用いられる条件下で不活性な有機溶媒を任意に用いることができる。

【0037】

この工程は、種々の方法で行うことができる。例えば、反応条件下で不活性な溶媒で任意に希釈した液体状態のオレフィンを含有する反応器に、反応条件下で不活性な化合物中に希釈した、液相又は気相で製造した次亜フッ素酸を供給することにより行われる。

【0038】

式 (II) のオレフィンは、次から好ましく選択される : テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1, 2 - ジクロロエチレン及び 1, 1 - ジクロロエチレン。

【0039】

工程 2) において、フルオロハロゲンエーテル (III) 及び (III') の脱ハロゲン化 (塩素又は臭素の除去) は、例えば、該化合物を亜鉛、銅、マンガンのような遷移金属、又は Zn/Cu 、 Zn/Sn 、 Zn/Hg のような金属対 (metal couples) と、溶媒、例えば水素化プロトン性溶媒、例えばアルコール又は水素化エーテル、例えばグリム、ジオキサン又は極性非プロトン性溶媒 (dipolar aprotic solvents) 、例えば $D MF$ 、 $D MS O$ の存在下で反応させることにより行われる。

【0040】

工程 2) において、式 (III) 及び (III') のフルオロハロゲンエーテルの脱ハロゲン化水素 ($H C l$ 又は $H B r$ の除去) は、例えば、これらの化合物を無機塩基、好ましくは $N a O H$ 若しくは $K O H$ 又は有機塩基、好ましくは一級、二級若しくは三級のアルキルアミン若しくはアリールアミンと反応させることにより起こる。通常、液相が用いられる。工程 2) におけるハロゲン化水素酸の除去反応は、溶媒、好ましくは水性又はアルコール性の溶媒の存在下で任意に行うことができる。水性の無機塩基 (aqueous inorgani

10

20

30

40

50

c base) を用いることにより、反応は、四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩、例えばテトラブチルアンモニウム又はテトラブチルホスホニウムの好ましくは塩化物、トリオクチルベンジルアンモニウム又はトリオクチルベンジルホスホニウムの好ましくは塩化物などの存在下で行うことができる。あるいは、四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩と混合して、その他の塩、例えばスルホニウム塩を用いることができる。

【0041】

工程2)の脱ハロゲン化又は脱ハロゲン化水素は、0～150、好ましくは25～100の範囲の温度で行われる。

【0042】

工程3)において、フッ素化反応は、任意に不活性希釈剤、例えばN₂、Heなどの存在下で、反応温度において液体の式(IV)の化合物へのガス状フッ素の付加により、工程3)が行われる条件下で液体状態の溶媒又は不活性溶媒の混合物を任意に用いることにより行われる。

10

【0043】

工程3)は、通常、-120～0、好ましくは-90～-30の温度で行われる。

【0044】

工程1)及び3)で任意に用い得る溶媒は、次から選択される：(ペル)フルオロポリエーテル、例えばガルデン(Galde n；登録商標)、反応条件下で液体状態であるという条件で、例えば3～10の炭素原子を有する(ペル)フルオロアルカン、ヒドロフルオロカーボン(HFC)、ヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、クロロフルオロカーボン(CFC)、ペルフルオロアミン、ヒドロフルオロエーテル若しくはヒドロフルオロポリエーテル、例えばH-ガルデン(H-Galde n(登録商標))又はこれらの混合物。

20

【0045】

工程4)において、式(Ⅰ)のフルオロハロゲンエーテルからの脱ハロゲン化、すなわち塩素又は臭素の除去は、該化合物を遷移金属、例えば亜鉛、銅、マンガン又は金属対、例えばZn/Cu、Zn/Sn、Zn/Hgと、水素化プロトン性溶媒、例えばアルコール又は水素化エーテル、例えばグリム、ジオキサン又は極性非プロトン性溶媒、例えばDMF、DMSOのいずれかであり得る溶媒の存在下で反応させることにより行われる。

30

【0046】

工程4)において、式(Ⅰ)のフルオロハロゲンエーテルからの脱ハロゲン化水素、すなわちHCl又はHBrの除去は、例えば、該化合物を無機塩基、好ましくはNaOH若しくはKOH又は有機塩基、好ましくは一級、二級若しくは三級のアルキルアミン若しくはアリールアミンと反応させることにより起こる。通常、液相で行われる。工程4)におけるハロゲン化水素酸の除去反応は、溶媒、好ましくは水性又はアルコール性の溶媒の存在下で任意に行うことができる。水性無機塩基を用いることにより、反応は、四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩、例えばテトラブチルアンモニウム又はテトラブチルホスホニウムの好ましくは塩化物、トリオクチルベンジルアンモニウム又はトリオクチルベンジルホスホニウムの好ましくは塩化物などの存在下で行うことができる。あるいは、四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩と混合して、その他の塩、例えばスルホニウム塩を用いることができる。

40

【0047】

工程4)の脱ハロゲン化又は脱ハロゲン化水素は、通常、0～150、好ましくは25～100の範囲の温度で行われる。

【0048】

本発明の方法において、種々の工程における反応物の間の比は、重要でない。

【0049】

本発明の方法において、圧力は重要でなく、大気圧で行うのが好ましい。

本発明の方法は、不連続(discontinuous)、半連続(semicontinuous)又は連続的な

50

様式で行うことができる。

例えば、工程3)について、半連続方法は、ガス状フッ素及び式(I V)の化合物を、溶媒又は反応溶媒混合物を含有する反応器に供給することにより行うことができる。

【0050】

工程1)において、ガス状次亜フッ素酸及び式(I I)の化合物を、定常状態に達するまで反応器に供給する連続方法を用いることができる。実際に、反応物は、反応混合物を連続的に抜き取る(drawing)ことにより、既知の流量で反応器に供給される。反応器中の反応物及び反応生成物の濃度が、反応器出口の反応物及び反応生成物の濃度と同じになったときに、定常状態に達する。

【0051】

本発明の方法における好ましい式(I)の化合物は、例えば次のとおりである: $\text{CF}_3\text{O}-\text{CFC}_1-\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-\text{CFC}_1-\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CFC}_1-\text{CF}_2\text{C}_1$ 。

【0052】

工程2)で用いることができる式(I I I)及び(I I I')の化合物は、好ましくは R_f が $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 、より好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ のペルフルオロアルキルであるものである。

これらの化合物の例は、次のとおりである。

$\text{CF}_3\text{O}-\text{CHC}_1-\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{CF}_3\text{O}-\text{CC}_1\text{C}_2-\text{CHC}_1\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}-\text{CC}_1\text{C}_2-\text{CC}_1\text{C}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}-\text{CHC}_1-\text{CHC}_1\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CC}_1\text{C}_2\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-\text{CHC}_1-\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-\text{CC}_1\text{C}_2-\text{CHC}_1\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-\text{CC}_1\text{C}_2-\text{CC}_1\text{C}_2\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-\text{CHC}_1-\text{CHC}_1\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-\text{CH}_2-\text{CC}_1\text{C}_2\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CHC}_1-\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CC}_1\text{C}_2-\text{CHC}_1\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CC}_1\text{C}_2-\text{CC}_1\text{C}_2\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CHC}_1-\text{CHC}_1\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CH}_2-\text{CC}_1\text{C}_2\text{F}$ 。

【0053】

予期せぬことに、そして驚くべきことに、本発明の方法は、高い選択性と組み合わされた高い収率を各工程で得ることを可能にする。よって、従来技術の方法に比べると、ペルフルオロメチルビニルエーテル及びペルフルオロエチルビニルエーテルが、高い収率及び高い選択性で得られる。さらに、本発明の方法は、クロロフルオロカーボン(CFC)のクラスに属さずかつ水素化された副産物からの不経済な分離工程なしに得ることができる前駆体を用いる。

【0054】

本発明の方法の工程1)で用いられるオレフィンは、一般的に、市場で入手可能であり、経済的に安価である。

本発明の方法を用いて、最初の反応工程における次亜フッ素酸プロピルを用いて、所望により、ペルフルオロプロピルビニルエーテルも得ることができる。

【実施例】

【0055】

以下の実施例は、本発明を限定せずに説明する。

実施例A

$\text{CF}_3\text{O}\text{F}$ の合成

10 L/hのガス状フッ素、5 L/hのCO及び10 L/hの窒素を、A I S I 3 1 6鋼管(内径2.17 mm及び長さ100 mm)を同時に通過させる。反応を、ガス混合領域を数分間、100に加熱することにより誘発する。全ての時間、反応器を空気循環により冷却して、温度を300未満にする。反応器出口の温度は250である。これらの条件下で、CO及び F_2 は、95%より高い収率で COF_2 に変換される(排出ガス状混合物のIR分析により測定)。

【0056】

ガス状混合物は、100に冷却した後、直径0.2 mm及び長さ6~7 mmの針状銅300 gと混合した0.1 mm又はそれ未満の粒子サイズを有する微粉碎無水 CsF 300 gから形成される触媒床を通過させる。触媒は、管状反応器(内径5.5 mm、長さ25

10

20

30

40

50

0 mm) に入れる。気体内 (among gases) の反応温度は、100 に維持する。これらの条件下で、COF₂は、排出混合物のIR分析による98%より高い収率で、CF₃OFに変換される。

【0057】

実施例1

CF₃OFのトリクロロエチレンへの付加

反応溶媒としてのCF₃OCCl₂ - CF₂Cl₂エーテル60.5 g 及びトリクロロエチレン4.35 gを、攪拌機を備えた50 mLのガラス反応器に導入する。次いで、反応器を低温保持装置により-50 の温度に冷却する。気泡入口から、21.7 gのトリクロロエチレン(TCE)をポンプにより5時間で反応器に供給する。同時に、常に気泡入口から、1.6のHe/CF₃OFのモル比でヘリウムを用いて希釈した1.125 N 1/hのCF₃OFを、1.5に等しいCF₃OF/TCEのモル比で供給する。

反応の最後に、97.5 gの生成物を排出する。GLC/MS分析により、99.8%のTCE変換と、96%に等しい2つの反応生成物CF₃O - CHCl - CFC₁₂及びCF₃O - CCl₂ - CHClFにおける選択性を得る。

【0058】

実施例2

実施例1で得られた化合物CF₃O - CHCl - CFC₁₂及びCF₃O - CCl₂ - CHClFの脱塩化水素

実施例1で得られた化合物50 gと4.1 gの40重量%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液とを、マグネティックスターラー、滴下漏斗、温度計及び水冷凝縮器(water condenser)を備えた250 mLの4つ口反応器に導入する。20%NaOH水溶液17 gを攪拌下に添加し、H₂O及び氷の浴中で発熱を34 におさえる。水酸化ナトリウムの添加が終了したときに、混合物を34 にて攪拌下にさらに30分間放置する。これは、20 に冷却される。最終の混合物は、2つの分離した層を示す。反応混合物を、分液漏斗に注いで、純度99モル%で、化合物CF₃OCCl = CCl₂F(クロロメチルビニルエーテル、CVE)で形成される、より高い濃度(density)の有機層38.8 gを分離する。変換100%、収率92%。

【0059】

実施例3

不連続様式でのフッ素のCVEへの付加

溶媒としてのCFCl₃ 72.4 gとクロロメチルビニルエーテル8 gとを、低温浴により-70 の温度に冷却した実施例1で用いたのと同じ反応器に導入する。気泡入口を通して、1.6のN₂/F₂モル比で窒素を用いて希釈したF₂を1.0 N 1/hで供給する。フッ素化は、10分間行う。

反応の最後に、80.7 gの生成物が排出される。混合物をGLC/MSで分析する。CVEの変換は31.5%に等しく、CF₃O - CFC₁ - CFC₂Clにおける選択性は79.0%である。

【0060】

実施例4

半連続様式でのフッ素のCVEへの付加

低温浴により-70 の温度に冷却した実施例1で用いたのと同じ反応器に、63.7 gのCFCl₃を導入する。気泡入口を通して、1.6に等しいN₂/F₂モル比で窒素を用いて希釈した2.0 N 1/hのF₂と、9.28 g/hのCVEとを供給する。フッ素化は、4時間行う。

反応の最後に、107.5 gの混合物を排出し、これをGLC/MSで分析する。CVEの変換は定量的(quantitative)である。CF₃O - CFC₁ - CFC₂Clにおける収率は98.4%である。

【0061】

実施例5

10

20

30

40

50

C F₃O C C l₂C C l₂F の脱塩素化

化合物 C F₃O C C l₂C C l₂F は、J. Fluorine Chem. 第 74 卷 (1995)、第 199 ~ 201 頁に従って、テトラクロロエチレンを次亜フッ素酸メチルと反応させることにより製造する。

3 N HCl 溶液で洗浄して活性化した粉末亜鉛 80.0 g、550 mL の DMF 及び 50 mg の KI を、マグネティックスターーラー、滴下漏斗、温度計を備え、v i g r e u x カラム及び水冷凝縮器により、-75 の温度に維持された冷トラップに連結された 1 L の 3 つ口反応器に、不活性窒素雰囲気下で導入する。内部温度を 90 にする。次いで、102.0 g の C F₃O C C l₂C C l₂F を滴下する。添加が終了したときに、混合物を 90 にて攪拌下に 1 時間放置する。62.8 g の CVE を、冷トラップに回収する。 CVE の収率は、83% に等しい。

【0062】

実施例 6

C F₃C F₂C F₂O F の C H C l = C H C l への付加

62 g の C H C l = C H C l 及び 300 g の C F C l₃ で作られた溶液を、低温浴により -90 の温度に冷却した、攪拌機を備えた 350 mL のガラス反応器に導入する。気泡入口から、米国特許 4900872 号に従って製造された 1.8 N 1 / h の C F₃C F₂C F₂O F と、6.0 N 1 / h の He とを、5 時間 40 分で供給する。

GLC/MS 分析により、100% の次亜フッ素酸の変換が得られる。反応粗生成物の分別蒸留により、33.9 g の付加物 C F₃C F₂C F₂O C H C l C H C l F が、供給された次亜フッ素酸について計算して 25% の収率で得られる。

【0063】

実施例 7

C F₃C F₂O F の C H C l = C C l₂ への付加

40 g の C F₂C l - C F C l₂ を、低温浴により -70 の温度に冷却した、実施例で用いたのと同じ反応器に供給する。気泡入口を通して、米国特許 4900872 号に従って製造した、窒素で希釈された (C F₃C F₂O F / 窒素のモル比 1 / 10) 0.76 N 1 / h の C F₃C F₂O F と、同時に 4.4 g / h の C H C l = C C l₂ とを供給する。

反応を 3 時間行う。粗生成物 (65.0 g) を GLC/MS で分析する。次亜フッ素酸の変換は 100% であり、2 つの反応生成物、C F₃C F₂O - C H C l - C F C l₂ 及び C F₃C F₂O - C C l₂ - C H C l F における選択性は 61% に等しい。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | |
|-------------|-----------------|---------|-------------|
| C 0 7 B | 61/00 (2006.01) | C 0 7 B | 61/00 3 0 0 |
| B 0 1 J | 27/12 (2006.01) | B 0 1 J | 27/12 Z |
| B 0 1 J | 23/06 (2006.01) | B 0 1 J | 23/06 Z |

(72)発明者 ピエランジェロ カリニ
イタリア、ミラノ、20017 アールエイチオー、ヴィア カプアナ 3
(72)発明者 アルベルト ゾンパトリ
イタリア、20146 ミラノ ヴィア ピサネッロ 2
(72)発明者 エマヌエラ アンテヌッチ
イタリア、ヴァレセ 21047 サロンノ、ヴィア ボッシ 27

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開昭62-005932(JP,A)
特開昭63-198641(JP,A)
特表平09-501406(JP,A)
特開昭59-108727(JP,A)
特開昭62-135439(JP,A)
特開2005-068044(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 4 1 / 2 4
C 0 7 C 4 1 / 0 6
C 0 7 C 4 1 / 2 2
C 0 7 C 4 3 / 1 2
C 0 7 C 4 3 / 1 7
B 0 1 J 2 3 / 0 6
B 0 1 J 2 7 / 1 2
C 0 7 B 6 1 / 0 0
CA / REGISTRY (STN)