

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-137511

(P2017-137511A)

(43) 公開日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.

C08G 65/325 (2006.01)

F I

C08G 65/325

テーマコード (参考)

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L 公開請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2017-91740 (P2017-91740)
 (22) 出願日 平成29年5月2日(2017.5.2)

(71) 出願人 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100106057
 弁理士 柳井 則子
 (72) 発明者 富依 勇佑
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭
 硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素エーテル化合物の製造方法および含フッ素エーテル化合物

(57) 【要約】

【課題】表面処理剤に好適に用いられる含フッ素エーテル化合物または該含フッ素エーテル化合物の中間体として有用な含フッ素エーテル化合物を低コストで生産性よく製造できる含フッ素エーテル組成物の製造方法の提供。

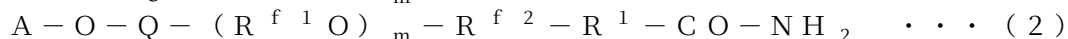
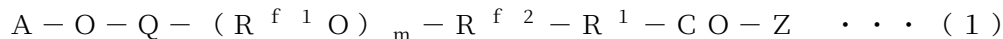
【解決手段】 $A-O-Q-(R^{f1}O)_m-R^{f2}-R^1-CO-Z$ に NH_3 を反応させて $A-O-Q-(R^{f1}O)_m-R^{f2}-R^1-CO-NH_2$ を得る含フッ素エーテル化合物の製造方法。ただし、Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、Qは、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基等であり、 R^{f1} および R^{f2} は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、mは、2～200の整数であり、 $(R^{f1}O)_m$ は、2種以上の $R^{f1}O$ からなるものであってもよく、 R^1 は、単結合、アルキレン基等であり、Zは、 $-OR^4$ 等であり、 R^4 は、1価の炭化水素基である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式（１）で表される化合物に NH_3 を反応させて、下式（２）で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素エーテル化合物の製造方法。



ただし、

A は、炭素数 1 ～ 20 のペルフルオロアルキル基であり、

Q は、単結合、1 つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1 つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ と結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1 つ以上の水素原子を含む炭素数 2 以上のフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または 1 つ以上の水素原子を含む炭素数 2 以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ と結合する側に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

$\text{R}^{\text{f}1}$ および $\text{R}^{\text{f}2}$ は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、

m は、2 ～ 200 の整数であり、

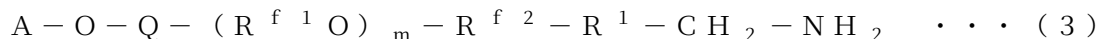
$(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ は、2 種以上の $\text{R}^{\text{f}1}\text{O}$ からなるものであってもよく、

R^1 は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基であり、

Z は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{R}^5$ 、ハロゲン原子または水素原子であり、 R^4 および R^5 は、それぞれ 1 価の炭化水素基である。

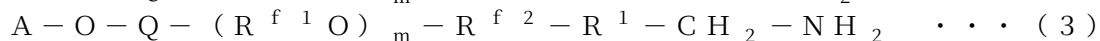
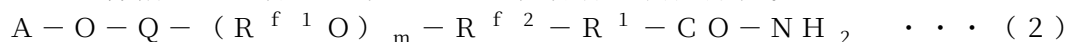
【請求項 2】

前記式（２）で表される化合物に還元剤を反応させて、下式（３）で表される化合物を得る、請求項 1 に記載の含フッ素エーテル化合物の製造方法。



【請求項 3】

下式（２）で表される化合物に還元剤を反応させて、下式（３）で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素エーテル化合物の製造方法。



ただし、

A は、炭素数 1 ～ 20 のペルフルオロアルキル基であり、

Q は、単結合、1 つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1 つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ と結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1 つ以上の水素原子を含む炭素数 2 以上のフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または 1 つ以上の水素原子を含む炭素数 2 以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ と結合する側に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

$\text{R}^{\text{f}1}$ および $\text{R}^{\text{f}2}$ は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、

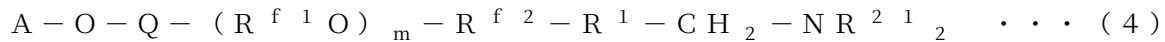
m は、2 ～ 200 の整数であり、

$(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ は、2 種以上の $\text{R}^{\text{f}1}\text{O}$ からなるものであってもよく、

R^1 は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基である。

【請求項 4】

前記式(3)で表される化合物に YR^{21} を反応させて、下式(4)で表される化合物を得る、請求項2または3に記載の含フッ素エーテル化合物の製造方法。



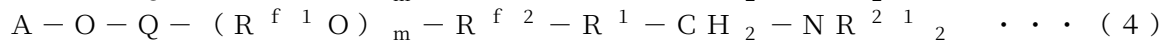
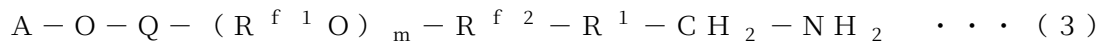
ただし、

Y は、 $HO-$ 、 R^6O- またはハロゲン原子であり、 R^6 は、1価の炭化水素基であり、

R^{21} は、末端にビニル基を有する1価の有機基または1価の炭化水素基(ただし、末端にビニル基を有するものを除く。)であり、2つの R^{21} は、同一であっても異なっているてもよい。

【請求項5】

下式(3)で表される化合物に YR^{21} を反応させて、下式(4)で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素エーテル化合物の製造方法。



ただし、

A は、炭素数1~20のペルフルオロアルキル基であり、

Q は、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端(ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。)にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の末端(ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。)および炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

R^{f1} および R^{f2} は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、

m は、2~200の整数であり、

$(R^{f1}O)_m$ は、2種以上の $R^{f1}O$ からなるものであってもよく、

R^1 は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端(ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。)にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の末端(ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。)および炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基であり、

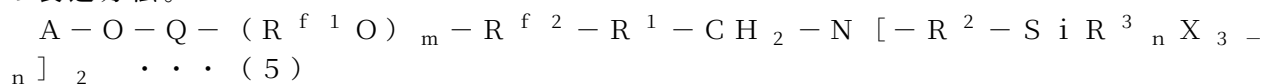
Y は、 $HO-$ 、 R^6O- またはハロゲン原子であり、 R^6 は、1価の炭化水素基であり、

R^{21} は、末端にビニル基を有する1価の有機基または1価の炭化水素基(ただし、末端にビニル基を有するものを除く。)であり、2つの R^{21} は、同一であっても異なっているてもよい。

【請求項6】

前記 R^{21} が、末端にビニル基を有する1価の有機基であり、

前記式(4)で表される化合物と $HSiR^3_nX_{3-n}$ とをヒドロシリル化反応して、下式(5)で表される化合物を得る、請求項4または5に記載の含フッ素エーテル化合物の製造方法。



ただし、

R^2 は、 R^{21} に由来する2価の有機基であり、

R^3 は、水素原子または1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、0~2の整数であり、

2つの $[-R^2-SiR^3_nX_{3-n}]$ は、同一であっても異なっているてもよい。

【請求項7】

下式(2)で表される含フッ素エーテル化合物。

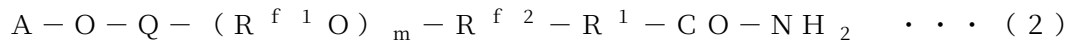
10

20

30

40

50



ただし、

Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、

Qは、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

R^{f1} および R^{f2} は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、

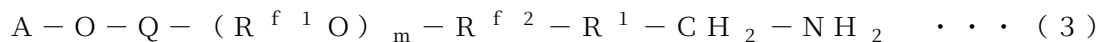
mは、2～200の整数であり、

$(R^{f1}O)_m$ は、2種以上の $R^{f1}O$ からなるものであってもよく、

R^1 は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の末端（ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基である。

【請求項8】

下式(3)で表される含フッ素エーテル化合物。



ただし、

Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、

Qは、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

R^{f1} および R^{f2} は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、

mは、2～200の整数であり、

$(R^{f1}O)_m$ は、2種以上の $R^{f1}O$ からなるものであってもよく、

R^1 は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の末端（ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素エーテル化合物の製造方法および含フッ素エーテル化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖を有する含フッ素エーテル化合物は、高い潤滑性、撥水撥油性等を示す表面層を基材の表面に形成できるため、表面処理剤に好適に用いられる。含フッ素エーテル化合物を含む表面処理剤は、表面層が指で繰り返し摩擦されても撥水撥油性が低下しにくい性能（耐摩擦性）および拭き取りによって表面層に付着した指紋を容易に除去できる性能（指紋汚れ除去性）が長期間維持されることが求められる用途、たとえば、タッチパネルの、指で触れる面を構成する部材の表面処理剤として用いられる。

【0003】

撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、耐薬品性および耐光性に優れる表面層を基材の表面に形成できる含フッ素エーテル化合物としては、含フッ素エーテル化合物の片末端に、窒素原子による分岐構造を介して2つの加水分解性シリル基を導入した含フッ素エーテル化合物が提案されている（特許文献1）。

特許文献1に記載の含フッ素エーテル化合物（下式（1A）で表される化合物）は、以下のようにして製造される。

【0004】

下式（14）で表される化合物を、還元剤を用いて水素還元することによって、下式（15）で表される化合物を得る。



ただし、 A^1 は、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、 R^{f11} は、ペルフルオロアルキレン基であり、 x は、1～198の整数であり、 R は、アルキル基である。

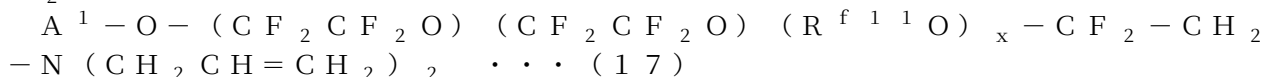
【0005】

含フッ素溶媒中、塩基性化合物の存在下、前記式（15）で表される化合物に CF_3SO_2Cl を反応させて、下式（16）で表される化合物を得る。



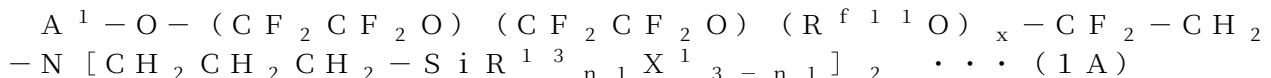
【0006】

塩基性化合物の存在下、前記式（16）で表される化合物に $HN(CH_2CH=CH_2)_2$ を反応させて、下式（17）で表される化合物を得る。



【0007】

前記式（17）で表される化合物と $HSiR^{13}n_1X^{13-n_1}$ とをヒドロシリル化反応して、下式（1A）で表される化合物を得る。



ただし、 R^{13} は、水素原子または1価の炭化水素基であり、 X^{13} は、加水分解性基であり、 n_1 は、0～2の整数である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2017/038832号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、特許文献1に記載の方法には、下記の問題がある。

・式（15）で表される化合物に反応させる CF_3SO_2Cl が高価で、含フッ素エーテル化合物の製造コストが高くなる。

・式（16）で表される化合物に $HN(CH_2CH=CH_2)_2$ を反応させて式（17）で表される化合物を得るときに、取り扱いが難しいトリフルオロメチルスルホン酸が副生する。トリフルオロメチルスルホン酸の処理に手間がかかるため、含フッ素エーテル化合物の生産性が悪くなる。

【0010】

本発明は、表面処理剤に好適に用いられる含フッ素エーテル化合物または該含フッ素エ

10

20

30

40

50

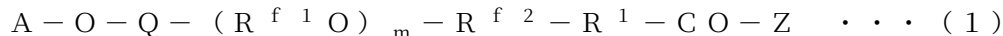
ーテル化合物の中間体として有用な含フッ素エーテル化合物を低コストで生産性よく製造できる含フッ素エーテル組成物の製造方法、および表面処理剤に好適に用いられる含フッ素エーテル化合物の中間体として有用な含フッ素エーテル化合物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

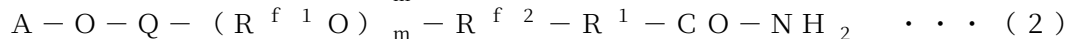
【0011】

本発明は、下記〔1〕～〔6〕の構成を有する含フッ素エーテル化合物の製造方法および下記〔7〕、〔8〕の構成を有する含フッ素エーテル化合物を提供する。

〔1〕下式（1）で表される化合物に NH_3 を反応させて、下式（2）で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素エーテル化合物の製造方法。



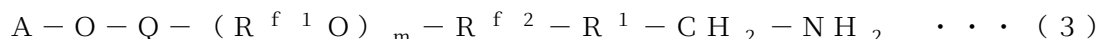
10



ただし、Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、Qは、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ と結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ と結合する側に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 $\text{R}^{\text{f}1}$ および $\text{R}^{\text{f}2}$ は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、mは、2～200の整数であり、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ は、2種以上の $\text{R}^{\text{f}1}\text{O}$ からなるものであってもよく、 R^1 は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基であり、Zは、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{R}^5$ 、ハロゲン原子または水素原子であり、 R^4 および R^5 は、それぞれ1価の炭化水素基である。

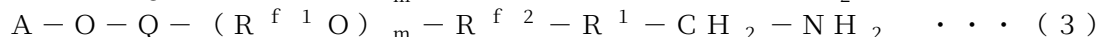
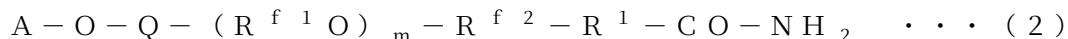
20

〔2〕前記式（2）で表される化合物に還元剤を反応させて、下式（3）で表される化合物を得る、〔1〕の含フッ素エーテル化合物の製造方法。



30

〔3〕下式（2）で表される化合物に還元剤を反応させて、下式（3）で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素エーテル化合物の製造方法。

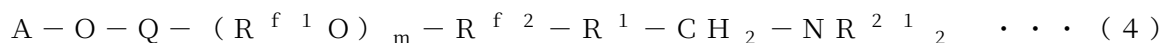


ただし、Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、Qは、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ と結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ と結合する側に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 $\text{R}^{\text{f}1}$ および $\text{R}^{\text{f}2}$ は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、mは、2～200の整数であり、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ は、2種以上の $\text{R}^{\text{f}1}\text{O}$ からなるものであってもよく、 R^1 は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基である。

40

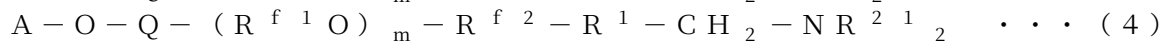
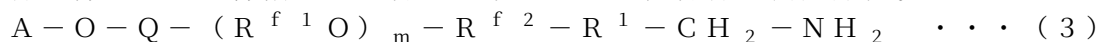
〔4〕前記式（3）で表される化合物に YR^{21} を反応させて、下式（4）で表される化合物を得る、〔2〕または〔3〕の含フッ素エーテル化合物の製造方法。

50



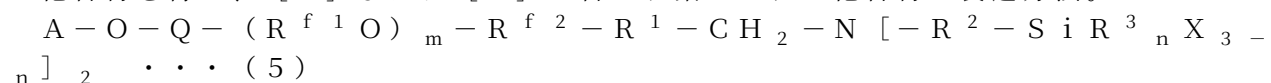
ただし、Yは、HO-、R⁶O-またはハロゲン原子であり、R⁶は、1価の炭化水素基であり、R²¹は、末端にビニル基を有する1価の有機基または1価の炭化水素基（ただし、末端にビニル基を有するものを除く。）であり、2つのR²¹は、同一であっても異なってもよい。

〔5〕下式（3）で表される化合物にYR²¹を反応させて、下式（4）で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素エーテル化合物の製造方法。



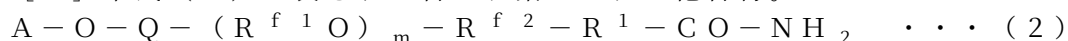
ただし、Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、Qは、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、(R^{f1}O)_mと結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、(R^{f1}O)_mと結合する側に限る。）および炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、R^{f1}およびR^{f2}は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、mは、2～200の整数であり、(R^{f1}O)_mは、2種以上のR^{f1}Oからなるものであってもよく、R¹は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、R^{f2}と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは-NH-を有する基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは-NH-を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の末端（ただし、R^{f2}と結合する側の末端に限る。）および炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは-NH-を有する基であり、Yは、HO-、R⁶O-またはハロゲン原子であり、R⁶は、1価の炭化水素基であり、R²¹は、末端にビニル基を有する1価の有機基または1価の炭化水素基（ただし、末端にビニル基を有するものを除く。）であり、2つのR²¹は、同一であっても異なってもよい。

〔6〕前記R²¹が、末端にビニル基を有する1価の有機基であり、前記式（4）で表される化合物とHSiR³_nX_{3-n}とをヒドロシリル化反応して、下式（5）で表される化合物を得る、〔4〕または〔5〕の含フッ素エーテル化合物の製造方法。



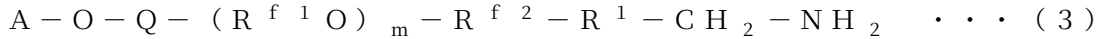
ただし、R²は、R²¹に由来する2価の有機基であり、R³は、水素原子または1価の炭化水素基であり、Xは、加水分解性基であり、nは、0～2の整数であり、2つの[-R²-SiR³_nX_{3-n}]は、同一であっても異なってもよい。

〔7〕下式（2）で表される含フッ素エーテル化合物。



ただし、Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、Qは、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、(R^{f1}O)_mと結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、(R^{f1}O)_mと結合する側に限る。）および炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、R^{f1}およびR^{f2}は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、mは、2～200の整数であり、(R^{f1}O)_mは、2種以上のR^{f1}Oからなるものであってもよく、R¹は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、R^{f2}と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは-NH-を有する基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは-NH-を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の末端（ただし、R^{f2}と結合する側の末端に限る。）および炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは-NH-を有する基である。

[8] 下式 (3) で表される含フッ素エーテル化合物。



ただし、Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、Qは、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 R^{f1} および R^{f2} は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、mは、2～200の整数であり、 $(R^{f1}O)_m$ は、2種以上の $R^{f1}O$ からなるものであってもよく、 R^1 は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の末端（ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基である。

【発明の効果】

【0012】

本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法によれば、表面処理剤に好適に用いられる含フッ素エーテル化合物または該含フッ素エーテル化合物の中間体として有用な含フッ素エーテル化合物を低コストで生産性よく製造できる。

本発明の含フッ素エーテル化合物は、表面処理剤に好適に用いられる含フッ素エーテル化合物の中間体として有用である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書において、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

本明細書における以下の用語の意味は、以下の通りである。

「ペルフルオロアルキル基」とは、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基を意味する。

「フルオロアルキレン基」とは、アルキレン基の水素原子の1つ以上がフッ素原子に置換された基を意味する。

「ペルフルオロアルキレン基」とは、アルキレン基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基を意味する。

オキシペルフルオロアルキレン基の化学式は、その酸素原子をペルフルオロアルキレン基の右側に記載して表すものとする。

「エーテル性酸素原子」とは、炭素－炭素原子間においてエーテル結合($-O-$)を形成する酸素原子を意味する。

「加水分解性シリル基」とは、加水分解反応することによってシラノール基($Si-OH$)を形成し得る基を意味する。たとえば、式(5)中の $SiR^3_nX_{3-n}$ である。

「表面層」とは、基材の表面に形成される層を意味する。

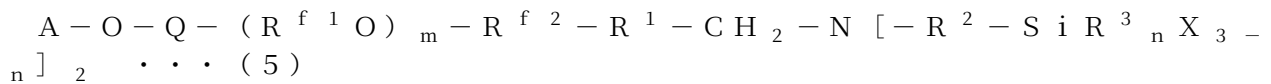
含フッ素エーテル化合物の「数平均分子量」は、NMR分析法を用い、下記の方法で算出される。

^1H-NMR および $^{19}F-NMR$ によって、末端基を基準にしてオキシペルフルオロアルキレン基の数(平均値)を求めることによって算出される。末端基は、たとえば式(5)中のAまたは $SiR^3_nX_{3-n}$ である。

【0014】

[化合物(5)]

表面処理剤に好適に用いられる化合物(5)は、本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法において最終的に得られる目的物質である。



ただし、Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、Qは、単結合、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含むフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2以上のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 R^{f1} および R^{f2} は、それぞれ独立にペルフルオロアルキレン基であり、mは、2～200の整数であり、 $(R^{f1}O)_m$ は、2種以上の $R^{f1}O$ からなるものであってもよく、 R^1 は、単結合、アルキレン基、アルキレン基の末端（ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の末端（ただし、 R^{f2} と結合する側の末端に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-NH-$ を有する基であり、 R^2 は、後述する化合物（4）の R^2 に由来する2価の有機基であり、 R^3 は、水素原子または1価の炭化水素基であり、Xは、加水分解性基であり、nは、0～2の整数であり、2つの $[-R^2-SiR^3_nX_3-n]$ は、同一であっても異なってもよい。

【0015】

（A基）

Aとしては、化合物（5）によって形成される表面層の潤滑性および耐摩擦性にさらに優れる点から、炭素数1～10のペルフルオロアルキル基が好ましく、炭素数1～6のペルフルオロアルキル基がより好ましく、炭素数1～3のペルフルオロアルキル基が特に好ましい。

【0016】

Aが末端に CF_3- を有するため、化合物（5）の一方の末端が CF_3- となり、他方の末端が加水分解性シリル基となる。該構造の化合物（5）によれば、低表面エネルギーの表面層を形成できるため、該表面層は潤滑性および耐摩擦性に優れる。一方、両末端に加水分解性シリル基を有する従来の含フッ素エーテル化合物では、表面層の潤滑性および耐摩擦性が不十分である。

【0017】

（Q基）

Qとしては、単結合、1つ以上の水素原子を含む炭素数1～10のフルオロアルキレン基、1つ以上の水素原子を含む炭素数1～10のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）にエーテル性酸素原子を有する基、1つ以上の水素原子を含む炭素数2～10のフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基、または1つ以上の水素原子を含む炭素数2～10のフルオロアルキレン基の末端（ただし、 $(R^{f1}O)_m$ と結合する側に限る。）および炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基が好ましい。

Qが単結合でない場合、Qにおける水素原子の数は、表面層の外観に優れる点から、1以上であり、2以上が好ましく、3以上が特に好ましい。Qにおける水素原子の数は、表面層の撥水撥油性にさらに優れる点から、（Qの炭素数）×2以下が好ましく、（Qの炭素数）以下が特に好ましい。

Qが水素原子を有することによって、化合物（5）の液状媒体への溶解性が高くなる。そのため、コーティング液中で化合物（5）が凝集しにくく、また、基材の表面に塗布した後、乾燥させる途中に化合物（5）が凝集しにくいため、表面層の外観にさらに優れる。

【0018】

Qとしては、特に、単結合、 $-R^{f5}O-$ または $-R^{f5}O-R^{f6}O-$ であることが

好ましい。ただし、 R^{f5} 、 R^{f6} は、それぞれ独立に、水素原子を有する炭素数2～6のフルオロアルキレン基を表す。 R^{f5} 、 R^{f6} における水素原子の数は、1または2であることが好ましい。

$R^{f5}O$ としては、 $A-O-$ が結合する炭素原子に水素原子を有するオキシフルオロアルキレン基が好ましく、 $CHF CF_2 O$ が特に好ましい。 $R^{f6}O$ としては、 $R^{f5}O$ が結合する炭素原子に水素原子を有するオキシフルオロアルキレン基が好ましく、 $CH_2 CF_2 O$ 、 $CH_2 CF_2 CF_2 O$ 、 $CH_2 CF_2 CF_2 CF_2 O$ 等が挙げられる。 $-R^{f5}O-R^{f6}O-$ としては、 $-CHF CF_2 O-CH_2 CF_2 O-$ 等が挙げられる。

【0019】

($(R^{f1}O)_m$)

R^{f1} としては、表面層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性にさらに優れる点から、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基が好ましく、炭素数1～4のペルフルオロアルキレン基がより好ましく、表面層の潤滑性にさらに優れる点から、炭素数1～2のペルフルオロアルキレン基が特に好ましい。

【0020】

化合物(5)は、 $(R^{f1}O)_m$ を有するため、フッ素原子の含有量が多い。そのため、化合物(5)は、撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性に優れる表面層を形成できる。

また、 R^{f1} が分岐構造を有しないペルフルオロアルキレン基であれば、 $(R^{f1}O)_m$ が直鎖構造となる。該構造の化合物(5)によれば、表面層の耐摩擦性および潤滑性に優れる。一方、ポリ(オキシペルフルオロアルキレン)鎖が分岐構造を有する場合、表面層の耐摩擦性および潤滑性がやや劣る。

【0021】

m は、5～150の整数が好ましく、10～100の整数が特に好ましい。 m が前記範囲の下限値以上であれば、表面層の撥水撥油性に優れる。 m が前記範囲の上限値以下であれば、表面層の耐摩擦性に優れる。すなわち、化合物(5)の数平均分子量が大きすぎると、単位分子量あたりに存在する加水分解性シリル基の数が減少し、表面層の耐摩擦性が低下する。

【0022】

$(R^{f1}O)_m$ において、2種以上の $R^{f1}O$ が存在する場合、各 $R^{f1}O$ の結合順序は限定されない。たとえば、 $CF_2 O$ と $CF_2 CF_2 O$ とが存在する場合、 $CF_2 O$ と $CF_2 CF_2 O$ とがランダム、交互、ブロックに配置されてもよい。

2種以上の $R^{f1}O$ が存在するとは、炭素数の異なる2種以上の $R^{f1}O$ が存在すること、および、炭素数が同一であっても側鎖の有無や側鎖の種類(側鎖の数や側鎖の炭素数等)が異なる2種以上の $R^{f1}O$ が存在することをいう。

2種以上の $R^{f1}O$ の配置については、たとえば実施例の含フッ素エーテル化合物の場合、 $\{(CF_2 O)_{x1} (CF_2 CF_2 O)_{x2}\}$ で表される構造は、 $x1$ 個の $(CF_2 O)$ と $x2$ 個の $(CF_2 CF_2 O)$ とがランダムに配置されていることを表す。また、 $(CF_2 CF_2 O-CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 O)_{x3}$ で表される構造は、 $x3$ 個の $(CF_2 CF_2 O)$ と $x3$ 個の $(CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 O)$ とが交互に配置されていることを表す。

【0023】

$(R^{f1}O)_m$ としては、表面層の耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性にさらに優れる点から、 $\{(CF_2 O)_{m1} (CF_2 CF_2 O)_{m2}\}$ 、 $(CF_2 CF_2 O)_{m3}$ 、 $(CF_2 CF_2 CF_2 O)_{m4}$ 、 $(CF_2 CF_2 O-CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 O)_{m5}$ 、およびこれらの一端または両端1～4個の他の $(R^{f1}O)$ を有する基が好ましい。これらの一端または両端1～4個の他の $(R^{f1}O)$ を有する基としては、たとえば、 $(CF_2 CF_2 O)_2 \{(CF_2 O)_{m1} (CF_2 CF_2 O)_{m2-2}\}$ 、 $(CF_2 CF_2 O-CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 O)_{m5-1} (CF_2 CF_2 O)$ 等が挙げられる。 $(R^{f1}O)_m$ としては、 $\{(CF_2 O)_{m1} (CF_2 CF_2 O)_{m2}\}$ を有する基が特に好ましい。

10

20

30

40

50

ただし、 m_1 は 1 以上の整数であり、 m_2 は 1 以上の整数であり、 $m_1 + m_2$ は 2 ～ 200 の整数であり、 m_1 個の CF_2O および m_2 個の $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ の結合順序は限定されない。 m_3 および m_4 は、それぞれ、2 ～ 200 の整数であり、 m_5 は、1 ～ 100 の整数である。

【0024】

($\text{R}^{\text{f}2}$ 基)

$\text{R}^{\text{f}2}$ としては、表面層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性にさらに優れる点から、炭素数 1 ～ 6 のペルフルオロアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ～ 4 のペルフルオロアルキレン基がより好ましく、表面層の潤滑性にさらに優れる点から、炭素数 1 ～ 2 のペルフルオロアルキレン基が特に好ましい。

$\text{R}^{\text{f}2}$ は、たとえば、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{m_1}$ が、 $\{(\text{CF}_2\text{O})_{m_1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m_2}\}$ および $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m_3}$ である場合、炭素数 1 のペルフルオロアルキレン基であり、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m_4}$ である場合、炭素数 2 のペルフルオロアルキレン基であり、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m_5}$ である場合、炭素数 3 の直鎖のペルフルオロアルキレン基である。また、 $\text{R}^{\text{f}1}$ が分岐を有するペルフルオロアルキレン基の場合は、 $\text{R}^{\text{f}2}$ は分岐を有するペルフルオロアルキレン基となることがあり、たとえば、 $\text{R}^{\text{f}1}$ が $(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})$ である場合は、 $\text{R}^{\text{f}2}$ は、 $\text{CF}(\text{CF}_3)$ となる。

$\text{R}^{\text{f}2}$ が分岐構造を有しないペルフルオロアルキレン基であれば、表面層の耐摩擦性および潤滑性に優れる。

【0025】

(R^1 基)

R^1 としては、単結合、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基、または炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基の末端（ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ と結合する側の末端に限る。）および炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基が好ましく、炭素数 1 ～ 7 のアルキレン基、炭素数 2 ～ 7 のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基が特に好ましい。化合物 (5) の製造のしやすさの点からは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ および $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2-$ からなる群から選ばれる基（ただし、左側が $\text{R}^{\text{f}2}$ に結合する。）が好ましい。

R^1 は、極性が高くかつ耐薬品性や耐光性が不十分なエステル結合を有しないため、表面層の初期の撥水性、耐薬品性および耐光性に優れる。

【0026】

(R^2 基)

R^2 としては、炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基、または炭素数 3 ～ 10 のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基が好ましく、炭素数 2 ～ 7 のアルキレン基、または炭素数 3 ～ 7 のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基が特に好ましい。化合物 (5) の製造のしやすさの点からは、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ （ただし、右側が Si に結合する。）が好ましい。

R^2 は、極性が高くかつ耐薬品性や耐光性が不十分なエステル結合を有しないため、表面層の初期の撥水性、耐薬品性および耐光性に優れる。

R^2 としては、表面層の耐光性に優れる点からは、エーテル性酸素原子を有しないものが特に好ましい。

化合物 (5) 中の 2 つの R^2 は、同一であっても異なってもよい。

【0027】

($\text{SiR}^3_n\text{X}_{3-n}$ 基)

$\text{SiR}^3_n\text{X}_{3-n}$ は、加水分解性シリル基である。

化合物（５）は、末端に加水分解性シリル基を２つ有する。該構造の化合物（５）は基材と強固に化学結合するため、表面層は耐摩擦性に優れる。

また、化合物（５）は、一方の末端のみに加水分解性シリル基を有する。該構造の化合物（５）は凝集しにくいため、表面層は外観に優れる。

【００２８】

Xは、加水分解性基である。加水分解性基は、加水分解反応によって水酸基となる基である。すなわち、化合物（５）の末端の $\text{Si}-\text{X}$ は、加水分解反応によってシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）となる。シラノール基は、さらに分子間で反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成する。また、シラノール基は、基材の表面の水酸基（基材 $-\text{OH}$ ）と脱水縮合反応して、化学結合（基材 $-\text{O}-\text{Si}$ ）を形成する。

10

【００２９】

Xとしては、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、イソシアナート基（ $-\text{NCO}$ ）等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数１～４のアルコキシ基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が特に好ましい。

Xとしては、化合物（５）の製造のしやすさの点から、アルコキシ基またはハロゲン原子が好ましい。Xとしては、塗布時のアウトガスが少なく、化合物（５）の保存安定性に優れる点から、炭素数１～４のアルコキシ基が好ましく、化合物（５）の長期の保存安定性が必要な場合にはエトキシ基が特に好ましく、塗布後の反応時間を短時間とする場合にはメトキシ基が特に好ましい。

【００３０】

20

R^3 は、水素原子または１価の炭化水素基である。１価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、これらの２種以上を組み合わせた基等が挙げられる。

R^3 としては、１価の炭化水素基が好ましく、１価の飽和炭化水素基が特に好ましい。１価の飽和炭化水素基の炭素数は、１～６が好ましく、１～３がより好ましく、１～２が特に好ましい。 R^3 の炭素数がこの範囲であると、化合物（５）を製造しやすい。

【００３１】

nは、０または１が好ましく、０が特に好ましい。１つの加水分解性シリル基にXが複数存在することによって、基材との密着性がより強固になる。

【００３２】

30

$\text{SiR}^3_n\text{X}_{3-n}$ としては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 SiCl_3 、 $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{NCO})_3$ が好ましい。工業的な製造における取扱いやすさの点から、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ が特に好ましい。

化合物（５）中の２つの $\text{SiR}^3_n\text{X}_{3-n}$ は、同一であっても異なってもよい。化合物（５）の製造のしやすさの点から、同一の基であることが好ましい。

【００３３】

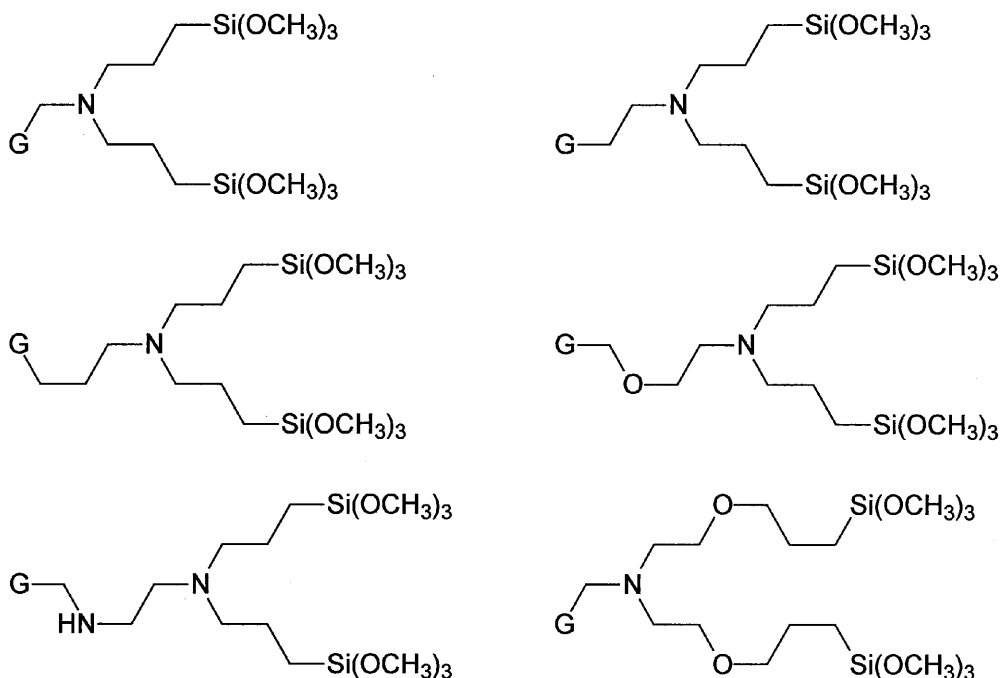
（化合物（５）の好ましい形態）

化合物（５）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。該化合物は、工業的に製造しやすく、取扱いやすく、撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、耐薬品性および耐光性にさらに優れる点から好ましい。

40

【００３４】

【化 1】



10

【0035】

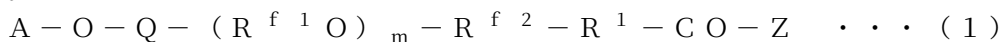
20

ただし、Gはポリフルオロポリエーテル鎖、すなわち $A-O-Q-(R^{f1}O)_m-R^{f2}$ である。Gの好ましい形態は、上述した好ましいA、Q、 $(R^{f1}O)_m$ および R^{f2} を組み合わせたものとなる。

【0036】

[化合物(1)]

化合物(1)は、本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法において、出発物質となる。



ただし、A、Q、 $(R^{f1}O)_m$ 、 R^{f2} および R^1 は、化合物(5)で説明したA、Q、 $(R^{f1}O)_m$ 、 R^{f2} および R^1 と同じであり、好ましい形態も同様である。Zは、 $-OH$ 、 $-OR^4$ 、 $-R^5$ 、ハロゲン原子または水素原子であり、 R^4 および R^5 は、それぞれ1価の炭化水素基である。

30

【0037】

Zとしては、反応性に優れる点から、 $-OH$ 、 $-OR^4$ 、 $-R^5$ またはハロゲン原子が好ましく、反応工程が少ない点から、 $-OR^4$ または $-R^5$ が特に好ましい。

【0038】

R^4 および R^5 において、1価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、これらの2種以上を組み合わせた基等が挙げられる。中でも反応工程が少ない点から、アルキル基が好ましい。1価の炭化水素基の炭素数は、合成時の分離の容易さや反応系に与える影響が少ない点から、1~20が好ましく、1~10がより好ましく、1~6がさらに好ましく、1が特に好ましい。

40

【0039】

化合物(1)は、特許文献1に記載の方法、国際公開第2013/121984号に記載の方法、国際公開第2015/087902号に記載の方法等の公知の方法で製造できる。

【0040】

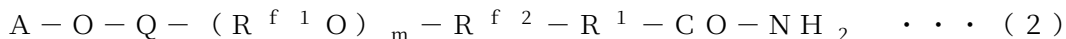
[化合物(2)の製造方法]

化合物(2)は、化合物(5)等の、表面処理剤に好適に用いられる含フッ素エーテル化合物の中間体として有用である。

本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法の第1の態様は、化合物(1)に NH_3 を

50

反応させて化合物（２）を得る方法である。



ただし、A、Q、 $(R^{f1}O)_m$ 、 R^{f2} および R^1 は、化合物（５）で説明したA、Q、 $(R^{f1}O)_m$ 、 R^{f2} および R^1 と同じであり、好ましい形態も同様である。

【００４１】

本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法にあっては、従来の CF_3SO_2Cl 等の高価な酸クロリドの代わりに安価な NH_3 を用いているため、化合物（２）、ならびに化合物（２）を原料とする化合物（３）～（５）を低コストで製造できる。また、取り扱いが困難なトリフルオロメチルスルホン酸等が副生しないため、化合物（２）、ならびに化合物（２）を原料とする化合物（３）～（５）を生産性よく製造できる。また、化合物（１）と NH_3 との反応は、比較的低温、かつ常圧の穏やかな条件で進行するため、特殊な装置を必要とせず簡便に化合物（２）を製造できる。

10

【００４２】

（溶媒）

化合物（１）と NH_3 との反応は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、Zが $-OR^4$ の場合はZに対応したアルコール（ HOR^4 ）が好ましい。溶媒としては、含フッ素溶媒を用いてもよい。

【００４３】

Zに対応したアルコールとしては、アルキルアルコール（メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、i s o－ブチルアルコール、t e r t－ブチルアルコール等）等が挙げられる。

20

含フッ素溶媒としては、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フルオロアルコール等が挙げられる。

【００４４】

フッ素化アルカンとしては、炭素数４～８の化合物が好ましい。市販品としては、たとえば $C_6F_{13}H$ （旭硝子社製、アサヒクリン（登録商標）AC－２０００）、 $C_6F_{13}C_2H_5$ （旭硝子社製、アサヒクリン（登録商標）AC－６０００）、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ （ケマーズ社製、バートレル（登録商標）XF）等が挙げられる。

フッ素化芳香族化合物としては、たとえばヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等が挙げられる。

30

フルオロアルキルエーテルとしては、炭素数４～１２の化合物が好ましい。市販品としては、たとえば $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ （旭硝子社製、アサヒクリン（登録商標）AE－３０００）、 $C_4F_9OCH_3$ （３Ｍ社製、ノベック（登録商標）７１００）、 $C_4F_9OC_2H_5$ （３Ｍ社製、ノベック（登録商標）７２００）、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ （３Ｍ社製、ノベック（登録商標）７３００）等が挙げられる。

フッ素化アルキルアミンとしては、たとえばペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン等が挙げられる。

フルオロアルコールとしては、たとえば２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール、２，２，２－トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げられる。

40

【００４５】

（反応条件）

反応温度は、０～４００℃が好ましく、０～３００℃がより好ましく、２０～２００℃が特に好ましい。

反応圧力は、０～３０MPa [g a u g e] が好ましく、１～２５MPa [g a u g e] がより好ましく、１～２０MPa [g a u g e] が特に好ましい。

反応時間は、１～４００時間が好ましく、１～２００時間がより好ましく、１０～１５０時間が特に好ましい。

生産性の高さを考慮した場合には高温高圧の方が望ましいが、安全性や操作性、目的物

50

の高い選択性を考慮した場合には穏やかな条件が望ましい。

【0046】

化合物(1)と反応させる NH_3 は、気体であっても液体であってもよく、溶媒に溶解したものであってもよい。

NH_3 の量は、化合物(1)の1モルに対して、1モル以上が好ましく、10モル以上がより好ましく、100モル以上が特に好ましい。上限は特に問わないが、1,000モルが好ましい。

化合物(1)と NH_3 との反応は、連続反応であっても回分反応(バッチ反応)であってもよい。

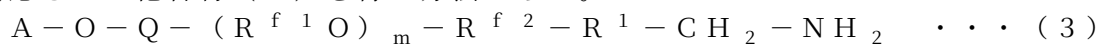
【0047】

10

[化合物(3)の製造方法]

化合物(3)は、化合物(5)等の、表面処理剤に好適に用いられる含フッ素エーテル化合物の中間体として有用である。

本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法の第2の態様は、化合物(2)に還元剤を反応させて化合物(3)を得る方法である。



ただし、A、Q、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ 、 $\text{R}^{\text{f}2}$ および R^1 は、化合物(5)で説明したA、Q、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ 、 $\text{R}^{\text{f}2}$ および R^1 と同じであり、好ましい形態も同様である。

【0048】

20

(還元剤)

還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム、ボラン(モノボラン、ジボラン等)、金属触媒(パラジウム触媒、白金触媒等)の存在下の水素ガス等が挙げられる。

【0049】

(反応条件)

反応温度は、0~100℃が好ましく、20~90℃が特に好ましい。

反応時間は、0.1~48時間が好ましく、3~24時間が特に好ましい。

化合物(2)と還元剤との反応は、連続反応であっても回分反応(バッチ反応)であってもよい。

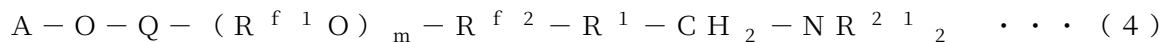
【0050】

30

[化合物(4)の製造方法]

化合物(4)は、化合物(5)等の、表面処理剤に好適に用いられる含フッ素エーテル化合物の中間体として有用である。

本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法においては、化合物(3)に YR^{21} を反応させて化合物(4)を得てもよい。



ただし、A、Q、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ 、 $\text{R}^{\text{f}2}$ および R^1 は、化合物(5)で説明したA、Q、 $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_{\text{m}}$ 、 $\text{R}^{\text{f}2}$ および R^1 と同じであり、好ましい形態も同様である。Yは、 $\text{HO}-$ 、 $\text{R}^6\text{O}-$ またはハロゲン原子であり、 R^6 は、1価の炭化水素基であり、 R^{21} は、末端にビニル基を有する1価の有機基または1価の炭化水素基(ただし、末端にビニル基を有するものを除く。)であり、2つの R^{21} は、同一であっても異なってもよい。

40

【0051】

(YR^{21})

Yとしては、反応性に優れる点から、 $\text{HO}-$ またはハロゲン原子が好ましく、ハロゲン原子が特に好ましい。ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、Iが挙げられる。

R^6 において、1価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、これらの2種以上を組み合わせた基等が挙げられる。中でも反応工程が少ない点から、アルキル基が好ましい。1価の炭化水素基の炭素数は、合成時の分離の容易さや反応系に与える影響が少ない点から、1~20が好ましく、1~10がより好ま

50

しく、1～6がさらに好ましく、1が特に好ましい。

【0052】

R^{21} としては、化合物(5)を製造しやすい点から、末端にビニル基を有する1価の有機基が好ましい。

R^{21} において、末端にビニル基を有する1価の有機基としては、末端にビニル基を有する炭素数2～10の脂肪族炭化水素基、または末端にビニル基を有する炭素数3～10の脂肪族炭化水素基の炭素－炭素原子間（ビニル基の炭素－炭素原子間を除く。）にエーテル性酸素原子もしくは－NH－を有する基が好ましく、末端にビニル基を有する炭素数2～7の脂肪族炭化水素基、または末端にビニル基を有する炭素数3～7の脂肪族炭化水素基の炭素－炭素原子間（ビニル基の炭素－炭素原子間を除く。）にエーテル性酸素原子もしくは－NH－を有する基がより好ましく、 YR^{21} を入手しやすい点からは、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ が特に好ましい。

10

【0053】

R^{21} において、1価の炭化水素基（ただし、末端にビニル基を有するものを除く。）としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基（ただし、末端にビニル基を有するものを除く。）、これらの2種以上を組み合わせた基等が挙げられる。1価の炭化水素基（ただし、末端にビニル基を有するものを除く。）の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6がさらに好ましく、1が特に好ましい。

【0054】

YR^{21} の好ましい具体例としては、 $FCH_2CH=CH_2$ 、 $ClCH_2CH=CH_2$ 、 $BrCH_2CH=CH_2$ 、 $I CH_2CH=CH_2$ 、 $FCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $ClCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $BrCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $I CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $FCH_2CH_2OCH=CH_2$ 、 $ClCH_2CH_2OCH=CH_2$ 、 $BrCH_2CH_2OCH=CH_2$ 、 $I CH_2CH_2OCH=CH_2$ が挙げられる。

20

【0055】

（塩基性化合物）

化合物(3)と YR^{21} との反応は、反応を促進させる点から、塩基性化合物の存在下に行うことが好ましい。

塩基性化合物としては、塩基性有機化合物、塩基性無機化合物が挙げられる。

30

【0056】

塩基性有機化合物としては、アルキルアミン化合物、アリールアミン化合物、アリアルアミン化合物、複素環アミン化合物等が挙げられ、汎用性に優れる点から、アルキルアミン化合物、複素環アミン化合物が好ましい。

アルキルアミン化合物としては、トリエチルアミンが挙げられる。

複素環アミン化合物としては、ピリジン、ルチジン、コリジン、ピロール、ピリミジン、N，N－ジメチル－4－アミノピリジン、2，6－ジメチルピリジン、2，6－ジ－tert－ブチルピリジン等が挙げられる。

【0057】

塩基性無機化合物としては、アルカリ金属水素化物（水素化ナトリウム等）、炭酸塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等）、炭酸水素化塩（炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等）、アルカリ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、アルカリ金属アルコキシド（カリウムtert－ブトキシド等）等が挙げられる。

40

塩基性化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用して用いてもよい。

【0058】

（相間移動触媒）

化合物(3)と YR^{21} との反応は、相間移動触媒の存在下で行ってもよい。

相間移動触媒としては、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等の第四級アンモニウム塩が挙げられる。

【0059】

50

(溶媒)

化合物(3)と YR^{21} との反応は、溶解性に優れる点から、含フッ素溶媒中で行うことが好ましい。

含フッ素溶媒としては、化合物(2)の製造に用いることができる含フッ素溶媒と同様のものが挙げられ、好ましい形態も同様である。

溶媒は、1種を単独で用いても2種以上を併用して用いてもよい。

【0060】

(反応条件)

反応温度は、0～200℃が好ましく、20～150℃がより好ましく、50～100℃が特に好ましい。

10

反応時間は、0.01～24時間が好ましく、0.3～20時間がより好ましく、0.3～15時間が特に好ましい。

YR^{21} の量は、化合物(3)の1モルに対して、0.5～20モルが好ましく、1～15モルがより好ましく、2～8モルが特に好ましい。

化合物(3)と YR^{21} との反応は、連続反応であっても回分反応(バッチ反応)であってもよい。

【0061】

[化合物(5)の製造方法]

本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法においては、 R^{21} が末端にビニル基を有する1価の有機基である化合物(4)と $HSiR^3_nX_{3-n}$ とをヒドロシリル化反応して、化合物(5)を得てもよい。

20

【0062】

($HSiR^3_nX_{3-n}$)

$HSiR^3_nX_{3-n}$ における R^3 、Xおよびnは、化合物(5)で説明した R^3 、Xおよびnと同じであり、好ましい形態も同様である。

$HSiR^3_nX_{3-n}$ としては、 $HSi(OCH_3)_3$ 、 $HSiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $HSi(OCH_2CH_3)_3$ 、 $HSiCl_3$ 、 $Si(OCOCH_3)_3$ 、 $HSi(NCO)_3$ が好ましい。工業的な製造における取扱いやすさの点から、 $HSi(OCH_3)_3$ が特に好ましい。

30

【0063】

(ヒドロシリル化反応)

ヒドロシリル化反応は、白金、パラジウム、銀、金、ロジウム等の遷移金属触媒または有機過氧化物等のラジカル発生剤を用いて行うことが好ましい。

反応温度は、0～150℃が好ましく、10～100℃がより好ましく、20～60℃が特に好ましい。

反応時間は、0.01～24時間が好ましく、1～15時間がより好ましく、3～10時間が特に好ましい。

【実施例】

【0064】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

40

以下、「%」は特に断りのない限り「質量%」である。

例1～13は実施例である。

【0065】

[評価]

(転化率および選択率)

反応生成物についてガスクロマトグラフィ、 ^1H-NMR および $^{19}F-NMR$ で分析することによって組成解析を行い、転化率および選択率を算出した。

【0066】

(数平均分子量)

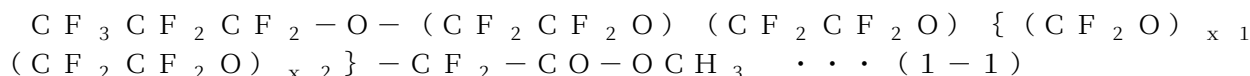
50

含フッ素エーテル化合物の数平均分子量は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRによって、末端基を基準にしてオキシペルフルオロアルキレン基の数（平均値）を求めることによって算出した。

【0067】

[例1]

特許文献1の実施例の例1-1～例1-4を参照して、化合物(1-1)を得た。

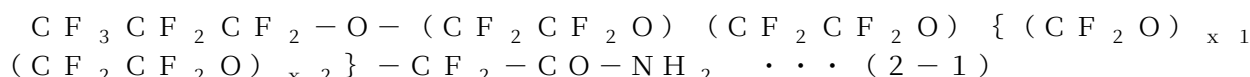


単位数x1の平均値：18、単位数x2の平均値：20、化合物(1-1)の数平均分子量：4,030。

10

【0068】

次いで、ニッケル製の100mLのオートクレーブに、化合物(1-1)の10.1gおよびメタノール（純正化学社製）の30gを入れ、オートクレーブ内に1.0MPaの圧力で液体 NH_3 の42gを張り、50℃で150時間反応させた。反応終了後、反応粗液をエバポレータで濃縮し、化合物(2-1)の7.6gを得た。転化率および選択率を表1に示す。



【0069】

化合物(2-1)のNMRスペクトル；

20

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：テトラメチルシラン(TMS)) δ (ppm)：7.2(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-52.5～-55.9(36F)、-81.7(1F)、-82.5(3F)、-83.2(1F)、-89.3～-91.1(90F)、-130.9(2F)。

単位数x1の平均値：18、単位数x2の平均値：20、化合物(2-1)の数平均分子量：4,020。

【0070】

[例2～4]

化合物(1-1)と液体 NH_3 との反応条件を表1に記載の条件に変更した以外は例1と同様にして化合物(2-1)を得た。転化率および選択率を表1に示す。

30

【0071】

【表1】

例	化合物 (1-1)の 使用量 [g]	反応温度 [℃]	反応時間 [h]	化合物 (2-1)の 収量 [g]	転化率 [%]	選択率 [%]
1	10.1	40	150	8.6	91.5	97.3
2	10.3	25	168	8.9	90.1	98.7
3	10.3	25	250	9.7	98.2	98.5
4	10.1	70	120	8.7	97.3	89.5

40

【0072】

例1、2および4を比較すると、化合物(1-1)と NH_3 との反応において、反応温度が高いほど、同量の化合物(2-1)が得られるまでの反応時間が短縮されるが、選択率が下がる傾向にある。例2と3とを比較すると、反応時間が長いほど転化率が上がる傾向にある。

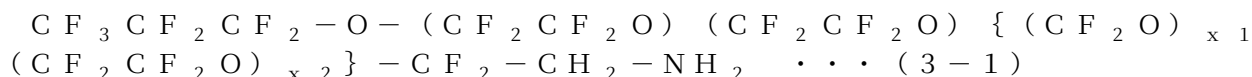
化合物(2-1)に未反応物や副生成物が残留すると最終生成物（製品）である化合物(5-1)に影響する。そのため、未反応物を減らすために転化率は高い方が望まれる。また、副生成物を減らすために選択率は高い方が望まれる。よって、化合物(1-1)と NH_3 との反応は、低温かつ長時間で行うことが望ましい。

50

【0073】

[例5]

100 mLの3つ口フラスコに例3で得た化合物(2-1)の20 gをテトラヒドロフラン(以下、THFと記す。)の20 gに溶解させ、これを氷浴で冷却しながら水素化アルミニウムリチウムの0.34 gを溶解させたTHF溶液にゆっくり滴下した。滴下後、70℃まで昇温し、15時間攪拌した。その後、氷冷し、水酸化カリウム水溶液および水でクエンチした後、セライトで濾過し、溶媒を留去し、化合物(3-1)の19.9 g(収率99%、転化率99.0%、選択率100.0%)を得た。



10

【0074】

化合物(3-1)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：TMS) δ (ppm)：3.2(2H)、5.2(2H)。

^{19}F -NMR(282.7 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：CFCl₃) δ (ppm)：-52.0~-55.7(36F)、-74.3(1F)、-82.1(3F)、-89.5~-91.1(90F)、-130.3(2F)。

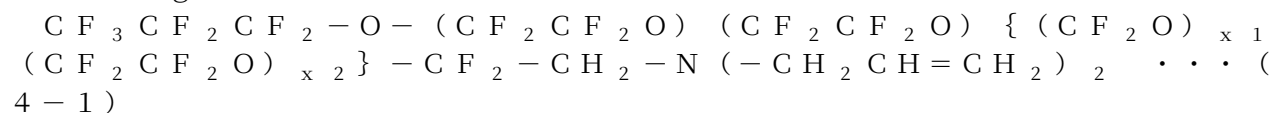
単位数x1の平均値：18、単位数x2の平均値：20、化合物(3-1)の数平均分子量：4,010。

【0075】

20

[例6]

50 mLの3つ口フラスコ内で、炭酸水素カリウムの0.1 g(関東化学社製)をTHFの23.7 gおよびジメチルスルホキシドの10.5 gの混合溶媒に溶解させた。フラスコ内の溶液に、例5で得た化合物(3-1)の10.3 gおよびBrCH₂CH=CH₂(東ソー有機化学社製)の1.2 gを加え、70℃で20時間攪拌した。反応終了後、反応粗液をろ過し、溶媒を減圧留去し、ガスクロマトグラフで分画し、化合物(4-1)の10.1 g(収率94%)を得た。



30

【0076】

化合物(4-1)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：TMS) δ (ppm)：2.9(2H)、3.1(4H)、5.2(4H)、5.7(2H)。

^{19}F -NMR(282.7 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：CFCl₃) δ (ppm)：-52.1~-55.7(36F)、-74.3(1F)、-82.2(3F)、-89.5~-91.0(90F)、-130.4(2F)。

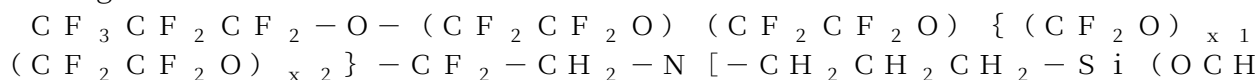
単位数x1の平均値：18、単位数x2の平均値：20、化合物(4-1)の数平均分子量：4,090。

【0077】

40

[例7]

例6で得た化合物(4-1)の10.1 g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量：2%)の0.03 g、HSi(OCH₃)₃の1.2 g、ジメチルスルホキシドの0.01 gおよび1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(東京化成工業社製)の0.4 gを入れ、40℃で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、孔径0.2 μm のメンブランフィルタでろ過し、化合物(4-1)の2つアシル基がヒドロシル化された化合物(5-1)の9.5 g(収率89%)を得た。



50

$3) 3]_2 \cdots (5-1)$

【0078】

化合物(5-1)のNMRスペクトル；

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm) : 0.5 (4H)、1.5 (4H)、2.5 (4H)、3.0 (2H)、3.4 (18H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -52.2 ~ -55.5 (36F)、-74.1 (1F)、-76.9 (1F)、-82.3 (3F)、-89.3 ~ -91.2 (90F)、-130.8 (2F)。

単位数 $\times 1$ の平均値：18、単位数 $\times 2$ の平均値：20、化合物(5-1)の数平均分子量：4,330。 10

【0079】

[例8]

国際公開第2013/121984号の実施例の例6-1~例6-4を参照して、化合物(1-2)を得た。

$\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{\times 3}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CO}-\text{OCH}_3 \cdots (1-2)$

単位数 $\times 3$ の平均値：13、化合物(1-2)の数平均分子量：4,800。

【0080】

次いで、ニッケル製の100mLのオートクレーブに、化合物(1-2)の10.0gおよびメタノール(純正化学社製)の20gを入れ、オートクレーブ内に1.0MPaの圧力で液体 NH_3 の35gを張り、25℃で210時間反応させた。反応終了後、反応粗液をエバポレータで濃縮し、化合物(2-2)の9.6gを得た(収率96%、転化率94.1%、選択率98.6%)。 20

$\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{\times 3}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CO}-\text{NH}_2 \cdots (2-2)$

【0081】

化合物(2-2)のNMRスペクトル；

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm) : 7.4 (2H)。 30

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : 56.1 (3F)、-83.1 ~ -83.5 (54F)、-88.5 ~ -89.2 (54F)、-91.1 (2F)、-119.5 (2F)、-126.7 (52F)、-126.8 (2F)。

単位数 $\times 3$ の平均値：13、化合物(2-2)の数平均分子量：4,790。

【0082】

[例9]

100mLの3つ口フラスコに例8で得た化合物(2-2)の20gをTHFの20gに溶解させ、これを氷浴で冷却しながら水素化アルミニウムリチウムの0.32gを溶解させたTHF溶液にゆっくり滴下した。滴下後、70℃まで昇温し、15時間攪拌した。その後、氷冷し、水酸化カリウム水溶液および水でクエンチした後、セライトで濾過し、溶媒を留去し、化合物(3-2)の19.9g(収率99%、転化率99.0%、選択率100.0%)を得た。 40

$\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{\times 3}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdots (3-2)$

【0083】

化合物(3-2)のNMRスペクトル；

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm) : 3.1 (2H)、5.4 (2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (p 50

ppm) : 55.9 (3F)、-83.8~-84.2 (54F)、-89.5~-89.1 (54F)、-91.1 (2F)、-119.1 (2F)、-126.3 (52F)、-126.3 (2F)。

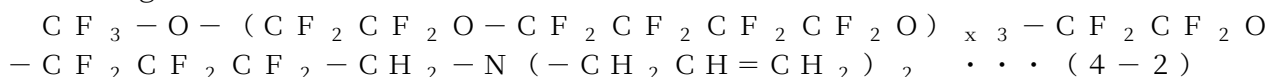
単位数 x 3 の平均値 : 13、化合物 (3-2) の数平均分子量 : 4, 770。

【0084】

[例10]

50 mL の 3 つ口フラスコ内で、炭酸水素カリウムの 0.1 g (関東化学社製) を THF の 23.7 g およびジメチルスルホキシドの 10.5 g の混合溶媒に溶解させた。フラスコ内の溶液に、例 9 で得た化合物 (3-2) の 10.0 g および BrCH₂CH=CH₂ (東ソー有機化学社製) の 1.0 g を加え、70℃で20時間攪拌した。反応終了後、10

反応粗液をろ過し、溶媒を減圧留去し、ガスクロマトグラフで分画し、化合物 (4-2) の 9.6 g (収率 95%) を得た。



【0085】

化合物 (4-2) の NMR スペクトル ;

¹H-NMR (300.4 MHz、溶媒 : CDCl₃、基準 : TMS) δ (ppm) : 3.1 (2H)、3.2 (4H)、5.2 (4H)、5.8 (2H)。

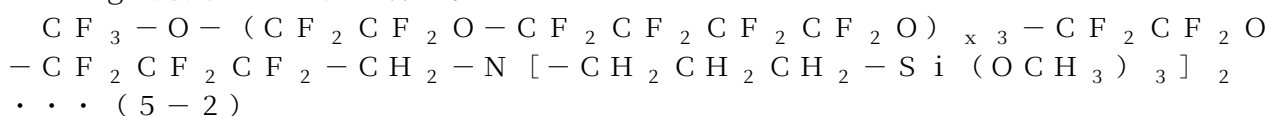
¹⁹F-NMR (282.7 MHz、溶媒 : CDCl₃、基準 : CFCl₃) δ (ppm) : 56.3 (3F)、-84.0 (54F)、-89.1 (54F)、-91.4 (2F)、-120.8 (2F)、-126.7 (54F)。20

単位数 x 3 の平均値 : 13、化合物 (4-2) の数平均分子量 : 4, 800。

【0086】

[例11]

例 10 で得た化合物 (4-2) の 9.0 g、白金 / 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金含有量 : 2%) の 0.03 g、HSi (OCH₃)₃ の 1.0 g、ジメチルスルホキシドの 0.01 g および 1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (東京化成工業社製) の 0.4 g を入れ、40℃で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、孔径 0.2 μm のメンブランフィルタでろ過し、化合物 (4-2) の 2 つアシル基がヒドロシリル化された化合物 (5-2) の 8.5 g (収率 90%) を得た。30



【0087】

化合物 (5-2) の NMR スペクトル ;

¹H-NMR (300.4 MHz、溶媒 : CDCl₃、基準 : TMS) δ (ppm) : 0.7 (4H)、1.6 (4H)、2.6 (4H)、3.2 (2H)、3.6 (18H)。

¹⁹F-NMR (282.7 MHz、溶媒 : CDCl₃、基準 : CFCl₃) δ (ppm) : 56.2 (3F)、-83.9 (54F)、-89.3 (54F)、-91.4 (2F)、-121.0 (2F)、-126.8 (54F)。40

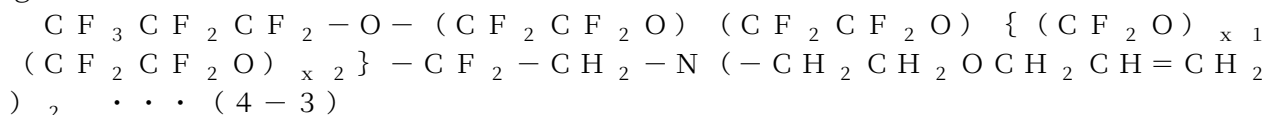
単位数 x 3 の平均値 : 13、化合物 (5-2) の数平均分子量 : 5, 040。

【0088】

[例12]

50 mL の 3 つ口フラスコ内で、炭酸水素カリウムの 0.1 g (関東化学社製) を THF の 23.7 g およびジメチルスルホキシドの 10.5 g の混合溶媒に溶解させた。フラスコ内の溶液に、例 5 で得た化合物 (3-1) の 10.0 g および BrCH₂CH₂OCH₂CH=CH₂ の 1.7 g を加え、70℃で20時間攪拌した。反応終了後、反応粗液をろ過し、溶媒を減圧留去し、ガスクロマトグラフで分画し、化合物 (4-3) の 9.850

g (収率 95%) を得た。



【0089】

化合物 (4-3) の NMR スペクトル；

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm) : 2.5 (4H)、2.7 (2H)、3.7 (4H)、4.1 (4H)、5.3 (2H)、5.5 (2H)、6.1 (2H)。

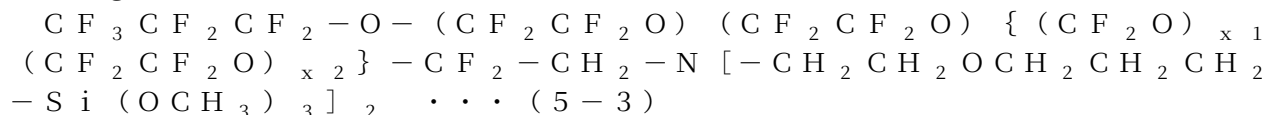
^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -52.1 ~ -55.6 (36F)、-74.4 (1F)、-82.2 (3F)、-89.5 ~ -91.1 (90F)、-130.4 (2F)。

単位数 x_1 の平均値：18、単位数 x_2 の平均値：20、化合物 (4-3) の数平均分子量：4,170。

【0090】

[例 13]

例 12 で得た化合物 (4-3) の 9.0 g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金含有量：2%) の 0.03 g、 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ の 1.1 g、ジメチルスルホキシドの 0.01 g および 1,3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (東京化成工業社製) の 0.4 g を入れ、40℃で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、孔径 0.2 μm のメンブランフィルタでろ過し、化合物 (4-3) の 2 つアシル基がヒドロシリル化された化合物 (5-3) の 8.6 g (収率 90%) を得た。



【0091】

化合物 (5-3) の NMR スペクトル；

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm) : 0.6 (4H)、1.5 (4H)、2.5 (4H)、2.7 (2H)、3.4 (4H)、3.5 (18H)、3.6 (4H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -52.3 ~ -55.2 (36F)、-74.4 (1F)、-77.1 (1F)、-82.4 (3F)、-89.3 ~ -91.3 (90F)、-130.9 (2F)。

単位数 x_1 の平均値：18、単位数 x_2 の平均値：20、化合物 (5-3) の数平均分子量：4,410。

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明の製造方法で得られた含フッ素エーテル化合物は、潤滑性や撥水撥油性の付与が求められている各種の用途に用いることができる。たとえばタッチパネル等の表示入力装置；透明なガラス製または透明なプラスチック製部材の表面保護コート、キッチン用防汚コート；電子機器、熱交換器、電池等の撥水防湿コートや防汚コート、トイレタリー用防汚コート；導通しながら撥液が必要な部材へのコート；熱交換機の撥水・防水・滑水コート；振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦コート等に用いることができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 高尾 清貴

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4J005 BD05