

(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2006-45564

(P2006-45564A)

(43) 公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 214/26 (2006.01)	C08F 214/26	4H006
C07C 41/16 (2006.01)	C07C 41/16	4J100
C07C 43/17 (2006.01)	C07C 43/17	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-221362 (P2005-221362)	(71) 出願人	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 トゥラティ 12 V i a T u r a t i 1 2 - M I L A N O, I t a l y
(22) 出願日	平成17年7月29日 (2005.7.29)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(31) 優先権主張番号	M12004A001572	(72) 発明者	フランセスコ トリウルジイ イタリア、20127 ミラノ、ヴィア エフ. ティー. マリネットティ 3
(32) 優先日	平成16年7月30日 (2004.7.30)		
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 TFE をベースとした熱加工性コポリマー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高温での機械的およびゴム弾性の性質が改善されるとともに、Fイオンの放出が低い、テトラフルオロエチレン(TFE)をベースとした熱可塑性ポリマーの提供。

【解決手段】モノマーの総量に対するモルパーセントで表して、次の組成：A) 式：

$$C_{F_2} = CF_2CF_2OCF_3 \quad (a)$$
 のモノマーを0.01～15%；A1) TFEを99.99～85%；任意にB) TFEとは異なった、エチレンタイプの不飽和を少なくとも一つ有する一つ以上の(パー)フッ素化コモノマー、A) + B)のモルパーセントの合計は、熱質量分析(DSC)で少なくとも一つの融解ピークを示すポリマー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノマーの総量に対するモルパーセントで表して、次の組成：

A) 式：



のモノマーを0.01~15%、好ましくは0.05~13%、さらに好ましくは0.1~9%；

A1) テトラフルオロエチレンを99.99~85%、好ましくは99.95~87%、さらに好ましくは99.9~91%；

任意の

B) TFEとは異なった、エチレンタイプの少なくとも一つの不飽和を有する一つ以上の(パー)フッ素化コモノマー 10

B) が存在するとき、A1)+B)のモルパーセントの合計は、A1)について上記で記載された範囲内であり、A)+B)のモルパーセントの合計は、DSC分析で少なくとも一つの融解ピークを示すポリマーを与えるようなものである

を有する、TFEをベースとした熱加工性コポリマー。

【請求項 2】

コモノマーの総量に対するモルパーセントで表して、A)+B)の合計が14%以下、好ましくは10%以下である、請求項1に記載のTFEをベースとした熱加工性コポリマー。

【請求項 3】

コモノマーB)が次の：

- $C_3 - C_8$ パーフルオロオレフィン、好ましくはヘキサフルオロプロパン；
- 式 $CF_2=CFOR_f$ (ここで、 R_f は $C_1 - C_2$ (パー)フルオロアルキル、好ましくは $R_f=CF_3$) の(パー)フルオロアルキルビニルエーテル

から選択される、請求項1または2に記載のTFEをベースとした熱加工性コポリマー。

【請求項 4】

コモノマーがHFPおよび/またはパーフルオロメチルビニルエーテルである、請求項3に記載のTFEをベースとした熱加工性コポリマー。

【請求項 5】

- 請求項1~4のいずれかに記載のパーフルオロポリマー；

および

- ポリマーの0.05 mmol/Kgより多い量の-COF末端基を含むポリマーから得られるパーフルオロポリマー；

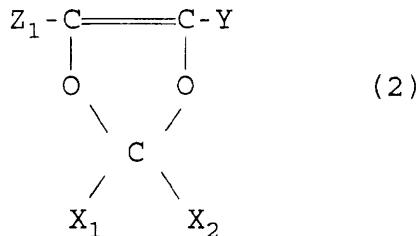
を含む組成物であって、本発明のパーフルオロポリマーの量が、組成物中のパーフルオロポリマーの全重量に対して、少なくとも5~10重量%、好ましくは20~40重量%、さらに好ましくは50重量%である組成物。

【請求項 6】

ポリマーの0.05 mmol/Kgよりも多い量の-COF末端基を有するパーフルオロポリマーが、以下の：

- 好ましくは次の式を有するパーフルオロジオキソール：

【化1】



(式中、

$Y=F$ 、 ORf_1 (ここで、 Rf_1 は $C_1 - C_5$ パーフルオロアルキル、好ましくは $Rf_1=CF_3$ である)；

10

30

40

50

X_1 および X_2 は、互いに同一または異なって、F および CF_3 から選択され、好ましくは F であり；

Z_1 は F、Cl から選択され、好ましくは F である)；

- 式 $CF_2=CFORf$ (ここで、Rf は C_3 パーフルオロアルキルである) のパーフルオロアルキルビニルエーテル；

- 式 $CF_2=CFOXa$ (ここで、Xa は一つ以上のエーテル基を有する C_3-C_{12} パーフルオロオキシアルキルである) のパーフルオロオキシアルキルビニルエーテル；

- 一般式 $CFX_{A1}=CX_{A1}OCF_2OR_{A1}$ (A-I) (ここで、 R_{A1} は C_2-C_6 の直鎖、分枝鎖または C_5-C_6 環式のパーフルオロアルキル基、または 1~3 の酸素原子を含む C_2-C_6 直鎖または可能ならば分枝鎖のパーフルオロオキシ-アルキル基であり、 $X_{A1}=F$) のパーフルオロビニルエーテル (MOVE)、一般式 : $CFX_{A1}=CX_{A1}OCF_2OCF_2CF_2Y_{A1}$ (A-II) (ここで、 $Y_{A1}=F$ 、 OCF_3) が好ましく；特に (MOVE 1) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (A-III) および (MOVE 2) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ (A-IV) が好ましい

10

から選択されるコモノマーを含む、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のコポリマーを含む工業製品。

【請求項 8】

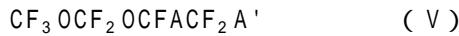
次の工程：

I フロオロホルメート CF_3OCOF の取得；

II フロオロホルメート CF_3OCOF と、元素状態のフッ素および式 :



を有するオレフィン化合物とを -120 ~ -20 の範囲で反応させて、式 :



(式中、A および A' は、互いに同一または異なって、H、Cl または Br (但し、両方が H とはなりえない) である)

のフルオロハロゲンエーテルの取得；

III フルオロハロゲンエーテルから置換基 A および A' を除く反応により、

式 (V) のフルオロハロゲンエーテルから式 (a) のモノマーの取得；

ここで、工程 I においてフロオロホルメート CF_3OCOF は、 CF_3OF と CO とを 80 ~ 250 、好ましくは 120 ~ 230 、さらに好ましくは 150 ~ 200 の範囲の温度で反応させることによって製造される、

20

を含む、モノマー $CF_3OCF_2OCF=CF_2$ の製造法。

【請求項 9】

工程 I において、 CF_3OF/CO のモル比が 0.1 ~ 10 の間、好ましくは 0.2 ~ 5 の間、さらに好ましくは 0.5 ~ 2 の間である、請求項 8 に記載の製造法。

【請求項 10】

工程 I で得られる CF_3OCOF を含む反応混合物が、混合物成分を分離することなく、工程 II の反応器に直接供給される、請求項 8 または 9 に記載の製造法。

【請求項 11】

工程 I を行う場合、反応器を構成する物質が、ガラス、不活性パーフッ素化プラスチック、好ましくは PTFE、PFA；またはガラスまたはパーフッ素化プラスチックで内部がコーティングされた合金から選択される、請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載の製造法。

30

【請求項 12】

改善された機械的およびゴム弾性の性質を有し、275 の温度まで使用可能な工業製品を得るための、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のパーフルオロポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば 200 ~ 275までの高温で機械的およびゴム弾性の性質が改善されているとともに、F イオンの放出が低い、テトラフルオロエチレン (TEF) をベースとした熱

50

加工性コポリマーに関するものである。

該熱加工性コポリマーは、半導体工業において、化学薬品および超純水の貯蔵および輸送のために使用される継ぎ手およびタンクの製造において、使用される工業製品を製造するするために用いられる。

【背景技術】

【0002】

一つ以上のコモノマーを含む、TFEをベースとした熱加工性コポリマーが知られている。US特許2,946,763(特許文献1)に、TFE熱加工性コポリマーが記載されており、ここでコモノマーはヘキサフルオロプロペン(HFP)である。この特許によれば、通常の加工技術(押し出し、成形、注入等)により加工できるコポリマーを作るためのHFPの必要量は、モノマー総量に対して7~11モル%程度である。このことは、二次結晶溶融温度(crystalline second melting temperature)(T_{m2}、ASTM D 3428)が顕著に減少し、それゆえに最高利用温度(maximum utilization temperature)も減少するという欠点を意味し、上記特許によると、それは約200である。

【0003】

これらの不都合を克服するために、US特許3,635,926(特許文献2)では、パーフルオロアルキルビニルエーテル(特に、パーフルオロプロピルビニルエーテル、PPVE)がTFEコモノマーとして用いられている。加工性のコポリマーを作るためのPPVEの必要量は、モノマー総量に対するモルパーセントで表すと約2~3%であり、それゆえ上記US特許2,946,763のように、コモノマーがHFPであるときに用いられる量と比較して、TFEコモノマーの量は非常に低い。

【0004】

上記のPPVE量を用いれば、T_{m2}はより高くなり、それゆえに加工性コポリマーの最高利用温度も、US特許2,946,763のコポリマーのそれよりも高くなる。TFE/PPVEコポリマーは、分解によりF⁻イオンを発生する-COF末端基を含む欠点があることが知られている。

该イオンは、半導体プラントを腐蝕し、シリコン基板ウェーハを損傷するので、それらは減少させられるべきである。さらに、PPVEは反応性に乏しいコモノマーであることが知られており、それゆえTFEとの重合の最後に、未反応のモノマーを回収する必要がある。このモノマーの回収は、TFE/PPVEコポリマーの製造プラントを非常に複雑にすることを意味し、工業的観点からコストの追加を意味する。GB 1,514,700(特許文献3)参照。

【0005】

TFE/PPVEコポリマー中に-COF末端基が存在する不都合を克服するために、該末端基を安定化するための種々の後処理方法が開発されている。例えば、US特許4,743,658(特許文献4)には、TFE/PPVEコポリマー末端基を、元素状態のフッ素でフッ素化して安定化する方法が記載されている。該安定化方法は、複雑で費用がかかり、工業的観点から不都合である。

【特許文献1】US特許第2,946,763号

【特許文献2】US特許第3,635,926号

【特許文献3】GB特許第1,514,700号

【特許文献4】US特許第4,743,658号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

高温、例えば200~275までの機械的およびゴム弾性の性質が改善されるとともに、F⁻イオンの放出が低い、TFEをベースとした熱加工性コポリマー入手できることの必要性が感じられていた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本出願人が上記の技術的問題を解決するTFE加工性コポリマーを見出したことは、驚嘆すべきことであり、予測できなかつたことである。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の目的は、モノマー総量に対するモル%で、次の組成：

A) 式：



のモノマーを0.01~15%、好ましくは0.05~13%、さらに好ましくは0.1~9%；

A1) テトラフルオロエチレンを99.99~85%、好ましくは99.95~87%、さらに好ましくは99.9~91%；

任意に

B) TFEとは異なった、少なくとも一つのエチレンタイプの不飽和を有する(パー)フッ素化コモノマーを一つ以上含んでもよく、

B) が存在するときは、A1)+B)のモルパーセントの合計は、A1)について上で述べられた範囲内であり、A)+B)のモルパーセントの合計は、熱質量分析(DSC)(示差走査熱量測定)で少なくとも一つの融解ピークを示すポリマーを与えるようなものである；
を有する、TFEをベースとした熱加工性コポリマーに関する。

一般的に、A)+B)の合計は、14モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

【0009】

本発明のコポリマーは、次の性質：

- COF末端基の含量：以下に示される方法での感度限界以下；
- ペレットからのF⁻イオンの放出減少；
- 熱加工性ポリマーに典型的な良好な機械的性質および良好な屈曲寿命を併せ有している。

-COF末端基の含量は、次の方法により決定される。

重合の最後に、ポリマーを硝酸で凝固させて単離する。それを脱イオン水で2回洗浄し、定量になるまで、ストーブ中、220°で乾燥(約6時間)し、粉末を得る。

【0010】

-COF末端基はFT-IR分光法で決定する；直径5mm、厚さ50~300ミクロン(ポリマーを1.75~10.5mg)を有する25°で焼結されたポリマー粉末ペレット上で、4000cm⁻¹~400cm⁻¹の走査が行われる。次いで、ペレットは、飽和アンモニア蒸気中に12時間置かれ、最後に、最初のIRスペクトルと同じ条件でIRスペクトルが測定され、無処理試料のスペクトル(最初のスペクトル)シグナルに対して、アンモニア蒸気曝露後の試料スペクトルの対応シグナルを差し引くことにより、二つのスペクトルの「差」スペクトルが得られ、次式：

【数1】

$$\begin{aligned} & \text{「差スペクトル」} \\ & \text{-----} \\ & [\text{ペレット重量(g)} / \text{ペレット面積(cm}^2\text{)}] ; \end{aligned}$$

により標準化される。

【0011】

アンモニア蒸気と反応した末端基に関する光学濃度が測定される。この反応物により、-COF末端基のピークが検知できる。光学濃度は、M. Piancaらによる"End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999) 71-84(ここに、参考文献として組み込まれる)の73ページ、表1に報告されている吸光計数を用いてmmol/ポリマーkgに変換される。計算された値は、ポリマーのKgに対する極性末端基のモルとして残留極性末端基の濃度を表す。熱加工性(パー)フッ素化ポリマーのスペクトルにおいて、-COF基に関するバンド(1900~1830cm⁻¹)は検知されない。上記方法の感度の限界は、0.05mmol/Kgである。

IRスペクトルによる決定は、例えば、ニコレット(商標)ネクサスFT-IR装置(256走査、解像度2cm⁻¹)により行われる。

【0012】

好ましいコモノマーB)は、次の：

10

20

30

40

50

- $C_3 - C_8$ パーフルオロオレフィン、例えばヘキサフルオロプロパン；
 - 式 $CF_2=CFOR_f$ (ここで、 R_f は $C_1 - C_2$ (パー) フルオロアルキル、好ましくは $R_f = CF_3$) の(パー)フルオロアルキルビニルエーテル；
- から選択される。

HFPおよび／またはパーフルオロメチルビニルエーテルが、好ましいコモノマーである。上記のように、本発明のTFE熱加工性コポリマーは、上記の方法で検知可能な-COF末端基を有していない。

【0013】

それゆえ、先行技術のTFE熱加工性コポリマーとは異なって、本発明の熱加工性コポリマーは-COF末端基を安定化するための後処理を必要としない。

さらに、本発明のTFE熱加工性コポリマーが高い生産性で得られることを、本出願人は見出した。それゆえ、重合の最後に、未反応モノマー回収のさらなる工程が行われない。このことは、工業的観点からさらに好都合である。

【0014】

本発明のさらなる目的は：

- 本発明のパーフルオロポリマー
- および

- 上記の方法により決定されるポリマーの-COF末端基が0.05 mmol/Kgよりも多い量を含むポリマーから得られるパーフルオロポリマー
を含む組成物（但し、本発明のパーフルオロポリマーの量は、組成物中のパーフルオロポリマーの全重量に対して、少なくとも5~10重量%、好ましくは20~40重量%、さらに好ましくは50重量%である）である。

【0015】

これらの組成物は、種々の方法で得ることができる。例えば、本発明の改善された性質を得るために重合で-COF末端基を与えるモノマーが用いられるとき、モノマーの重合の一部は、上記の性質の組合せを得ることを許容する-COF末端基を実質的に有しないポリマーの一定量が得られるように、-COF末端基を与えるモノマーの不存在下で行われる。

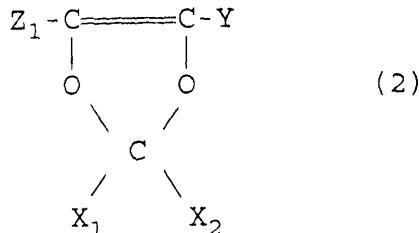
たとえば、-COF末端基を与えるモノマーの不存在下で行われる重合部分で得られるポリマーは、最終ポリマー重量に対して、少なくとも5~10重量%、好ましくは20~40重量%、さらに好ましくは50重量%でなければならない。代替方法は、実質的に-COF末端基を有しない本発明のポリマーと、-COF末端基を有するポリマーとを、上記の割合で混合するものである。

【0016】

ポリマー中の-COF末端基が、0.05 mmol/Kgよりも多い量を有するポリマーは、以下の：

- パーフルオロジオキソール、好ましくは次の式：

【化1】



(式中、

$Y=F$ 、 ORf_1 (ここで、 Rf_1 は $C_1 - C_5$ パーフルオロアルキル、好ましくは $Rf_1 = CF_3$ であり)；

X_1 および X_2 は、互いに同一か異なって、Fおよび CF_3 から選択され、好ましくは F であり；

Z_1 は F、Cl から選択され、好ましくは F である)；

- 式 $CF_2=CFORf$ (ここで、 Rf は C_3 パーフルオロアルキルである) のパーフルオロアルキルビニルエーテル；

10

20

30

40

50

- 式 $CF_2=CFOX_a$ (ここで、 X_a は一つ以上のエーテル基を有する C_3-C_{12} パーエチルオロオキシアルキル、例えばパーエチルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)のパーエチルオロオキシアルキルビニルエーテル;

- 一般式 $CFX_{A1}=CX_{A1}OCF_2OR_{A1}$ (A-I) (ここで、 R_{A1} は C_2-C_6 直鎖、分枝鎖、または C_5-C_6 環式のパーエチルオロアルキル基、または1~3の酸素素原子を含む C_2-C_6 直鎖または可能ならば分枝鎖のパーエチルオロオキシアルキル基であり、 $X_{A1}=F$) のパーエチルオロビニルエーテル(MOVE)、一般式 : $CFX_{A1}=CX_{A1}OCF_2OCF_2CF_2Y_{A1}$ (A-II) (ここで、 $Y_{A1}=F$ 、 OCF_3) が好ましく、特に(MOVE 1) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (A-III) および(MOVE 2) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ (A-IV) が好ましい;

から選択されるコモノマーを含む。

10

【0017】

上記のように、本出願人は、本発明の熱加工性パーエチルオロポリマーが、高い重合速度論をもって得られ、それゆえ、より低いメルトフローインデックス値から分かるように、高い分子量を有するコポリマーを得ることが可能であることを見出した。

本発明の熱加工性パーエチルオロポリマーは高収率で得られ、それゆえ、重合の最後に、未反応モノマーの回収が無用となる。このことは、製造プラントを単純にし、未反応モノマーの高額な回収方法を不要とする。

【0018】

本発明のポリマーに用いられる式(a) $CF_3OCF_2OCF=CF_2$ のモノマーは、次の工程を含む合成法によって製造され得る。

20

I フロオロホルメート CF_3OCOF の取得;

II 式 :



のフルオロハロゲンエーテルを得るために、フロオロホルメート CF_3OCOF の、液相中の、元素状態のフッ素および式:



を有するオレフィン化合物との反応

(式中、 A および A' は、互いに同じか異なって、H、ClまたはBrである(但し、両方がHとはなりえない));

フッ素化反応の温度は、-120 ~ -20 の範囲、好ましくは-100 ~ -40 の範囲である; 任意に、液体でかつ反応条件下で不活性なパーアロゲン化溶媒の存在下に反応を行ってもよい; フッ素は、任意に窒素またはヘリウムのような不活性ガスで希釈され得る。;

30

III A および A' がハロゲンのときは脱ハロゲン化により、 A または A' のうち

の一つが水素で、もう一方がハロゲンのときは脱ハロゲン化水素によって、

フルオロハロゲンエーテル(V)から置換基 A および A' の除去;

工程Iのフロオロホルメート CF_3OCOF は、80 ~ 250 、好ましくは120 ~ 230 、さらに好ましくは150 ~ 200 の範囲の温度に維持された反応容器中、 CF_3OF (フルオロオキシパーエチルオロメタン)とCOとを気相で熱反応させることによって、高い変換率と選択性で製造することができる。

40

【0019】

用いられる脱ハロゲン化または脱ハロゲン化水素反応は、先行技術で周知である。

CF_3OF/CO のモル比は、0.1~10の間、好ましくは0.2~5の間、さらに好ましくは0.5~2の間である。

工程IIで任意に用いられるパーアロゲン化溶媒は、好ましくはフッ素および/または塩素を含む有機化合物であり、鎖中に1以上の酸素原子および/または末端基としてアミノ基を任意に含んでいてもよい。

パーアロゲン化溶媒がパーエチル化溶媒であるとき、それは例えばパーエチルオロカーボン、パーエチルオロエーテル、パーエチルオロポリエーテル、パーエチルオロアミンまたはこれらの混合物から選択され得る。

50

【0020】

工程IのCF₃OCOFを含む反応混合物は、混合物の構成成分を分離することなく、工程IIの反応用の別の反応器に直接供給され得る。CF₃OFから出発する工程Iのモノマーを得るための工程は、特に単純で効率的な結果であった。上記のように、CF₃OFの変換とCF₃OCOFへの選択性は高い（実施例を参照）。

【0021】

工程Iにおいて、反応温度を80～250の範囲で高めることにより、変換が増大し、同時に高い選択性が実質的に維持される。

あるいは、工程IのCF₃OCOFは、冷却される石英のさや型ケースに入れられ、0～100、好ましくは20～50の温度の反応混合物中に浸けられる水銀高圧UVランプを備えた反応器中に、上記の二つの反応物を供給することによる、液相中の光化学ルートにより製造され得る。10

【0022】

光化学ルートによるフルオロホルムの製造反応は、選択性が高く、気相で行われる同じ反応に比較して、より高収率で得られることを見出した。

光化学的な方法による反応は、反応条件下で液体で、不活性なパーフッ素化溶媒の存在下に行われる。

好ましいパーフッ素化溶媒は、パーフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、パーフッ素化4級アミンまたはそれらの混合物から選択される。

【0023】

CF₃OFの変換が定量的でないとき、反応器から出る気流は、未反応のCOおよびCF₃OFと共に反応生成物から形成される混合物を含んでいる。CF₃OFは、気流を、例えばCFCI=CFCIのようなフッ素化オレフィンを含む冷却トラップの中を通すことにより除去でき、次いで分別蒸留により、CF₃OCOFが分離される。20

あるいは、工程Iで製造される反応生成物を含むガス状の反応混合物は、フルオロホルムを凝縮するために冷却され、そして反応器中にリサイクルすることができるCF₃OFおよびCOを分離する。

【0024】

好ましい工程Iは、フルオロオキシパーフルオロメタンと一酸化炭素を80～250の温度で反応させることにより行われる。30

工程Iで使用される好ましい反応器は、ガラス、例えばPTFE、PFAのような不活性なパーフッ素化プラスチック、例えばAISI 316のような合金、好ましくはガラスまたはパーフッ素化プラスチックでコーティングされた合金から作られる。より好ましくは、ガラスまたはフッ素化プラスチックが材料と使用される。

【0025】

本発明のパーフルオロポリマーを用いて、275の温度まで安定で、改善された機械的およびゴム弾性の性質を有する工業製品が得られる。

以下に説明する実施例は、本発明を限定する目的のものではない。

【実施例1】

【0026】

分析方法

メルトフローインデックスMFIの測定

測定は、ASTM D 1238-52T法により行われる。

-COF極性末端基の測定

重合の最後に、硝酸で凝固させることによりポリマーが単離される；それは、脱イオン水で二回洗浄され、定量になるまで（約6時間）、ストーブ中220で乾燥され、粉末が得られる。-COF末端基は、ニコレット（商標）ネクサスFT-IR装置（256走査、解像度2cm⁻¹）を用いたFT-IR分光法によって測定される；直径5mm、厚さ50～300ミクロン（ポリマーを1.75～10.5mg）を有する25で焼結されたポリマー粉末ペレット上で、4000cm⁻¹～400cm⁻¹の走査が行われる。次いで、ペレットは、飽和アンモニア蒸気中に12時間置かれ、最後に40

10

20

30

40

50

、最初のIRスペクトルと同じ条件でIRスペクトルが測定され、無処理試料のスペクトル(最初のスペクトル)シグナルに対して、アンモニア蒸気曝露後の試料スペクトルの対応シグナルを差し引くことにより、二つのスペクトルの「差」スペクトルが得られ、次式：

【0027】

【数2】

「差スペクトル」

[ペレット重量(g) / ペレット面積(cm²)]

;

により標準化される。アンモニア蒸気と反応した末端基に関する光学濃度が測定される。この反応物により、-COF末端基のピークを検知できる。光学濃度は、M. Piancaらによる"End groups in fluoropolymers"、J. Fluorine Chem. 95 (1999) 71-84(ここに、参考文献として組み込まれる)の73ページ、表1に報告されているように、215リッター/(mol × cm)に等しい、1884 cm⁻¹での-COF基のモル吸光計数を用いて、mmol/ポリマーkgに変換される。計算された値は、ポリマーのKgに対する極性末端基のモルとして残留極性末端基の濃度を表す。本熱加工性(パー)フッ素化ポリマーのスペクトルにおいて、-COF基に関するバンド(1900 ~ 1830 cm⁻¹)は検知されない。上記方法の感度の限界は、0.05 mmol/Kgである。

10

【0028】

実施例A

20

ガラス反応器中、170 °C での熱反応によるCF₃OCOFの製造

内径55.6 mm、長さ510 mmを有し、6x6ラッシヒ・リング(フリーな内部容量842 ml)で充填され、電気抵抗によるサーモスタッフを保持した管状のガラス反応器が用いられる。

US特許4,400,872に記載されたようにして合成されたCF₃OFの気流(1.5リッター/時間)と同時にCO気流(1.5リッター/時間)が、反応器中に5時間、170 °C の温度を維持して供給される。反応器から出てくる気流は、絶えずオンライン・ガスクロマトグラフ分析により分析される。

【0029】

反応器から出てくる気流は、COを除き、CFCI=CFCI(A 1112)の15 g を含む-110 °C に維持されたトラップ中で濃縮され、残留CF₃OFはオレフィンと反応してCF₃OCFCICF₂Clを与える。

30

生じた混合物の分別蒸留後に、99.8%の純度でCF₃OCOFが33.9 g (供給されたCF₃OFに対するモル収率76.5%)、CF₃OCFCICF₂Clが12.3 g、COF₂が3.4 g得られる。

供給されたCF₃OFを基に計算して、変換率は84.5%、選択性は90%である。

【0030】

実施例B

40

PTFE反応器中、170 °C での熱反応によるCF₃OCOFの製造

内径4 mm、長さ13.2 mのPTFE管状サーモスタッフ付き反応器が使用される。

CF₃OFの気流(1.5リッター/時間)およびCOの気流(2.0リッター/時間)を同時に、170 °C の温度に維持された反応器中に供給する。

40

反応器から出てくる気流はガスクロマトグラフィーで分析され、次のモル組成：CF₃OF(7.3%)、CF₃OCOF(54.2%)、COF₂(9.1%)およびCO(29.4%)を有する。

【0031】

実施例C

PTFE反応器中、120 °C での熱反応によるCF₃OCOFの製造

120 °C の温度に維持された、実施例Bで使用されたのと同じ反応器に、CF₃OFの気流(1.5リッター/時間)およびCOの気流(2.0リッター/時間)を同時に供給する。反応器から出てくる気流はガスクロマトグラフィーで分析され、過剰なCOは除外して、次のモル組成：CF₃OF(86.7%)、CF₃OCOF(13.3%)を有する。

反応器から出てくる気流は、COを除き、A 1112(50 g)を含む-110 °C に維持されたトラップ

50

プ中で濃縮され、残留CF₃OFはオレフィンと反応する。

生じた混合物の分別蒸留後に、99%の純度でCF₃OCOFが6.8 g得られる。

変換されたCF₃OFを基に計算して、選択性は98%である。変換率は13.0%である。

【0032】

実施例D

AISI 316反応器中、170 °Cでの熱反応によるCF₃OCOFの製造

内径4 mm、長さ11.3 mのAISI 316管状サーモスタッフ付き反応器が使用される。

CF₃OFの気流(1.5リッター/時間)およびCOの気流(1.5リッター/時間)を同時に、170 °Cの温度に維持された反応器中に6時間供給する。反応器から出てくる気流は、A 1112(30 g)を含む-110 °Cに維持されたトラップ中で濃縮される。

トラップ中の成分の分別蒸留後に、99%の純度でCF₃OCOFが31.2 g、フルオロハロゲンエーテルが31.8 gおよびCOF₂が3.7 g得られる。変換率は66.6%で、選択性は86.5%である。

【0033】

実施例E

光化学反応によるCF₃OCOFの製造

攪拌装置および光源150 W、光学経路1 cmのUVランプ Hanau TQ 150を備えた300 mLの円柱状ガラス反応器に、パーフルオロポリエーテル ガルデン(商標) LS-165(500 g)を供給する。次いで、He(3.0リッター/時間)で希釈されたCF₃OF(2.0リッター/時間)およびCO(2.0リッター/時間)を、同時に、5時間供給する。

反応器から出てくる気体は、A 1112(30 g)を含む-110 °Cに維持されたトラップ中で濃縮される。濃縮された混合物の分別蒸留後に、純度99%でCF₃OCOF(22.9 g)、フルオロハロゲンエーテルCF₃OCFC1CF₂Cl(41.8 g)、COF₂(5.8 g)、トリフルオロメチルカーボネート(5.4 g)が得られる。

CF₃OF変換率は60.5%である。選択性は63.6%である。

【0034】

実施例F

CF₃OCOFと元素状態のフッ素および式CFCI=CFCIのフロオロオレフィンとの反応に続くフルオロハロゲンエーテルの脱ハロゲン化反応によるMOVE 3の取得

CFCI=CFCI(A 1112)(20 g)、実施例Aで得られたCF₃OCOF(30 g)をガラス反応器(50 mL)中に移す。生じた溶液を-100 °Cに維持し、窒素で希釈されたフッ素を、1リッター/時間の流速でバブルする。

反応の最後での物質収支は92%であり、未精製反応生成物(52 g)の¹⁹F-NMR分析は、フルオロホルメートの変換率が54%で、フルオロハロゲンエーテルCF₃OCF₂OCFC1CF₂Clを与える選択性は93%であることを示す。未反応のフルオロホルメートは、攪拌下に水を加えることにより、未精製反応生成物から除かれる。これを25 °Cにし、有機相を回収し、MgSO₄で乾燥する。混合物をろ過し、得られる残留物を蒸留し、74 °Cでの分別沸騰により、純度99%のフルオロハロゲンエーテルに相当する化合物(31.8 g)が回収される。

【0035】

フルオロハロゲンエーテルの脱ハロゲン化は、機械的攪拌装置、温度計、滴下ロート、蒸留カラムおよび-78 °Cのトラップ装置を備えたフラスコ(1リッター)を用いて行われる。ジメチルホルムアミド(DMF)(450 mL)、亜鉛末(62 g)およびZnCl₂(8.3 g)をフラスコ中に供給する。懸濁液の温度を80 °Cにし、前の反応により単離されたフルオロハロゲンエーテル(150 g)を加える。添加終了後、混合物を1時間反応させる。最後には温度が120 °Cになるまで徐々に上がり、さらに1時間反応させる。最後に、それを取りはずし、そこから純度99%(沸点23 °C)のMOVE 3 CF₃OCF₂OCF=CF₂(106 g)を回収する。

【0036】

実施例1

マイクロエマルジョンの製造

次の成分を、以下に示される量で混合して、マイクロエマルジョン(1リッター)を得る

10

20

30

40

50

- 式 : $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$ (ここで、 $n/m = 10$)の、平均分子量600で、酸末端基を有するパーフルオロポリオキシアルキレン(220.7 ml);
- 30容積%のNH₃水溶液(220.7 ml);
- 脱イオン水(427.6 ml);
- 式 : $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ (ここで、 $n/m = 20$)の、平均分子量450を有するガルデン(商標)D02(131 ml)。

【0037】

実施例2

TFE/MOVE 3熱加工性コポリマー

650 rpmで作動する攪拌装置を備えたオートクレーブ(5 L)中を真空にした後、脱イオン水(3 L)および実施例1で製造したパーフルオロポリオキシアルキレンマイクロエマルジョン(15 ml)を導入した。

次いで、オートクレーブを75℃に加熱し、反応の間中、この温度を維持した。MOVE 3(3.0 g)および次いでエタンの0.3 bar(0.03 MPa)を、オートクレーブ中に導入する。反応器内圧を、TFEで20 bar(2 MPa)にする。

次いで、5 g/lのアンモニウムパースルフェート(APS)水溶液(30 ml)を、オートクレーブ中に導入する。

反応の間、絶えずTFEを供給することにより、圧力を20 barに維持する。供給されるTFE 50 g毎に、液体状態のMOVE 3(1.16 g)を反応器に導入する。

【0038】

500 gのTFEを供給した後、オートクレーブを冷却し、ラテックスを排出した。開始剤溶液の添加時から計算して、重合時間は41分間であり、2.8 g/(オートクレーブリッター・分)の生産性に匹敵する。

ラテックスは24時間、5℃に冷却した分液ロート中でデカントする。最後に、分液ロートの底に有機相が形成されていないことが認められる。それゆえ、供給されたモノマーは、採用された条件下で全て反応した。

次いで、ラテックスを硝酸で凝固し、ストーブ中、220℃で6時間乾燥する。

得られたポリマーは、負荷5 Kg、372℃で測定され、0.89 g/10分に匹敵するメルトフローインデックス(ASTM D 1238-52T)を有する。

IR分析により、ポリマー中の-COF末端基含量は、上記方法の感度限界より低い(< 0.05 mmol/Kg)結果となる。

【0039】

実施例3(比較)

TFE/MOVE 1コポリマー

650 rpmで作動する攪拌装置を備えたオートクレーブ(5 L)中を真空にした後、脱イオン水(3 L)および実施例1で製造したパーフルオロポリオキシアルキレンマイクロエマルジョン(15 ml)を導入した。

次いで、オートクレーブを75℃に加熱し、反応の間中、この温度を維持した。EP 1,148,072に記載されているようにして製造したMOVE 1(3.5 g)および次いでエタンの0.3 bar(0.03 MPa)を、オートクレーブ中に導入する。反応器内圧を、TFEで20 bar(2 MPa)にする。

次いで、5 g/lのアンモニウムパースルフェート(APS)水溶液(30 ml)を、オートクレーブ中に導入する。

反応の間、絶えずTFEを供給することにより、圧力を20 barに維持する。供給されるTFE 50 g毎に、MOVE 1(1.41 g)を反応器に導入する。

【0040】

500 gのTFEを供給した後、オートクレーブを冷却し、ラテックスを排出した。

開始剤溶液の添加時から計算して、重合時間は59分間であり、1.8 g/(オートクレーブリッター・分)の生産性に匹敵する。

ラテックスは24時間、5℃に冷却した分液ロート中でデカントする。最後に、分液ロート

10

20

30

40

50

トの底に有機相が形成されていることが認められ、分析により、それが未反応のMOVE 1に相当するものであることが示される。回収されたモノマー量は、供給されたモノマーの約20%に等しい量である。

次いで、ラテックスを硝酸で凝固させ、ストーブ中、220 °Cで6時間乾燥する。

得られたポリマーは、負荷5 Kg、372 °Cで測定され、1.40 g/10分に匹敵するメルトフローインデックス(ASTM D 1238-52T)を有する。

IR分析により、ポリマー中の-COF末端基含量は、0.15 mmol/Kgに等しい結果となる。

【0041】

実施例4(比較)

10

TFE/PPVEコポリマー

650 rpmで作動する攪拌装置を備えたオートクレーブ(5 L)中を真空にした後、脱イオン水(3 L)および実施例1で製造したパーカルオロポリオキシアルキレンマイクロエマルジョン(15 mL)を導入した。

次いで、オートクレーブを75 °Cに加熱し、反応の間中、この温度を維持した。PPVE(9.5 g)および次いでエタンの0.17 bar(0.017 MPa)を、オートクレーブ中に導入する。反応器内圧を、TFEで20 bar(2 MPa)にする。

次いで、5 g/lのアンモニウムパースルフェート(APS)水溶液(30 mL)を、オートクレーブ中に導入する。

反応の間、絶えずTFEを供給することにより、圧力を20 barに維持する。供給されるTFE 20 50 g毎に、PPVE(1.33 g)を反応器に導入する。

【0042】

500 gのTFEを供給した後、オートクレーブを冷却し、ラテックスを排出した。

開始剤溶液の添加時から計算して、重合時間は89分間であり、1.2 g/(オートクレーブリッター・分)の生産性に匹敵する。

ラテックスは24時間、5 °Cに冷却した分液ロート中でデカントする。最後に、分液ロートの底に有機相が形成されていることが認められ、分析により、それが未反応のPPVEに相当するものであることが示される。回収されたモノマー量は、供給されたモノマーの約42%に等しい量である。

次いで、ラテックスを硝酸で凝固させ、ストーブ中、220 °Cで6時間乾燥する。

30

得られたポリマーは、負荷5 Kg、372 °Cで測定され、1.60 g/10分に匹敵するメルトフローインデックス(ASTM D 1238-52T)を有する。

IR分析により、ポリマー中の-COF末端基含量は、0.30 mmol/Kgに等しい結果となる。

フロントページの続き

(72)発明者 マルコ アポストロ
イタリア、ノバラ、28043 ベルリンザゴ、ヴィア カロラ 28

(72)発明者 ヴィト トルテルリ
イタリア、20100 ミラノ、ヴィアーレ コルシカ 46

(72)発明者 マルコ ガリンベルチ
イタリア、ミラノ 20021 ボルラテ、ヴィア ディアス 31

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC43 BC10 BC31 GN23 GP01
4J100 AC26P AC27R AE09Q AE09R BA02Q BA07Q BA07R BB07R BB12R BB13R
BB18Q BB18R BC59R CA04 CA05 DA09 JA58 JA67