

(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2008-531815

(P2008-531815A)

(43) 公表日 平成20年8月14日 (2008.8.14)

(51) Int.Cl.
C08G 65/26 (2006.01)F I
C08G 65/26テーマコード (参考)
4J005

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2007-558106 (P2007-558106)
 (86) (22) 出願日 平成18年2月28日 (2006.2.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年8月31日 (2007.8.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/006881
 (87) 国際公開番号 W02006/093885
 (87) 国際公開日 平成18年9月8日 (2006.9.8)
 (31) 優先権主張番号 05101610.3
 (32) 優先日 平成17年3月2日 (2005.3.2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100093676
 弁理士 小林 純子
 (74) 代理人 100114409
 弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化ヘキサフルオロプロピレンの重合

(57) 【要約】

本発明は、KFを触媒として使用して、非プロトン性の有機溶剤の存在下で、酸化ヘキサフルオロプロピレンとヘキサフルオロプロピレンの混合物を重合するステップを含んでなる、酸化ヘキサフルオロプロピレンのオリゴマー化の方法を提供する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

K F を触媒として使用して、非プロトン性有機溶剤の存在下で、酸化ヘキサフルオロプロピレンとヘキサフルオロプロピレンの混合物を重合するステップを含んでなる、酸化ヘキサフルオロプロピレンのオリゴマー化の方法。

【請求項 2】

オリゴマー化が - 1 0 ~ 1 0 の温度で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

酸化ヘキサフルオロプロピレン対ヘキサフルオロプロピレンのモル比が 4 ~ 0 . 0 5 である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

非プロトン性溶剤が、グリム、テトラヒドロフラン、および 1 , 4 - ジオキサンから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

K F の量が、重合に供給される酸化ヘキサフルオロプロピレンの重量を基準として 2 0 ~ 0 . 1 重量 % である、請求項 1 に記載の方法

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

関連出願の相互参照

20

本米国特許出願は、その内容全体が参照によって本願明細書に援用される、2005年3月2日に出願された欧州特許出願整理番号 0 5 1 0 1 6 1 0 . 3 号の優先権を主張する。

【0002】

本発明は、酸化ヘキサフルオロプロピレン (H F P O) の重合に関する。特に本発明は、少量の低分子量 H F P O オリゴマーと組み合わせさせて所望の重合度を生じる H F P O の重合に関する。

【背景技術】**【0003】**

H F P O の重合またはオリゴマー化は、多種多様な用途で有用なペルフルオロポリエーテルをもたらす。例えば得られたペルフルオロポリエーテルを界面活性剤の製造に使用でき、または様々な基材に撥油性および / または撥水性を付与するための処理に適したフルオロケミカル化合物を調製するのに使用してもよい。通常、これらの用途における最適結果には、かなり低重合度の H F P O 、すなわち H F P O のオリゴマーが必要である。環境保護の観点から、例えばわずか 2 ~ 4 個の H F P O 分子の重合度を有するような低分子量 H F P O 生成物は所望されない。

30

【0004】

しかし重合度 4 以下を有するオリゴマーの少量または最小量と組み合わせさせた、低重合度の H F P O オリゴマーを調製することは困難であることが見出されている。さらに低重合度オリゴマーの重合度および量が、重合条件によって過度に変動せず、特にそれが使用される酸化ヘキサフルオロプロピレンおよび重合触媒の量によって依存または非依存的に加減される、頑強な重合方法を見つけることが望ましいであろう。

40

【0005】

H F P O の重合については当該技術分野でよく知られており、多様な公報に記載されている。米国特許第 6 , 1 2 7 , 5 1 7 号明細書は、C s F を触媒として使用したヘキサフルオロプロピレン (H F P) の存在下における H F P O 重合について記載する。J . M a c r o m o l . S c i . C h e m . 、 A 8 (3) 、 4 9 9 ~ 5 2 0 頁 (1 9 7 4 年) では、H F P O のオリゴマー化中に H F P が連鎖移動を防止することが開示されている。D E 2 0 2 6 6 8 6 号もまた、H F P 存在下の H F P O 重合について開示する。実施例においては、触媒として活性炭素および C s F が使用されている。

50

【 0 0 0 6 】

GB 1 292 268号は、主にHFPOの二量体を生成するHFPO重合のための触媒としての硝酸銀を開示する。

【 発 明 の 開 示 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、KFを触媒として使用して、非プロトン性有機溶剤の存在下で、酸化ヘキサフルオロプロピレンとヘキサフルオロプロペンの混合物を重合するステップを含んでなる、酸化ヘキサフルオロプロピレンのオリゴマー化のための方法を提供する。

【 0 0 0 8 】

10

上記の方法では、一般に重合度5未満を有するHFPOオリゴマーを少量しか生じないことが分かっている。また一般に重合度および分子量分布が、触媒とHFPOとの重量比の変化に伴って、ほとんどバリエーションを示さないこともさらに分かっている。典型的な実施態様では、本方法は重合度6～10を有するオリゴマーを提供でき、4以下の重合度を有するオリゴマー量が、例えば生成するHFPOオリゴマー総重量の10重量%以下、好ましくは5重量%以下と少ない。一般に本重合方法は、都合よい容易で費用効率が高いやり方で実施して、経済的に効果的なやり方で所望のHFPOオリゴマーを生じることができる。通常、HFPOの生成は、それからHFPを分離しなくてはならないHFP/HFPO混合物をもたらす、それは高価な方法である。本発明に従ったHFPO重合は、HFP分離なしにHFP/HFPO粗製混合物を使用できる。

20

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 0 9 】

本発明に従ったHFPOの重合は、HFPOとHFPの混合物を使用して実施される。HFPの量は大きく変動してもよいが、HFPOに対するHFPのモル比は典型的に4～0.05である。一実施態様では、モル比は3～0.2であってもよい。別の実施態様では、モル比は2～0.25であってもよい。

【 0 0 1 0 】

HFPOの重合は、KFを触媒として使用して開始される。KF触媒は、典型的に非プロトン性の極性有機溶剤中に溶解または分散される。使用できる適切な溶剤としては、クラウンエーテルと、モノグリム、ジグリム、トリグリム、およびテトラグリムなどのグリムとが挙げられる。さらなる適切な溶剤としては、テトラヒドロフランおよび1,4-ジオキサンが挙げられる。溶剤混合物もまた使用できる。一般に重合で使用される溶剤は、乾燥されなくてはならない。典型的に溶剤は、残留含水量500ppm以下までに乾燥できる。一実施態様では、使用される溶剤の残留含水量は、200ppm未満または100ppm未満であってもよい。例えば50ppm未満のさらに低い残留含水量の溶剤も使用してよい。

30

【 0 0 1 1 】

本発明に従った方法における触媒としてのKFフッ化物の使用は、平均重合度および分子量分布が、重合へのHFPO供給量と比較した触媒使用量に依存する度合いが、より低いという利点を提供できる。したがって生成する対応オリゴマーの分子量および分布に実質的に影響を与えることなく、同一量の触媒を使用して、変動する量のHFPOを重合に供給してもよい。一般にKF触媒の重量百分率は、重合に供給されるHFPOの量を基準にして20～0.1である。一実施態様では、KF触媒の重量百分率は15～0.3である。別の実施態様では、KF触媒の重量百分率は10～0.5である。

40

【 0 0 1 2 】

HFPOの重合は、典型的に-30～50の温度で実施される。特定の実施態様に従って、重合温度は-10～20であることができる。5未満の重合度を有するオリゴマーを少量生じながら平均重合度6～10を有するオリゴマーを、-10～10の重合温度で典型的に生成できる。一般に重合中に重合温度を一定に、例えば+/-5以内に保つことが有益であろう。

50

【 0 0 1 3 】

反応時間は、一般に重大でなく、典型的に重合は、ほとんどまたは全ての H F P O をオリゴマーに変換するのに十分な時間行われる。使用重合温度および変換する H F P O 量次第で、反応時間は 1 0 分 ~ 3 時間の間で変動してもよい。典型的な実施態様では、反応時間は 0 . 5 ~ 1 時間である。

【 0 0 1 4 】

重合またはオリゴマー化は、典型的にステンレス鋼容器内で実施される。典型的に触媒溶液をステンレス鋼容器に入れて、次にそれを真空にしてもよい。H F P O と H F P の混合物は、典型的に気体混合物として容器に供給される。この気体混合物の供給が完結すると、一般に、ほとんどまたは全ての H F P O が変換されるまで反応を継続する。

10

【 0 0 1 5 】

以下の実施例で、本発明をさらに例証する。

【実施例】

【 0 0 1 6 】

実施例のそれぞれで、以下の一般重合手順を使用した。効果的な攪拌機および整流装置を装着したステンレス鋼圧力容器を使用した。内部温度を加熱 - 冷却ジャケットによって制御した。反応混合物内の熱電対は、自動温度制御の基準の役割を果たした。乾燥反応器を乾燥 K F およびジグリムからなる触媒で充填し、乾燥窒素で不活性化して真空にした (絶対 h P a 4 5 0 ~ 5 0 0) 。ミキサーを始動して内部温度を所望の温度に調節し、H F P O / H F P (重量比 1 対 1) の供給を開始した。予定量の気体混合物を反応器に供給した後、供給ラインを閉じて設定温度でバッチを反応させた。気体サンプルを定期的に採取して変換を制御した。ほとんどの H F P O の変換後、残る H F P を蒸発させた。バッチ温度を 2 0 に上昇させてミキサーを停止し、下相を分離した。下相のサンプルをメチルエステルに変換し、ガスクロマトグラフィーによって分析した。

20

【 0 0 1 7 】

以下で各実施例の投入およびプロセス変量を示す。

実施例 1

触媒 : 1 1 . 6 g K F および 5 0 1 g ジグリム

反応温度 : 0

反応器に供給される H F P O / H F P : 5 9 6 g

下相量 : 2 6 6 g

30

実施例 2

触媒 : 1 1 . 6 g K F および 5 0 1 g ジグリム

反応温度 : 0

反応器に供給される H F P O / H F P : 1 1 0 0 g

下相量 : 5 6 3 g

実施例 3

触媒 : 1 1 . 6 g K F および 5 0 1 g ジグリム

反応温度 : 0

反応器に供給される H F P O / H F P : 2 1 0 0 g

下相量 : 1 0 5 7 g

40

【 0 0 1 8 】

以下の表は結果を示す。

【 0 0 1 9 】

【表 1】

下相組成物（GC結果、面積%）

	分析組成物*							
	(HFP) 2	(HFP) 3	(HFPO) 5	(HFPO) 6	(HFPO) 7	(HFPO) 8	(HFPO) 9	(HFPO) 10
実施例 1	7	2.7	0.8	2.5	14.9	43.3	22.6	3.2
実施例 2	4.4	3.6	1.2	5.4	23.4	38.5	18	3.4
実施例 3	5.6	1.1	2.1	6.4	18.3	34.6	23.4	5.4

* 得られた組成物中に $n < 5$ が検出された HFPO オリゴマーはなかった。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/006881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G65/22		
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) 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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 033 574 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 June 1966 (1966-06-22) claim 5; example 2 HFPO contains residual non-oxidized HFP (see DE 20 26 686 p. 1 l. 11-15)	1-5
X	EP 0 834 526 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 8 April 1998 (1998-04-08) claim 5 together with p. 3 l. 31	1-5
X	DE 20 26 686 A1 (VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, X 4400 BITTERFELD) 14 January 1971 (1971-01-14) claim 1 together with p. 4 l. 1 example 3	1-5
X	US 3 382 622 A (DUNN ELMAN R) 14 May 1968 (1968-05-14) claim 5; example 2	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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) *C* 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 May 2006		Date of mailing of the international search report 24/05/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentleer 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kositzka, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/006881

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1033574	A	22-06-1966	DE 1520527 A1	22-05-1969
			DE 1645115 B1	18-11-1971
			DE 1645114 B1	31-05-1972
EP 0834526	A	08-04-1998	DE 69706014 D1	13-09-2001
			DE 69706014 T2	18-04-2002
			JP 3314634 B2	12-08-2002
			JP 10101788 A	21-04-1998
			US 5817746 A	06-10-1998
DE 2026686	A1	14-01-1971	CS 168096 B1	28-05-1976
			FR 2052303 A5	09-04-1971
			SU 370782 A3	15-02-1973
US 3382622	A	14-05-1968	CH 443958 A	15-09-1967
			DE 1577396 A1	07-10-1971
			GB 1146828 A	26-03-1969

フロントページの続き

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

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 シュワートフェガー, ワーナー

ドイツ連邦共和国、ブルグキルヘン 8 4 5 0 4, ワーク ジェンドルフ

(72)発明者 ヒインツァー, クラオス

ドイツ連邦共和国、ブルグキルヘン 8 4 5 0 4, ワーク ジェンドルフ

(72)発明者 オベルマイアー, エーゴン

ドイツ連邦共和国、ブルグキルヘン 8 4 5 0 4, ワーク ジェンドルフ

Fターム(参考) 4J005 AA09 AA11 BB01 BB02