

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 3 月 14 日 (14.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/20445 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 41/18, 43/17, C08F 16/24, (72) 発明者: および
C07C 67/14, 67/287, 69/708 // 51/58, 62/08 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本秀一
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07496 (OKAMOTO, Hidekazu) [JP/JP]. 高木洋一 (TAKAGI,
(22) 国際出願日: 2001 年 8 月 30 日 (30.08.2001) Hirokazu) [JP/JP]. 岡添 隆 (OKAZOE, Takashi)
(25) 国際出願の言語: 日本語 [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町
(26) 国際公開の言語: 日本語 1150 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).
(30) 優先権データ: 特願2000-266270 2000 年 9 月 1 日 (01.09.2000) JP (74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝 101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本
子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 鋼業ビル Tokyo (JP).
[JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12
番1号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF FLUORINATED UNSATURATED COMPOUNDS AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF FLUOROPOLYMERS

(54) 発明の名称: 含フッ素不飽和化合物の製造方法および含フッ素重合体の製造方法

(57) Abstract: A process is provided by which fluorinated unsaturated compounds that were difficultly synthesizable or prepared by uneconomical synthesis processes can be prepared from inexpensive and easily available raw materials in a short step in high yield. Fluorinated unsaturated compounds (2): $R^{AF}OCR^{BF}=CF_2$ can be prepared by pyrolysis of compounds (1): $R^{AF}OCFR^{BF}CF_2COF$, wherein R^{AF} is a monovalent organic group stable to pyrolysis, and R^{BF} is a monovalent organic group stable to pyrolysis or fluoro, or alternatively R^{AF} and R^{BF} may be united to form a divalent organic group stable to pyrolysis.

(57) 要約:

合成が困難であり、または経済的に不利な合成方法で製造されていた含フッ素不飽和化合物を、安価に入手可能な化合物を原料として短工程かつ高収率で製造する方法を提供する。

下記化合物 (1) を熱分解反応させて下記含フッ素不飽和化合物 (2) を得る。
ただし、 R^{AF} は、熱分解反応により変化しない 1 価有機基、 R^{BF} は熱分解反応により変化しない 1 価有機基またはフッ素原子であり、 R^{AF} と R^{BF} とは共同で熱分解反応により変化しない 2 価有機基を形成していてもよい。



WO 02/20445 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

含フッ素不飽和化合物の製造方法および含フッ素重合体の製造方法

<技術分野>

本発明は、有用な樹脂原料となりうる含フッ素不飽和化合物の製造方法および該不飽和化合物を用いた含フッ素重合体の製造方法に関する。

<背景技術>

ペルフルオロ（アルキルアルケニルエーテル）等の不飽和化合物は、フッ素樹脂の原料モノマーとして有用である。フッ素樹脂は、耐熱性と耐薬品性に優れた性質を有することから、広い分野で使用される。従来よりペルフルオロ（アルキルアルケニルエーテル）は、ペルフルオロエポキシド類の二量化反応、または、ペルフルオロアルカン酸フルオリドをアルカリ金属フッ化物の存在下にペルフルオロエポキシド類と反応させてペルフルオロ（2-アルコキシアルカン酸）フルオリド類とした後に加熱する反応により工業的に製造される。

また、ペルフルオロ（3-メトキシプロピオン酸）のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を熱分解して、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）を40%未満の収率で得る反応が報告されている（Zh. Org. Khim., 17(8), 1587(1981)）。

また、ペルフルオロ（2-アルコキシプロピオニルフルオリド）を1A族金属カーボネートの存在下に無水条件で熱分解することにより、対応するペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）を得る方法（US 3 291 843号参照）が知られている。

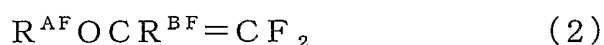
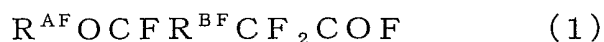
さらに、エステル結合を熱により分解する反応によりペルフルオロ化合物を製造する方法としては、炭素数16以上のペルフルオロ化されたアルキルエステル化合物を加熱して酸フルオリド化合物を得る方法が知られる（J. Am. Chem. Soc., 120, 7117 (1998)）。

しかし、従来のペルフルオロ（アルキルアルケニルエーテル）の製造方法は、反応の制御が難しく、また、入手が困難である原料を使用する場合があります、工業的製造方法としては経済的に不利である問題があった。

<発明の開示>

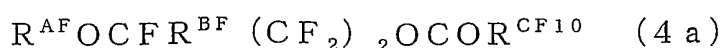
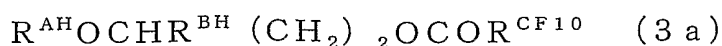
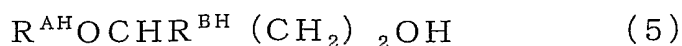
本発明は、安価に入手可能な化合物を原料として短工程で含フッ素不飽和化合物を得る製造方法を提供する目的でなされたものである。なお、本明細書の以下の記載においては、式（１）で表される化合物を化合物（１）と記す。他の式で表される化合物においても同様に記す。

すなわち本発明は、下記化合物（１）を熱分解反応させることを特徴とする含フッ素不飽和化合物（２）の製造方法を提供する。



ただし、 R^{AF} は、熱分解反応により変化しない１価有機基、 R^{BF} は熱分解反応により変化しない１価有機基またはフッ素原子であり、 R^{AF} と R^{BF} とは共同で熱分解反応により変化しない２価有機基を形成していてもよい。

また本発明は、下記化合物（５）と下記化合物（６ a）を反応させて下記化合物（３ a）とし、該化合物（３ a）を液相中でフッ素化して下記化合物（４ a）とし、該化合物（４ a）のエステル結合を分解した反応生成物から下記化合物（１）を得て、該化合物（１）の熱分解反応させることを特徴とする含フッ素不飽和化合物（２）の製造方法を提供する。





ただし、 R^{AF} と R^{BF} は、上記と同じ意味を示す。 R^{AH} は R^{AF} と同一または異なる1価有機基であって、異なる1価有機基である場合の R^{AH} はフッ素化されることによって R^{AF} になる1価有機基であり、 R^{BH} は R^{BF} と同一または異なる1価有機基または水素原子であって、異なる1価有機基である場合の R^{BH} はフッ素化されることによって R^{BF} になる1価有機基であり、 R^{BH} が水素原子である場合の R^{BF} はフッ素原子であり、 R^{AH} と R^{BH} は共同で2価有機基を形成していてもよく、該2価有機基は R^{AF} と R^{BF} が共同で形成した2価有機基と同一であっても異なっているとしてもよく、異なる2価有機基である場合の R^{AH} と R^{BH} が共同で形成した2価有機基は、フッ素化されることによって R^{AF} と R^{BF} が共同で形成した2価有機基になる基である。 R^{CF10} はペルフルオロ1価飽和有機基である。

さらに、本発明は、上記のいずれかの製造方法で得た含フッ素不飽和化合物の1種以上、または該含フッ素不飽和化合物の1種以上とこれと共重合可能な他の重合性単量体の1種以上とを重合させることを特徴とする含フッ素重合体の製造方法を提供する。

<発明を実施するための最良の形態>

本明細書における有機基とは、炭素原子を必須とする基をいい、飽和、不飽和のいずれの構造のものも含む。飽和の基とは、該基中の炭素－炭素結合が単結合のみからなる基をいう。該基中には炭素－炭素不飽和結合以外の不飽和結合（たとえば、 $C=O$ や SO_2 等）が存在していてもよい。

フッ素化される有機基としては、フッ素化されうる原子（たとえば、炭素に結合する水素原子）を有する有機基、フッ素化されうる原子団（たとえば、炭素－炭素不飽和二重結合や炭素－炭素不飽和三重結合）を有する有機基、が挙げられる。た

例えば、有機基中に炭素－炭素二重結合が存在する場合には、液相中でのフッ素化により該炭素－炭素二重結合にフッ素が付加して炭素－炭素単結合になりうる。また、有機基中に炭素－炭素三重結合が存在する場合には、液相中でのフッ素化により該炭素－炭素三重結合にフッ素が付加して、炭素－炭素単結合や炭素－炭素二重結合が形成される。

1価有機基としては、1価炭化水素基、ヘテロ原子含有1価炭化水素基、ハロゲン化1価炭化水素基、またはハロゲン化（ヘテロ原子含有1価炭化水素）基が好ましい。2価有機基としては、2価炭化水素基、ヘテロ原子含有2価炭化水素基、ハロゲン化2価炭化水素基、またはハロゲン化（ヘテロ原子含有2価炭化水素）基が好ましい。有機基としては、フッ素化反応時に用いる液相への溶解性の観点から、その炭素数が1～20であるのが好ましく、特に炭素数が1～10であるのが好ましい。

炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基が好ましい。また、脂肪族炭化水素基中には、炭素－炭素結合として、単結合、二重結合、または三重結合が存在していてもよい。脂肪族炭化水素基は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または環構造を部分的に有する構造のいずれであってもよい。

炭化水素基としては、飽和炭化水素基が好ましい。1価飽和炭化水素基としては、アルキル基が挙げられ、その構造は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または部分的に環である構造のいずれであってもよい。2価飽和炭化水素基としては、アルキレン基が挙げられ、その構造は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または環部分を有する構造、のいずれであってもよい。

アルキル基またはアルキレン基の炭素数は1～10が好ましい。直鎖構造であるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。分岐構造であるアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブ

チル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。環構造であるアルキル基としては、たとえば、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、脂環式スピロ構造の基等が挙げられ、3～6員環のシクロアルキル基が好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

環部分を有するアルキル基としては、上記環構造のアルキル基で置換された（直鎖構造または分岐構造の）アルキル基、または該アルキル基の環基部分がさらに（直鎖構造または分岐構造の）アルキル基で置換された基が挙げられ、アルキル基の水素原子の1個以上が3～6員環のシクロアルキル基で置換された基が好ましく、シクロペンチルメチル基、シクロヘキチルエチル基、エチルシクロヘキシルメチル基等が特に好ましい。環部分を有するアルキル基としては、芳香環を有するアルキル基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基）、複素環を有するアルキル基（たとえば、ピリジルメチル基、フルフリル基等）が挙げられる。

また、アルキレン基としては、上記アルキル基の水素原子の1個が結合手となった基が挙げられ、直鎖または分岐構造のアルキレン基が好ましい。

ハロゲン化された基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子であり、フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましく、とりわけ化合物の有用性の観点からフッ素原子、またはフッ素原子と塩素原子が好ましい。

本明細書において、ハロゲン化とは水素原子の1個以上がハロゲン原子に置換されることをいう。ハロゲン化のうち部分ハロゲン化とは水素原子の一部がハロゲン原子に置換されることをいい、部分ハロゲン化された基の基中には、水素原子が存在する。ハロゲン化のうちペルハロゲン化とは水素原子の全てがフッ素化されたことをいい、ペルハロゲン化された基の基中には水素原子は存在しない。ハロゲン化、部分ハロゲン化、ペルハロゲン化の意味は、フルオロ、部分フルオロ、ペルフルオロ等の意味においても同様である。

ハロゲン化炭化水素基とは、上記炭化水素基中に存在する水素原子の1個以上がハロゲン原子によって置換された基をいう。ハロゲン化炭化水素基中には水素原子が存在していても存在しなくてもよい。ハロゲン化炭化水素基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、またはフッ素原子と塩素原子が好ましい。ハロゲン化炭化水素基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、環構造でも、環部分を有する構造であってもよい。

部分ハロゲン化炭化水素基とは、上記炭化水素基中に存在する水素原子の一部がハロゲン原子によって置換された基をいい、該基中には、水素原子が存在する。ペルハロゲン化炭化水素基とは、炭化水素基中に存在する水素原子の全てがハロゲン原子によって置換された基をいい、該基中には水素原子は存在しない。ハロゲン化基およびペルハロゲン化基中に存在するハロゲン原子は、1種であっても2種以上であってもよい。

ハロゲン化炭化水素基としては飽和の基が好ましい。1価である飽和の基としては、フルオロアルキル基またはフルオロ（部分クロロアルキル）基等が挙げられ、2価である飽和の基としては、フルオロアルキレン基またはフルオロ（部分クロロアルキレン）基等が挙げられる。該飽和の基の炭素数は1～20が好ましい。

ペルハロゲン化1価飽和炭化水素基としては、ペルフルオロアルキル基またはペルフルオロ（部分クロロアルキル）基（すなわち、部分クロロアルキル基中の水素原子の全てがフッ素化された基）が好ましい。ペルハロゲン化2価飽和炭化水素基としては、ペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロ（部分クロロアルキレン）基（すなわち、部分クロロアルキレン基中の水素原子の全てがフッ素化された基）が好ましい。なお、ペルフルオロ（部分フルオロアルキル）基は、ペルフルオロアルキル基と同じであり、ペルフルオロ（部分フルオロアルキレン）基は、ペルフルオロアルキレン基と同じである。

ヘテロ原子含有炭化水素基としては、酸素原子、窒素原子、または硫黄原

子等のヘテロ原子と、炭素原子と、水素原子とからなる基をいう。そして、ヘテロ原子は、ヘテロ原子そのものであっても、ヘテロ原子同士またはヘテロ原子と他の原子が結合してヘテロ原子団となっていてよい。ヘテロ原子およびヘテロ原子団は、いずれも熱分解反応によって変化しないものが好ましい。ヘテロ原子としては、エーテル性酸素原子（ $C-O-C$ の O ）、 $=O$ 、 $\equiv N$ 等が挙げられる。ヘテロ原子含有炭化水素基の炭素数は1～20が好ましい。

ヘテロ原子含有炭化水素基としては、飽和の基が好ましく、前記飽和炭化水素基の炭素—炭素原子間に2価ヘテロ原子または2価ヘテロ原子団が挿入された基、または前記飽和炭化水素基中の炭素原子にヘテロ原子が結合した基、または前記飽和炭化水素基の結合末端の炭素原子に2価ヘテロ原子または2価ヘテロ原子団が結合した基が好ましい。

さらに、ヘテロ原子含有基としては、化合物の有用性の点からエーテル性酸素原子を含有する基が特に好ましい。特に入手しやすさ、製造しやすさ、および生成物の有用性の点から、1価の基としてはエーテル性酸素原子を含むアルキル基（たとえば、アルコキシアルキル基等。）が好ましく、2価の基としてはエーテル性酸素原子を含むアルキレン基（たとえば、ポリオキシアルキレン基）が好ましい。また、エーテル性酸素原子を含有する環部分を有する基としては、ジオキソラン骨格を有する基等が挙げられる。

ここで、アルコキシアルキル基としては、前記アルキル基中に存在する水素原子の1個がアルコキシ基に置換された基が好ましい。該アルコキシ基の炭素数は1～10が好ましい。アルコキシアルキル基としては、エトキシメチル基、1-プロポキシエチル基、2-プロポキシエチル基等が挙げられる。

ハロゲン化（ヘテロ原子含有炭化水素）基としては、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、フルオロ（ヘテロ原子含有炭化水素）基またはフルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有炭化水素））基が好ましい。ハロゲン化（ヘテロ原子含有

炭化水素) 基の炭素数は1~20が好ましい。

ペルハロゲン化(ヘテロ原子含有炭化水素) 基としては、ペルフルオロ(ヘテロ原子含有炭化水素) 基またはペルフルオロ(部分クロロ(ヘテロ原子含有炭化水素)) 基が好ましい。

ハロゲン化(ヘテロ原子含有炭化水素) 基としては、飽和の基が好ましい。該基のうち1価の基としては、(ヘテロ原子含有アルキル) 基またはフルオロ(部分クロロ(ヘテロ原子含有アルキル)) 基が好ましく、ペルフルオロ(アルコキシル) 基またはペルフルオロ(部分クロロ(アルコキシル)) 基がとりわけ好ましい。2価の基としては、フルオロ(ヘテロ原子含有アルキレン) 基が好ましく、ペルフルオロ(ポリオキシアルキレン) 基が好ましい。

熱分解反応により変化しない1価有機基は、基中に $\text{—CF—CF}_2\text{COF}$ や $\text{—CF(CF}_3\text{)COF}$ 等の構造が存在しない基である。該1価有機基である R^{AF} としては、フルオロ1価飽和有機基(たとえば、フルオロ1価飽和炭化水素基、フルオロ(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素) 基、フルオロ(部分クロロ1価飽和炭化水素) 基、またはフルオロ(部分クロロ(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素)) 基が好ましい。) が好ましく、ペルフルオロ1価飽和有機基が特に好ましく、とりわけペルフルオロ1価飽和炭化水素基、ペルフルオロ(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素) 基、ペルフルオロ(部分クロロ1価飽和炭化水素) 基、またはペルフルオロ(部分クロロ(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素)) 基が好ましい。

熱分解反応により変化しない1価有機基である R^{BF} としては、 R^{AF} と同様の基が好ましい。 R^{BF} としては、ペルフルオロ1価飽和炭化水素基、ペルフルオロ(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素) 基、ペルフルオロ(部分クロロ1価飽和炭化水素) 基、ペルフルオロ(部分クロロ(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素)) 基、またはフッ素原子が特に好ましい。

R^{AF} と R^{BF} とが共同で熱分解により変化しない2価有機基を形成している

場合、該2価有機基中には、 $-\text{CF}-\text{CF}_2\text{COF}$ や $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 等の構造は存在しない。該2価有機基としては、フルオロ2価飽和炭化水素基、フルオロ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基、フルオロ（部分クロロ2価飽和炭化水素）基またはフルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素））基が好ましく、特に、ペルフルオロ2価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（部分クロロ2価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素））基が好ましい。

R^{AF} の好ましい具体例としては、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、またはペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基が挙げられる。

R^{BF} の好ましい具体例としては、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基、または、フッ素原子が挙げられる。

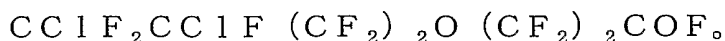
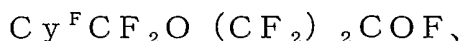
また、 R^{AF} と R^{BF} とが共同で2価有機基を形成している場合の好ましい具体例としては、ペルフルオロアルキレン基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキレン）基、ペルフルオロ（部分クロロアルキレン）基、またはペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキレン））基が挙げられる。

R^{AF} および R^{BF} がアルキル基を骨格とする基である場合の該アルキル基としては、それぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基が好ましい。該アルキル基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。直鎖構造であるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。分岐構造であるアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

また、 R^{AF} および R^{BF} がエーテル性酸素原子含有アルキル基を骨格とする場合の該基としては、それぞれ独立に前記アルキル基中に存在する水素原子の1個がアルコキシ基に置換されたアルコキシアルキル基が好ましい。該アルコキシ基の炭素数は1～8が好ましい。該アルコキシアルキル基としては、エトキシメチル基、1-プロポキシエチル基、2-プロポキシエチル基等が挙げられる。

R^{AF} と R^{BF} とが共同で2価有機基を形成している場合に、該2価有機基がアルキレン基を骨格とする場合の該基としては、炭素数2～10のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。直鎖構造を有するアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。分岐構造のアルキレン基としては、直鎖構造を有するアルキレン基の水素原子の1個以上がメチル基、エチル基等で置換された基が挙げられる。また、該2価有機基がエーテル性酸素原子含有アルキル基を骨格とする場合の該基としては、前記アルキレン基の炭素-炭素結合間に1個以上のエーテル性酸素原子が挿入された基が好ましい。

化合物(1)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、以下において Cy^F はペルフルオロシクロヘキシル基を示す。



本発明においては、化合物(1)の熱分解反応を行う。熱分解反応は、気相反応または液相反応で実施するのが好ましく、気相反応で実施するのが効率的であり特に好ましい。この熱分解反応の方法および反応温度は、化合物(1)の沸点や安定性により選択するのが好ましい。

熱分解反応を気相反応で実施する場合は、連続式反応で行うのが好ましい。連続式反応は、加熱した反応管中に気化させた化合物(1)を通し、分解反応で生成し

た含フッ素不飽和化合物（２）および COF_2 を出口ガスとして得て、これを凝縮し、連続的に回収する方法により実施するのが好ましい。

気相反応で熱分解反応を行う場合の反応温度は、化合物（１）の構造により適宜変更されうるが、一般には $50^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ が好ましく、とりわけ $100^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ が好ましい。反応温度が高くなりすぎると、生成する化合物（２）がさらに分解して収率が低下するおそれがある。また、反応温度が低すぎると、原料の反応率が低下するおそれがある。

また、気相反応で熱分解反応を行う場合には、管型反応器を用いるのが好ましい。管型反応器を用いる場合の滞留時間は、空塔基準で 0.1 秒～ 10 分程度が好ましい。反応圧力は特に限定されない。また、化合物（１）が高沸点化合物の場合には、減圧下で反応を実施するのが好ましい。一方、化合物（１）が低沸点化合物である場合には、生成物の分解が抑制され、かつ反応率が高くなることから、加圧下で反応を実施するのが好ましい。

気相反応を管型反応器を用いて行う場合には、反応を促進させる目的で、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填するのが好ましい。アルカリ金属の塩またはアルカリ土類金属の塩としては、炭酸塩またはフッ化物が好ましい。ガラスとしては、一般的なソーダガラスが挙げられ、特にビーズ状にして流動性を上げたガラスビーズが好ましい。アルカリ金属の塩としては、炭酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属の炭酸塩としては、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらのうち、反応管中に炭酸カルシウム、炭酸バリウムを充填させた場合には、反応収率を顕著に向上させる点で好ましい。さらに、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填させる場合に、ガラスビーズや、炭酸ナトリウムの軽灰等であって、粒径が $100 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度であるものを用いると、流動層型の反応形式を採用でき

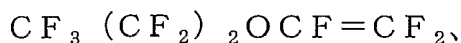
ることから特に好ましい。

熱分解反応を気相反応で実施する場合は、化合物(1)の気化を促進する目的で、熱分解反応には直接は関与しない不活性ガスを存在させて反応を行うのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。不活性ガス量は化合物(1)に対して0.01~50体積%程度が好ましい。不活性ガス量が多すぎると、化合物(2)の回収量が低くなるおそれがある。

一方、化合物(1)の沸点が高い場合には、液相反応で熱分解反応を行ってもよい。液相反応で熱分解反応を行う場合、一般に、滞留時間が長くなり、副反応が起こりやすいため、加熱温度は50℃~300℃にするのが好ましい。液相反応の反応器には、通常のオートクレーブ、通常の管状反応器、または触媒を用いた固定床型反応器等を用いるのが好ましい。該触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属塩等を用いるのが好ましい。

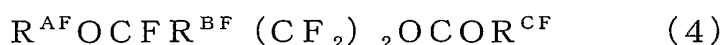
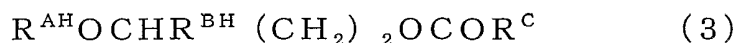
化合物(1)の熱分解反応では、目的物である含フッ素不飽和化合物(2)とともに、カルボニルフルオリド(COF₂)が生成する。これらの生成物は通常の方法で分離精製するのが好ましい。分離精製法としては、蒸留法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。カルボニルフルオリドは、含フッ素不飽和化合物(2)よりも低分子量であり、通常は低沸点の化合物となることから、蒸留法により効率的に除去されうる。また、カルボニルフルオリドはアルカリ性生成物としても回収される。

含フッ素不飽和化合物(2)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



本発明における化合物(1)の入手方法としては特に限定されず、市販化合物、公知の製造方法により製造された化合物を用いることができる。特に本発明の化

化合物（１）が、下記化合物（３）を液相でフッ素化して下記化合物（４）とし、次にこの化合物（４）のエステル結合を分解して得た反応生成物から分離して得られる化合物である場合には、所望の構造の化合物（１）を容易に入手できることから特に好ましい。



R^{AF} 、 R^{BF} ：上記と同じ意味。

R^{AH} 、 R^{BH} ： R^{AH} は R^{AF} と同一または異なる１価有機基であつて、 R^{AF} と異なる１価有機基である場合の R^{AH} はフッ素化されることによって R^{AF} になる１価有機基であり、 R^{BH} は R^{BF} と同一または異なる１価有機基または水素原子であつて、 R^{BF} と異なる１価有機基である場合の R^{BH} はフッ素化されることによって R^{BF} になる１価有機基であり、 R^{BH} が水素原子である場合の R^{BF} はフッ素原子であり、 R^{AH} と R^{BH} は共同で２価有機基を形成していてもよく、該２価有機基は R^{AF} と R^{BF} が共同で形成した２価有機基と同一であつても異なつていてもよく、異なる２価有機基である場合の R^{AH} と R^{BH} が共同で形成した２価有機基は、フッ素化されることによって R^{AF} と R^{BF} が共同で形成した２価有機基になる基。

R^C 、 R^{CF} ：同一または異なる１価有機基であつて、異なる場合の R^{CF} は R^C がフッ素化された１価有機基。

上記方法は、化合物（３）が安価に入手でき、かつ、種々の構造のものが入手できる点でも好ましい。

さらに、化合物（３）は入手のしやすさ、後述する連続製造方法の実施しやすさの点から、 R^{AH} と R^{BH} が水素原子を含有する１価有機基であるのが好ましい。さらに、 R^{AH} は R^{AF} に対応する基であり、 R^{AH} は１価炭化水素基、ヘテロ原子含有１価炭化水素基、部分ハロゲン化１価炭化水素基、または部分ハロゲン化（ヘテロ原子含有１価炭化水素）基であるのが好ましい。 R^{BH} は R^{BF} に対応する基であり、１価

炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価炭化水素基、部分ハロゲン化 1 価炭化水素基、部分ハロゲン化（ヘテロ原子含有 1 価炭化水素）基、または水素原子であるのが好ましい。さらに、 R^{AH} は、アルキル基、エーテル性酸素原子含有アルキル基、部分クロロアルキル基、または部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基であるのが特に好ましい。 R^{BH} は、アルキル基、エーテル性酸素原子含有アルキル基、部分クロロアルキル基、部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、または水素原子であるのが特に好ましい。ここで、 R^{BH} が水素原子である場合の R^{BF} はフッ素原子である。

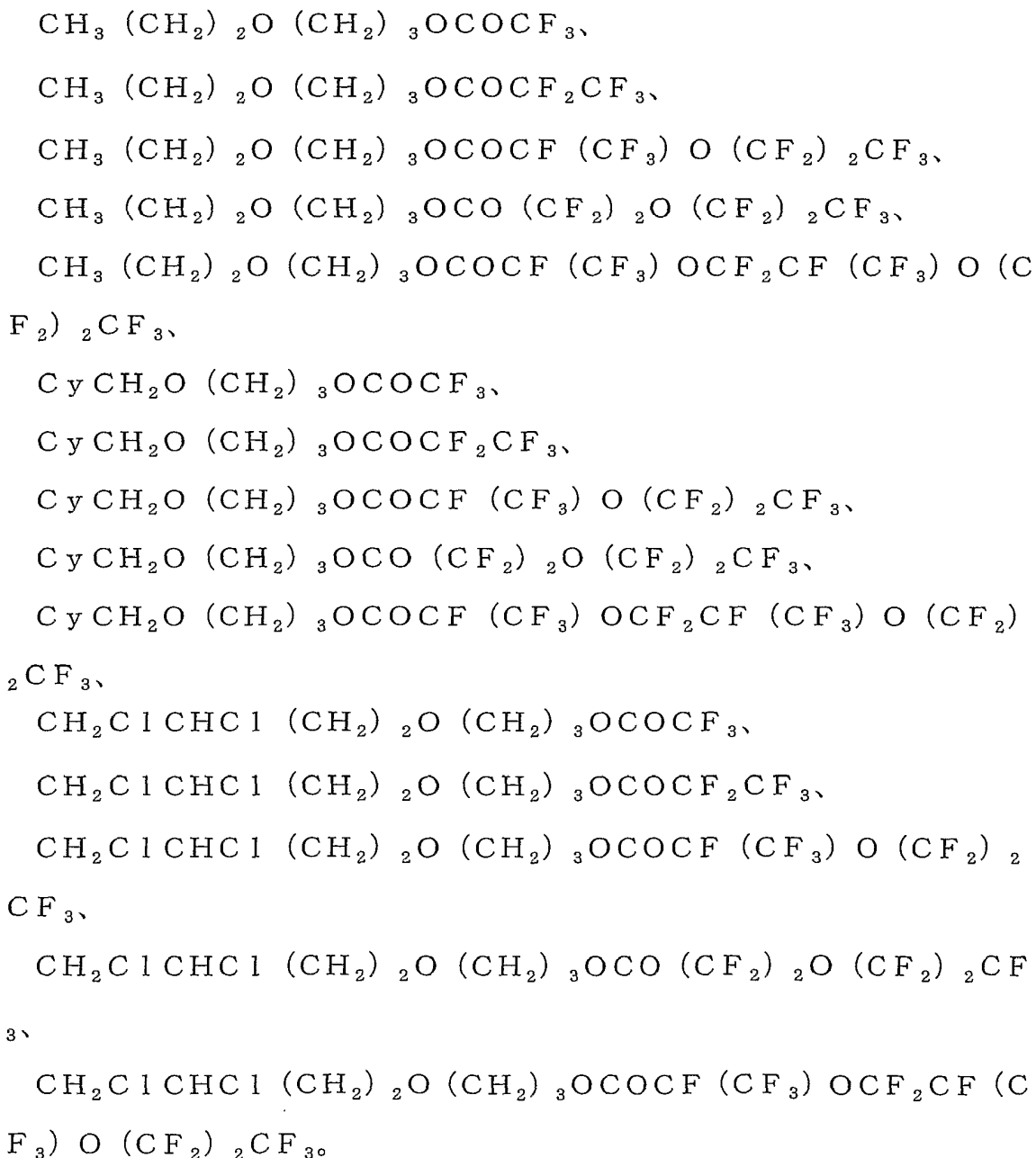
また、 R^{AH} と R^{BH} が共同して 2 価有機基を形成している場合の該基は、 R^{AF} と R^{BF} が共同で形成する 2 価有機基に対応する基であり、2 価炭化水素基、ヘテロ原子含有 2 価炭化水素基、部分ハロゲン化 2 価炭化水素基、または部分ハロゲン化（ヘテロ原子含有 2 価炭化水素）基であるのが好ましく、アルキレン基、エーテル性酸素原子含有アルキレン基、部分クロロアルキレン基、または部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキレン）基が特に好ましい。

また、化合物（3）は、入手のしやすさ、後述する連続製造方法の実施しやすさの点から、 R^C がペルフルオロ 1 価飽和有機基であるのが好ましく、ペルフルオロ 1 価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（部分ハロゲン化 1 価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ（部分ハロゲン化（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素））基であるのが特に好ましく、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、またはペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基であるのがとりわけ好ましい。

さらに、 R^C としては、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、ペルフルオロ（アルコキシアルキル）基、またはペルフルオロ（部分クロロ（アルコキシアルキル））基が好ましい。

R^C の構造は、化合物(3)がフッ素化時に液相中に溶解しやすいように、 R^{AH} 、 R^{BH} の構造と関係させながら調節するのが好ましい。

化合物(3)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、本明細書における C_y はシクロヘキシル基を意味する。



つぎに、化合物(3)は、液相中でフッ素化して化合物(4)を得る。フッ素化

反応は、Electrochemical Fluorination、コバルトフッ素化法、気相でフッ素と反応させる方法であっても理論的には実施できるが、化合物（３）は、分子中にエーテル性酸素原子を有することから、C—O結合の分解反応を防止しながらフッ素化が実施でき、収率良く化合物（４）を生成させる液相中でフッ素（elemental fluorine）と反応させる液相フッ素化法（いわゆる、Liquid Phase Fluorination）によるのが好ましい。

さらに、化合物（３）を液相中でフッ素と反応させる際には、化合物（３）の液相中への溶解性を向上させるために、化合物（３）中のフッ素含量は３０質量％以上とするのが好ましく、化合物（３）中のフッ素含量は３０質量％～８０質量％とするのが特に好ましい。また、化合物（３）の分子量は２００～１０００とするのが好ましい。

液相フッ素化法においては、液相中に化合物（３）を導入する方法を採用するのが好ましい。フッ素は液相中にあらかじめ存在させてもよく、反応系中にフッ素ガスを逐次導入してもよく、フッ素ガスに対する化合物（３）量を調節しうる点から後者が好ましい。液相としては、C—H結合を含まずC—F結合を必須とする溶媒（以下、溶媒１という。）が好ましく、さらに、ペルフルオロアルカン類、または、塩素原子、窒素原子、および酸素原子から選ばれる１種以上の原子を構造中に有する公知の有機溶剤をペルフルオロ化した有機溶剤が好ましい。さらに溶媒１としては、化合物（３）の溶解性が高い溶媒を用いるのが好ましく、特に化合物（３）を１質量％以上溶解しうる溶媒、特に５質量％以上溶解しうる溶媒を用いるのが好ましい。

液相として用いる溶媒１としては、フッ素ガスが溶解し、かつ、フッ素ガスに対して不活性な溶媒から選択するのが好ましく、ペルフルオロアルカン類（商品名：FC-72等）、ペルフルオロエーテル類（商品名：FC-75、FC-77等）、ペルフルオロポリエーテル類（商品名：クライトックス、フォンブリン、ガルデン、

デムナム等。)、クロロフルオロカーボン類(商品名:フロンループ)、クロロフルオロポリエーテル類、ペルフルオロアルキルアミン(たとえば、ペルフルオロトリアルキルアミン等)、不活性流体(商品名:フロリナート)、ペルハロゲン化エステル化合物、ペルフルオロエーテル類やクロロフルオロポリエーテル類等の末端が-COF基となった溶媒が好ましい。さらに溶媒1として化合物(1)や化合物(4a)を選択した場合には、上記の条件を満足し、かつ、フッ素化反応後の生成物を分離する必要がないことから特に好ましい。液相に用いる溶媒1の量は、化合物(3)に対して、5倍質量以上が好ましく、特に10~100倍質量が好ましい。

フッ素化反応に用いるフッ素量は、化合物(3)中の水素原子に対して、フッ素原子の量が常に過剰当量となるようにフッ素ガスを仕込むのが好ましく、化合物(3)中の水素原子に対して1.5倍当量以上(すなわち1.5倍モル以上)となるようにフッ素ガスを使用するのが選択率の点から特に好ましい。さらに、本発明のフッ素化反応においては、反応の開始時点から反応の終了時点まで、常にフッ素量を過剰当量にするのが好ましい。

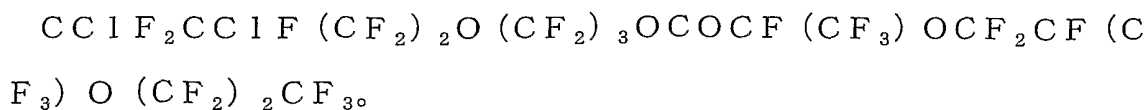
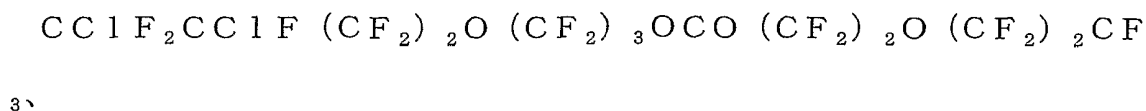
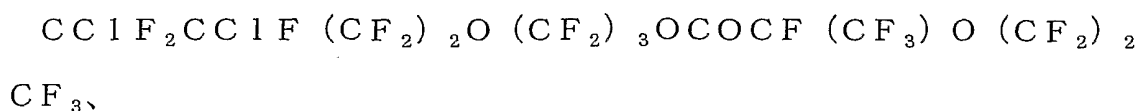
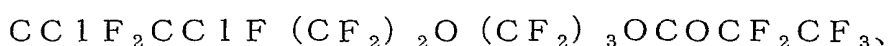
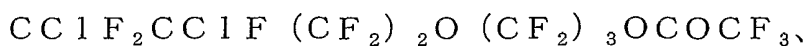
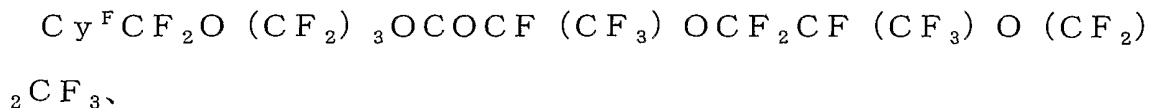
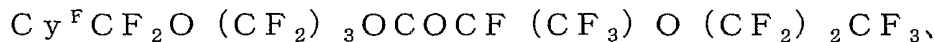
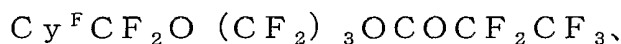
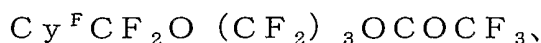
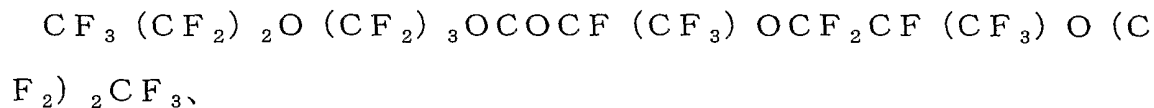
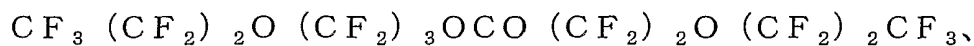
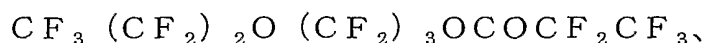
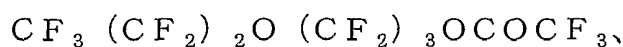
フッ素化反応時には、HFの捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物(NaF、KFが好ましい)やトリアルキルアミンを反応系中に存在させてもよい。さらに、フッ素化反応の後期に、フッ素ラジカルを発生しうる化合物を添加したり反応系中に紫外線を照射することによりフッ素化反応生成物の収率を上げることができる。フッ素ラジカルを発生しうる化合物としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物等が挙げられる。

化合物(3)を液相中でフッ素化することにより化合物(4)が生成する。この化合物(4)を含む粗生成物は、そのまま次の工程に用いてもよく、精製して高純度の化合物(4)を得てもよい。精製方法としては、粗生成物をそのまま常圧または減圧下に蒸留する方法等が挙げられる。

化合物(4)中の R^{CF} は、化合物(3)の R^C が水素原子を有しない1価飽和有

機基である場合の R^{CF} は R^C と同一の1価有機基であり、 R^C が不飽和結合を有する場合または水素原子を有する場合は R^C がフッ素化された基となる。

化合物(4)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



化合物(1)は、化合物(4)のエステル結合を分解して得る。エステル結合の分解反応には、気相または液相における熱分解反応、求電子剤または求核剤の存在

下での分解反応が挙げられる。熱分解反応は、化合物（４）を加熱することにより実施できる。熱分解反応の反応形式としては、化合物（４）の沸点とその安定性により選択するのが好ましい。

たとえば、気化しやすい化合物（４）のエステル結合を分解する場合には、気相で加熱することにより連続的に分解させて、生成する化合物（１）を含む出口ガスを凝縮、回収する方法を採用する。

気相での熱分解反応の反応温度は５０～３５０℃が好ましく、５０～３００℃が特に好ましく、とりわけ１５０～２５０℃が好ましい。また、化合物（４）の気化を促進する目的で、反応には直接は関与しない不活性ガスを共存させてもよい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、酸素等が挙げられる。不活性ガスは化合物（４）に対して０．０１～５０体積％程度を添加するのが好ましい。不活性ガスの添加量が多いと、生成物の回収量が低減するおそれがある。

一方、化合物（４）が気化しにくい化合物である場合には、液相中で加熱することによりエステル結合を分解する方法、または、液相中で求核剤または求電子剤の存在下にエステル結合を分解する方法によるのが好ましい。

液相での熱分解法は、化合物（４）の溶液を、反応器内で溶液のまま加熱する方法で行うのが好ましい。この場合の反応圧力は限定されない。化合物（１）は、通常化合物（４）よりも低沸点の生成物として得られることから、液相エステル熱分解法は、蒸留塔を有する反応装置で蒸留を行いながら反応を行い、生成物を蒸留留分として連続的に抜き出す方法（反応蒸留法ともいう。）で実施するのが好ましい。また加熱終了後に反応器中から一括して生成物を抜き出す方法で実施してもよい。該反応の反応温度は５０～３００℃が好ましく、特に１００～２５０℃が好ましい。

エステル結合の分解反応を液相法で分解を行う場合には、無溶媒で行っても、溶媒（以下、溶媒２という。）の存在下に行ってもよい。溶媒２としては、化合物（４）と反応せず、かつ化合物（４）と相溶性のあるもので、生成する化合物（１）と反

応しないものであれば特に限定されない。また、溶媒2としては、化合物(1)の精製時に分離しやすいものを選定するのが好ましい。

溶媒2の具体例としては、ペルフルオロトリアルキルアミンなどの不活性溶媒、クロロフルオロカーボン類等のなかでも高沸点であるクロロトリフルオロエチレンオリゴマー(たとえば、商品名: フロンループ)が好ましい。また、溶媒2の量は化合物(4)に対して10~1000質量%が好ましい。

エステル結合の分解反応を、求核剤または求電子剤を用いて液相で行う場合には、無溶媒で行っても、溶媒(以下、溶媒3という。)の存在下に行ってもよい。溶媒3としては、溶媒2と同様のものが好ましい。

求核剤としてはフルオリドアニオン(F^-)が好ましく、特にアルカリ金属のフッ化物由来のフルオリドアニオンが好ましい。アルカリ金属のフッ化物としては、 NaF 、 $NaHF_2$ 、 KF 、 CsF がよく、これらのうち経済性の面から NaF が特に好ましい。

求核剤(たとえば F^-)を用いる場合、反応の最初に用いる求核剤は触媒量であってもよく、過剰に用いてもよい。すなわち F^- 等の求核剤の量は化合物(4)に対して1~500モル%が好ましく、10~100モル%が特に好ましく、とりわけ5~50モル%が好ましい。反応温度の下限は $-30^{\circ}C$ が好ましく、上限は溶媒の沸点または化合物(4)の沸点の間の温度が好ましく、 $-20^{\circ}C \sim 250^{\circ}C$ が特に好ましい。この反応も、蒸留塔を付けた反応装置を用いて実施するのが好ましい。

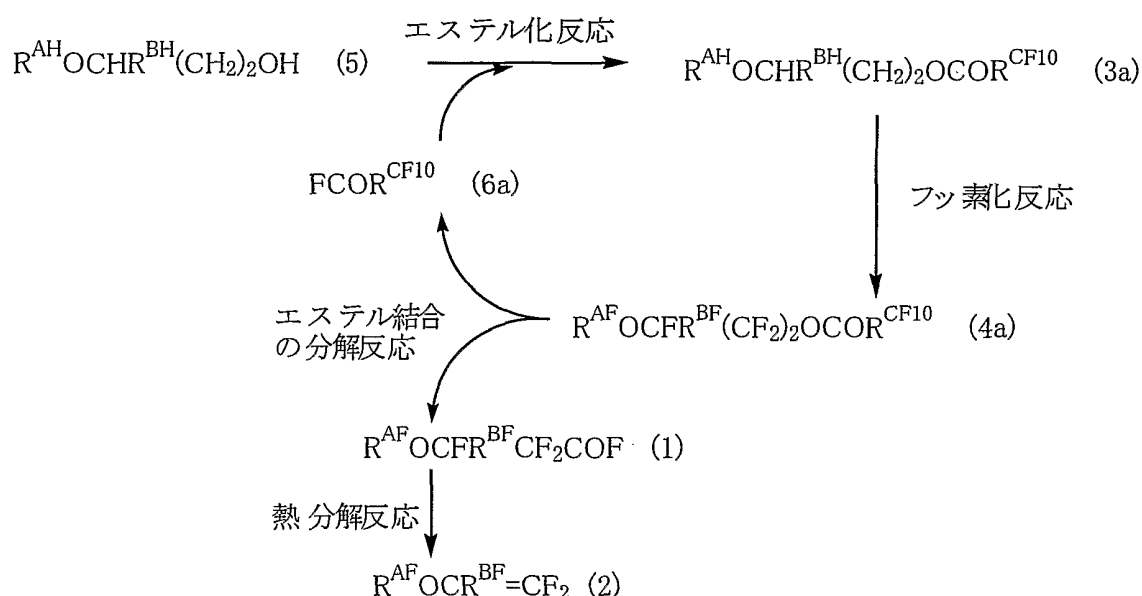
化合物(1)は、化合物(4)のエステル結合の分解反応生成物中に含まれる。該生成物中には、通常の場合、化合物(1)と下記化合物(6)とが含まれる。ただし、 R^{CF} は上記と同じ意味を示す。



本発明においては、該反応生成物から化合物(1)を分離して得るのが好ましい。また、該反応生成物からは、必要に応じて化合物(6)を分離して得るのが好まし

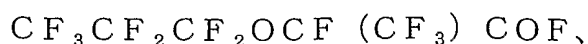
い。分離方法としては、蒸留法が好ましい。

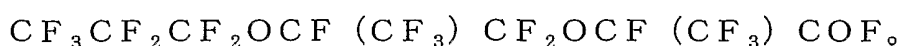
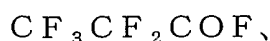
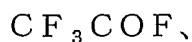
さらに、本発明においては、該反応生成物から分離した化合物（６）の一部または全部を、下記連続プロセスに用いることにより、化合物（２）の連続製造方法とするのが好ましい。該連続製造方法は、化合物（６）における R^{CF10} がペルフルオロ１価飽和有機基（下記 R^{CF10} ）である化合物（６a）において好ましく実施できる。連続製造方法の概念は下記に示すことができる。



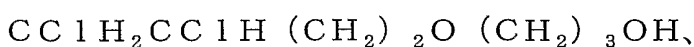
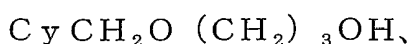
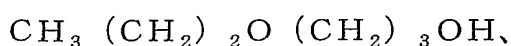
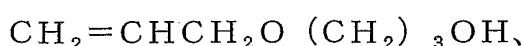
すなわち、上記化合物（５）と上記化合物（６a）とを反応させて上記化合物（３a）とし、該化合物（３a）を液相中でフッ素化して上記化合物（４a）とし、該化合物（４a）のエステル結合を分解した反応生成物から化合物（１）と化合物（６a）を得て、得られた化合物（６a）の一部または全部を、化合物（５）と反応させる化合物（６a）として用いることによる化合物（１）の連続製造方法である。さらに、化合物（１）は熱分解して目的とする化合物（２）に変換する。ここで、 R^{AF} 、 R^{BF} 、 R^{AH} 、 R^{BH} 、 R^{CF10} は、上記のとおりである。

化合物（６a）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。





また、化合物（５）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



化合物（５）と化合物（６ a）との反応は、溶媒（以下、溶媒４という。）の存在下に実施してもよいが、溶媒４の不存在下に実施するのが容積効率の点から好ましい。溶媒４を用いる場合には、ジクロロメタン、クロロホルム、トリエチルアミン、またはトリエチルアミンとテトラヒドロフランとの混合溶媒が好ましい。溶媒４の量は、化合物（５）と化合物（６ a）の総量に対して５０～５００質量％であるのが好ましい。

また、化合物（５）と化合物（６ a）との反応ではHFが発生するため、HFの捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物（フッ化ナトリウム等）やトリアルキルアミンを反応系中に存在させてもよい。HFの捕捉剤は、化合物（５）または化合物（６ a）が酸に不安定である場合には使用するのが特に好ましい。また、HFの捕捉剤を使用しない場合には、HFを窒素ガス気流に同伴させて反応系外に排出するのが好ましい。アルカリ金属フッ化物を用いる場合の量は化合物（６ a）に対して１～１０倍モルとするのが好ましい。

化合物（５）と化合物（６ a）との反応における反応温度は、通常の場合、－５０℃以上であるのが好ましく、＋１００℃以下または溶媒４の沸点温度以下が好ましい。また、該反応の反応時間は原料の供給速度と反応に用いる化合物量に応じて

適宜変更されうる。反応圧力（ゲージ圧、以下同様）は0（大気圧）～2 MPaが好ましい。

化合物（5）と化合物（6 a）との反応では、化合物（3）の R^C が R^{CF10} である化合物（3 a）が生成する。化合物（3 a）を含む粗生成物は、目的に応じて精製を行い高純度のものとしても、そのまま、つぎの反応等に用いてもよいが、次の工程におけるフッ素化反応を安全に行う観点から、粗生成物は精製するのが望ましい。精製方法としては、粗生成物をそのまま蒸留する方法、粗生成物を希アルカリ水などで処理して分液する方法、粗生成物を適当な有機溶媒で抽出した後に蒸留する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。

化合物（4）のエステル結合分解反応において、化合物（4）中の $R^{AF}OCFR^{BF}CF_2$ 一部分と $-R^{CF}$ 部分との構造が同一である場合には、エステル結合の分解反応で生成する化合物（1）と化合物（6）とが同一化合物になる。したがって、反応生成物からこれらの化合物を分離が手間が省けるため、効率的である。特に $R^{AF}OCFR^{BF}CF_2$ 一部分が $-R^{CF10}$ 部分と同一である化合物（4 a）を用いてエステル結合の分解反応を行った場合には、化合物（1）と化合物（6 a）とが同一の化合物になり、かつ連続製造方法が実施できるため特に好ましい。

本発明の製造方法によれば、所望の構造の含フッ素不飽和化合物（2）を収率よく製造できる。得られた含フッ素不飽和化合物（2）中には、重合性の不飽和基（ $CF_2=CR^B-$ ）が存在することから、該化合物（2）を1種以上重合させて、または化合物（2）と化合物（2）と重合しうる他の重合性単量体の1種以上とを共重合させて、有用な含フッ素重合体を製造できる。

化合物（2）と重合しうる重合性単量体としては、特に限定されず、公知の重合性単量体の中から選択されうる。重合反応の手法も、公知の反応の手法をそのまま適用できる。たとえば化合物（2）がペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）である場合、これと重合しうる重合性単量体としては、 $CF_2=CF_2$ 、 $CF_2=CF$

C_1 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 等のフルオロエチレン類、 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ 等のフルオロプロピレン類、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ や $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 等のペルフルオロアルキル基の炭素数が4～12の（ペルフルオロアルキル）エチレン類、 $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 等のカルボン酸基に変換可能な基を有するビニルエーテル類、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン等が挙げられる。

本発明により得られた含フッ素重合体は、フッ素樹脂として有用である。フッ素樹脂は、耐熱性と耐薬品性に優れた性質を有することから、広い分野で使用される。

<実施例>

以下に本発明を実施例を挙げて詳細に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下において、リットルをL、ステンレスをSUS、ガスクロマトグラフィーをGCと記す。

[例1] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ の合成例

(例1-1) 内径20mm、長さ1mのSUS製カラムと平均粒径 $160\mu\text{m}$ の Na_2CO_3 を280g充填した内径45mm、高さ400mmのSUS製流動層反応器を直列に接続して塩浴内に設置し、塩浴内を 270°C に温度調節した。反応器には窒素ガスを $1520\text{mL}/\text{min}$ で流し、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ （純度99%）を定量ポンプを用いて $60.2\text{g}/\text{時間}$ で1.8時間フィードした。反応器出口にはドライアイス／エタノールトラップを設置し、生成物を回収した。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が収率80%で生成した。生成物の ^{19}F -NMR（564.6MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3 ）のピークは標品のそれと一致した。

(例1-2) 例1-1の Na_2CO_3 を、平均粒径 $160\mu\text{m}$ の K_2CO_3 （280g）に変更し、塩浴内温度を 270°C に変更すること以外は例1-1と同様に反応

を行い、生成物を回収したところ、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を収率60%で得た。

(例1-3) 例1-1の Na_2CO_3 を、平均粒径 $160\mu\text{m}$ の CaCO_3 (280g)に変更し、塩浴内温度を 320°C に変更すること以外は例1-1と同様に反応を行い、生成物を回収した。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を収率90%で得た。

(例1-4) 例1-1の Na_2CO_3 を、平均粒径 $160\mu\text{m}$ の BaCO_3 (280g)に変更し、塩浴内温度を 320°C にすること以外は例1-1と同様に反応を行い、生成物を回収した。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を収率80%で得た。

(例1-5) 例1-1の Na_2CO_3 を、平均粒径 $160\mu\text{m}$ のガラスビーズ(280g)に変更し、塩浴内温度を 320°C にすること以外は例1-1と同様に反応を行い、生成物を回収した。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を収率70%で得た。

[例2] 重合体の製造例

例1-1の方法で得た不飽和化合物を用いて、特開平6-340719に記載の方法と同様の方法で重合反応を行った。すなわち、内容積1.2Lのステンレス製反応容器を脱気し、水(470g)、 $\text{CF}_2\text{CHCF}_2\text{CHCF}_2$ (292g)、メタノール(19g)、例1-1の方法で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (35g)、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (80g)を仕込んだ。温度を 50°C に保持して、重合開始剤としてジ(ペルフルオロブチル)ペルオキシドの1質量%ペルフルオロヘキサン溶液を仕込み、反応を開始させた。

反応中、系内に $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を導入し、反応圧力を $13.5 \times 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ に保持した。重合開始剤は重合速度がほぼ一定になるように断続的に仕込み、合計で7cc仕込んだ。3.2時間後に125gの白色共重合体がスラリー状態として得られた。この共重合体は融点 307°C 、熱分解開始点 480°C であり、 340°C の成形温度で良好な圧縮成形品を与えた。成形品についての引張強度は $392 \times 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、引張伸度は367%であった。

[例3] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の製造例

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (16 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (46.5 g) を内温を $26 \sim 31^\circ\text{C}$ に保ちながら2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水 (50 mL) を内温 15°C 以下で加えた。水 (50 mL)、クロロホルム (135 mL) を加え、分液し、クロロホルム層を有機層として得た。さらに有機層を水 (50 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。

粗液をエバポレータで濃縮し、次いで減圧蒸留して標記化合物を99%の純度で含む留分を57.4 g 得た。

留分のNMRスペクトルを測定し、主成分が標記化合物であることを確認した。

留分のNMRスペクトル

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: TMS) δ (ppm): 1.95~2.03 (m, 2H), 3.48 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 2H), 3.94 (dt, $J=1.5, 6.0\text{ Hz}$, 2H), 4.42~4.55 (m, 2H), 5.16 (d, $J=10.5\text{ Hz}$, 1H), 5.24 (d, $J=17.1\text{ Hz}$, 1H), 5.80~5.93 (m, 1H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (ppm): -79.9 (1F), -81.3 (3F), -82.2 (3F), -86.6 (1F), -129.5 (2F), -131.5 (1F)。

[例4] フッ素化反応による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造例

例3で得た留分の19.5 gを1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン (以下、R-113という。250 g) に溶解し、留分溶液を得た。一方、500 mL

のニッケル製オートクレープに、NaF (26.1 g) を入れ、R-113 (324 g) を加えて攪拌し、 -10°C に冷却した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速5.66 L/h で1時間吹き込み、同じ流速を保って吹き込みながら、前記留分溶液を19.4時間かけて注入した。

つぎに、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、上記の流速を保ちつつ吹き込みながらベンゼンのR-113溶液 (0.01 g/mL) を注入し、オートクレープの出口バルブを閉め、圧力が0.12 MPa になったところでオートクレープの入口バルブを閉めて、1時間攪拌を続ける操作を行った。

さらに、該操作を -10°C から室温にまで昇温する間に4回、その後室温で5回くり返した。この間に、ベンゼンを合計0.291 g、R-113を合計45.0 g 注入した。その後、窒素ガスを2時間吹き込み、反応混合物をデカンテーションで取り出した。得られた粗液をエバポレータで濃縮して ^{19}F -NMRで生成物を定量したところ、収率は69%であった。粗液の一部をとって減圧蒸留して、精製された標記化合物を得た。

生成物のNMRスペクトル

^{19}F -NMR (376.0 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -79.9 (1F), -82.1 (6F), -82.3 (3F), -83.9 (2F), -84.7 (2F), -86.9 (1F), -87.4 (2F), -129.6 (2F), -130.2 (2F), -130.5 (2F), -132.2 (1F)。

[例5] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ の製造例

例4で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ のエステル結合を以下の方法で分解した。すなわち $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (0.8 g) をNaF粉末 (0.01 g) と共にフラスコ内に仕込み、 120°C で10時間攪拌した。フラスコには、 20°C

に冷却した還流冷却器を取り付けた。10時間反応後、フラスコを冷却し、0.7 gの粗液を回収し、該粗液から、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ を収率57%で得た。

生成物のNMRスペクトル

^{19}F -NMR (376.0 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3)

δ (ppm) : 24.4 (1F), -81.9 (3F), -84.7 (2F), -85.9 (2F), -121.7 (2F), -130.4 (2F)。

〔例6〕連続製造例

例5で得た粗液から、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を得た。これを用いて例3、例4、および例5と同様に反応を行い、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ と $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を得た。

<産業上の利用の可能性>

本発明によれば、これまで合成が困難であった含フッ素不飽和化合物(2)や、経済的に不利な方法で合成されていた含フッ素不飽和化合物(2)を、化合物(1)から短工程かつ高収率で製造できる。

熱分解反応の原料である化合物(1)は一般に入手しやすく、また入手容易で安価な化合物から容易に合成できることから、種々の構造の化合物(1)を入手して種々の構造の含フッ素不飽和化合物(2)が製造できる。

また、化合物(1)を化合物(3)をフッ素化して製造する場合において、化合物(3)の構造を工夫することによって、フッ素化時の溶媒に溶解性を増加させ、かつ、フッ素化反応を高収率で実施できる。

さらに、熱分解反応で化合物(1)とともに生成しうる化合物(6a)を、再利用して化合物(1)を製造するプロセスを採用した場合には、連続プロセスで含フッ素不飽和化合物(2)を製造できる。

請求の範囲

1. 下式(1)で表される化合物を熱分解反応させることを特徴とする下式(2)で表される含フッ素不飽和化合物の製造方法。



ただし、 R^{AF} 、 R^{BF} ： R^{AF} は、熱分解反応により変化しない1価有機基、 R^{BF} は熱分解反応により変化しない1価有機基またはフッ素原子であり、 R^{AF} と R^{BF} とは共同で熱分解反応により変化しない2価有機基を形成していてもよい。

2. R^{AF} がペルフルオロ1価飽和有機基であり、 R^{BF} がペルフルオロ1価飽和有機基またはフッ素原子である請求項1に記載の製造方法。

3. 式(1)で表される化合物を、気相で50～400℃に加熱することにより熱分解反応を行う請求項1または2に記載の製造方法。

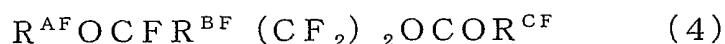
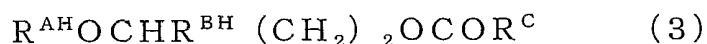
4. 式(1)で表される化合物を、ガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属を充填した管型反応器中を通過させることによって熱分解反応を行う請求項3に記載の製造方法。

5. 式(1)で表される化合物を、炭酸カルシウム、または炭酸バリウムを充填した管型反応器中を通過させることによって熱分解反応を行う請求項3に記載の製造方法。

6. 式(1)で表される化合物を、液相で50～300℃に加熱することにより熱

分解反応を行う請求項 1 または 2 に記載の含フッ素不飽和化合物の製造方法。

7. 式 (1) で表される化合物が、下式 (3) で表される化合物を液相でフッ素化して下式 (4) で表される化合物とし、次にこの式 (4) で表される化合物のエステル結合を分解する反応の生成物から得た化合物である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の製造方法。



ただし、 R^{AH} 、 R^{BH} ： R^{AH} は R^{AF} と同一または異なる 1 価有機基であって、 R^{AF} と異なる 1 価有機基である場合の R^{AH} はフッ素化されることによって R^{AF} になる 1 価有機基であり、 R^{BH} は R^{BF} と同一または異なる 1 価有機基または水素原子であって、 R^{BF} と異なる 1 価有機基である場合の R^{BH} はフッ素化されることによって R^{BF} になる 1 価有機基であり、 R^{BH} が水素原子である場合の R^{BF} はフッ素原子であり、 R^{AH} と R^{BH} は共同で 2 価有機基を形成していてもよく、該 2 価有機基は R^{AF} と R^{BF} が共同で形成した 2 価有機基と同一であっても異なってもよく、異なる 2 価有機基である場合の R^{AH} と R^{BH} が共同で形成した 2 価有機基は、フッ素化されて R^{AF} と R^{BF} が共同で形成した 2 価有機基になる基。

R^C 、 R^{CF} ：同一または異なる 1 価有機基であって、異なる場合の R^{CF} は R^C がフッ素化された 1 価有機基。

R^{AF} 、 R^{BF} ：上記と同じ意味。

8. R^C と R^{CF} が、ペルフルオロ 1 価飽和有機基である請求項 7 に記載の含フッ素不飽和化合物の製造方法。

9. R^C と R^{CF} が、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子

含有アルキル) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル)) 基である請求項 7 に記載の製造方法。

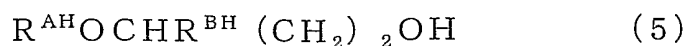
10. 液相でのフッ素化が、化合物 (3) をペルフルオロ化する反応であり、 R^{AF} がペルフルオロ 1 価飽和有機基であり、 R^{BF} がペルフルオロ 1 価飽和有機基またはフッ素原子であり、 R^{CF} がペルフルオロ 1 価飽和有機基である請求項 7～9 のいずれかに記載の製造方法。

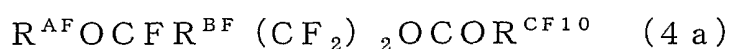
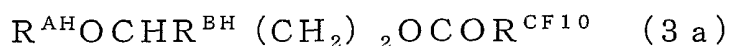
11. R^C と R^{CF} が同一構造の 1 価有機基である請求項 7～10 のいずれかに記載の製造方法。

12. 式 (3) で表される化合物中のフッ素含有量が 30～80 質量%である請求項 7～11 のいずれかに記載の製造方法。

13. 式 (3) で表される化合物の分子量が 200～1000 である請求項 7～12 のいずれかに記載の製造方法。

14. 下式 (5) で表される化合物と下式 (6 a) で表される化合物を反応させて下式 (3 a) で表される化合物とし、該式 (3 a) で表される化合物を液相中でフッ素化して下式 (4 a) で表される化合物とし、該式 (4 a) で表される化合物のエステル結合を分解して下式 (1) で表される化合物を得て、該式 (1) で表される化合物を熱分解反応させることを特徴とする下式 (2) で表される含フッ素不飽和化合物の製造方法。





ただし、 R^{AF} 、 R^{BF} ： R^{AF} は、熱分解反応により変化しない1価有機基、 R^{BF} は熱分解反応により変化しない1価有機基またはフッ素原子であり、 R^{AF} と R^{BF} とは共同で熱分解反応により変化しない2価有機基を形成していてもよい。

R^{AH} 、 R^{BH} ： R^{AH} は R^{AF} と同一または異なる1価有機基であって、 R^{AF} と異なる1価有機基である場合の R^{AH} はフッ素化されることによって R^{AF} になる1価有機基であり、 R^{BH} は R^{BF} と同一または異なる1価有機基または水素原子であって、 R^{BF} と異なる1価有機基である場合の R^{BH} はフッ素化されることによって R^{BF} になる1価有機基であり、 R^{BH} が水素原子である場合の R^{BF} はフッ素原子であり、 R^{AH} と R^{BH} は共同で2価有機基を形成していてもよく、該2価有機基は R^{AF} と R^{BF} が共同で形成した2価有機基と同一であっても異なってもよく、異なる2価有機基である場合の R^{AH} と R^{BH} が共同で形成した2価有機基は、フッ素化されて R^{AF} と R^{BF} が共同で形成した2価有機基になる基。

R^{CF10} ：ペルフルオロ1価飽和有機基。

15. 式(5)で表される化合物と反応させる式(6a)で表される化合物が、式(4a)で表される化合物のエステル結合を分解反応生成物から得た指揮(6a)で表される化合物である請求項14に記載の製造方法。

16. 式(4a)で表される化合物のエステル結合の分解反応の生成物である式(1)で表される化合物と式(6a)で表される化合物とが同一構造の化合物である請求

項 1 4 または 1 5 に記載の製造方法。

1 7. 請求項 1 4 ～ 1 6 のいずれかに記載の製造方法で得た含フッ素不飽和化合物 (2) の 1 種以上、または該含フッ素不飽和化合物 (2) の 1 種以上とこれと共重合可能な他の重合性単量体の 1 種以上とを重合させることを特徴とする含フッ素重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C41/18, C07C43/17, C08F16/24, C07C67/14, C07C67/287,
C07C69/708 // C07C51/58, C07C62/08

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)

Int.Cl.⁷ C07C41/18, C07C43/17, C08F16/24, C07C67/14, C07C67/287, C07C69/708,
C07C51/58, C07C62/08

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 practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2001-139509 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), & WO 00/56694 A1 & AU 200033258 A	1-17
A	JP 6-9474 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 January, 1994 (18.01.94), & WO 94/00412 A1 & EP 647609 A1 & US 5902908 A	1-17
A	EP 90498 A2 (E.I. du Pont de Nemours and Company), 05 October, 1983 (05.10.83), & JP 58-180449 A & US 4420638 A & US 4474998 A	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 November, 2001 (12.11.01)

Date of mailing of the international search report
20 November, 2001 (20.11.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C41/18, C07C43/17, C08F16/24, C07C67/14,
C07C67/287, C07C69/708 // C07C51/58, C07C62/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C41/18, C07C43/17, C08F16/24, C07C67/14,
C07C67/287, C07C69/708, C07C51/58, C07C62/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2001-139509 A(旭硝子株式会社)22.5月.2001(22.05.01) & WO 00/56694 A1 & AU 200033258 A	1-17
A	JP 6-9474 A(ダイキン工業株式会社)18.1月.1994(18.01.94) & WO 94/00412 A1 & EP 647609 A1 & US 5902908 A	1-17
A	EP 90498 A2(E. I. Du PONT DE NEMOURS AND COMPANY)05.10月.1983 (05.10.83) & JP 58-180449 A & US 4420638 A & US 4474998 A	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.11.01

国際調査報告の発送日

20.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴吹 智子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443