(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月12日(12.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/185877 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 67/14 (2006.01)　*C07C 69/63* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2024/008974

(22) 国際出願日：　2024年3月8日(08.03.2024)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-036242　2023年3月9日(09.03.2023)　JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (**DAIKIN INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 大塚　達也 (**OTSUKA, Tatsuya**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 金村 崇 (**KANEMURA, Takashi**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 井本 匡美 (**IMOTO, Masayoshi**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 田窪 征司 (**TAKUBO, Seiji**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** TRIFLUOROACETIC ACID ESTER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称：　トリフルオロ酢酸エステルの製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a trifluoroacetic acid production method with which it is possible to refine trifluoroacetic acid with, for example, a simple method such as distillation, without using an amine or potassium fluoride. This trifluoroacetic acid ester production method comprises a reaction step for obtaining HF and trifluoroacetic acid ester by adding, to a lower alcohol having 1-4 carbon atoms, CF_3COF at an equimolar amount or more.

(57) 要約：アミン又はフッ化カリウムを使用することなく、且つ、例えば蒸留のような簡便な方法でトリフルオロ酢酸を精製可能な、トリフルオロ酢酸の製造方法を提供すること。トリフルオロ酢酸エステルの製造方法であって、炭素数１～４の低級アルコールに対し、CF_3COFを等モル以上添加することにより、トリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程を有する、トリフルオロ酢酸エステルの製造方法。

WO 2024/185877 A1

明　細　書

発明の名称 ： トリフルオロ酢酸エステルの製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、トリフルオロ酢酸エステルの製造方法に関する。

背景技術

[0002]　トリフルオロ酢酸エステルは、従来より医農薬の原料として活用されており、今後もその重要は高まるものと考えられる。

[0003]　トリフルオロ酢酸エステルの製造方法として、特許文献１及び２に開示されるような、CF_3COFをフッ化カリウムの存在下、エタノールと反応させる方法が公知である。それ以外にも、特許文献３に開示されるような上記フッ化カリウムの替わりにアミンを使用する方法も公知である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：中国特許出願公開第１０４４０２７１４号明細書

特許文献2：中国特許出願公開第１０４３７０７３０号明細書

特許文献3：中国特許出願公開第１０２３５１６９４号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　上記のような事情に鑑み、本開示の目的とするところは、アミン又はフッ化カリウムを使用することなく、且つ、例えば蒸留のような簡便な方法でトリフルオロ酢酸を精製可能な、トリフルオロ酢酸の製造方法を見出すことにある。

課題を解決するための手段

[0006]　本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、炭素数１～４の低級アルコールに対し、過剰量のCF_3COFを添加することにより、アミンやフッ化カリウムといった添加剤を使用することなく、且つ、反応後生成物を蒸留するだけでトリフルオロ酢酸エステルを得ることができることを見

出した。本発明者らは、かかる知見に基づきさらに研究を重ね、本開示を完成するに至った。

[0007] 即ち、本開示は、以下のトリフルオロ酢酸エステルの製造方法を提供する。

項１．

トリフルオロ酢酸エステルの製造方法であって、

炭素数１～４の低級アルコールに対し、CF_3COFを等モル以上添加することにより、トリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程を有する、トリフルオロ酢酸エステルの製造方法。

項２．

前記反応工程において、炭素数１～４の低級アルコール１モルに対し、CF_3COFを１～３モルのモル比で添加する、項１に記載の製造方法。

項３．

前記炭素数１～４の低級アルコールはエタノールである、項１又は２の製造方法。

項４．

トリフルオロ酢酸エステルと、ＨＦと、CF_3COFとを含み、CF_3COFの含有量は０．１～３０質量％である、組成物。

発明の効果

[0008] 以上にしてなる本開示に係るトリフルオロ酢酸エステルの製造方法によれば、アミン又はフッ化カリウムを使用することなく、且つ、反応生成物に対して蒸留のような簡便な操作を実施するだけでトリフルオロ酢酸を精製することが可能である。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書において、「含有」は、「含む（comprise）」、「実質的にのみからなる（consist essentially of）」、及び「のみからなる（consist of）」のいずれも包含する概念である。また、本明細書において、数値範囲を「Ａ～Ｂ」で示す場合、Ａ以上Ｂ以下を意味する。

[0010] 本開示のトリフルオロ酢酸エステルの製造方法は、炭素数１～４の低級アルコールに対し、CF_3COFを等モル以上添加することにより、トリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程を有する。

[0011] 炭素数１～４の低級アルコールとしては、公知のものを広く使用することができ、特に限定はない。ただし、目的とする化合物としてはトリフルオロ酢酸エチルの有用性が特に高いため、エタノールを使用することが好ましい。

[0012] CF_3COFは、炭素数１～４の低級アルコールに対し、該炭素数１～４の低級アルコールと等モル以上添加、つまり、炭素数１～４の低級アルコール１モルに対してCF_3COFを１モル以上の比率で添加する。CF_3COFを炭素数１～４の低級アルコールに対して等モル以上添加しない場合、得られる反応生成物内に炭素数１～４の低級アルコールが混在することとなり、最終目的物であるトリフルオロ酢酸エステルを精製する工程を簡略化することができない。生成物として炭素数１～４の低級アルコール／トリフルオロ酢酸エステル、水／トリフルオロ酢酸エステル／炭素数１～４の低級アルコール、炭素数１～４の低級アルコール／ＨＦ等の共沸組成物が生成してしまうと、トリフルオロ酢酸エステルの分離が困難となる。

[0013] 上記の通り、CF_3COFは炭素数１～４の低級アルコール１モルに対して１モル以上の比率で添加し、１モルを超える比率で添加することが好ましく、１．０２モル以上の比率で添加することがより好ましく、１．０５モル以上の比率で添加することがさらに好ましい。CF_3COFを添加する上限としては、原料であるCF_3COFを回収するロスを回避するため、炭素数１～４の低級アルコール１モルに対して３モルの比率であることが好ましく、１．５モルの比率であることがより好ましく、１．２モルの比率であることがさらに好ましい。

[0014] 炭素数１～４の低級アルコールにCF_3COFを添加してトリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程における温度条件は、CF_3COFが反応粗体に溶解することを抑制し、蒸留時におけるリサイクル量が過度とならない

ようにするために、－２０℃以上とすることが好ましく、０℃以上とすることがより好ましく、１０℃以上とすることがさらに好ましい。

[0015] また、炭素数１～４の低級アルコールにCF_3COFを添加してトリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程における温度条件は、反応機器への腐食を抑制し、また、反応圧力を高めないようにするために、１００℃以下とすることが好ましく、９５℃以下とすることがより好ましく、９０℃以下とすることがさらに好ましい。

[0016] 炭素数１～４の低級アルコールにCF_3COFを添加してトリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程における反応は、反応生成物及び原料のロスを低減するため、密閉下に行うことが好ましい。この際、窒素又はアルゴン等の添加はCF_3COFの回収率の低下原因となるので行わないことが好ましい。反応圧力は反応温度により減圧にも加圧にもなりうるが、反応速度を速くするという理由からマイナス０．０５ＭＰａＧ以上とすることが好ましく、０．０ＭＰａＧ以上とすることがより好ましく、０．１ＭＰａＧ以上とすることがさらに好ましい。

[0017] 炭素数１～４の低級アルコールにCF_3COFを添加してトリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程における反応圧力は、漏洩防止(安全性)という理由から、１．５ＭＰａＧ以下とすることが好ましく、１．０ＭＰａＧ以下とすることがより好ましく、０．８ＭＰａＧ以下とすることがさらに好ましい。

[0018] 炭素数１～４の低級アルコールにCF_3COFを添加してトリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程における反応時間は、温度を安定に保つ(徐熱)ために、１時間以上とすることが好ましく、２時間以上とすることがより好ましく、３時間以上とすることがさらに好ましい。

[0019] 炭素数１～４の低級アルコールにCF_3COFを添加してトリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程における反応時間は、生産性向上を考慮し、２４時間以下とすることが好ましく、２０時間以下とすることがより好ましく、１６時間以下とすることがさらに好ましい。

[0020] 炭素数１～４の低級アルコールに対し、CF_3COFを等モル以上添加することにより得られる反応生成物を、精製工程を経て純度の高いトリフルオロ酢酸エステルを得ることができる。

[0021] 精製工程における精製方法は、公知の精製方法を広く採用することが可能であり、特に限定はない。但し、簡便な方法であることから、蒸留により精製を実施することが好ましい。

[0022] 本開示は、トリフルオロ酢酸エステルと、ＨＦと、CF_3COFとを含み、CF_3COFの含有量は０．１～３０質量％である組成物を開示する。

[0023] 本開示の組成物中に含まれるCF_3COFの含有量は、本開示の組成物１００質量％中に０．１質量％以上であり、０．２質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましい。

[0024] 一方、本開示の組成物中に含まれるCF_3COFの含有量は、本開示の組成物１００質量％中に３０質量％以下であり、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましい。

[0025] トリフルオロ酢酸エステルの含有量は、本開示の組成物１００質量％中に７０質量％以上であることが好ましく、７５質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0026] 一方、トリフルオロ酢酸エステルの含有量は、本開示の組成物１００質量％中に９０質量％以下であることが好ましく、８９質量％以下であることがより好ましく、８８質量％以下であることがさらに好ましい。

[0027] ＨＦの含有量は、本開示の組成物１００質量％中に１０質量％以上であることが好ましく、１１質量％以上であることがより好ましく、１２質量％以上であることがさらに好ましい。

[0028] 一方、ＨＦの含有量は、本開示の組成物１００質量％中に１５質量％以下であることが好ましく、１４質量％以下であることがより好ましく、１３質量％以下であることがさらに好ましい。

[0029] 本開示の組成物は、炭素数１～４の低級アルコールに対し、CF_3COFを等モル以上添加することにより得ることができる。

[0030] 本開示の組成物は、その効果及び目的を阻害しない範囲内で、トリフルオロ酢酸、トルエン、及び水、からなる群より選択される少なくとも一種を含んでもよい。

[0031] 以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示はこうした例に何ら限定されるものではなく、本開示の要旨を逸脱しない範囲において種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

実施例

[0032] 以下、実施例に基づき、本開示の実施形態をより具体的に説明するが、本開示がこれらに限定されるものではない。

[0033] （実施例１）

１Ｌのステンレスオートクレーブにエタノール204g 4.43mol （水分：0.2%含む）を仕込み、60℃に加熱攪拌しながら、CF_3COF 585g 5.04molを一定流量で仕込みながら反応させた。反応圧力は最終的に0.6MPaGになった。反応後、反応混合物を精留塔に仕込み常圧下に精留を行った。低沸点のCF_3COFを回収、沸点20℃のHF留分を抜き出したのち、高純度のトリフルオロ酢酸エチル 580ｇを回収した(収率92%）。

[0034] （実施例２～６）

下記表１の通り、実施例１に準じた方法で実施例２～６を行った。

[0035] [表1]

	仕込み比	CF_3COF		アルコール			反応温度	ﾄﾘﾌﾙｵﾛ酢酸ｴｽﾃﾙ		収率
	CF_3COF/ｱﾙｺｰﾙ	(g)	(mol)		(g)	(mol)	(℃)	(g)	(mol)	(%)
実施例１	1.137	585	5.04	EtOH	204	4.435	60	580	4.0845	92%
実施例２	1.121	585	5.04	iPrOH	270	4.500	60	639	4.0950	91%
実施例３	1.121	585	5.04	PrOH	270	4.500	60	632	4.0500	90%
実施例４	1.153	585	5.04	MeOH	140	4.375	60	521	4.0688	93%
実施例５	1.3	668.7652	5.77	EtOH	204	4.435	60	575	4.0493	91%
実施例６	1.02	524.7235	4.52	EtOH	204	4.435	60	593	4.1761	94%
比較例１	0.486	250	2.16	EtOH	204	4.435	60	0	0	0%

[0036] （比較例１）

１Ｌのステンレスオートクレーブにエタノール204g 4.435mol （水分：0.2%含む）を仕込み、60℃に加熱攪拌しながら、CF_3COF 250g 2.16molを一定

流量で仕込みながら反応させた。反応圧力は最終的に大気圧になった。反応後、反応混合物を精留塔に仕込み常圧下に精留を行った。エタノールとトリフルオロ酢酸エチルとの共沸組成物が形成され、精留にて分離できず、トリフルオロ酢酸エチルを得ることは出来なかった。

[0037] 下記表２に示す通り、各実施例では得られる組成物中のアルコールを排除することができたが、比較例１では上記の通りエタノールとトリフルオロ酢酸エチルとの共沸組成物が形成された。

[0038] [表2]

	CF3CO2R	CF3COF	ｱﾙｺｰﾙ	HF
実施例１	47%	6%	<0.1%	47%
実施例２	47%	6%	<0.1%	47%
実施例３	47%	6%	<0.1%	47%
実施例４	46%	7%	<0.1%	46%
実施例５	43%	13%	<0.1%	43%
実施例６	50%	1%	<0.1%	50%
比較例１	33%	0%	35%	33%

請求の範囲

[請求項1] トリフルオロ酢酸エステルの製造方法であって、

炭素数１～４の低級アルコールに対し、CF_3COFを等モル以上添加することにより、トリフルオロ酢酸エステル及びＨＦを得る反応工程を有する、トリフルオロ酢酸エステルの製造方法。

[請求項2] 前記反応工程において、炭素数１～４の低級アルコール１モルに対し、CF_3COFを１～３モルのモル比で添加する、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記炭素数１～４の低級アルコールはエタノールである、請求項１又は２の製造方法。

[請求項4] トリフルオロ酢酸エステルと、ＨＦと、CF_3COFとを含み、CF_3COFの含有量は０．１～３０質量％である、組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/008974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 67/14(2006.01)i; ***C07C 69/63***(2006.01)i
FI: C07C67/14; C07C69/63

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)

C07C67/14; C07C69/63

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAJID, A. and SHREEVE, Jean'ne M. Fluorinated Esters Stable to Fluoride Ion. The Journal of Organic Chemistry. 1973, vol. 38, no. 23, pp. 4028- 4031 pp. 4028-4031	1-4
Y	pp. 4028-4031	1-4
Y	JP 62-036344 A (AUSIMONT SPA) 17 February 1987 (1987-02-17) claims, p. 3, lower right column, lines 8-11, p. 3, lower right column, lines 11-12, p. 3, lower right column, lines 14-19	1-4

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent 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	Date of mailing of the international search report
07 May 2024	**21 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/008974

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 62-036344 A	17 February 1987	US 4916256 A claims, example 1 EP 209157 A2	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/008974

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 67/14(2006.01)i; C07C 69/63(2006.01)i
FI: C07C67/14; C07C69/63

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））

C07C67/14; C07C69/63

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (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	関連する請求項の番号
X	A.Majid and Jean'ne M. Shreeve, Fluorinated Esters Stable to Fluoride Ion, The Journal of Organic Chemistry, 1973, Vol.38, No.23, pp.4028- 4031 pp.4028- 4031	1-4
Y	pp.4028- 4031	1-4
Y	JP 62-036344 A (アウシモント、ソチエタ、ペル、アツイオーニ) 17.02.1987 (1987-02-17) [特許請求の範囲],[3頁右下欄8-11行],[3頁右下欄11-12行],[3頁 右下欄14-19行]	1-4

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
07.05.2024	21.05.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
▲来▼田　優来 4H 5281
電話番号 03-3581-1101 内線 3492

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/008974

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 62-036344 A	17.02.1987	US 4916256 A claims, Example1 EP 209157 A2	