(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5763668号
(P5763668)
(45)発行日　平成27年8月12日(2015.8.12)　(24)登録日　平成27年6月19日(2015.6.19)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 67/38	(2006.01)	C07C	67/38	
C07C 69/708	(2006.01)	C07C	69/708	A
C07C 59/135	(2006.01)	C07C	59/135	
C07C 51/353	(2006.01)	C07C	51/353	
C07C 235/06	(2006.01)	C07C	235/06	

請求項の数 5　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-541113(P2012-541113)
(86)(22)出願日　平成22年11月18日(2010.11.18)
(65)公表番号　特表2013-512240(P2013-512240A)
(43)公表日　平成25年4月11日(2013.4.11)
(86)国際出願番号　PCT/US2010/057141
(87)国際公開番号　WO2011/066156
(87)国際公開日　平成23年6月3日(2011.6.3)
審査請求日　平成25年11月15日(2013.11.15)
(31)優先権主張番号　0920718.4
(32)優先日　平成21年11月26日(2009.11.26)
(33)優先権主張国　英国(GB)

(73)特許権者　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　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100146466
弁理士　高橋　正俊

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高度フッ素化カルボン酸及びその塩の調製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
高度フッ素化カルボン酸及びその塩、並びにその前駆体を調製するための方法であって、
一般式（Ｉ）：
$R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CF=CF_2$　（Ｉ）
の高度フッ素化オレフィンを、一般式（ＩＩ）：
ＨＣＯＲ　（ＩＩ）
に基づくギ酸の誘導体と、ラジカル反応開始剤の存在下で接触させることと、前記反応開始剤を活性化することによって一般式（ＩＩＩ）：
$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COR$　（ＩＩＩ）
のＯ－エステル、Ｓ－エステル又はアミド付加体の形のカルボン酸前駆体を形成することと、場合により、前記酸を得ようとする場合には、前記式（ＩＩＩ）の付加体を加水分解することによって一般式（ＩＶ）：
$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COO^-M^+$　（ＩＶ）
の前記カルボン酸又はその塩を形成することと、を含み、式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）において、Ｒは、残基O^-M^+、S^-M^+、ＯＲ’、ＳＲ’又はＮＲ’Ｒ’’を表し、ただしＲ’及びＲ’’は互いに独立して、少なくとも１個の炭素原子を含み、かつα水素原子を有さない直鎖若しくは分枝鎖若しくは環状の脂肪族又は芳香族残基であり、式（Ｉ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）において、R_fは、Ｈ、又は残基を含む全フッ素化若しくは部分

的にフッ素化された直鎖、分枝鎖、脂肪族、又は芳香族の炭素原子を表し、ｎは１又は０であり、ｍは０～６の整数を表し、M^+はH^+などのカチオンを表す、方法。

【請求項２】

R_fは、１個以上のカテナリー酸素原子を含みうる、フッ素化若しくは全フッ素化された直鎖又は分枝鎖のアルキル残基を表す、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

R_fが、以下のいずれか：

$R_f'-O-(CF_2)_n'-$、

$R_f'-(CF_2)_n'-$、

$R_f'-(O-CF_2)_n'-$、

$R_f'-(O-CF_2-CF_2)_n'-$、

$R_f'-(O-CF_2CF(CF_3))_n'-$、

$R_f'-(O-CF(CF_3)-CF_2)_n'-$

を表し、R_f'が、１～１２個の炭素原子、及び０個又は１個以上のカテナリー酸素原子を有するフッ素化又は全フッ素化アルキル残基であり、ｎ’が、１、２、３、４、５、６、７、８、９又は１０を表す、請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】

R_fが、１～１２個の炭素原子を含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項５】

前記加水分解が、塩基を加えることによって行われる、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本開示は、高度フッ素化カルボン酸及びその塩を調製する方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

高度フッ素化カルボン酸は、フッ素化モノマーの水性エマルション重合において有用な乳化剤である。過去においては、一般式$CF_3-(CF_2)_n-COO^-M^+$（式中、M^+はカチオンを表し、ｎは４～８の整数を表す）の過フッ素化された低分子量のカルボン酸がこの目的で使用されてきた。しかしながら、より速やかに分解可能な、これに代わるフッ素化乳化剤が、様々な理由から関心を集めるようになってきた。

【０００３】

代替的な乳化剤として、フッ素化ポリエーテルカルボン酸及び部分フッ素化カルボン酸が提案されている。特に、ヒンツァー（Hintzer）らに付与された米国特許出願公開第２００７／００１５９３７号に述べられる一般式$[R_f-O-L-COO-]_iX_i^+$（式中、Ｌはアルキレン基又は脂肪族炭化水素基を表し、R_fは、１個以上の酸素原子が割り込んだ直鎖状の部分的又は完全にフッ素化された脂肪族基を表し、X_i^+は、価数ｉを有するカチオンであり、ｉは１、２又は３である）の高度フッ素化フルオロアルコキシカルボン酸は、一般的に使用されている過フッ素化アルカン酸の代替物として有用であることが見出されている。

【０００４】

これらの高度フッ素化カルボン酸を調製するための様々な方法が述べられている。例えば、モリタ（Morita）らに付与された米国特許出願第２００６／０２８１９４６号は、カルボン酸に変換される酸フッ化物を生成するための、テトラフルオロオキセタンの開環反応に基づいたプロセスについて述べている。しかしながら、このプロセスは煩雑であり、異なる反応工程を含むものである。ヒンツァー（Hintzer）らに付与された米国特許出願第２００７／００２５９０２号は、例えばRuO_4、OsO_4、過マンガン酸塩、又は酸化クロム（ＶＩ）などの強力な酸化剤を使用する、アルコールを開始物質としたフッ素化カルボン酸の調製法について述べている。この反応は高収率で工業的規模で行うことが可

能であるが、その一方で酸化剤から生ずる重金属残留物を環境上の理由から保管しなければならないため、このプロセスはコストが嵩むものとなっている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

したがって、高度フッ素化カルボン酸を製造するための代替的なプロセスが求められている。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは、フッ素化オレフィンにギ酸の誘導体をラジカル付加し、続いて得られた付加物を加水分解することにより、フッ素化カルボン酸を容易に調製できることを見出した。この反応は、ワンポット反応として行うことが可能である。本明細書において提供される方法は、重金属の使用を必要としないために環境に優しいものとなっている。本明細書において提供される方法によれば、穏やかな温度でも高い収率で当該酸が得られることから、経済性にも優れている。

【０００７】

したがって、以下において、高度フッ素化カルボン酸及びその塩、並びにその前駆体を調製するための方法を提供する。この方法は、

一般式（Ｉ）：

$R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CF=CF_2$ （Ｉ）

の高度フッ素化オレフィンを、一般式（ＩＩ）：

ＨＣＯＲ （ＩＩ）

に基づくギ酸の誘導体と、ラジカル反応開始剤の存在下で接触させることと、このラジカル反応開始剤を活性化することによって一般式（ＩＩＩ）：

$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COR$ （ＩＩＩ）

のＯ－エステル、Ｓ－エステル、又はアミド付加体を形成することと、場合により、酸を得ようとする場合には、式（ＩＩＩ）の付加体を加水分解することによって一般式（ＩＶ）：

$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COO^-M^+$ （ＩＶ）

のカルボン酸又はその塩を形成することと、を含み、式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）において、Ｒは、残基O^-M^+、S^-M^+、ＯＲ’、ＳＲ’又はＮＲ’Ｒ’’を表し、ただしＲ’及びＲ’’は互いに独立して、少なくとも１個の炭素原子を含み、かつα水素原子を有さない直鎖若しくは分枝鎖若しくは環状の脂肪族又は芳香族残基であり、式（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＶ）において、R_fは、Ｈ、又は残基を含む過フッ素化若しくは部分的にフッ素化された直鎖、分枝鎖、脂肪族、又は芳香族の炭素原子を表し、ｎは１又は０であり、ｍは０～６の整数を表し、M^+はH^+などのカチオンを表す。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

本開示の任意の実施形態を詳細に説明するのに先立ち、本開示はその応用において以下の説明文に述べられる詳細に限定されない点は理解されるべきである。本発明には他の実施形態が可能であり、本発明は様々な方法で実施又は実行することが可能である。

【０００９】

また、本明細書で使用する語法及び専門用語は、説明を目的としたものであり、発明を限定するものとして見なされるべきでない点は理解されるべきである。限定的であることを意味する「からなる（consisting）」の使用とは異なり、「などの（including）」、「含む（containing）」、「備える（comprising）」、又は「有する（having）」の使用は、限定的であることを意味するものではなく、これらの後に列記される要素（及びその均等物）のみならず更なる要素をも包含することを意味するものである。「からなる（consisting）」という語は、その後に列記される要素（及びその均等物）は包含するが、一切の更なる要素は包含しないことを意味する。「ａ」又は「ａｎ」の使用は、「１以上」

を包含することを意味する。

【００１０】

本明細書に記載されるあらゆる数値範囲は略記であり、その範囲の下限値から上限値までのすべての値を明確に含むものとする。例えば、１％～５０％の濃度範囲は略記であり、例えば、２％、４０％、１０％、３０％、１．５％、３．９％などの１％～５０％の値を明確に開示するものとする。

【００１１】

本明細書において提供される方法は、下記一般式（ＩＶ）のフッ素化カルボン酸の合成を可能にする。すなわち、

$R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COO^-M^+$ （ＩＶ）

式中、ｎは１又は０を表し、ｍは０～６までの整数（１、２、３、４、５及び６など）を表し、R_fは、残基を含む過フッ素化若しくは部分的にフッ素化された直鎖、分枝鎖、脂肪族、又は芳香族炭素原子を表すか、あるいはＨを表す。「過フッ素化された」なる用語は、その残基のすべての水素原子がフッ素原子によって置換されていることを意味する。例えば、残基F_3C-、又はF_3C-O-は、過フッ素化メチル又は過フッ素化メトキシ残基である。一般的に、R_fは、１個以上のカテナリー酸素原子を含みうる、直鎖又は分枝鎖のアルキル残基を表す。カテナリー酸素原子は、アルキル残基の炭素－炭素鎖に割り込んだ酸素原子である。

【００１２】

R_fの例としては、これらに限定されるものではないが、直鎖状、環状、又は分枝状であってよい過フッ素化アルキル、過フッ素化オキソアルキル、過フッ素化ポリオキシアルキル、部分フッ素化アルキル、部分フッ素化オキソアルキル、部分フッ素化ポリオキシアルキル残基が挙げられる。一般的に、R_fは、１～１４個の炭素原子を含みうる。R_fの特定の例としては、これらに限定されるものではないが、F_3C-、F_3CO-、F_3CFHC-、F_5C_2-、F_3COF_2C-、F_3COF_2CO-、F_7C_3-、F_9C_4-、$F_{11}C_5-$、F_2HC-が挙げられる。更なる例としては、残基

$R_{f'}-O-(CF_2)_n-$、

$R_{f'}-(CF_2)_n-$、

$R_{f'}-(O-CF_2)_n-$、

$R_{f'}-(O-CF_2-CF_2)_n-$、

$R_{f'}-(O-CF_2CF(CF_3))_n-$、

$R_{f'}-(O-CF(CF_3)-CF_2)_n-$

が挙げられ、ただし、$R_{f'}$は、Ｈ、又は１～１２個の炭素原子及び０個又は１個以上のカテナリー酸素原子を有する、フッ素化若しくは過フッ素化された直鎖又は分枝鎖のアルキル残基であり、ｎ’は、１、２、３、４、５、６、７、８、９又は１０を表す。

【００１３】

好ましくは、$R_{f'}$は、F_3C-、F_3COF_2C-、F_7C_3-、F_9C_4-、$F_{11}C_5-$である。

【００１４】

式（ＩＶ）のM^+は、H^+（遊離酸の場合）、又は、例えばこれらに限定されるものではないが、金属カチオン又は有機カチオンなどのカチオンを表す（塩の形の酸の場合）。金属カチオンとしては、これらに限定されるものではないが、Na^+及びK^+が挙げられる。有機カチオンとしては、これらに限定されるものではないが、アンモニウム（NH_4^+）、アルキルアンモニウム、アルキルホスホニウムなどが挙げられる。

【００１５】

これらの酸又はその塩は、ギ酸の誘導体を下記一般式（Ｉ）のフッ素化オレフィン又はオレフィンエーテルにラジカル付加することによって得ることができる。

【００１６】

$R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CF=CF_2$ （Ｉ）

式（Ｉ）において、ｎ、ｍ及びR_fは、式（ＩＶ）に関して上記に述べたものと同じ意

味を有する。これらの単位は、反応の間変化しないため、開始物質（Ｉ）のＲ$_f$、ｎ及びｍの選択は、最終生成物（ＩＶ）におけるものと同様であると理解される。

【００１７】

ギ酸誘導体は、ギ酸（ＨＣＯＯＨ）のＯＨ基がＲ基によって置換されたものである。したがって、このようなギ酸の誘導体は下記一般式によって表すことができる。

【００１８】

ＨＣＯＲ （ＩＩ）

式（ＩＩ）中、ＣＯはエーテル基ではなくカルボニル基を表すものとして理解される。式（ＩＩ）のＲ基は、Ｏ$^-$Ｍ$^+$、Ｓ$^-$Ｍ$^+$、ＯＲ’、ＳＲ’及びＮＲ’Ｒ’’基を表し、ただしＭ$^+$は、式（ＩＶ）のＭ$^+$に関して上記に定義したカチオンを表す。Ｒ’及びＲ’’は同じであっても異なってもよく、互いに独立して、少なくとも１個の炭素原子を含む直鎖、環状、若しくは分枝鎖の芳香族又は脂肪族残基を表し、ただしその残基はα水素原子を有さない。α水素原子とは、それぞれＯＲ’、ＳＲ’、及びＮＲ’Ｒ’’基のＯ、Ｎ、又はＳ原子と結合した炭素原子に結合している水素原子である。

【００１９】

残基Ｒ’及びＲ’’は、好ましくは、例えば、ｔｅｒｔ－ブチル（ｔＢｕ）若しくはアダマンチル基などの分枝鎖アルキル基、又は、例えばこれらに限定されるものではないが、－ＣＣｌ$_3$、－ＳＯ$_2$－Ｒ’’’（ただし、Ｒ’’’はアルキル（例えば、ｔｅｒｔ－ブチル若しくはハロゲンアルキル基（例えば、ＣＦ$_3$基など）など）である）ハロゲンアルキル、アルコキシアルキル、スルホニルアルキル若しくはこれらの組み合わせなどの置換アルキル基である。Ｒの好ましい例としては、－Ｏ－ｔＢｕ、－Ｏ－アダマンチル、－Ｏ－ＣＣｌ$_3$、－Ｏ－ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$、－Ｏ－ＳＯ$_2$－ＯｔＢｕ、－Ｏ$^-$Ｎａ$^+$及び－Ｏ$^-$Ｋ$^+$が挙げられる。

【００２０】

ラジカル付加を行うためには、開始物質にラジカル反応開始剤を添加する。好適なラジカル反応開始剤は、分解してラジカルを生成する化合物である。分解は、例えば熱的に、又は赤外線若しくは紫外線照射により、又は当該技術分野において知られる光化学線照射によって開始することができる。

【００２１】

有用なラジカル反応開始剤又は光反応開始剤の例としては、エチレン性不飽和モノマーを含む組成物を架橋するための光化学線照射又は電子線照射において有用であることが知られるものが挙げられる。このような反応開始剤としては、ベンゾフェノン及びその誘導体；ベンゾイン、α－メチルベンゾイン、α－フェニルベンゾイン、α－アリルベンゾイン、α－ベンジルベンゾイン；ベンジルジメチルケタール（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社（Ciba Specialty Chemicals Corporation）（ニューヨーク州、タリータウン）より商品名「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）６５１」として市販されるもの）、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインｎ－ブチルエーテルなどのベンゾインエーテル；２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－プロパノン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社から商品名「ＤＡＲＯＣＵＲ（商標）１１７３」として市販されるもの）及び１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より商品名「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）１８４」として市販されるもの）などのアセトフェノン及びその誘導体；２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－（４－モルホリニル）－１－プロパノン（やはりチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より商品名「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）９０７」として市販されるもの）；２－ベンジル－２－（ジメチルアミノ）－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より商品名「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）３６９」として市販されるもの）；ベンゾフェノン及びその誘導体、並びにアントラキノン及びその誘導体などの芳香族ケトン；ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩；例えば、やはりチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より商品名「ＣＧＩ（商標）７８４　ＤＣ」として市販されるものなどのチタン錯体；ハロメチルニトロ

ベンゼン；並びにチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より商品名「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）１７００」、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）１８００」、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）１８５０」、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）８１９」、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）２００５」、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）２０１０」、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）２０２０」及び「ＤＡＲＯＣＵＲ（商標）４２６５」として市販されるものなどのモノ－及びビス－アシルホスフィンが挙げられる。２種類以上の光反応開始剤の組み合わせを使用することもできる。例としては、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（商標）５００」の商品名で市販されている、ベンゾフェノンとＩｒｇａｃｕｒｅ（商標）１８４との混合物が挙げられる。

【００２２】

有用な熱反応開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、アゾ－２－シアノ吉草酸などのアゾ化合物、ヒドロ過酸化クメン、ヒドロ過酸化ｔ－ブチル及びヒドロ過酸化ｔ－アミルなどのヒドロ過酸化物、過酸化ジ－ｔ－ブチル及び過酸化ジクミルなどの過酸化ジアルキル、ｔ－ブチルペルベンゾエート及びジ－ｔ－ブチルペルオキシフタレート、ｔ－アミルペルオキシピバレートなどのペルオキシエステル、過酸化ベンゾイル及び過酸化ラウロイルなどの過酸化ジアシルが挙げられる。好ましい反応開始剤は熱反応開始剤であり、これらの反応開始剤のうち、穏やかな温度、好ましくは約４０℃～約１００℃の温度で活性化されうる（すなわち、分解してラジカルを形成する）ものが好ましい。

【００２３】

ラジカル反応は、例えば電気化学セル中で電気化学的に開始することも可能であり、その場合、ラジカルは高電圧によって発生する。反応開始剤は、例えばＴＥＭＰＯのような窒素酸化物ラジカルなどの化学的ラジカル又は酸化還元システムであってもよい。

【００２４】

使用されるラジカル反応開始剤の量は、特定の反応に応じて決まる。一般的に、好適な反応開示剤の濃度は、不飽和エーテルに対して典型的には約０．５～約４０モル％、好ましくは約５～１５モル％である。ラジカル反応開始剤は、一度に加えるか、連続的に加えるか、又は例えば所定の時間にわたって複数回、断続的に加えることができる。単一の反応開始剤の代わりに複数の反応開始剤の組み合わせを使用するか、異なる反応開始剤を異なる時間に使用することができる。

【００２５】

ギ酸誘導体は、通常、不飽和エーテルに対してモル過剰量で使用される。一般的に誘導体は、３～５倍のモル過剰量で使用される。誘導体が反応物質及び溶媒の両方として使用される場合、より大きなモル過剰量が使用される場合もある。

【００２６】

付加反応は、溶媒を使用せずに行ってもよいが、溶媒を使用してもよい。一般的な溶媒としては、極性有機溶媒及び／又は水、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。好適な溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ＤＭＳＯ、ＤＭＦなど、及びこれらと水との混合物を使用することができる。水混和性溶媒に対する水の比（例えば、H_2O：アセトニトリル）としては、体積を基準として１：１～４：１、好ましくは１．５：１が適当であることが示されている。超臨界媒質（例えば、超臨界CO_2）又はイオン性の液体を使用して反応を行うことも考えられる。

【００２７】

反応条件は、使用される反応開始剤の種類に応じて選択され、ラジカル反応開始剤が確実に活性化されるようなものでなければならない。一旦開始されれば、反応は、通常３０℃～１００℃の穏やかな温度で行われる。エネルギーコストを低く抑えるためには、３０℃～１００℃で熱的に活性化されるラジカル反応開始剤を使用することが好ましい。反応時間は、通常、６～２４時間の間で行われる。反応は、例えば反応物質としてガス状オレフィンを使用しようとする場合に、周囲圧又は加圧で行うことができる。

【００２８】

不飽和フッ素化エーテルにギ酸誘導体をラジカル付加することにより、カルボン酸前駆

体が生ずる。使用されるギ酸誘導体の種類に応じて、前駆体は（酸素の）エステル、チオエステル、又はアミドとなりうる。

【００２９】

一般的に前駆体は、下記一般式に相当するものである。

【００３０】

$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COR$ （ＩＩＩ）

式中、ｎ、ｍ及びR_fは上記に述べたものとして定義される。開始化合物（不飽和エーテル）中のR_f、ｎ及びｍは、反応全体を通じて同じであるものとして理解される。

【００３１】

前駆体は、例えば蒸留などの公知の調製化学の方法によって単離することができる。通常、前駆体は、これを単離又は反応混合物中で加水分解することなく直接、カルボン酸又はその対応する塩に変換される。これは通常は、塩基を加えることによって行うことができる。通常は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのような塩基の水溶液を使用することができる。

【００３２】

得られた酸は、酸を（必要な場合、ｐＨを充分に下げることにより）その遊離酸の形とし、水相から生成する酸を分離し、これを蒸留によって精製することにより単離することができる。水不混和性の有機溶媒によって酸を抽出することもできる。

【００３３】

反応生成物として生成するエステルも、分留によって反応媒質から分離することができる。本発明において開示される反応の利点の１つは、ワンポット反応として行うことができる点である。本明細書において提供される方法は、重金属の使用を必要としないために環境に優しいものとなっている。本明細書において提供される方法によれば、（反応物質として使用されるオレフィンのモル量に対して）５０％よりも高い、７０％よりも高い、又は更には８０％よりも高い収率のように、高い収率で酸が生成する。このような収率は、穏やかな温度（例えば、３０℃～１００℃）であっても得られる。

【００３４】

以下の実施例は、本発明を更に説明するために提供されるものであって、いかなる意味においても発明を限定するものではない。

【実施例】

【００３５】

試薬及び化学物質

ＴＡＰＰＩ－７５－ＡＬ＝ｔ－アミルペルオキシピバレートの脂肪族化合物中の７５％溶液（ＣＡＳ番号０２９２４０－１７－３；（デグサ・イニシエーターズ社（Degussa Initiators）、プラハ、ドイツ：Ｔｒｉｇｏｎｏｘ　１２５－Ｃ７５、製品コード４３６３２１）。

【００３６】

ＰＥＲＫＡＤＯＸ　１６Ｓ＝９６％ジ（４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート（ＣＡＳ番号０１５５２０－１１－３；アクゾ・ノーベル社（Akzo Nobel）、製品コード６６１０４１）。

【００３７】

ＴＲＩＧＯＮＯＸ　２１Ｓ＝９９％　ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート（ＣＡＳ番号００３００６－８２－４；アクゾ・ノーベル社（Akzo Nobel）；製品コード６５８１５１）。

【００３８】

ＭＶ－３１＝１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロ－１－トリフルオロメトキシ－３－トリフルオロビニルオキシ－プロパン（ジネオン社（Dyneon GmbH）、ブルクキルヒェン）。

【００３９】

ＭＡ－３１＝１，１，２，３，３－ペンタフルオロ－３－［１，１，２，２，３，３－

ヘキサフルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）プロポキシ］プロプ－１－エン（ジネオン社（Dynon GmbH）、ブルクキルヒェン）。

【００４０】

ＤＯＮＡ＝２，２，３－トリフルオロ－３－［１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）プロポキシ］プロパン酸（ジネオン社（Dneon GmbH）、ブルクキルヒェン）。

【００４１】

ギ酸ｔ－ブチル（ＣＡＳ番号７６２－７５－４；フルカ社（Fluka）、カタログ番号０６５１３）。

【００４２】

ギ酸ナトリウム（ＣＡＳ番号１４１－５３－７；シグマ・アルドリッチ（Sigma-Aldrich）７１５４１）。

【００４３】

測定法

Ｂｒｕｋｅｒ　ＤＰＸ　２００ＭＨｚを、^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＴＭＳ）については２００．１３ＭＨｚで、^{19}Ｆ　ＮＭＲ（$CFCl_3$）については１８８．３１ＭＨｚで動作させて^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行った。

【００４４】

（実施例１）：

ｔｅｒｔ－ブチル２，２，３－トリフルオロ－３－［１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）プロポキシ］プロポネート

$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OC(CH_3)_3$

２４．９０ｇ（７５ｍｍｏｌ）のＭＶ－３１を、７６．５７ｇ（０．７５ｍｏｌ）のギ酸ｔ－ブチル及び３ｍＬ（１０．５ｍｍｏｌ）のＴＡＰＰＩ－７５－ＡＬと混合した。混合物を６０℃で１８時間攪拌した。次いで、２００ｍｍ　Ｖｉｇｒｅａｕｘカラムを使用して反応混合物からギ酸ｔ－ブチルを蒸留し、真空下で粗生成物を蒸留して２３．９０ｇ（５５．０５ｍｍｏｌ）の無色透明の液体を得た。７５ｍｍＨｇ（１０．０ｋＰａ）におけるｂ．ｐ＝９４～９６℃。収率７３％。

【００４５】

（実施例２）：

ｔｅｒｔ－ブチル２，２，３－トリフルオロ－３－［１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）プロポキシ］プロポネート

$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OC(CH_3)_3$

１０８．３７ｇ（０．３３ｍｏｌ）のＭＶ－３１を、２００ｇ（１．９６ｍｏｌ）のギ酸ｔ－ブチル及び１３ｇ（３２．６ｍｍｏｌ）のＰｅｒｋａｄｏｘ　１６Ｓと混合した。混合物を５２～５５℃で２４時間攪拌した。反応混合物からギ酸ｔ－ブチルを蒸留し、真空下で粗生成物を蒸留して１３１．２５ｇ（０．３ｍｏｌ）の無色透明の液体を得た。収率９３％。

【００４６】

（実施例３）：

ｔｅｒｔ－ブチル２，２，３，４，４－ペンタフルオロ－４－［１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）プロポキシ］ブタノアート

$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2CFHCF_2C(O)OC(CH_3)_3$

１８ｇ（４７ｍｍｏｌ）のＭＡ－３１を２５．１ｇ（０．２５ｍｏｌ）のギ酸ｔ－ブチル及び２ｇ（５ｍｍｏｌ）のＰｅｒｋａｄｏｘ　１６Ｓと混合した。混合物を５５～５８℃で１７時間攪拌した。次いで、更に２ｇ（５ｍｍｏｌ）のＰｅｒｋａｄｏｘ　１６Ｓを加え、反応混合物を同じ温度で更に１５時間攪拌した。反応混合物からギ酸ｔ－ブチルを蒸留し、真空下で粗生成物を蒸留して１８．９４ｇ（３９．１２ｍｍｏｌ）の無色透明の液体を得た。７５ｍｍＨｇ（１０．０ｋＰａ）におけるｂ．ｐ＝１０２℃。得られた生成物中に、対応するイソ誘導体はごく微量が見出された（実施例６を参照）。収率８３％。

【００４７】
（実施例４）：
２，２，３－トリフルオロ－３－（１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロ－３－トリフルオロメトキシ－プロポキシ）－プロピオン酸
$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OH$
３７．１ｇ（０．５４ｍｏｌ）のギ酸ナトリウムを、２００ｍＬの脱イオン水と１５０ｍＬのアセトニトリルとからなる混合物に加えた溶液に、６０．２ｇ（１８１．３０ｍｍｏｌ）のＭＶ－３１及び８ｍＬ（２８ｍｍｏｌ）のＴＡＰＰＩ－７５－ＡＬを加えた。混合物を還流下、５４～５８℃で１８時間攪拌したところ、反応混合物の温度は生成物が生成されるのに従って上昇した。更に８ｍＬのＴＡＰＰＩ－７５－ＡＬと反応混合物を５８～６５℃で１６時間攪拌した。反応混合物をｐＨ＝１となるまで硫酸で酸性化し、形成された下相を分離して１０％硫酸溶液で３回洗った（３×１００ｍＬ）。粗生成物を真空下で蒸留して５８．８２ｇ（１５５．３０ｍｏｌ）の酸を得た。１５ｍｍＨｇ（２．０ｋＰａ）におけるｂ．ｐ＝８７．７℃。収率８５％。

【００４８】
（実施例５）：
２，２，３－トリフルオロ－３－（１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロ－３－トリフルオロメトキシ－プロポキシ）－プロピオン酸
$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OH$
ラジカル反応開始剤としてＴＡＰＰＩ－７５－ＡＬの代わりにＴｒｉｇｏｎｏｘ　２１Ｓ（２×８ｇｒ、７４ｍｍｏｌ）を使用して、実施例４において述べた反応を繰り返した。Ｔｒｉｇｏｎｏｘ　２１Ｓは、１６時間の間隔をおいて２つの部分に分けて加えた。反応温度は反応プロセスの間に大きく変化せず、一定の還流下で５３～５５℃に維持された。生成物が形成された後で^{19}F　ＮＭＲを行った。

【００４９】
（実施例６）：
２，２，３，４，４－ペンタフルオロ－４－［１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）プロポキシ］ブタン酸
$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2CFHCF_2C(O)OH$ {A} 及び
イソ体＝$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF(CF_2H)-C(O)OH$ {B}
１１ｇ（１６２ｍｍｏｌ）のギ酸ナトリウムを、６７ｍＬの脱イオン水と５０ｍＬのアセトニトリルとからなる混合物に溶解した。得られた混合物に２０．４ｇ（５３．４ｍｍｏｌ）のＭＡ－３１及び６ｍＬ（２１ｍｍｏｌ）のＴＡＰＰＩ－７５－ＡＬを加え、混合物を６０℃で２４時間攪拌した。反応生成物は単離しなかった。反応混合物の^{19}F　ＮＭＲスペクトル及びガスクロマトグラムにより、開始物質のアリルエーテルがほぼ定量的に変換され、異性体構造の２つの酸がＡ／Ｂ＝１．８／１で形成されたことが判明した。

【００５０】
（実施例７）：
２，２，３－トリフルオロ－３－［１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）プロポキシ］プロパンアミド
$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)NH_2$
５７．３２ｇ（１７２．６３ｍｍｏｌ）のＭＶ－３１、１５０ｍＬのホルムアミド、７０ｍＬのアセトニトリル、及び８．５３ｍＬ（２９．８ｍｍｏｌ）のＴＡＰＰＩ－７５－ＡＬからなる混合物を５５～５７℃で１８時間攪拌した。^{19}F　ＮＭＲ分光法及びガスクロマトグラフィーによってアミドの生成が認められた。本発明の実施態様の一部を以下の項目［１］－［２６］に記載する。

［１］
高度フッ素化カルボン酸及びその塩、並びにその前駆体を調製するための方法であって、
一般式（Ｉ）：

$R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CF=CF_2$ （Ｉ）
の高度フッ素化オレフィンを、一般式（ＩＩ）：
ＨＣＯＲ （ＩＩ）
に基づくギ酸の誘導体と、ラジカル反応開始剤の存在下で接触させることと、前記反応開始剤を活性化することによって一般式（ＩＩＩ）：
$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COR$ （ＩＩＩ）
のＯ－エステル、Ｓ－エステル又はアミド付加体の形のカルボン酸前駆体を形成することと、場合により、前記酸を得ようとする場合には、前記式（ＩＩＩ）の付加体を加水分解することによって一般式（ＩＶ）：
$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COO^-M^+$ （ＩＶ）
の前記カルボン酸又はその塩を形成することと、を含み、式（Ｉ）及び（ＩＩＩ）において、Ｒは、残基O^-M^+、S^-M^+、ＯＲ’、ＳＲ’又はＮＲ’Ｒ’’を表し、ただしＲ’及びＲ’’は互いに独立して、少なくとも１個の炭素原子を含み、かつα水素原子を有さない直鎖若しくは分枝鎖若しくは環状の脂肪族又は芳香族残基であり、式（Ｉ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）において、R_fは、Ｈ、又は残基を含む全フッ素化若しくは部分的にフッ素化された直鎖、分枝鎖、脂肪族、又は芳香族の炭素原子を表し、ｎは１又は０であり、ｍは０～６の整数を表し、M^+はH^+などのカチオンを表す、方法。

［２］
R_fは、１個以上のカテナリー酸素原子を含みうる、フッ素化若しくは全フッ素化された直鎖又は分枝鎖のアルキル残基を表す、項目１に記載の方法。

［３］
R_fが、以下のいずれか：
$R_f'-O-(CF_2)_n'-$、
$R_f'-(CF_2)_n'-$、
$R_f'-(O-CF_2)_n'-$、
$R_f'-(O-CF_2-CF_2)_n'-$、
$R_f'-(O-CF_2CF(CF_3))_n'-$、
$R_f'-(O-CF(CF_3)-CF_2)_n'-$
を表し、R_f'が、１～１２個の炭素原子、及び０個又は１個以上のカテナリー酸素原子を有するフッ素化又は全フッ素化アルキル残基であり、ｎ’が、１、２、３、４、５、６、７、８、９又は１０を表す、項目１又は２に記載の方法。

［４］
R_fが、１～１２個の炭素原子を含む、項目１～３のいずれかに記載の方法。

［５］
Ｒが－ＯＲ’であり、Ｒ’が分枝鎖アルキル又は分枝鎖ハロゲンアルキルである、項目１～４のいずれかに記載の方法。

［６］
Ｒが－ＯＲ’であり、Ｒ’が、ｔｅｒｔ－ブチル（ｔＢｕ）基、アダマンチル基、$-SO_2CF_3$、$-O-SO_2-OtBu$、$-O^-Na^+$、及び$-O^-K^+$を表す、項目１～５のいずれかに記載の方法。

［７］
前記加水分解が、塩基を加えることによって行われる、項目１～６のいずれかに記載の方法。

［８］
前記ラジカル開始剤が、熱的に活性化される、項目１～７のいずれかに記載の方法。

［９］
前記ラジカル開始剤が、約３０℃～約１００℃の温度で活性化される、項目８に記載の方法。

［１０］
前記高度フッ素化カルボン酸が、反応物質として使用される高度フッ素化オレフィンの

モル比に対して５０％よりも高い収率で得られる、項目１～９のいずれかに記載の方法。
［１１］
前記高度フッ素化カルボン酸が、反応物質として使用される高度フッ素化オレフィンのモル比に対して７０％よりも高い収率で得られる、項目１～１０のいずれかに記載の方法。
［１２］
前記高度フッ素化カルボン酸が、反応物質として使用される高度フッ素化オレフィンのモル比に対して８０％よりも高い収率で得られる、項目１～１１のいずれかに記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C07C 231/12 (2006.01) C07C 231/12

(74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(72)発明者 クラウス ヒンツァー
ドイツ連邦共和国, ４１４５３ ノイス, カール シュルツ シュトラーセ 1
(72)発明者 ティルマン ツェー. ツィップリース
ドイツ連邦共和国, ４１４５３ ノイス, カール シュルツ シュトラーセ 1
(72)発明者 オレグ シシュコフ
ドイツ連邦共和国, ４１４５３ ノイス, カール シュルツ シュトラーセ 1

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 特表２００９－５２１５８５（ＪＰ, Ａ）
特開２００５－０３６００２（ＪＰ, Ａ）
特開昭５９－１０４３４３（ＪＰ, Ａ）
特開昭５８－１８８８３５（ＪＰ, Ａ）
CHAMBERS, R. D. et al., J.CHEM. SOC. PERKIN TRANS. I, １９８５年, 11, p.2209-2213
LAZERTE J D, THE FREE-RADICAL CATALYZED ADDITION OF ALCOHOLS AND ALDEHYDES TO PERFLUOROOELEFINS, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, １９５５年 2月 1日, V77, P910-914
URRY, W.H., PEROXIDE-INDUCED ADDITIONS OF METHYL FORMATE TO OLEFINS, J. AM. CHEM. SOC., １９５３年, V75 N19, P4876-4877
FRIEDMAN, L., AMIDATION AND AMINOALKYLATION OF OLEFINS: BLOCKING TECHNIQUES IN RADICAL CHAIN REACTIONS, TETRAHEDRON LETTERS, １９６１年, N7, P238-240

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ６７／３８
Ｃ０７Ｃ ５１／３５３
Ｃ０７Ｃ ５９／１３５
Ｃ０７Ｃ ６９／７０８
Ｃ０７Ｃ ２３１／１２
Ｃ０７Ｃ ２３５／０６
ＣＡｐｌｕｓ／ＣＡＳＲＥＡＣＴ（ＳＴＮ）