(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
2001年6月28日 (28.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/46113 A1

(51) 国際特許分類[7]: C07C 51/54, 53/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08765

(22) 国際出願日: 2000年12月12日 (12.12.2000)

(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:
特願平11/362631
1999年12月21日 (21.12.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉山 明平 (SUGIYAMA, Akinari) [JP/JP]. 柴沼 俊 (SHIBANUMA, Takashi) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka.(JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): 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).

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。

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCING FLUOROCARBOXYLIC ANHYDRIDE

(54) 発明の名称: フルオロカルボン酸無水物の製造方法

(57) **Abstract:** A process for producing a fluorocarboxylic anhydride [$(R_fCO)_2O$] which comprises reacting R_fCOCl with M_mCO_3. Thus, the fluorocarboxylic anhydride can be synthesized efficiently through a one-stage reaction. [In the formulae, R_f is a C_{1-20} saturated hydrocarbon group in which all or part of the hydrogen atoms have been replaced with fluorine atoms or with fluorine and other halogen atoms and which may have oxygen; M is an alkali metal or alkaline earth metal; and m is 2 or 1 when M is an alkali metal or an alkaline earth metal, respectively].

(57) 要約:

R_fCOClとM_mCO_3を反応させて$(R_fCO)_2O$を製造する方法によれば、１段階の反応で効率よく、フルオロカルボン酸無水物を合成できる：

［式中、R_fは水素原子の全てまたは一部をフッ素原子またはフッ素原子と他のハロゲン原子で置換された、酸素原子を有してもよい炭素数１～２０の飽和炭化水素基であり、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、mはMがアルカリ金属ならば２、Mがアルカリ土類金属ならば１である。］。

WO 01/46113 A1

明　細　書

フルオロカルボン酸無水物の製造方法

発明の分野

本発明は、R_fCOClを原料とするフルオロカルボン酸無水物の製造方法に関する。

関連技術

R_fCO化剤、脱水剤として用いられるフルオロカルボン酸無水物の合成方法は既に知られている。例えば$(CF_3CO)_2O$の場合、以下の４つの合成法が知られている。

１．$CF_3CO_2H + P_2O_5 \rightarrow (CF_3CO)_2O$ + ポリリン酸

(Bourne E.J., Stacey M., Tatlow J.C., Tedder J.M., J.Chem.Soc., 1949, 2976)

２．$(CHCl_2CO)_2O + 2CF_3CO_2H \rightarrow (CF_3CO)_2O + 2CHCl_2CO_2H$ (特公昭61-33139号公報)

３．$CF_3COCl + ZnO, CuO, CdO \rightarrow (CF_3CO)_2O + ZnCl_2, CuCl_2, CdCl_2$(特公昭46-6888号公報)

４．$CF_3COCl + CF_3CO_2M \rightarrow (CF_3CO)_2O + MCl$(M=Na, K, $Zn_{1/2}$, $Ba_{1/2}$)(特公昭45-38532号公報)

合成方法１では、脱水剤であるP_2O_5は、通常３分子の水を脱水するのであるが、パーフルオロカルボン酸の脱水には１分子の脱水能力しか発揮できず、したがって多量のP_2O_5が必要であるとともに、脱水能力を有したまま反応が止まる。そのため、反応終了後のP_2O_5の後処理が困難である。

合成方法２は過剰量のCF_3CO_2Hが必要となり、CF_3CO_2Hの転化率が低い。また、副生する$CHCl_2CO_2H$を無水化させるために、さらに脱水剤(例としてP_2O_5)が必要となり、生成するH_3PO_4を廃液処理するコストも必要となる。

合成方法３においては、過剰のCF_3COClが必要であり、さらに、副生す

るＺｎＣｌ$_2$等の処理にコストがかかる。

合成方法４においては、カルボン酸塩CF_3CO_2Mを予め、CF_3CO_2Hとアルカリ塩と反応させて、合成しなければならないので工程が長くなる。また、CF_3CO_2Mは潮解性が大きいので、水分管理が難しい。

発明の概要

本発明の目的は、上記のような欠点を有さない、すなわち複数の工程を用いないでR_fCOClから$(R_fCO)_2O$を合成する方法を提供することである。

上記の課題を解決するために、R_fCOClと安価なアルカリ金属或いはアルカリ土類金属の炭酸塩を用いることで、収率良く$(R_fCO)_2O$を製造する方法を見出した。

本発明は、R_fCOClとM_mCO_3を反応させて$(R_fCO)_2O$を製造する方法:

［式中、R_fは水素原子の全てまたは一部をフッ素原子またはフッ素原子と他のハロゲン原子で置換された、酸素原子を有してもよい炭素数１～２０の飽和炭化水素基であり、Ｍはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｍはＭがアルカリ金属ならば２、Ｍがアルカリ土類金属ならば１である。］

を提供する。

発明の詳細な説明

R_fCOClとM_mCO_3を反応させて$(R_fCO)_2O$を製造する方法は、反応式:

$$2R_fCOCl + M_mCO_3 \rightarrow (R_fCO)_2O + mMCl_{2/m} + CO_2$$

［式中、R_fは水素原子の全てまたは一部をフッ素原子またはフッ素原子と他のハロゲン原子で置換された、酸素原子を有してもよい炭素数１～２０の飽和炭化水素基であり、Ｍはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｍはＭがアルカリ金属ならば２、Ｍがアルカリ土類金属ならば１である。］

で示される。

R_fは、水素原子の全てまたは一部をフッ素原子またはフッ素原子と他のハロ

ゲン原子で置換された、酸素原子を有してもよい炭素数１～２０、特に１～１０の飽和炭化水素基である。R_fは少なくとも１つのフッ素原子を有する。

R_fは、

$X(C_mX_{2m})_n-$、

$X(C_mX_{2m})_n(C_sX_{2s})_t-$

$X(C_mX_{2m}O)_n-$、または

$X(C_mX_{2m}O)_n(C_sX_{2s})_t-$

［式中、それぞれのXは、ハロゲン原子または水素原子であるが、少なくとも１つのXはフッ素原子である。nは１～１０の整数、mは１～５の整数、sは１～５の整数、tは１～１０の整数である。］

であってよい。

R_fは、パーフルオロアルキル基（$F(CF_2)_i-$）であってよく、直鎖状であっても分枝状であってもよい。iは、１～２０、例えば１～１０、好ましくは１～７である。

R_fCOClの具体例としては、

HCF_2COCl

CF_3COCl

CF_3CF_2COCl

$CF_3CF_2CF_2COCl$

$H(CF_2CF_2)_nCOCl$

$Cl(CF_2CFCl)_nCF_2COCl$

$CF_3CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2COCl$

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COCl$

［nは１～１０である。］

が挙げられる。

Mは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属であり、Li、Na、K、Caが好ましい。

$(R_fCO)_2O$の収率は用いる炭酸塩によって異なり、反応時生成する$MCl_{2/m}$の塩の安定性が高いほど良い。炭酸塩としては、K_2CO_3、$CaCO_3$、Na

$_2CO_3$、Li_2CO_3が好ましい。

R_fCOClと炭酸塩のモル比は２以上であることが好ましい。

反応温度は０～１５０℃、例えば１０～５０℃が好ましい。反応温度が高いと、生成物が分解しはじめるので好ましくはない。

反応圧力は特に指定はないが、大気圧～２ＭＰａ（ゲージ圧）であってよい。反応圧力が高いと原料のR_fCOClが液化するため、反応物の接触が改善され、反応が進みやすくなる。

反応時間は、特に限定されないが、２０～６００分、例えば１２０～２４０分であってよい。

本発明では、R_fCOClと安価なアルカリ金属或いはアルカリ土類金属の炭酸塩を用いることで、１段階の反応で収率よく$(R_fCO)_2O$を合成する。

本反応では溶媒を用いなくても良いが、発熱反応を伴うので、除熱を行なう目的として、溶媒を用いてもよい。

溶媒としては、極性溶媒及び無極性溶媒を使用することができる。

極性溶媒としては、アセトニトリル（CH_3CN）、$CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$（n＝０～４）、ニトロベンゼン（$C_6H_5NO_2$）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、アセトンが挙げられる。

無極性溶媒としては、フッ素系溶媒（例えば、$C_4F_6Cl_4$、$C_6F_9Cl_5$）、CCl_4、C_nH_{2n+2}（n＝５～１０）が挙げられる。

極性溶媒を用いると炭酸ガスの生成後、無水物が生成するが、無極性溶媒では、炭酸ガスの生成と無水物の生成が同時に進行することがある。設備にも依存するが、極性溶媒の方が生成した炭酸ガスの処理がしやすいことがある。

例えばR_fCOClがCF_3COClであり炭酸塩がNa_2CO_3である場合、全体の反応は$2CF_3COCl+Na_2CO_3\rightarrow(CF_3CO)_2O+2NaCl+CO_2$となるが、この反応は、$CF_3COCl+Na_2CO_3\rightarrow CF_3COONa+NaCl+CO_2$および$CF_3COONa+CF_3COCl\rightarrow(CF_3CO)_2O+NaCl$の２段階の反応で進行している。従って、この反応を１工程で進めることもできるが、上記のように２工程に区切ることもできる。この場合、生成する炭酸ガスを抜き出せば、反応器の圧力を大きくしなくてすむため、設備的（耐圧）に有利に

なる。特に極性溶媒を用いると、上記２段階反応を定量的に進行させることができる。即ち、１段目の反応に見合うCF_3COCl原料(当量の原料)を導入すると、２段目の反応に進行することなく１段目の反応で停止する。そのため、炭酸ガスを途中で抜く場合、原料をロスすることなしに抜けるためさらに有利となる。また２段目の反応は、逆反応が進行するため、最終的に７０℃以下、好ましくは５０℃以下、さらに好ましくは３０℃以下で行うことがよい。従って、目的生成物を回収する際にもこの温度で行うことが好ましく、蒸留回収では減圧して行うことが好ましい。

本発明によって得られた$(R_fCO)_2O$は、R_fCO化剤、脱水剤として使用できる。

発明の好ましい態様

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例１

２５０ｃｃＳＵＳオートクレーブに乾燥したNa_2CO_3　９．３ｇ（８７．７ｍｍｏｌ)を仕込み、その後、オートクレーブをドライアイス/アセトンで冷却し、CF_3COCl　２３．２ｇ(１７５．４ｍｍｏｌ)を仕込み、攪拌反応させた。反応温度は２１．４℃～３１．７℃で、反応時間は８０分であった。最高圧力は、０．８ＭＰａであった。収率は、^{19}F－ＮＭＲより８９．７％であった（転化率８９．７％、選択率１００％）。

実施例２

２５０ｃｃＳＵＳオートクレーブに乾燥したNa_2CO_3　８．２ｇ(７７．４ｍｍｏｌ)を仕込み、その後、溶媒として$C_4F_6Cl_4$を５０ｍｌ仕込んだ。オートクレーブをドライアイス/アセトンで冷却し、CF_3COCl　２１．７ｇ(１６３．８ｍｍｏｌ)を仕込み、攪拌反応させた。反応温度は２５．０℃～２６．１℃で、反応時間は２７５分であった。最高圧力は、０．３７ＭＰａであった。収率は、^{19}F－ＮＭＲより８７．４％であった（転化率８７．４％、選択率１００％）。

実施例３

２５０ｃｃＳＵＳオートクレーブに乾燥したNa_2CO_3　９．３ｇ（８７．７ｍｍｏｌ）を仕込み、その後、溶媒として$C_4F_6Cl_4$を５０ｍｌ仕込んだ。オートクレーブをドライアイス/アセトンで冷却し、CF_3COCl　２５．２ｇ（１９０．２ｍｍｏｌ）を仕込み、撹拌反応させた。反応温度は７１．１℃～７７．６℃で、反応時間は２２２分であった。最高圧力は、０．８３ＭＰａであった。収率は、^{19}F－ＮＭＲより８５．２％であった（転化率８５．２％、選択率１００％）。

実施例４

２５０ｃｃＳＵＳオートクレーブに乾燥したNa_2CO_3　９．４ｇ（８８．７ｍｍｏｌ）を仕込み、その後、溶媒としてC_6H_{14}を５０ｍｌ仕込んだ。オートクレーブをドライアイス/アセトンで冷却し、CF_3COCl　２４．０ｇ（１８１．１ｍｍｏｌ）を仕込み、撹拌反応させた。反応温度は２２．１℃～２５．０℃ で、反応時間は２３１分であった。最高圧力は、０．５３ＭＰａであった。収率は、^{19}F－ＮＭＲより＞８４．５％であった（転化率＞８４．５％、選択率１００％）。

実施例５

２５０ｃｃＳＵＳオートクレーブに乾燥したNa_2CO_3　９．６ｇ（９０．６ｍｍｏｌ）を仕込み、その後、溶媒としてCH_3CNを５０ｍｌ仕込んだ。オートクレーブをドライアイス/アセトンで冷却し、CF_3COCl　２４．７ｇ（１８６．４ｍｍｏｌ）を仕込み、撹拌反応させた。反応温度は２１．６℃～６０．０℃で、反応時間は１７５分であった。最高圧力は、０．３６ＭＰａであった。収率は、^{19}F－ＮＭＲより７４．０％であった（転化率＞７４．０％、選択率１００％）。

実施例６（２段階反応）

５００ｍｌの精留塔付きＳＵＳオートクレーブにNa_2CO_3　２００ｇ（１．８９ｍｏｌ）、CH_3CN　３３５ｍｌ（２６０ｇ）を仕込んだ。その後、系内を真空置換し２段階で反応を行なった。

１段目の反応は、オートクレーブを氷浴で冷却し、仕込み時間：３～６ｍｉｎ、仕込み後反応時間：１０ｍｉｎ、その後CO_2ブロー時間：５ｍｉｎの条件で２

９ｇづつＣＦ$_3$ＣＯＣｌを仕込み、繰り返し反応を行なった（９回仕込んだ）。反応に使用したＣＦ$_3$ＣＯＣｌは最終的に２５４ｇ（１．９２ｍｏｌ）であった。１段目反応終了後、ＣＨ$_3$ＣＮを４００ｍｍＨｇの減圧下で３００ｍｌ抜き出した。

ＣＨ$_3$ＣＮの抜き出し後、ＣＦ$_3$ＣＯＣｌを２５９ｇ（１．９６ｍｏｌ）仕込んで温度４０℃以下で２段目の反応を行なった。終了時の温度は２７℃であった。２段目の反応終了後、４００ｍｍＨｇの減圧下で蒸留を行い、（ＣＦ$_3$ＣＯ）$_2$Ｏを３３２ｇ（１．５４ｍｏｌ）回収した。収率は^{19}Ｆ-ＮＭＲによれば８１．６％であった（転化率８１．６％、選択率　１００％）。

発明の効果

本発明によれば、Ｒ$_f$ＣＯＣｌを原料として、１段階の反応で、（Ｒ$_f$ＣＯ）$_2$Ｏを製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. R_fCOClとM_mCO_3を反応させて$(R_fCO)_2O$を製造する方法：[式中、R_fは水素原子の全てまたは一部をフッ素原子またはフッ素原子と他のハロゲン原子で置換された、酸素原子を有してもよい炭素数１～２０の飽和炭化水素基であり、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、mはMがアルカリ金属ならば２、Mがアルカリ土類金属ならば１である。]。

2. 反応温度が０℃～１５０℃である請求項１に記載の方法。

3. 反応圧力が大気圧～２ＭＰａ(ゲージ圧)である請求項１に記載の方法。

4. 溶媒として極性溶媒を用いる請求項１、２または３に記載の方法。

5. 反応を２段階に分けて、１段階目の反応中に炭酸ガスを抜き出す請求項１～４のいずれかに記載の方法。

6. 生成した$(RfCO_2)O$を減圧下で蒸留回収する請求項１～５のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/08765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C07C51/54, C07C53/18

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] C07C51/54, C07C53/18

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)
CA(STN), REGISTRY(STN), CASREACT(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 3676491, A (Daikin Kogyo Co., Ltd.), 11 July, 1972 (11.07.72) & JP, 46-6888, B1 & GB, 1203209, A & DE, 1929807, A1	1-6
A	JP, 45-38523, B1 (Daikin Industries, Ltd.), 05 December, 1970 (05.12.70) (Family: none)	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 February, 2001 (20.02.01)	06 March, 2001 (06.03.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０８７６５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０７Ｃ５１／５４，Ｃ０７Ｃ５３／１８

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　Ｃ０７Ｃ５１／５４，Ｃ０７Ｃ５３／１８

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）

ＣＡ（ＳＴＮ），ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ），ＣＡＳＲＥＡＣＴ（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
Ａ	US,3676491,A(Daikin Kogyo Co.,Ltd.) 11.JULY 1972(11.07.72)& JP,46-6888,B1 & GB,1203209,A & DE,1929807,A1	１－６
Ａ	JP,45-38523,B1(ダイキン工業株式会社) 5.12月.1970(05.12.70) (ファミリーなし)	１－６

☐ 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	国際調査報告の発送日
２０．０２．０１	06.03.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
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	松本　直子　印	４Ｈ	９５４６
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）