

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成23年11月24日(2011.11.24)

【公開番号】特開2010-235600(P2010-235600A)

【公開日】平成22年10月21日(2010.10.21)

【年通号数】公開・登録公報2010-042

【出願番号】特願2010-54088(P2010-54088)

【国際特許分類】

C 0 7 C 313/04 (2006.01)

C 0 7 C 211/05 (2006.01)

C 0 7 C 309/12 (2006.01)

C 0 7 C 303/32 (2006.01)

C 0 7 C 381/12 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 313/04 C S P

C 0 7 C 211/05

C 0 7 C 309/12

C 0 7 C 303/32

C 0 7 C 381/12

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成23年10月7日(2011.10.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 0】

請求項 4 乃至請求項 9 の何れかにおいて、酸化反応後に得られたフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩の粗体を、有機溶媒で抽出し、その有機溶媒からなる層を、水で洗浄して精製することを特徴とする、請求項 4 乃至請求項 9 の何れかに記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 0 9】

で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得、さらに一般式 [7]

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 6】

前記一般式 [2] において、 A^+ はアンモニウムイオンを表し、R は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式有機基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数 3 ~ 30 の単環式もしくは

多環式ラクトン、あるいは炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す。(ここで、該アルキル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の 2 つの水素原子は 1 つの酸素原子で置換されケト基となっても良い。ただし、R として、その構造内に、非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)を有するものは除く。X は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。n は、1 ~ 8 の整数を表す。)

A⁺ で示されるアンモニウムイオンは具体的に、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、メチルアンモニウムイオン(MeNH₃⁺)、ジメチルアンモニウムイオン(Me₂NH₂⁺)、トリメチルアンモニウムイオン(Me₃NH⁺)、エチルアンモニウムイオン(EtNH₃⁺)、ジエチルアンモニウムイオン(Et₂NH₂⁺)、トリエチルアンモニウムイオン(Et₃NH⁺)、n-プロピルアンモニウムイオン(n-PrNH₃⁺)、ジ-n-プロピルアンモニウムイオン(n-Pr₂NH₂⁺)、トリ-n-プロピルアンモニウムイオン(n-Pr₃NH⁺)、i-プロピルアンモニウムイオン(i-PrNH₃⁺)、ジ-i-プロピルアンモニウムイオン(i-Pr₂NH₂⁺)、トリ-i-プロピルアンモニウムイオン(i-Pr₃NH⁺)、n-ブチルアンモニウムイオン(n-BuNH₃⁺)、ジ-n-ブチルアンモニウムイオン(n-Bu₂NH₂⁺)、トリ-n-ブチルアンモニウムイオン(n-Bu₃NH⁺)、sec-ブチルアンモニウムイオン(sec-BuNH₃⁺)、ジ-sec-ブチルアンモニウムイオン(sec-Bu₂NH₂⁺)、トリ-sec-ブチルアンモニウムイオン(sec-Bu₃NH⁺)、tert-ブチルアンモニウムイオン(t-BuNH₃⁺)、ジ-tert-ブチルアンモニウムイオン(t-Bu₂NH₂⁺)、トリ-tert-ブチルアンモニウムイオン(t-Bu₃NH⁺)、ジイソプロピルエチルアンモニウム(i-Pr₂EtNH⁺)、フェニルアンモニウムイオン(PhNH₃⁺)、ジフェニルアンモニウムイオン(Ph₂NH₂⁺)、トリフェニルアンモニウムイオン(Ph₃NH⁺)、テトラメチルアンモニウムイオン(Me₄N⁺)、テトラエチルアンモニウムイオン(Et₄N⁺)、トリメチルエチルアンモニウムイオン(Me₃EtN⁺)、テトラ-n-プロピルアンモニウムイオン(n-Pr₄N⁺)、テトラ-i-プロピルアンモニウムイオン(i-Pr₄N⁺)、テトラ-n-ブチルアンモニウムイオン(n-Bu₄N⁺)、もしくは下記の構造を有するイオンが例示できる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0135】

具体的には、トリメチルアンモニウムイオン(Me₃NH⁺)、トリエチルアンモニウムイオン(Et₃NH⁺)、トリ-n-プロピルアンモニウムイオン(n-Pr₃NH⁺)、トリ-i-プロピルアンモニウムイオン(i-Pr₃NH⁺)、トリ-n-ブチルアンモニウムイオン(n-Bu₃NH⁺)、トリ-sec-ブチルアンモニウムイオン(sec-Bu₃NH⁺)、トリ-tert-ブチルアンモニウムイオン(t-BuNH⁺)、ジイソプロピルエチルアンモニウム(n-Pr₂EtNH⁺)、トリフェニルアンモニウムイオン(Ph₃NH⁺)、もしくは下記の構造を有するイオンが例示できる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0138】

これらの中でも特に、トリメチルアンモニウムイオン (Me_3NH^+)、トリエチルアンモニウムイオン (Et_3NH^+)、ジイソプロピルエチルアンモニウム ($i\text{-Pr}_2\text{EtNH}^+$) が好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0269

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0269】

反応終了後、抽出、再結晶等の通常的手段により、一般式 [10] で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得ることができる。また、必要によりカラムクロマトグラフィー、再結晶等により精製することもできる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0276

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0276】

本工程は、第5工程における、一般式 [7] で表されるカルボン酸類およびカルボン酸ハライド類の代わりに一般式 [11] で表されるカルボン酸類およびカルボン酸ハライド類を使用し、一般式 [8] で表されるカルボン酸無水物類の代わりに一般式 [12] で表されるカルボン酸無水物類を使用する以外は第5工程と同様の方法を用い、対応するプロモフルオロアルコールから一般式 [1] で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルを製造することができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0278

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0278】

[実施例1-1]

[安息香酸 6 - プロモ - 5, 5, 6, 6 - テトラフルオロヘキサンの製造] (前工程: エステル化工程1)

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0304

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0304】

2 L の反応器に、実施例1-3と同様の方法で得られたトリエチルアンモニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 6 - ベンゾイルオキシヘキサン - 1 - スルホナート 20.0 g (純度 98%、42.7 mmol)、水 50 mL、48% 水酸化ナトリウム水溶液 10 g (120 mmol / 2.8 当量) を加え、室温で2時間攪拌した。その後、37% 塩酸水溶液 15 g (152 mmol / 3.6 当量) を加え室温で1時間攪拌し、ジイソプロピルエーテル 30 mL で2回洗浄し、得られた水層を溶媒留去することで目的とする 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 6 - ヒドロキシヘキサンスルホン酸ナトリウム 14.9 g を得た。このとき純度は75%、収率は95%であった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0308

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0308】

〔トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 6 - ヒドロキシヘキサンスルホナートの物性〕

^1H NMR (測定溶媒: 重ジメチルスルホキシド, 基準物質: テトラメチルシラン); δ = 7.90 (m, 15H), 4.43 (s, 1H), 3.37 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 1.47 (m, 4H)

^{19}F NMR (測定溶媒: 重ジメチルスルホキシド, 基準物質: トリクロロフルオロメタン); δ = -111.9 (s, 2F), -117.3 (s, 2F)

〔実施例 3 - 3〕

〔トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 6 - メタクリロイルオキシヘキサンスルホナートの製造〕(第5工程: エステル化工程2)

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0323

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0323】

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えたガラスのフラスコに比較例1-2で得られた、純度39%の1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 6 - シクロヘキシルカルボニルオキシヘキサン - 1 - スルフィン酸ナトリウム 10.0 g (10.5 mmol)、タングステン酸ナトリウム二水和物を触媒量及び水10 mlを投入し攪拌した。その後、氷浴にて30%過酸化水素水2.4 g (21.0 mmol)を滴下した。滴下終了後、室温にて1時間攪拌を継続し、 ^{19}F NMRにて反応終了を確認した。反応液を濃縮後、ジイソプロピルエーテル10 mlで洗浄した。続いてろ過し、得られた固体を乾燥後、白色固体として1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 6 - シクロヘキシルカルボニルオキシヘキサン - 1 - スルホン酸ナトリウム 9.1 g (収率90%、純度40%)が得られた。このとき、7%のシクロヘキサンカルボン酸 6 - ブロモ - 5, 5, 6, 6 - テトラフルオロフルオロヘキサンが副生していた。