



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0004221
(43) 공개일자 2024년01월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/363 (2006.01) *A62D 3/40* (2007.01)
C07B 35/06 (2006.01) *C07C 19/08* (2006.01)
C07C 41/01 (2006.01) *C07C 43/12* (2006.01)
C07C 53/21 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 17/363 (2013.01)
A62D 3/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7026857
- (22) 출원일자(국제) 2022년04월27일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년08월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/019051
- (87) 국제공개번호 WO 2022/230929
 국제공개일자 2022년11월03일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2021-077490 2021년04월30일 일본(JP)

- (71) 출원인
에이지씨 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
- (72) 발명자
후지타 도모유키
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
 에이지씨가부시킴가이샤 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **폴리플루오로카르복실산류의 분해 방법**

(57) 요약

본 발명은, 폴리플루오로카르복실산류와, 물과, 염기성 화합물을 포함하는 혼합물을 가열하는 것을 특징으로 하는, 폴리플루오로카르복실산류의 분해 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07B 35/06 (2013.01)

C07C 19/08 (2013.01)

C07C 41/01 (2013.01)

C07C 43/12 (2013.01)

C07C 53/21 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리플루오로카르복실산류와, 물과, 염기성 화합물을 포함하는 혼합물을 가열하는 것을 특징으로 하는, 폴리플루오로카르복실산류의 분해 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 염기성 화합물이, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 및 탄산수소칼륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물인, 분해 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 혼합물의 pH 가, 10 이상인, 분해 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합물이, 금속 분말, 과산화수소, 오존, 및 퍼옥소이황산 이온을 포함하지 않는, 분해 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열에 있어서의 온도가 150 °C 초과 195 °C 미만인, 분해 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리플루오로카르복실산류가, 탄소수 4 ~ 16 의 불소화 알킬기를 갖는, 분해 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리플루오로카르복실산류가, 퍼플루오로카르복실산 또는 그 염인, 분해 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 퍼플루오로카르복실산이, 퍼플루오로옥탄산인, 분해 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리플루오로카르복실산류의 분해물이, 하기 식 (D1) 로 나타내는 불소화 화합물인, 분해 방법.

Rf-H (D1)

식 (D1) 중, Rf 는, 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 탄소수 3 ~ 15 의 불소화 알킬기이다.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 본 발명은, 폴리플루오로카르복실산류의 분해 방법에 관한 것이다.
- [0002] 본원은, 2021년 4월 30일에, 일본에 출원된 일본 특허출원 2021-077490호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

- [0003] 최근, 계면 활성제나 표면 처리제 등에 이용되어 온 함불소 유기 화합물의 환경 잔류성의 염려로부터, 각종 불소 수지 제품이나, 그 밖의 공업 제품, 음료수, 공장 배수, 하수 등으로부터의 플루오로카르복실산류를 삭감하고자 하는 움직임이 있다.
- [0004] 이들 함불소 유기 화합물은, 결합 에너지가 큰 탄소-불소 결합으로 형성되어 있기 때문에 안정성이 높고, 분해하기 어렵다. 예를 들어 비특허문헌 1 에서는, 307 °C 에서 65 시간 가열하면, 4 % 분해되는 것이 기재되어 있다.
- [0005] 이와 같은 배경으로부터, 특히 폴리플루오로카르복실산류의 분해 방법에 대해서는, 여러 가지 검토가 실시되고 있다. 예를 들어, 350 °C 의 고온에서 철분과 함께 반응시키는 방법 (특허문헌 1), 과산화수소와의 반응에 의해 분해하는 방법 (특허문헌 2), 퍼옥소이황산 이온과 함께 가열하는 방법 (특허문헌 3) 등이 알려져 있다.
- [0006] 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 방법에서는, 매우 고온의 반응이 필요하고, 공업적으로 실시하려면 설비상의 제약이 크다. 특허문헌 2 에 기재된 방법에서는, 폴리플루오로카르복실산의 분해율이 낮다. 특허문헌 3 에 기재된 방법에서는, 높은 분해율을 달성하려면 산화성 물질인 퍼옥소이황산염이 과잉량 필요하고, 그 비용이나 관리가 발생한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-306736호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2006-169146호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2008-285449호

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) Journal of Fluorine Chemistry 126 (2005) 1510-1516

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 폴리플루오로카르복실산류의 분해 방법으로는, 종래의 방법에서는 분해능이 불충분하고, 또 비용적인 부하가 높은 점에서, 보다 간편하게 분해할 수 있는 방법이 요구되고 있다.
- [0010] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여, 폴리플루오로카르복실산류를 보다 간편하고 또한 저렴한 수법으로 효율적으로 분해하는 방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 이하의 구성에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다. 구체적으로는, 폴리플루오로카르복실산류와, 물과, 염기성 화합물을 포함하는 혼합물을 가열한 경우에, 폴리플루오로카르복실산류의 분해능이 향상되는 것을 지견하였다.
- [0012] [1] 폴리플루오로카르복실산류와, 물과, 염기성 화합물을 포함하는 혼합물을 가열하는 것을 특징으로 하고, 폴

리플루오로카르복실산류와 물의 질량비 (폴리플루오로카르복실산류 : 물) 는, $1 : 1 \times 10^{15} \sim 1 : 0.01$ 이 바람직하고, $1 : 1 \times 10^{12} \sim 1 : 0.1$ 이 보다 바람직하고, $1 : 1 \times 10^9 \sim 1 : 1$ 이 더욱 바람직하고, $1 : 1 \times 10^6 \sim 1 : 10$ 이 특히 바람직한, 폴리플루오로카르복실산류의 분해 방법.

- [0013] [2] 상기 염기성 화합물이, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 및 탄산수소칼륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물이고, 수산화나트륨, 수산화칼륨이 바람직하고, 수산화칼륨이 보다 바람직한, [1] 에 기재된 분해 방법.
- [0014] [3] 상기 혼합물의 pH 가, 10 이상이고, 10 ~ 14 가 바람직하고, 12 이상이 보다 바람직하고, 12 ~ 14 가 더욱 바람직한, [1] 또는 [2] 에 기재된 분해 방법.
- [0015] [4] 상기 혼합물의 총질량에 대한, 금속 분말, 과산화수소, 오존, 및 퍼옥소이황산 이온의 합계 함유량이 1 질량% 이하이고, 상기 혼합물이 금속 분말, 과산화수소, 오존, 및 퍼옥소이황산 이온을 포함하지 않는 것이 바람직한, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 분해 방법.
- [0016] [5] 상기 가열에 있어서의 온도는 150 °C 초과 195 °C 미만이고, 155 ~ 190 °C 가 바람직하고, 160 ~ 185 °C 가 보다 바람직하고, 165 ~ 180 °C 가 더욱 바람직하고, 가열 시간은 1 ~ 24 시간이 바람직하고, 1 시간 이상 12 시간 미만이 보다 바람직하고, 1 시간 이상 6 시간 미만이 더욱 바람직한, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 분해 방법.
- [0017] [6] 상기 폴리플루오로카르복실산류가, 탄소수 4 ~ 16 의 불소화 알킬기를 갖고, 탄소수 5 ~ 15 의 불소화 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 탄소수 6 ~ 14 의 불소화 알킬기를 갖는 것이 보다 바람직한, [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 분해 방법.
- [0018] [7] 상기 폴리플루오로카르복실산류가, 퍼플루오로카르복실산 또는 그 염이고, 노나플루오로펜탄산, 퍼플루오로옥탄산, 퍼플루오로노난산, 퍼플루오로데칸산, 퍼플루오로운데칸산, 퍼플루오로도데칸산 또는 그 염이 바람직한, [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 분해 방법.
- [0019] [8] 상기 퍼플루오로카르복실산이, 퍼플루오로옥탄산인, [7] 에 기재된 분해 방법.
- [0020] [9] 상기 폴리플루오로카르복실산류의 분해물이, 하기 식 (D1) 로 나타내는 불소화 화합물인, [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 분해 방법.
- [0021] Rf-H (D1)
- [0022] 식 (D1) 중, Rf 는, 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 탄소수 3 ~ 15 의 불소화 알킬기이다.
- [0023] [10] 폴리플루오로카르복실산류와, 물과, 염기성 화합물을 포함하는 혼합물을 가열하는 것을 특징으로 하고, 폴리플루오로카르복실산류와 물의 질량비 (폴리플루오로카르복실산류 : 물) 는, $1 : 1 \times 10^{15} \sim 1 : 0.01$ 이 바람직하고, $1 : 1 \times 10^{12} \sim 1 : 0.1$ 이 보다 바람직하고, $1 : 1 \times 10^9 \sim 1 : 1$ 이 더욱 바람직하고, $1 : 1 \times 10^6 \sim 1 : 10$ 이 특히 바람직한, 불소화 화합물의 제조 방법.
- [0024] [11] 상기 염기성 화합물이, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 및 탄산수소칼륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물이고, 수산화나트륨, 수산화칼륨이 바람직하고, 수산화칼륨이 보다 바람직한, [10] 에 기재된 제조 방법.
- [0025] [12] 상기 혼합물의 pH 가, 10 이상이고, 10 ~ 14 가 바람직하고, 12 이상이 보다 바람직하고, 12 ~ 14 가 더욱 바람직한, [10] 또는 [11] 에 기재된 제조 방법.
- [0026] [13] 상기 혼합물의 총질량에 대한, 금속 분말, 과산화수소, 오존, 및 퍼옥소이황산 이온의 합계 함유량이 1 질량% 이하이고, 상기 혼합물이 금속 분말, 과산화수소, 오존, 및 퍼옥소이황산 이온을 포함하지 않는 것이 바람직한, [10] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0027] [14] 상기 가열에 있어서의 온도는 150 °C 초과 195 °C 미만이고, 155 ~ 190 °C 가 바람직하고, 160 ~ 185 °C 가 보다 바람직하고, 165 ~ 180 °C 가 더욱 바람직하고, 가열 시간은 1 ~ 24 시간이 바람직하고, 1 시간 이상 12 시간 미만이 보다 바람직하고, 1 시간 이상 6 시간 미만이 더욱 바람직한, [10] ~ [13] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

- [0028] [15] 상기 폴리플루오로카르복실산류가, 탄소수 6 ~ 16 의 불소화 알킬기를 갖고, 탄소수 5 ~ 15 의 불소화 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 탄소수 6 ~ 14 의 불소화 알킬기를 갖는 것이 보다 바람직한, [10] ~ [14] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0029] [16] 상기 폴리플루오로카르복실산류가, 퍼플루오로카르복실산 또는 그 염이고, 노나플루오로펜탄산, 퍼플루오로옥탄산, 퍼플루오로노난산, 퍼플루오로데칸산, 퍼플루오로운데칸산, 퍼플루오로도데칸산 또는 그 염이 바람직한, [10] ~ [15] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0030] [17] 상기 퍼플루오로카르복실산이, 퍼플루오로옥탄산인, [16] 에 기재된 제조 방법.
- [0031] [18] 상기 폴리플루오로카르복실산류의 분해물이, 하기 식 (D1) 로 나타내는 불소화 화합물인, [10] ~ [17] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0032] Rf-H (D1)
- [0033] 식 (D1) 중, Rf 는, 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 탄소수 3 ~ 15 의 불소화 알킬기이다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 방법에 의하면, 폴리플루오로카르복실산류를 보다 간편하고 또한 저렴한 수법으로 효율적으로 분해할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명의 제 1 양태는, 폴리플루오로카르복실산류와, 물과, 염기성 화합물을 포함하는 혼합물을 가열하는, 퍼플루오로카르복실산류의 분해 방법이다.
- [0036] 폴리플루오로카르복실산류란, 카르복시기에 2 이상의 불소 원자를 갖는 1 개의 유기기가 결합한 화합물 (폴리플루오로카르복실산), 그리고 그 염 및 전구체를 의미한다.
- [0037] 상기 염으로는, 폴리플루오로카르복실산의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 암모늄염 등을 들 수 있고, 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염, 칼슘염, 마그네슘염이 바람직하고, 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염이 보다 바람직하다.
- [0038] 상기 전구체로는, 불소화 알코올, 불소화 알데히드, 불소 원자를 갖는 산 할라이드, 불소화 카르복실산에스테르 등을 들 수 있다. 불소화 알코올은, 폴리플루오로카르복실산의 카르복시기 중의 카르보닐기의 산소 원자가 2 개의 수소 원자로 치환된 화합물이다. 불소화 알데히드는, 폴리플루오로카르복실산의 카르복시기 중의 수산기가 수소 원자로 치환된 화합물이다. 불소 원자를 갖는 산 할라이드는, 폴리플루오로카르복실산의 카르복시기 중의 수산기가 할로젠 원자로 치환된 화합물이다. 불소화 카르복실산에스테르는, 폴리플루오로카르복실산의 카르복시기 중의 수산기의 수소 원자가 1 개의 탄화수소기로 치환된 화합물이다.
- [0039] 본 실시형태의 폴리플루오로카르복실산류는, 불소화 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 퍼플루오로알킬기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 불소화 알킬기는, 에테르성 산소 원자를 갖는 불소화 알킬기여도 된다. 에테르성 산소 원자를 갖는 불소화 알킬기란, 불소화 알킬기 중의 탄소-탄소 결합 사이에 산소 원자가 삽입된 불소화 알킬기를 의미한다. 불소화 알킬기는, 폴리플루오로카르복실산류 중의 카르보닐기의 탄소 원자에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 불소화 알킬기, 퍼플루오로알킬기의 탄소수는, 4 ~ 16 이 바람직하고, 5 ~ 15 가 보다 바람직하고, 6 ~ 14 가 더욱 바람직하다. 상기 폴리플루오로카르복실산류는, 퍼플루오로알킬기를 갖는 카르복실산, 그 염 또는 전구체인 것이 바람직하고, 퍼플루오로알킬기를 갖는 카르복실산 또는 그 염인 것이 보다 바람직하다. 또한, 불소화 알킬기란, $-C_nH_{2n+1}$ (n 은 양의 정수) 로 나타내는 알킬기, 또는 시클로알킬기의 수소 원자의 적어도 2 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기이고, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다. 퍼플루오로알킬기란, $-C_nH_{2n+1}$ (n 은 양의 정수) 로 나타내는 알킬기, 또는 시클로알킬기의 수소 원자가 전부 불소 원자로 치환된 기이다.
- [0040] 탄소수 4 ~ 16 의 불소화 알킬기를 갖는 폴리플루오로카르복실산으로는, 폴리플루오로펜탄산, 폴리플루오로옥탄산, 폴리플루오로노난산, 폴리플루오로데칸산, 폴리플루오로운데칸산, 폴리플루오로도데칸산, 폴리플루오로도트라데칸산 등을 들 수 있다.
- [0041] 퍼플루오로알킬기를 갖는 카르복실산으로는, 노나플루오로펜탄산, 퍼플루오로옥탄산, 퍼플루오로노난산, 퍼플루

오로테칸산, 퍼플루오로오로테칸산, 퍼플루오로도테칸산 등을 들 수 있고, 퍼플루오로옥탄산이 바람직하다.

- [0042] 본 실시형태의 폴리플루오로카르복실산류는, 하기 일반식 (A1) 로 나타내는 퍼플루오로카르복실산 또는 그 염인 것이 바람직하다.
- [0043] $(R^F COO)_{n1}M$ (A1)
- [0044] R^F 는, 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 탄소수 4 ~ 16 의 퍼플루오로알킬기이다. 퍼플루오로알킬기는, 상기 서술한 바와 같다. 퍼플루오로알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기를 갖고 있어도 되고, 고리 구조를 갖고 있어도 된다. 퍼플루오로알킬기는, 직사슬형인 것이 바람직하다. 또, 상기 탄소수는, 4 ~ 16 이 보다 바람직하고, 5 ~ 15 가 보다 바람직하고, 6 ~ 14 가 더욱 바람직하다. R^F 가 에테르성 산소 원자를 갖는 경우, 에테르성 산소 원자의 수는 1 ~ 4 개가 바람직하고, 1 ~ 3 개가 보다 바람직하다.
- [0045] M 은, H, Li, Na, K, NH_4 , Ca, 또는 Mg 를 나타낸다. M 이 H, Li, Na, K, NH_4 인 경우, n1 은 1 이고, M 이 Ca, Mg 인 경우에는, n1 은 2 이다. M 으로는, Li, Na, K, NH_4 가 바람직하다. 이들은 수용성이고, 취급이 용이하다.
- [0046] 본 실시형태에 있어서, 폴리플루오로카르복실산류는, 물과, 염기성 화합물과 함께 가열된다. 폴리플루오로카르복실산류는, 물에 용해되어 있어도 되고 용해되어 있지 않아도 되며, 용해되어 있는 것이 바람직하다. 폴리플루오로카르복실산류와 물의 질량비 (폴리플루오로카르복실산류 : 물) 는, 1 : 1×10^{15} ~ 1 : 0.01 이 바람직하고, 1 : 1×10^{12} ~ 1 : 0.1 이 더욱 바람직하고, 1 : 1×10^9 ~ 1 : 1 이 보다 바람직하고, 1 : 1×10^6 ~ 1 : 10 이 특히 바람직하다. 본 실시형태의 방법에서는, 폴리플루오로카르복실산류의 농도가 높아도 효율적으로 분해가 가능하고, 또, 폴리플루오로카르복실산류의 농도가 낮아도, 더욱 저감시키는 것이 가능하다.
- [0047] 특히, REACH 규칙 (Registration, Evaluation, Authorisation, Restriction and Chemicals) 에 있어서는, 퍼플루오로옥탄산류의 농도가 25 질량ppb 이하일 것이 요구되고 있다. 본 실시형태의 방법이면, 반응 시간이나 반응 온도를 조정함으로써, 퍼플루오로옥탄산의 농도를, 25 질량ppb 이하, 나아가서는 10 질량ppb 정도로까지 저감시킬 수 있다.
- [0048] 혼합물의 총질량에 대한 폴리플루오로카르복실산류의 함유량은, 0.001 ~ 5 질량% 가 바람직하고, 0.005 ~ 4 질량% 가 보다 바람직하고, 0.01 ~ 3 질량% 가 더욱 바람직하다.
- [0049] 가열 온도로는, 150 °C 초과 195 °C 미만인 것이 바람직하고, 155 ~ 190 °C 가 보다 바람직하고, 160 ~ 185 °C 가 더욱 바람직하고, 165 ~ 180 °C 가 특히 바람직하다. 150 °C 초과이면, 분해 속도를 충분히 확보할 수 있어, 공업적인 실시에 바람직하다. 195 °C 미만이면, 가열 증기 등에 의해 용이하게 온도 조절을 할 수 있다. 가열 온도란, 가열 중의 혼합물의 온도를 의미한다.
- [0050] 가열 시간으로는, 특별히 한정되지 않고, 통상적으로 1 ~ 24 시간이다. 본 실시형태의 방법이면, 12 시간 미만, 나아가서는 6 시간 미만 정도의 단시간에 충분히 폴리플루오로카르복실산류를 분해할 수 있다.
- [0051] 폴리플루오로카르복실산류는 산성의 화합물이기 때문에, 특히 고농도에서는, 폴리플루오로카르복실산류의 분해율을 보다 높게 하는 점, 및 부식 방지의 점에서, 염기성 화합물을 첨가한다. 이와 같은 염기성 화합물로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등을 들 수 있고, 수산화나트륨, 수산화칼륨이 바람직하고, 수산화칼륨이 보다 바람직하다.
- [0052] 혼합물 중의 염기성 화합물의 양은, 폴리플루오로카르복실산류의 당량 이상인 것이 바람직하다. 혼합물 중의, 폴리플루오로카르복실산류의 몰수에 대한, 염기성 화합물의 몰수의 비율은, 0.01 ~ 50000000 이 바람직하고, 0.1 ~ 500000 이 보다 바람직하고, 1 ~ 5000 이 더욱 바람직하다.
- [0053] 혼합물의 총질량에 대한 염기성 화합물의 함유량은, 50 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하고, 15 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하이면, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 용액을 사용하여 용이하게 처리 프로세스에 공급 가능하다. 혼합물의 총질량에 대한 염기성 화합물의 함유량은, 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 보다 바람직하고, 1 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 즉, 혼합물의 총질량에 대한 염기성 화합물의 함유량은, 0.01 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 0.1 ~ 30 질량%

가 보다 바람직하고, 1 ~ 15 질량% 가 더욱 바람직하다.

- [0054] 본 실시형태의 방법으로 폴리플루오로카르복실산류를 분해할 때에는, 상기 서술한 폴리플루오로카르복실산류, 물 및 염기성 화합물 이외의 물질이 공존하고 있어도 된다. 상기 물질로는, 알코올류, 카르복실산류, 무기산·유기산의 염 등을 들 수 있다. 본 발명의 하나의 측면으로는, 메탄올이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 또 하나의 측면으로는, 요오드화칼륨이 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [0055] 본 실시형태의 방법으로 폴리플루오로카르복실산류를 분해할 때에는, 금속 분말, 과산화수소, 오존, 및 퍼옥소이황산 이온을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하고, 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다. 실질적으로 포함하지 않는다는, 혼합물의 총질량에 대한 이들의 합계 함유량이 1 질량% 이하인 것을 의미한다. 상기 금속 분말로는, 분말상의 철, 구리, 납, 알루미늄, 아연 등을 예로서 들 수 있다.
- [0056] 본 실시형태의 방법으로 폴리플루오로카르복실산류를 분해하여 얻어지는 불소화 화합물은, 하기 식 (D1) 로 나타낸다.
- [0057] Rf-H (D1)
- [0058] 식 (D1) 중, Rf 는, 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 탄소수 3 ~ 15 의 불소화 알킬기이다. 여기서 불소화 알킬기는, 상기 서술한 바와 같은 기이다. 불소화 알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기를 갖고 있어도 되고, 고리 구조를 갖고 있어도 된다. 불소화 알킬기는, 직사슬형인 것이 바람직하다. 또, 상기 탄소수는, 4 ~ 14 가 보다 바람직하고, 5 ~ 13 이 더욱 바람직하다.
- [0059] 불소화 화합물 (D1) 은 비수용성이고, 층 분리함으로써 분해에 사용한 물과 용이하게 분리 가능하다.
- [0060] 본 실시형태의 방법은, 질소, 공기, 그 밖의 가스를 공존시켜 실시해도 되고, 그들 가스를 탈기시킨 상태에서 실시해도 된다. 조작 압력에 특별히 제한은 없고, 가압이어도 되고 감압이어도 되지만, 감압하면서 분해함으로써 생성된 부생성물을 동시에 제거할 수 있다. 감압하는 경우의 절대 압력으로는, 0.001 ~ 0.099 Mpa 이 바람직하고, 0.01 ~ 0.09 Mpa 이 보다 바람직하고, 0.1 ~ 0.09 Mpa 이 더욱 바람직하다.
- [0061] 본 실시형태의 방법으로 분해를 실시하는 설비의 재질로는, 부식되지 않는 설비이면 되고, 여러 가지 금속, 유리, 세라믹스를 사용할 수 있다.
- [0062] 본 실시형태의 방법을 사용하면, 분해 전의 폴리플루오로카르복실산류의 질량을 기준으로 하여, 이하의 식에 의해 계산되는 폴리플루오로카르복실산류의 분해율을 90.0 % 이상으로 할 수 있고, 나아가서는 95.0 % 이상으로 할 수 있다. 혼합물 중의 폴리플루오로카르복실산의 질량은, 후술하는 액체 크로마토그래피 질량 분석법에 의한 측정으로부터 산출할 수 있다. 이와 같이, 본 실시형태의 방법에서는 폴리플루오로카르복실산류를 효율적으로 분해할 수 있다.
- [0063] 분해율 (%) = (분해 전의 폴리플루오로카르복실산류의 질량 - 분해 후의 폴리플루오로카르복실산류의 질량) / 분해 전의 폴리플루오로카르복실산류의 질량 × 100
- [0064] 염기성 화합물을 포함하는 혼합물에 있어서의, 분해 전의 초기 pH 는, 10 이상이 바람직하고, 12 이상이 보다 바람직하다. 초기 pH 의 상한은, 통상적으로 14 이다. 즉, 초기 pH 는 10 ~ 14 가 바람직하고, 10 ~ 12 가 보다 바람직하다. 초기 pH 가 상기 범위 내이면, 폴리플루오로카르복실산류의 분해율이 더욱 향상된다.
- [0065] 본 발명의 제 2 양태는, 폴리플루오로카르복실산류를 분해하여 불소화 화합물을 얻는, 불소화 화합물의 제조 방법이다.
- [0066] 각 화합물 및 그 분해 방법, 그리고 불소화 화합물 등의 상세에 대해서는, 제 1 양태에서 상기 서술한 바와 같다.
- [0067] 본 실시형태의 방법을 사용하면, 분해 전의 폴리플루오로카르복실산류의 질량을 기준으로 하여, 이하의 식에 의해 계산되는 폴리플루오로카르복실산의 분해물인 불소화 화합물의 회수율을 60.0 % 이상으로 할 수 있고, 나아가서는 70.0 % 이상으로 할 수 있다. 혼합물 중의 불소화 화합물의 질량은, NMR 에 의해 구조를 특정한 후에 물수를 산출하여 질량으로 환산하는 방법, 후술하는 액체 크로마토그래피 질량 분석법에 준거하여 산출하는 방법 등에 의해 결정할 수 있다. 이와 같이, 본 실시형태의 방법에 의하면, 폴리플루오로카르복실산류와 물을 포함하는 혼합물로부터, 보다 간편하게 또한 용이한 방법으로, 폴리플루오로카르복실산류의 분해물인 불소화 화합물을 효율적으로 회수할 수 있다.

- [0068] 회수율 (%) = (분해에 의해 생성된 불소화 화합물의 질량/분해에 의해 생성된 불소화 화합물의 분자량)/(분해 전의 폴리플루오로카르복실산류의 질량/폴리플루오로카르복실산류의 분자량) × 100
- [0069] 실시예
- [0070] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 한정되지 않는다.
- [0071] [폴리플루오로카르복실산의 분해율]
- [0072] 이하의 각 예에서 얻어진 혼합물 중의 폴리플루오로카르복실산의 농도를 액체 크로마토그래피 질량 분석법에 의해 측정하였다. 구체적인 측정 조건은, 다음과 같다. 또한, 농도가 이미 알려진 표준액을 준비하여, 표준 첨가법으로, 폴리플루오로카르복실산의 농도를 산출하였다. 분해 전후의 혼합액으로부터 얻어진 폴리플루오로카르복실산의 농도를 사용하여, 하기 식에 의해 폴리플루오로카르복실산의 분해율을 산출하였다. 또한, 질량 분석 (MS) 에 있어서는, 1 차 이온으로서 $C_7F_{15}COO^-$ (분자 이온 질량 413) 를, 또, 2 차 이온으로서 $C_7F_{15}^-$ (분자 이온 질량 369) 를 검출하여 모니터링하였다.
- [0073] 분해율 및 회수율은 전술한 식에 의해 계산하였다.
- [0074] <LC-MS/MS 측정 조건>
- [0075] 측정 장치 : Agilent 1260 시리즈 HPLC/6460MS
- [0076] (HPLC 조건)
- [0077] 칼럼 : Imtakt 제조 cadenza CD-C18 내경 2 mm Φ , 길이 100 mm
- [0078] 용리액 :
- [0079] (A 액) 0.002 mol/L 아세트산암모늄 수용액, (B 액) HPLC 용 메탄올
- [0080] 유량 : 0.3 mL/분
- [0081] 주입량 : 5 μ L
- [0082] 칼럼 오븐 온도 : 35 $^{\circ}$ C
- [0083] 그레이디언트 조건 : 측정 개시부터의 시간 (분) 과 용리액의 조성 (A 액/B 액 (용량%))
- [0084] 0 분 (38/62) \rightarrow 2 분 (38/62) \rightarrow 5 분 (0/100) \rightarrow 10 분 (0/100) \rightarrow 10.01 분 (38/62) \rightarrow 20 분 (38/62)
- [0085] (MS 조건)
- [0086] 이온화법 : ESI
- [0087] 네블라이저 : N_2
- [0088] 건조 가스 : N_2 (10 L/분)
- [0089] 시스 가스 : N_2 (10 L/분)
- [0090] 건조 가스 온도 : 300 $^{\circ}$ C
- [0091] 시스 가스 온도 : 350 $^{\circ}$ C
- [0092] 검출 이온 : Negative
- [0093] 프래그먼트 전압 : 90 V
- [0094] 컬리전 가스 : N_2
- [0095] 컬리전 : 4 eV
- [0096] 모니터링 : MRM (m/z = 413 및 369)
- [0097] [비교예 1]

- [0098] 퍼플루오로옥탄산 (PFOA) 의 0.15 g 및 증류수의 1,500.0 g 을 혼합하여 혼합물을 얻어, 시험액 1 로 하였다. 시험액 1 중의 PFOA 농도를 측정한 결과, 87 질량ppm 이었다.
- [0099] 교반기를 구비한 1 L 의 하스텔로이제 오토클레이브를 진공 펌프로 감압하고, 시험액 1 을 공기가 들어가지 않도록 투입하고, 오일 베스에서 내온이 170 °C 가 되도록 조정하고, 교반하에 5 시간 유지하였다. 냉각 후, 내용물 중의 PFOA 농도를 측정한 결과, 5.9 질량ppm 이고, 투입한 PFOA 의 농도를 기준으로 한 PFOA 의 분해율을 계산하면, 93.2 % 였다.
- [0100] [실시예 1]
- [0101] PFOA 의 1.5 g, 증류수의 1,000.2 g, 및 48 % 수산화칼륨 수용액의 2.1 g 을 혼합하여, 1,500 질량ppm 의 PFOA 용액 (이하, PFOA 용액 1) 으로 하였다. 또한, PFOA 용액 1 의 54.95 g, 증류수의 464.8 g, 및 48 % 수산화칼륨 수용액의 31.35 g 을 혼합하여 혼합물을 얻어, 시험액 2 로 하였다. 시험액 2 중의 PFOA 농도를 측정한 결과, 154 질량ppm 이었다.
- [0102] 비교예 1 과 동일하게 하여, 170 °C 에서 5 시간 유지하고 냉각시킨 후, 내용물 중의 PFOA 농도를 측정한 결과, 5.9 질량ppm 이고, 투입한 PFOA 의 농도를 기준으로 한 PFOA 의 분해율을 계산하면, 96.2 % 였다.
- [0103] [실시예 2]
- [0104] PFOA 용액 1 의 55.21 g, 증류수의 434.9 g, 48 % 수산화칼륨 수용액의 30.51 g, 및 요오드화칼륨의 30.4 g 을 혼합하여 혼합물을 얻어, 시험액 3 으로 하였다. 시험액 3 중의 PFOA 농도를 측정한 결과, 170 질량ppm 이었다.
- [0105] 비교예 1 과 동일하게 하여, 170 °C 에서 5 시간 유지하고 냉각시킨 후, 내용물 중의 PFOA 농도를 측정한 결과, 4.2 질량ppm 이고, 투입한 PFOA 의 농도를 기준으로 한 PFOA 의 분해율을 계산하면, 97.5 % 였다.
- [0106] [실시예 3]
- [0107] PFOA 용액 1 의 55.04 g, 증류수의 215.2 g, 48 % 수산화칼륨 수용액의 32.56 g, 및 요오드화칼륨의 30.61 g, 및 메탄올의 220.08 g 을 혼합하여 혼합물을 얻어, 시험액 4 로 하였다. 시험액 4 중의 PFOA 농도를 측정한 결과, 154 질량ppm 이었다.
- [0108] 비교예 1 과 동일하게 하여, 170 °C 에서 5 시간 유지하고 냉각시킨 후, 내용물 중의 PFOA 농도를 측정한 결과, 0.3 질량ppm 이고, 투입한 PFOA 의 농도를 기준으로 한 PFOA 의 분해율을 계산하면, 99.8 % 였다.
- [0109] [실시예 4]
- [0110] PFOA 의 15.4 g, 증류수의 449.0 g, 48 % 수산화칼륨 수용액의 50.7 g 을 혼합하여, 슬러리상의 혼합물인 시험액 5 를 얻었다. 오토클레이브를 개방하여 시험액 5 를 투입한 것 이외에는, 비교예 1 과 동일하게 실시하였다. 얻어진 액은 투명하고 2 층 분리되어 있고, 하층의 10.1 g, 상층의 494.75 g 을 회수하였다. 상층 중의 PFOA 농도를 측정한 결과, 600 질량ppm 이었다. 또, PFOA 의 분해율을 계산하면, 98.1 % 였다. 또한, 하층을 회수하여 NMR 로 분석한 결과, C₇F₁₅H 인 것을 확인하고, 투입한 PFOA 의 질량을 기준으로 한 회수율은 73.4 % 였다.
- [0111] 실시예 1 ~ 4 에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 방법을 사용하면, 폴리플루오로카르복실산류를 높은 분해율로 분해할 수 있고, 또 폴리플루오로카르복실산류의 분해물인 불소화 화합물을 효율적으로 회수할 수 있다.

산업상 이용가능성

- [0113] 본 발명의 방법을 사용하면, 계면 활성제나 표면 처리제 등에 사용되는 수용성의 함불소 유기 화합물을 용이하게 분해할 수 있고, 또한 폴리플루오로알킬기를 갖는 불소화 화합물을 효율적으로 회수할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법은, 함불소 유기 화합물에 의한 환경 오염의 방지에 유효하다.