

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4019940号
(P4019940)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 303/22 (2006.01)

C O 7 C 51/09 (2006.01)

C O 7 C 59/135 (2006.01)

C O 7 C 309/82 (2006.01)

C O 7 C 303/22

C O 7 C 51/09

C O 7 C 59/135

C O 7 C 309/82

請求項の数 10 (全 19 頁)

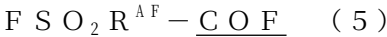
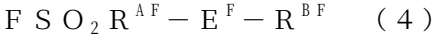
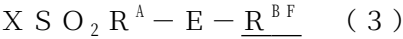
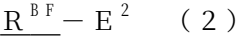
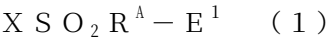
(21) 出願番号	特願2002-546508 (P2002-546508)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成13年11月28日 (2001.11.28)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2001/010407		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(87) 国際公開番号	W02002/044138	(74) 代理人	100088155
(87) 国際公開日	平成14年6月6日 (2002.6.6)		弁理士 長谷川 芳樹
審査請求日	平成16年11月29日 (2004.11.29)	(74) 代理人	100092657
(31) 優先権主張番号	特願2000-361450 (P2000-361450)		弁理士 寺崎 史朗
(32) 優先日	平成12年11月28日 (2000.11.28)	(72) 発明者	伊藤 昌宏
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	渡邊 邦夫
			神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】
【請求項1】

下式（1）で表される化合物と下式（2）で表される化合物とを反応させて下式（3）で表される化合物とし、次に、該式（3）で表される化合物を液相中でフッ素と反応させて下式（4）で表される化合物とし、さらに、該式（4）で表される化合物を分解して下式（5）で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。



〔式中、 R^A が R^{AF} と同数の炭素原子と R^{AF} に対応する炭素骨格構造を有する、2価飽和炭化水素基、部分ハロゲノ2価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素基、または部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基であり、

R^{BF} がペルフルオロ1価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（部分ハロゲノ1価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ〔部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）〕基であり、

R^{AF} がペルフルオロ2価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（部分ハロゲノ2価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ〔部

分ハロゲノ（ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素）] 基であり、

X がハロゲン原子であり、

E¹ および E² のいずれか一方が -C O Z（Z はハロゲン原子）であり、他方が -C H₂ O H であり、

E が -C H₂ O C O - または -C O O C H₂ - であり、

E^F が -C F₂ O C O - または -C O O C F₂ - である。]

【請求項 2】

X がフッ素原子である請求項 1 に記載の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。

【請求項 3】

式 (3) で表される化合物のフッ素含量が 30 質量% 以上である請求項 1 または 2 に記載の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。

【請求項 4】

式 (3) で表される化合物の分子量が 200 ~ 1000 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。

【請求項 5】

式 (3) で表される化合物のフッ素含量が 30 ~ 86 質量% である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。

【請求項 6】

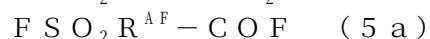
式 (4) で表される化合物を分解して式 (5) で表される化合物を得るとともに、下式 (6) で表される化合物を得る請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。



[式中、R^{BF} は前記と同じ意味を示す。]

【請求項 7】

式 (1) で表される化合物が下式 (1 a) で表される化合物であり、式 (2) で表される化合物が下式 (2 a) で表される化合物であり、式 (3) で表される化合物が下式 (3 a) で表される化合物であり、式 (4) で表される化合物が下式 (4 a) で表される化合物であり、さらに、式 (5) で表される化合物が下式 (5 a) で表される化合物である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。



[式中、Y は、X と同一または異なるハロゲン原子を示す。R^A、R^{AF}、および R^{BF} は、前記と同じ意味を示す。]

【請求項 8】

式 (4 a) で表される化合物を分解して式 (5 a) で表される化合物を得るとともに、下式 (6 a) で表される化合物を得る請求項 7 記載の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。



[式中、R^{BF} は前記と同じ意味を示す。]

【請求項 9】

式 (2 a) で表される化合物が、式 (6 a) で表される化合物と同一構造を有しており、式 (1 a) で表される化合物と反応させる式 (2 a) で表される化合物の少なくとも一部として、式 (4 a) で表される化合物を分解させた反応生成物から得た式 (6 a) で表される化合物の少なくとも一部を用いることにより、式 (5 a) で表される化合物を連続的に得る請求項 8 に記載の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。

【請求項 10】

10

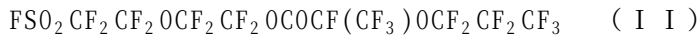
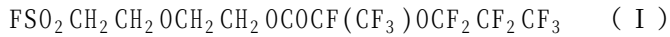
20

30

40

50

下式 (I) で表される化合物または式 (I I) で表される化合物。



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン交換樹脂原料等として有用な含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法、および該製造方法における中間体として有用な新規化学物質に関する。

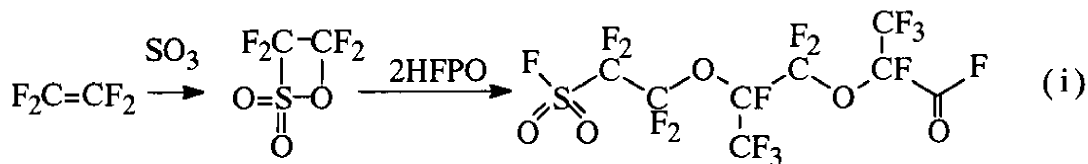
【0002】

【従来の技術】

10

フルオロホルミル基を有する含フッ素スルホニルフルオリド化合物（例えば、下記化合物 (i)）は、イオン交換樹脂の原料として有用な化合物である。従来フルオロホルミル基を有する化合物は、テトラフルオロエチレンと三酸化イオウ (SO_3) との反応により得られる環状化合物に、ペルフルオロアルキレンオキシドを反応させる方法により合成されている。例えば、下式に示されるように、上記環状化合物に、ヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO) を反応させることにより、下記化合物 (i) を得ることができる。

【化1】



20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の合成法は、 SO_3 の取扱いに注意を要することから工業的に実施するには不利な方法であった。また合成の困難性も高いため、低価格化が達成できず、加えて、得られる化合物 (i) が側鎖 ($-\text{CF}_3$) を有する化合物に限定されるため、化合物 (i) の誘導体から合成されるイオン交換膜の膜特性上の問題もあった。

30

【0004】

本発明は従来技術の問題点を解決する目的でなされたものであり、製造上の困難性を解決し、効率的且つ安価に、様々な分子構造を有する含フッ素スルホニルフルオリド化合物を製造できる方法を提供する。

【0005】

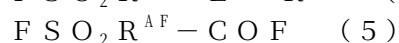
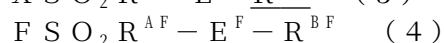
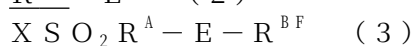
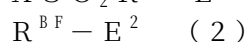
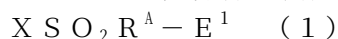
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定構造を有するスルホニルハライド化合物を液相中でフッ素と反応させた後に、反応物を分解する方法を発明することにより、目的とする含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法が実施できることを見いだした。

【0006】

40

すなわち本発明は、下式 (1) で表される化合物と下式 (2) で表される化合物とを反応させて下式 (3) で表される化合物とし、次に、該式 (3) で表される化合物を液相中でフッ素と反応させて下式 (4) で表される化合物とし、さらに、該式 (4) で表される化合物を分解して下式 (5) で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法を提供する。



50

[式中、 R^A が R^{AF} と同数の炭素原子と R^{AF} に対応する炭素骨格構造を有する、2価飽和炭化水素基、部分ハロゲン2価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素基、または部分ハロゲン（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基であり、 R^{BF} がペルフルオロ1価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（部分ハロゲン1価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ〔部分ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）〕基であり、 R^{AF} がペルフルオロ2価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（部分ハロゲン2価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ〔部分ハロゲン（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）〕基であり、Xがハロゲン原子であり、 E^1 および E^2 のいずれか一方が $-COZ$ （Zはハロゲン原子）であり、他方が $-CH_2OH$ であり、Eが $-CH_2OCO-$ または $-COOCH_2-$ であり、 E^F が $-CF_2OCO-$ または $-COOCF_2-$ である。]

10

【0007】

また本発明は、式（4）で表される化合物を分解して式（5）で表される化合物を得るとともに、下式（6）で表される化合物を得る前記製造方法を提供する。



[式中、 R^{BF} は前記と同じ意味を示す。]

【0008】

また本発明は、式（1）で表される化合物が下式（1a）で表される化合物であり、式（2）で表される化合物が下式（2a）で表される化合物であり、式（3）で表される化合物が下式（3a）で表される化合物であり、式（4）で表される化合物が下式（4a）で表される化合物であり、さらに、式（5）で表される化合物が下式（5a）で表される化合物である前記製造方法を提供する。

20



[式中、Yは、Xと同一または異なるハロゲン原子を示す。 R^A 、 R^{AF} および R^{BF} は、前記と同じ意味を示す。]

【0009】

30

また本発明は式（4a）で表される化合物を分解して式（5a）で表される化合物を得るとともに、下式（6a）で表される化合物を得る前記製造方法を提供する。



[式中、 R^{BF} は前記と同じ意味を示す。]

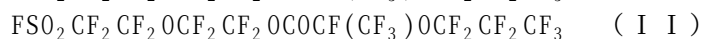
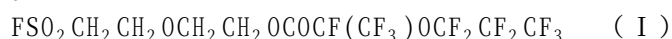
【0010】

また本発明は式（2a）で表される化合物が、式（6a）で表される化合物と同一構造を有しており、式（1a）で表される化合物と反応させる式（2a）で表される化合物の少なくとも一部として、式（4a）で表される化合物を分解させた反応生成物から得た式（6a）で表される化合物の少なくとも一部を用いることにより、式（5a）で表される化合物を連続的に得る前記製造方法を提供する。

40

【0011】

また本発明は下式（I）で表される化合物または式（II）で表される化合物を提供する。



【0012】

【発明の実施の形態】

本明細書においては、式（1）で表される化合物を、「化合物1」と記す。他の式で表される化合物においても同様に記す。

【0014】

50

本明細書において、「有機基」とは炭素原子を1個以上含む基をいう。「ハロゲノ」基とは、炭素原子に結合した水素原子の1個以上がハロゲン原子で置換された基をいう。「ペルハロゲノ」基とは、炭素原子に結合した水素原子の実質的に全てがハロゲン原子で置換された基をいい、「部分ハロゲノ」基とは、炭素原子に結合した水素原子の一部がハロゲン原子で置換された基をいい、ハロゲン原子がフッ素原子に特定される場合は、「ペルフルオロ」、「部分フルオロ」等のように記載する。他のハロゲン原子においても同様に記載する。「ペルハロゲノ」基および「部分ハロゲノ」基は、ハロゲン原子を1種のみ含むものであっても2種以上含むものであってもよい。

【0015】

「ペルハロゲノ」基としては、炭素原子に結合した水素原子の全部がハロゲン原子に置換された基が好ましいが、非置換の水素原子が残っている場合であっても、基としての性質が「ペルハロゲノ」基と実質的に同等である場合には、本発明においては、「ペルハロゲノ」基の概念に含める。

【0016】

本発明において、「フッ素化」とは、化合物中にフッ素原子を導入することをいい、具体的には、有機基をペルフルオロ基または部分フルオロ基にすることをいう。フッ素化は、通常、炭素原子に結合した水素原子をフッ素原子に置換することにより行われる。また有機基中に、不飽和結合が含まれる場合は、フッ素化により不飽和結合にフッ素原子が付加する。

【0017】

本発明において、「飽和」基とは炭素-炭素結合が単結合のみからなる基をいい、炭素-炭素結合が単結合である限り、基中に例えば、 $C=O$ や SO_2 等の不飽和結合が存在していてもよい。

【0018】

本発明において、「ヘテロ原子含有」基とは、酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子等のヘテロ原子、または、 $-C-C(=O)-C-$ または $-C-SO_2-C-$ 等のヘテロ原子団を含む基をいう。ヘテロ原子含有基は、加熱により容易に分解しない基であるのが好ましい。この観点から、ヘテロ原子含有基としては、エーテル性酸素原子($-O-$)、 $=O$ 等を含有する基が好ましく、特にエーテル性酸素原子を含有する基が好ましい。

【0020】

本発明において、 R^A は R^{AF} と同数の炭素原子と R^{AF} に対応する炭素骨格構造を有する、2価飽和炭化水素基、部分ハロゲノ2価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素基、または部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基を示す。

【0021】

R^A が2価飽和炭化水素基である場合には、アルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数1~10のアルキレン基が好ましい。シクロアルキレン基としては、3~6員環のシクロアルキレン基、または該シクロアルキレン基の水素原子の1個以上がアルキル基で置換された基が好ましい。シクロアルキルアルキレン基としては、炭素数が1~3であるアルキル基の水素原子の1個が前記シクロアルキル基で置換された基が好ましい。

【0022】

R^A が部分ハロゲノ2価飽和炭化水素基である場合には、上記2価飽和炭化水素基が部分的にハロゲン化された基が挙げられる。部分ハロゲノ2価飽和炭化水素基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても、また、部分的に環構造を有していてもよく、部分フルオロアルキレン基または部分フルオロ（部分クロロアルキレン）基が好ましい。部分ハロゲノ2価飽和炭化水素基の炭素数は1~20が好ましい。

【0023】

R^A がヘテロ原子含有2価飽和炭化水素基である場合には、上記2価飽和炭化水素基の炭素-炭素原子間に2価ヘテロ原子または2価ヘテロ原子団が挿入された基、または上記2価飽和炭化水素基の炭素原子にヘテロ原子が結合した基、または上記2価飽和炭化水素

10

20

30

40

50

基の結合末端の炭素原子に2価ヘテロ原子または2価ヘテロ原子団が結合した基が挙げられる。ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素基としては、炭素数1～20の基が好ましく、化合物の有用性の点からエーテル性酸素原子含有2価飽和炭化水素基が好ましく、エーテル性酸素原子含有アルキレン基が特に好ましい。

【0024】

R^A が部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基である場合には、上記ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素基が部分的にハロゲン化された基が挙げられる。部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても、また、部分的に環構造を有していてもよく、部分フルオロ（ヘテロ原子含有2価炭化水素）基または部分フルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有2価炭化水素））基が好ましい。部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基の炭素数は1～20が好ましい。

10

【0025】

R^A としては、2価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素基が好ましい。

【0026】

R^{BF} はペルフルオロ1価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（部分ハロゲノ1価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ〔部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）〕基を示す。ここで、1価飽和炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましい。シクロアルキル基としては、3～6員環のシクロアルキル基、または該シクロアルキル基の水素原子の1個以上がアルキル基で置換された基が好ましい。シクロアルキルアルキル基としては、炭素数が1～3であるアルキル基の水素原子の1個が前記シクロアルキル基で置換された基が好ましい。

20

【0027】

また、部分ハロゲノ1価飽和炭化水素基としては、上記1価飽和炭化水素基が部分的にハロゲン化された基が挙げられる。部分ハロゲノ1価飽和炭化水素基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても、また、部分的に環構造を有していてもよく、部分フルオロアルキル基または部分フルオロ（部分クロロアルキル）基が好ましい。部分ハロゲノ1価飽和炭化水素基の炭素数は1～20が好ましい。

【0028】

また、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基としては、上記1価飽和炭化水素基の炭素－炭素原子間に2価ヘテロ原子または2価ヘテロ原子団が挿入された基、または上記1価飽和炭化水素基の炭素原子にヘテロ原子が結合した基、または上記1価飽和炭化水素基の結合末端の炭素原子に2価ヘテロ原子または2価ヘテロ原子団が結合した基が好ましい。ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基としては、炭素数1～20の基が好ましく、入手しやすさ、製造しやすさ、および生成物の有用性の点から、エーテル性酸素原子含有アルキル基が好ましく、アルコキシアルキル基またはアルコキシル基が特に好ましい。

30

【0029】

また、部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基としては、上記ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基が部分的にハロゲン化された基が挙げられる。部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても、また、部分的に環構造を有していてもよく、部分フルオロ（ヘテロ原子含有1価炭化水素）基または部分フルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有1価炭化水素））基が好ましい。部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基の炭素数は1～20が好ましい。

40

【0030】

R^{AF} は R^A と同一の基または R^A がフッ素化された基である。 R^{AF} は、 R^A がフッ素化されない基であったり、 R^A がフッ素化されうる基であったとしてもフッ素化されなかった場合は、 R^A と同一の基である。例えば、 R^A が、ペルハロゲノ2価炭化水素基、ペルハロゲノ（ヘテロ原子含有2価炭化水素）基である場合は、これらの基におけるハロゲン原子は、液相中でフッ素と反応させても変化をしないため、 R^{AF} は R^A と同一の基となる。

50

【0031】

R^{AF} はペルフルオロ 2 価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（部分ハロゲン 2 価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ〔部分ハロゲン（ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素）〕基を示す。

【0033】

E^1 および E^2 のいずれか一方が $-COZ$ （ Z はハロゲン原子）を示し、他方が $-CH_2OH$ を示し、 E は $-CH_2OCO-$ または $-COOCH_2-$ を示し、 E^F は $-CF_2OCO-$ または $-COOCF_2-$ を示す。

【0034】

E^1 および E^2 のいずれか一方が $-COZ$ （ Z はハロゲン原子）であり、他方が $-CH_2OH$ である場合に形成される E としては、 $-CH_2OCO-$ （または $-COOCH_2-$ ）である。この E は、液相中でフッ素と反応させることにより、 E^F としての $-CF_2OCO-$ （または $-COOCF_2-$ ）が形成される。さらにこの E^F を分解することにより、 $-COF$ が形成される。本発明においては、化合物 4 を分解して化合物 5 を得るとともに、 $R^{BF}-COF$ で表される化合物 6 を得ることが好ましい。

【0035】

化合物 1～5 としては化合物 1a～5a がそれぞれ好ましい。化合物 1a～5a は、 E^1 が $-CH_2OH$ 、 E^2 が $-COY$ （ Y はハロゲン原子）、 E が $-CH_2OCO-$ 、 E^F が $-CF_2OCO-$ の場合である。したがって、化合物 4a を分解して化合物 5a とともに得られる化合物は、 $R^{BF}-COF$ で表される化合物 6a になる。

【0036】

本発明においては、化合物 3 のフッ素含量は 30 質量%以上であることが好ましい、化合物 3 のフッ素含量が 30 質量%未満である場合は、フッ素化反応の際の液相への溶解性が不十分となる傾向がある。化合物 3 のフッ素含量は、フッ素化反応の液相の種類に応じて 30%以上で適宜調整することが可能であるが、フッ素含量は 30～86 質量%がより好ましく、30～76 質量%がさらに好ましい。フッ素含量が 86 質量%を超す化合物 3 を用いることは経済的に不利であり、且つ、入手できる化合物が制限されるおそれがある。

【0037】

また、化合物 3 の分子量は 200～1000 であることが好ましい。化合物 3 の分子量が 200 未満である場合は、化合物 3 の沸点が低くなりフッ素化の過程で化合物 3 が揮発してフッ素化物の収率が低下する傾向がある。また、分解反応が起こるおそれもある。一方、分子量が 1000 を超える場合は、液相への溶解性が低下し、また、精製が困難になる傾向がある。

【0038】

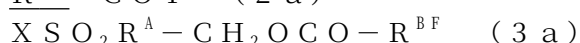
本発明における X はフッ素原子であることが好ましい。 X がフッ素原子である場合には、 X が他のハロゲン原子である場合に比べて、顕著にフッ素化反応の収率が向上する利点がある。また、本発明における Y および Z もまたフッ素原子であることが好ましい。

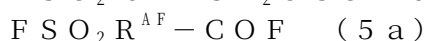
【0039】

さらに上記の R^A および E は、フッ素化される基であり、 R^{AF} および E^F はフッ素化により形成した基である。

【0040】

本発明の好適な態様は、化合物 1a と化合物 2a とを反応させて化合物 3a とし（以下、「エステル化工程」という。）、次に、化合物 3a を液相中でフッ素と反応させて化合物 4a とし（以下、「フッ素化工程」という。）、さらに、化合物 4a を分解して下記化合物 5a を得る（以下、「分解工程」という。）方法である。該方法の各反応工程を詳細に説明する。





【0041】

先ず、エステル化工程について説明する。

エステル化工程における化合物 1 a と化合物 2 a との反応は、公知のエステル化反応の条件により実施できる。該反応は、溶媒（以下、「溶媒 1」という。）の存在下に実施してもよいが、溶媒 1 の不存在下に実施することが容積効率の点から好ましい。溶媒 1 を用いる場合には、ジクロロメタン、クロロホルム、トリエチルアミン、またはトリエチルアミンとテトラヒドロフランとの混合溶媒が好ましい。溶媒 1 の使用量は、化合物 1 a と化合物 2 a の総量に対して 50 ～ 500 質量%であることが好ましい。

10

【0042】

化合物 1 a と化合物 2 a との反応では、HY で表される酸が発生する。化合物 2 a として、Y がフッ素原子である化合物を用いた場合には HF が発生するため、HF の捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物（NaF、KF が好ましい）やトリアルキルアミンを反応系中に存在させてもよい。化合物 1 a または化合物 2 a が酸に不安定な化合物である場合には、HF の捕捉剤を使用することが好ましい。また、HF の捕捉剤を使用しない場合には、HF を窒素気流に同伴させて反応系外に排出することが好ましい。アルカリ金属フッ化物を用いる場合の量は化合物 2 a に対して 1 ～ 10 倍モルとすることが好ましい。

【0043】

化合物 1 a と化合物 2 a との反応温度は、 -50°C 以上であることが好ましく、 $+10^{\circ}\text{C}$ 以下または溶媒の沸点温度以下が好ましい。また、該反応の反応時間は原料の供給速度と反応に用いる化合物量に応じて適宜変更されうる。反応圧力（ゲージ圧、以下同様）は常圧～2 MPa が好ましい。

20

【0044】

また上記のように化合物 3 a の分子量は、200 ～ 1000 であることが好ましい。また、化合物 3 a のフッ素含量（分子中のフッ素原子の割合）は、30 質量%以上が好ましく、30 ～ 86 質量%がより好ましく、30 ～ 76 質量%がさらに好ましい。

【0045】

化合物 1 a と化合物 2 a との反応で生成した化合物 3 a を含む粗生成物は、目的に応じて精製を行っても、そのまま、つぎの反応等に用いてもよく、次の工程におけるフッ素化反応を円滑に進行させうる点から、精製を行うことが望ましい。

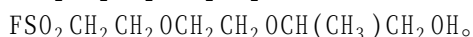
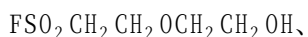
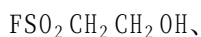
30

【0046】

該粗生成物の精製方法としては、粗生成物をそのまま蒸留する方法、粗生成物を希アルカリ水などで処理して分液する方法、粗生成物を適当な有機溶媒で抽出した後に蒸留する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。

【0047】

化合物 1 a の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



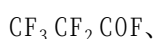
40

【0048】

化合物 1 a は、容易に入手可能であるか、または公知の方法により容易に合成できる化合物である。例えば、 $\text{FSO}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$ は、J. Org. Chem., 44, 3847 (1979) などに記載される方法により、2-クロロエタンスルホニルフルオリドを合成した後、2-クロロエタンスルホニルフルオリドをエチレングリコールと反応させることにより得ることができる。

【0049】

また、エステル化工程において用いられる化合物 2 a の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



50

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 。

【0050】

また、エステル化工程において得られる化合物 3 a の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

$\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (I)、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 。

10

20

【0051】

化合物 3 a は、後述する反応によりイオン交換樹脂原料に導かれうる。また、上記の化合物 I は、高性能のフッ素樹脂を製造する場合において特に有用な新規化合物である。

【0052】

次に、フッ素化工程について説明する。

30

【0053】

フッ素化工程におけるフッ素化反応は、反応の操作性および収率の点から液相中で実施する。該フッ素化反応は、ECF法、コバルトフッ素化法、気相でフッ素と反応させる方法でも理論的には実施できるが、反応収率、反応操作の容易さ等の点から液相中でのフッ素化が特段に有利な方法である。

【0054】

フッ素化反応は、化合物 3 a とフッ素 (F_2) とを溶媒 (以下、「溶媒 2」という。) の存在下で反応させて、化合物 4 a とする方法により実施するのが好ましい。フッ素は、フッ素ガスをそのまま用いても、不活性ガスで希釈されたフッ素ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガスが好ましく、経済的な理由から窒素ガスが特に好ましい。窒素ガス中のフッ素量は特に限定されず、10 vol % 以上とすることが効率の点で好ましく、20 vol % 以上とすることが特に好ましい。

40

【0055】

溶媒 2 としては、C-H 結合を含まず C-F 結合を必須とする溶媒が好ましく、さらに、ペルフルオロアルカン類、または、塩素原子、窒素原子および酸素原子からなる群より選ばれる 1 種以上の原子を構造中に有する公知の有機溶剤をペルフルオロ化した有機溶剤が好ましい。さらに溶媒 2 としては、化合物 3 a の溶解性が高い溶媒を用いることが好ましく、特に化合物 3 a を 1 質量 % 以上溶解しうる溶媒、特に 5 質量 % 以上溶解しうる溶媒を用いることが好ましい。

50

【0056】

溶媒2の例としては、ペルフルオロ化された化合物である場合の化合物4a、ペルフルオロアルカン類（商品名：FC-72等）、ペルフルオロエーテル類（FC-75、FC-77等）、ペルフルオロポリエーテル類（商品名：クライトックス、フォンブリン、ガルデン、デムナム等）、クロロフルオロカーボン類（商品名：フロンループ）、クロロフルオロポリエーテル類、ペルフルオロアルキルアミン（例えば、ペルフルオロトリアルキルアミン等）、不活性流体（商品名：フロリナート）等が挙げられる。このうち、ペルフルオロトリアルキルアミン、ペルフルオロ化された化合物である場合の化合物4aが好ましい。特に、該化合物4aを用いた場合には反応後の後処理が容易になる利点がある。溶媒2の量は、化合物3aに対して、5倍質量以上が好ましく、特に10～100倍質量が好ましい。

10

【0057】

フッ素化反応の反応形式は、バッチ方式または連続方式が挙げられる。連続方式としては、以下に示す連続方式1および連続方式2が挙げられるが、反応収率と選択率の点から連続方式2が好ましい。またフッ素ガスは、バッチ方式で実施する場合においても連続方式で実施する場合においても、窒素ガス等の不活性ガスで希釈したものを使用してもよい。

【0058】

〔連続方式1〕

反応器に化合物3aと溶媒2とを仕込み攪拌を開始して、所定の反応温度と反応圧力に制御した後、フッ素ガスまたはフッ素ガスと溶媒2とを連続的に供給しながら反応させる方法。

20

【0059】

〔連続方式2〕

反応器に溶媒2を仕込み攪拌を開始して、所定の反応温度と反応圧力に制御した後、化合物3aとフッ素ガスとを所定のモル比で連続的かつ同時に供給する方法。

【0060】

連続方式2において化合物3aを供給する際には、選択率を向上させ、副生成物量を抑制させることから、溶媒2で希釈した化合物3aを供給することが好ましい。また、連続方式2において化合物3aを溶媒で希釈する際には、化合物3aに対する溶媒2の量を5倍質量以上とすることが好ましく、特に10倍質量以上とすることが好ましい。

30

【0061】

フッ素化反応に用いるフッ素量は、バッチ方式で反応を実施する場合にも連続方式で実施する場合にも、フッ素化されうる水素原子に対して、フッ素の量が常に過剰当量となるようにフッ素ガスを存在させることが好ましく、特に1.5倍当量以上（すなわち、1.5倍モル以上）となるようにフッ素ガスを使用することが選択率の点から好ましい。またフッ素ガスの量は、反応の開始時点から終了時点まで常に過剰量に保たれるのが好ましい。

【0062】

フッ素化反応の反応温度は、通常は-60℃以上かつ化合物3aの沸点以下が好ましく、反応収率、選択率、および工業的実施のしやすさの点から-50℃～+100℃が特に好ましく、-20℃～+50℃が特に好ましい。フッ素化反応の反応圧力は特に限定されず、常圧～2MPaが、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

40

【0063】

さらに、フッ素化反応を効率的に進行させるためには、反応の後期にC-H結合含有化合物を反応系中に添加したり、紫外線照射を行うことが好ましい。例えば、バッチ方式反応においては、フッ素化反応後期にC-H結合含有化合物を反応系中に添加するか、もしくは紫外線照射を行うことが好ましく、連続方式反応においては、フッ素化反応生成物を反応装置から抜出す部分付近において、C-H結合含有化合物を供給するか、もしくは紫

50

外線を照射することが好ましい。これにより、反応系中に存在する化合物 3 a を効率的にフッ素化でき、反応率を飛躍的に向上させうる。

【0064】

C-H結合含有化合物としては、化合物 3 a 以外の有機化合物であり、特に芳香族炭化水素が好ましく、ベンゼン、トルエン等が特に好ましい。該C-H結合含有化合物の添加量は、化合物 3 a 中の水素原子に対して0.1～10モル%であることが好ましく、特に0.1～5モル%であることが好ましい。

【0065】

C-H結合含有化合物は、反応系中にフッ素ガスが存在する状態で添加することが好ましい。さらに、C-H結合含有化合物を加えた場合には、反応系を加圧することが好ましい。加圧時の圧力としては、0.01～5MPaが好ましい。化合物 3 a を液相中でフッ素化する反応において、水素原子をフッ素原子に置換する反応がおきた場合には、HFが副生する。副生したHFを除去するには、反応系中にHFの捕捉剤を共存させる、または反応器ガス出口でHF捕捉剤と出口ガスを接触させることが好ましい。該HF捕捉剤としては、前述のものと同様のものを用いられ、NaFが好ましい。

10

【0066】

反応系中にHF捕捉剤を共存させる場合の量は、化合物 3 a 中に存在する全水素原子量に対して1～20倍モルが好ましく、1～5倍モルが特に好ましい。反応器ガス出口にHF捕捉剤をおく場合には、(1)冷却器(10℃～室温に保持することが好ましく、特に約20℃に保持することが好ましい。)(2)NaFペレット充填層、および(3)冷却器(-78℃～+10℃に保持することが好ましく、-30℃～0℃に保持することが好ましい)を(1)－(2)－(3)の順に直列に設置することが好ましい。なお、(3)の冷却器からは凝集した液を反応器に戻すための液体返送ラインを設置してもよい。

20

【0067】

フッ素化工程で得た化合物 4 a を含む粗生成物は、そのまま次の工程に用いてもよく、精製して高純度のものにしてもよい。精製方法としては、粗生成物をそのまま常圧または減圧下に蒸留する方法等が挙げられる。

【0068】

フッ素化工程において得られる化合物 4 a の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

30

FSO₂CF₂CF₂OCOCF₂CF₃、
 FSO₂CF₂CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、
 FSO₂CF₂CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCOCF₂CF₃、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃(II)、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCOCF₂CF₃、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、
 FSO₂CF₂CF₂OCOCF₂SO₂F、
 FSO₂CF₂CF₂OCOCF₂OCF₂CF₂SO₂F、
 FSO₂CF₂CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCOCF₂SO₂F、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCOCF₂OCF₂CF₂SO₂F、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCOCF₂SO₂F、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCOCF₂OCF₂CF₂SO₂F、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F。

40

【0069】

化合物 4 a も化合物 3 a と同様に、フッ素樹脂原料の中間体として有用であり、後述す

50

る反応によりイオン交換樹脂原料に導かれうる。また、上記の化合物 I I は、高性能のフッ素樹脂を製造する場合において特に有用な新規化合物である。

【0070】

次に、エステル結合を分解する分解工程について説明する。

【0071】

該分解工程における反応は、熱分解反応または求核剤もしくは求電子剤の存在下に行なう分解反応により実施することが好ましい。

【0072】

熱分解反応は、化合物 4 a を加熱することにより実施できる。熱分解反応の反応形式としては、化合物 4 a の沸点とその安定性により選択することが好ましい。たとえば、気化しやすい化合物 4 a を熱分解する場合には、気相で連続的に分解させて、得られた化合物 5 a を含む出口ガスを凝縮、回収する気相熱分解法を採用しうる。

10

【0073】

気相熱分解法の反応温度は 50～350℃が好ましく、50～300℃が特に好ましく、150～250℃がとりわけ好ましい。また、反応には直接は関与しない不活性ガスを反応系中に共存させてもよい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素等が挙げられる。不活性ガスは化合物 4 a に対して 0.01～50 vol % 程度を添加することが好ましい。不活性ガスの添加量が多いと、生成物回収量が低減することがある。

【0074】

一方、化合物 4 a が気化しにくい化合物である場合には、反応器内で液のまま加熱する液相熱分解法を採用することが好ましい。この場合の反応圧力は限定されない。通常の場合、化合物 5 a を含む生成物は、より低沸点であることから、生成物を気化させて連続的に抜き出す反応蒸留形式による方法で得ることが好ましい。また加熱終了後に反応器中から一括して生成物を抜き出す方法であってもよい。この液相熱分解法の反応温度は 50～300℃が好ましく、特に 100～250℃が好ましい。

20

【0075】

液相熱分解法で熱分解を行う場合には、無溶媒で行っても、溶媒（以下、「溶媒 3」という。）の存在下に行ってもよい。溶媒 3 としては、化合物 4 a と反応せず、かつ化合物 4 a と相溶性のあるもので、生成する化合物 5 a と反応しないものであれば特に限定されない。また、溶媒 3 としては、化合物 5 a の精製時に分離しやすいものを選定することが好ましい。溶媒 3 の具体例としては、ペルフルオロトリアルキルアミン、ペルフルオロナフタレンなどの不活性溶媒、クロロフルオロカーボン類等のなかでも高沸点であるクロロトリフルオロエチレンオリゴマー（例えば、商品名：フロンループ）、が好ましい。また、溶媒 3 の量は化合物 4 a に対して 10～1000 質量%が好ましい。

30

【0076】

また、化合物 4 a を液相中で求核剤または求電子剤と反応させて分解させる場合、該反応は、無溶媒で行っても、溶媒（以下、「溶媒 4」という。）の存在下に行ってもよい。溶媒 4 としては、溶媒 3 と同一のものがよい。求核剤としては F^- が好ましく、特にアルカリ金属のフッ化物由来の F^- が好ましい。アルカリ金属のフッ化物としては、NaF、 $NaHF_2$ 、KF、CsF がよく、これらのうち経済性および反応性の面から NaF および KF が特に好ましい。

40

【0077】

求核剤（たとえば F^- ）を用いた場合には、反応の最初に用いた求核剤は触媒量であってもよく、過剰量であってもよい。 F^- 等の求核剤の量は化合物 4 に対して 1～500 モル%が好ましく、1～100 モル%が特に好ましく、とりわけ 5～50 モル%が好ましい。反応温度は、-30℃～（溶媒または化合物 4 a の沸点までの間の温度）が好ましく、-20℃～250℃が特に好ましい。この方法も、蒸留塔をつけた反応器で実施することが好ましい。

【0078】

分解工程において得られる化合物 5 a の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

50

FSO₂CF₂COF、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂COF、
 FSO₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCF(CF₃)COF。

【0079】

本発明においては、化合物 4 a を分解して化合物 5 a を得るとともに、下記化合物 6 a を得ることができる。

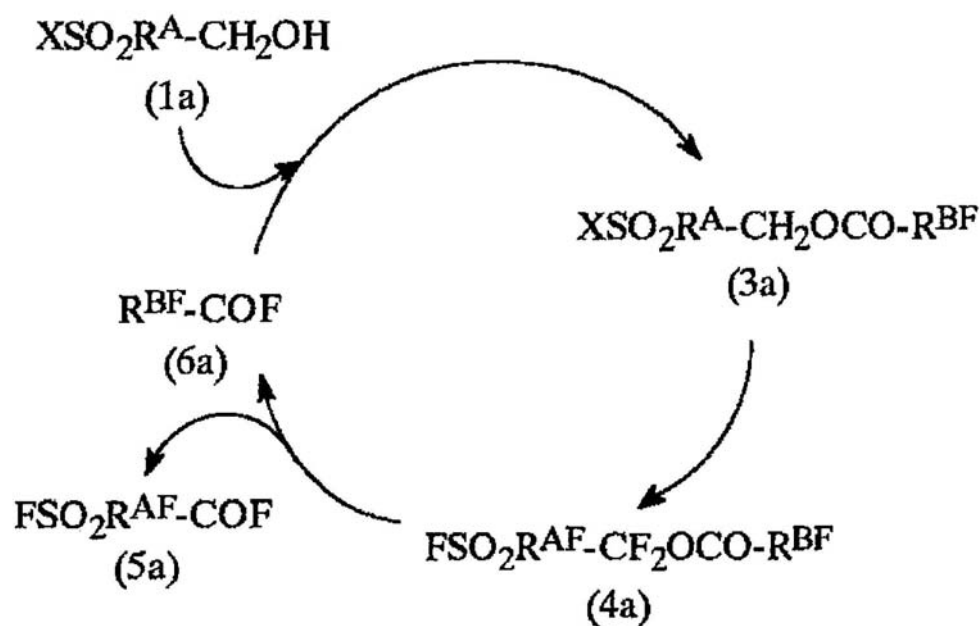


[式中、R^{BF}は前記と同じ意味を示す。]

【0080】

本発明においては、また、化合物 2 a が化合物 6 a と同一構造を有していることが好ましい。すなわち、化合物 2 a における Y が F であることが好ましい。この場合において、化合物 1 a と反応させる化合物 2 a の少なくとも一部として、化合物 4 a を分解させた反応生成物から得た化合物 6 a の少なくとも一部を用いることにより、化合物 5 a を連続的に得ることができる（連続プロセス）。また、化合物 5 a と化合物 6 a が同一構造である場合には、化合物 4 a の分解反応生成物を分離することなく化合物 1 a との反応に用いることもできる。この場合における化合物 1 a、化合物 2 a (=化合物 6 a)、化合物 3 a ~ 6 a の反応スキームは以下の化学式で表すことができる。

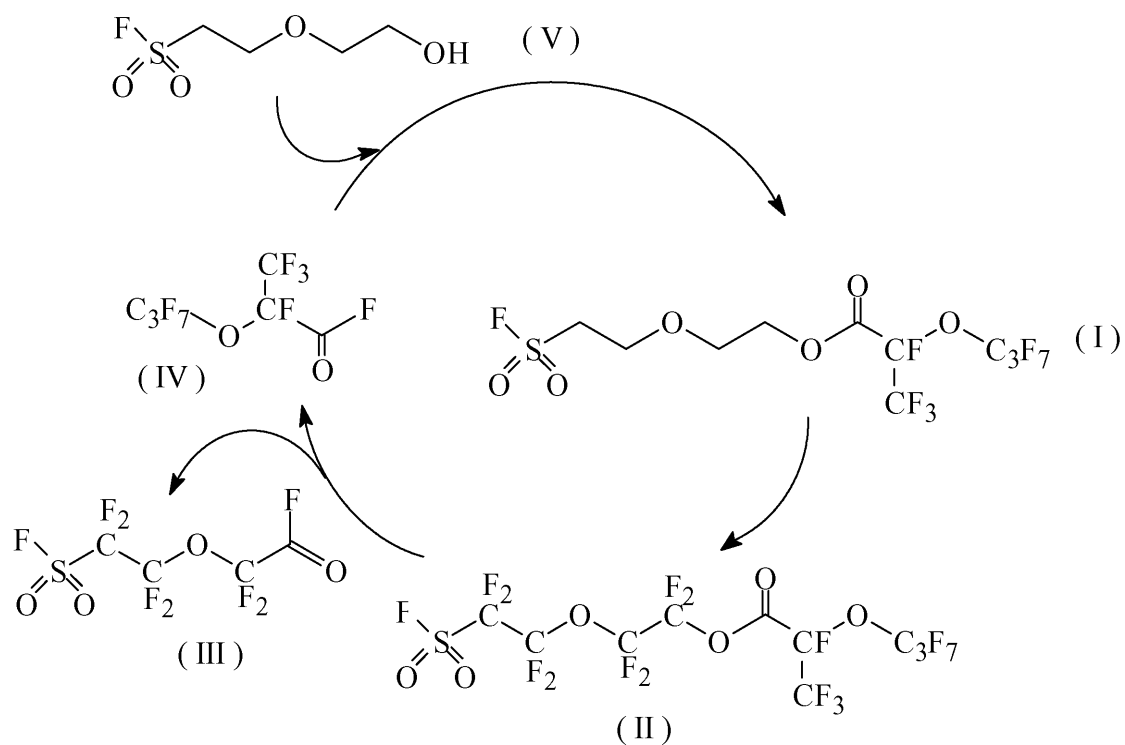
【化 2】



【0081】

上記連続プロセスの第 1 の態様として、以下に示す化合物 I ~ V を用いた反応が挙げられる。すなわち下記化合物 V と下記化合物 I V を反応させて下記化合物 I とし、次に、化合物 I を液相中でフッ素と反応させて下記化合物 I I とし、さらに、化合物 I I を分解して下記化合物 I I I を得るとともに化合物 I V を得て、化合物 I V の少なくとも一部を化合物 V と反応させる連続プロセスである。なお、化合物 I および I I は上述の新規化合物である。

【化 3】

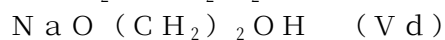
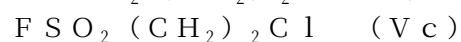
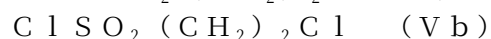
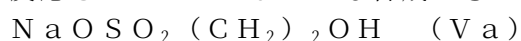


10

20

【0082】

F SO₂-基を末端構造に有する化合物Vは、C l SO₂-基を末端構造に有する化合物をフッ化カリウムを用いてフッ素化することにより合成できる。また、化合物Vは、下記化合物V aをSO₂ C lと反応させて下記化合物V bとし、次に、該化合物V bをフッ化カリウムでフッ素化して下記化合物V cとし、さらに、該化合物V cを下記化合物V dと反応させることによって合成できる。

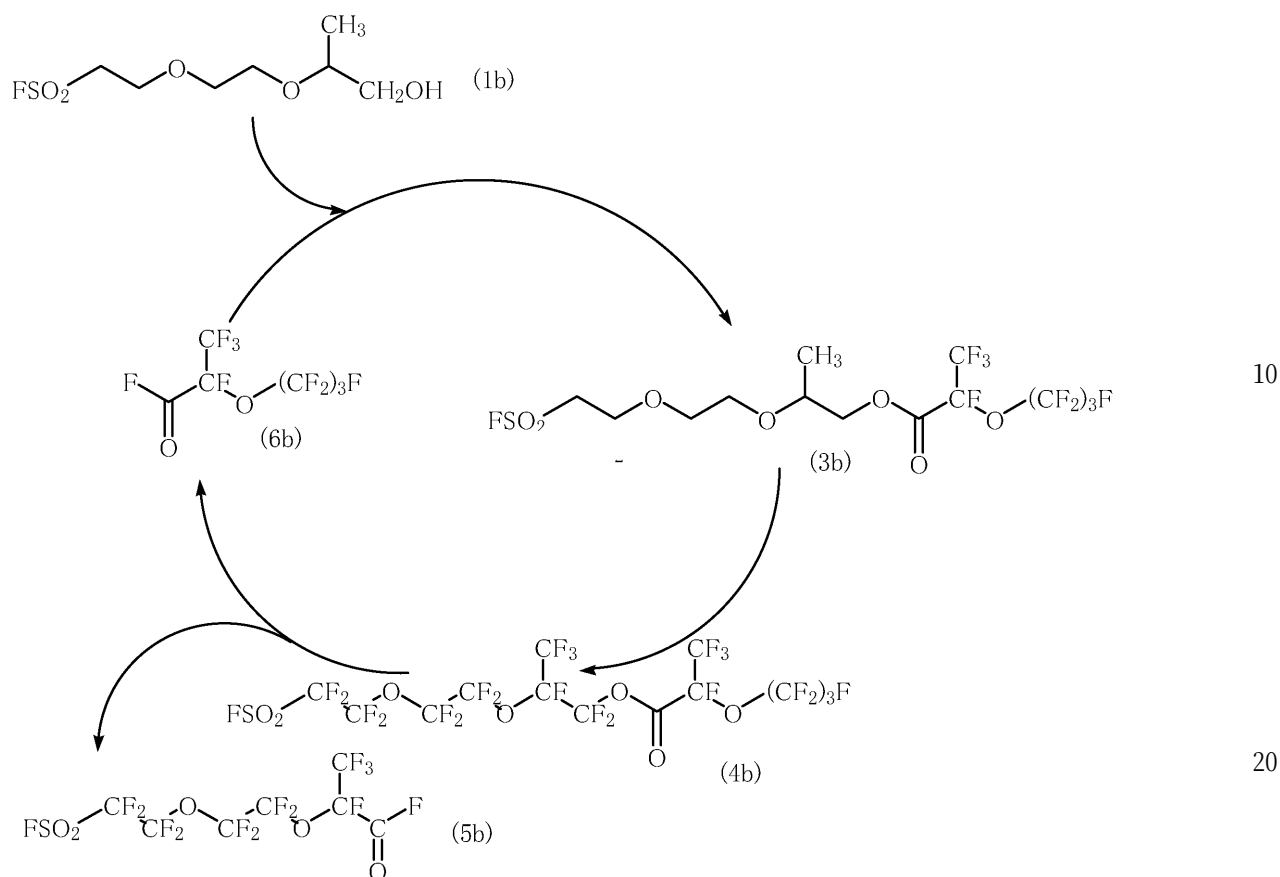


30

【0083】

上記連続プロセスの第2の態様として、以下に示す化合物1 b～6 bを用いた反応が挙げられる。すなわち下記化合物1 bと下記化合物6 bを反応させて下記化合物3 bとし、次に、化合物3 bを液相中でフッ素と反応させて下記化合物4 bとし、さらに、化合物4 bを分解して下記化合物5 bを得るとともに化合物6 bを得て、化合物6 bの少なくとも一部を化合物1 bと反応させる連続プロセスである。

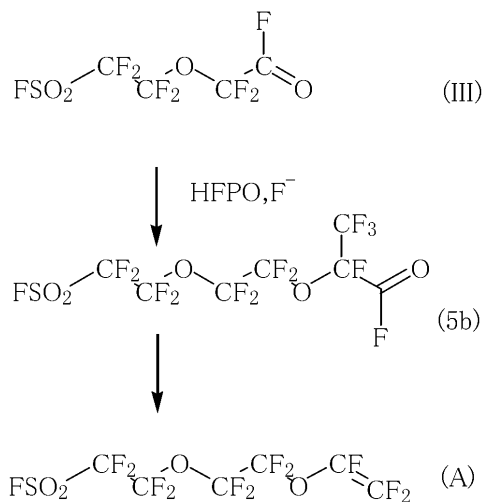
【化4】



【0084】

化合物 5b は、第 1 の態様において得られる化合物 III と HFPO とを反応させる方法によっても製造できる。化合物 5b のように分子末端に「 $\text{C}^1\text{F}-\text{C}^2-\text{COF}$ 」なる部分構造を必須とする化合物（以下、「特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物」という。）は、熱分解反応（例えば、Methods of Organic Chemistry, 4, Vol.10b, Part 1, pp.703等に記載される方法）により該分子末端を「 $\text{C}^1=\text{C}^2$ 」に変換することが可能である。該方法により得られた化合物 5b からイオン交換膜合成用モノマーとして有用な下記化合物 A を製造できる。

【化 5】



【0085】

化合物 5b に代表される特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物から、化合物 A に代表される不飽和化合物（以下、「含フッ素スルホニルフルオリドビニルエーテル」と

いう。)を得る熱分解反応としては、例えば、特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物の気相熱分解反応、特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物と水酸化アルカリを反応させて得られるカルボン酸アルカリ塩の熱分解反応が挙げられる。

【0086】

特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物の気相熱分解反応における反応温度は、250～400℃であることが好ましく、250～350℃であることがより好ましい。また、上記カルボン酸アルカリ塩の熱分解反応における反応温度は、150～350℃であることが好ましく、200～280℃であることがより好ましい。気相熱分解反応における反応温度が250℃未満である場合やカルボン酸アルカリ塩の熱分解反応における反応温度が150℃未満である場合は、含フッ素スルホニルフルオリドビニルエーテルへの変換率が低くなる傾向にあり、気相熱分解反応における反応温度が400℃を超える場合やカルボン酸アルカリ塩の熱分解反応における反応温度が350℃を超える場合は、特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物が含フッ素スルホニルフルオリドビニルエーテルへと熱分解されず、含フッ素スルホニルフルオリドビニルエーテル以外の熱分解物が増加する傾向がある。

10

【0087】

特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物の気相熱分解反応は、連続式反応で行うことが好ましい。連続式反応は、加熱した反応管中に気化させた特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物を通し、生成した含フッ素スルホニルフルオリドビニルエーテルを出口ガスとして得て、これを凝縮し、連続的に回収する方法により実施することが好ましい。気相反応で熱分解反応を行う場合には、管型反応器を用いることが好ましい。管型反応器を用いる場合の滞留時間は、空塔基準で0.1秒～10分程度が好ましい。反応圧力は特に限定されない。また、特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物が高沸点化合物の場合には、減圧下で反応を実施することが好ましい。特に特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物が低沸点化合物である場合には、生成物の分解が抑制され、かつ反応率が高くなることから、加圧下で反応を実施するのが好ましい。

20

【0088】

管型反応器を用いて気相熱分解反応を行う場合には、反応を促進させる目的で、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填することが好ましい。アルカリ金属の塩またはアルカリ土類金属の塩としては、炭酸塩またはフッ化物が好ましい。ガラスとしては、一般的なソーダガラスが挙げられ、特にビーズ状にして流動性を上げたガラスビーズが好ましい。アルカリ金属の塩としては、炭酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、炭酸カリウム、または炭酸リチウムが挙げられる。アルカリ土類金属の塩としては、炭酸カルシウム、フッ化カルシウムまたは炭酸マグネシウム等が挙げられる。さらに、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填させる場合に、ガラスビーズや、炭酸ナトリウムの軽灰等であって、粒径が100～250μm程度であるものを用いると、流動層型の反応形式を採用できることから特に好ましい。

30

【0089】

気相熱分解反応においては、特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物の気化を促進する目的で、熱分解反応には直接は関与しない不活性ガスの存在下で反応を行うことが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。不活性ガス量は特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物に対して0.01～50vol%程度が好ましい。不活性ガス量が多すぎると、生成物の回収量が低くなるおそれがあり好ましくない。一方、特定末端含フッ素スルホニルフルオリド化合物の沸点が高い場合には、熱分解を液相反応で行ってもよい。

40

【0090】

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、含フッ素スルホニルフルオリド化合物の合成に際してペルフルオロアルキレンエーテルを用いる必要がないことから、合成時の安全性を高めることができ、また、様々な構造を有するスルホニルフルオリド化合物（化合物1、化合物1a、化合物V、化合物1b等）が比較的安価に製造される。さらに、

50

本発明の方法は連続プロセスとなりうることに加えて、化合物 3 a を液相中でフッ素と反応させる場合に用いる溶媒 2 として、反応生成物である化合物 4 a を再利用できるように、合成の際の原料使用量や廃棄物量を低減することができ、含フッ素スルホニルフルオリド化合物を非常に経済的に合成できる。

【0091】

【実施例】

以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下においてガスクロマトグラフィを GC と、ガスクロマトグラフィ質量分析を GC-MS と記す。また、GC のピーク面積比より求まる純度を GC 純度、収率を GC 収率と記し、NMR スペクトルのピーク面積比より求まる収率を NMR 収率と記す。また、テトラメチルシランを TMS、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ を R-113 と、テトラヒドロフランを THF と記す。また、NMR スペクトルデータは、みかけの化学シフト範囲として示した。 ^{13}C -NMR における基準物質 CDCl_3 の基準値は、76.9 ppm とした。 ^1F -NMR による定量では C_6F_6 を内部標準に用いた。

【0092】

【例 1】 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の製造

丸底フラスコに、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (140.9 g) とナトリウムメチラートのメタノール溶液 (28 重量%、96.4 g) を仕込み攪拌し、減圧しながら加熱してメタノールを留去し $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$ の溶液を得た。反応液にメタノールが残存していないことを GC で確認した。4 口フラスコに $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (50 g) と THF (100 mL) を仕込み、氷浴下で攪拌して、先に得た $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$ の溶液を、内温を 10℃ 以下に保ちながら 2.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で 2 時間攪拌し、水 (400 mL) に加え、ジクロロメタン (183 g) を加えた。

【0093】

得られた粗液を分液し、得られた水層をジクロロメタン (124 g) で抽出した。分液した水層からさらにジクロロメタン (126 g) で抽出し、有機層を併せた。硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去して粗生成物 (47.1 g) を得た。得られた粗液は精製を行わずに次工程で使用した。

^1H -NMR (300.4MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3.63~3.71(m, 4H)、3.74~3.79(m, 2H)、3.99~4.05(m, 2H)。

^{19}F -NMR (282.7MHz, CDCl_3 , CFCl_3) δ (ppm): 58.4(1F)。

【0094】

【例 2】 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造 (エステル化工程)

例 1 で得た純度 64% の $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (47.1 g) とトリエチルアミン (19.5 g) をフラスコに入れ、氷浴下で攪拌した。 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (64.1 g) を内温を 10℃ 以下に保ちながら 40 分かけて滴下した。滴下終了後、室温にして 2 時間攪拌し、氷水 (100 mL) に加えた。

【0095】

得られた粗液を分液し、下層を水 (100 mL) で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、粗液を得た。粗液をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: ジクロロペンタフルオロプロパン (商品名: AK-225)) で精製して $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (21.2 g) を得た。GC 純度は 88% であった。

^1H -NMR (300.4MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3.57~3.63(m, 2H)、3.81(t, $J=4.5\text{Hz}$, 2H)、3.95~4.00(m, 2H)、4.48~4.60(m, 2H)。

^{19}F -NMR (282.7MHz, CDCl_3 , CFCl_3) δ (ppm): 58.2(1F)、-79.8(1F)、-81.3(3F)、-82.1(3F)、-86.6(1F)、-129.4(2F)、-131.5(1F)。

【0096】

【例 3】 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造 (フッ素化工程)

500 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (313 g) を加えて攪拌し、25℃ に保った。オートクレーブガス出口には、20℃ に保持した冷却器、NaF ペレッ

10

20

30

40

50

ト充填層、および -10°C に保持した冷却器を直列に設置した。なお、 -10°C に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを 1.0 時間吹き込んだ後、窒素ガスで 20% に希釈したフッ素ガス（以下、希釈フッ素ガスと記す。）を、流速 7.78 L/h で 1 時間吹き込んだ。つぎに、希釈フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例 2 で得た $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (7.01 g) を $\text{R}-113$ (140 g) に溶解した溶液を 5.5 時間かけて注入した。

【0097】

つぎに、希釈フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、なおかつ反応器圧力を 0.15 MPa に保ちながら、ベンゼン濃度が 0.01 g/mL の $\text{R}-113$ 溶液を 25°C から 40°C にまで昇温しながら注入 (6 mL) し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、 0.3 時間攪拌を続けた。つぎに反応器圧力を 0.15 MPa に、反応器内温度を 40°C に保ちながら、上記のベンゼン溶液 (6 mL) を注入し、 0.3 時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を 3 回くり返した。ベンゼンの注入総量は 0.31 g 、 $\text{R}-113$ の注入総量は 30 mL であった。さらに、窒素ガスを 1.0 時間吹き込んだ。目的物を $^{19}\text{F}-\text{NMR}$ で定量（内部標準： C_6F_6 ）したところ、標記化合物の収率は 84% であった。

$^{19}\text{F}-\text{NMR}$ (376.0 MHz , CDCl_3 , CFCl_3) δ (ppm): $45.2(1\text{F})$, $-79.9(1\text{F})$, $-82.0(3\text{F})$, $-82.2(3\text{F})$, $-82.6(2\text{F})$, $-87.0(1\text{F})$, $-88.5(2\text{F})$, $-92.3(2\text{F})$, $-112.9(2\text{F})$, $-130.2(2\text{F})$, $-132.1(1\text{F})$ 。

【0098】

[例 4] $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ の製造（分解工程）

例 3 で得た $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (3.1 g) を NaF 粉末 (0.02 g) と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で 140°C で 10 時間加熱した。フラスコ上部には 20°C に温度調節した還流器を設置した。冷却後液状サンプル (3.0 g) を回収した。GC-MS により分析した結果、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ および $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ が主生成物として確認され、NMR 収率は 71.2% であった。また、 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を収率 74.0% で得た。

【0099】

[例 5] $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の再利用（連続プロセス）

例 4 で得た $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を、上記エステル化工程同様の条件で $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ と反応させて、 $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を得た。得られた $\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を、上記フッ素化工程と同様の条件でフッ素化を行い、 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を得た。得られた $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を上記分解工程と同様の条件で分解して、 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ および $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を得た。

【0100】

【発明の効果】

本発明によれば、製造上の困難性を解決し、効率的且つ安価に、様々な分子構造を有する含フッ素スルホニルフルオリド化合物を製造できる方法が提供される。

フロントページの続き

- (72)発明者 岡添 隆
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 金子 勇
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 白川 大祐
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 国際公開第00/056694 (WO, A1)
特開昭57-164991 (JP, A)
特開昭52-010221 (JP, A)
特開平10-116627 (JP, A)
特開昭63-077835 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 303/00
C07C 51/00
C07C 59/00
C07C 309/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)