

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7695065号
(P7695065)

(45)発行日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(24)登録日 令和7年6月10日(2025.6.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 51/04 (2006.01)

C 0 7 C 55/32 (2006.01)

C 0 7 C 59/315(2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

C 0 7 C 51/04

C 0 7 C 55/32

C 0 7 C 59/315

C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 6 (全13頁)

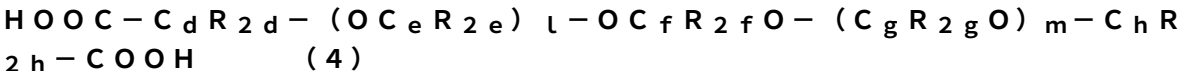
(21)出願番号	特願2020-179735(P2020-179735)	(73)特許権者	502145313
(22)出願日	令和2年10月27日(2020.10.27)		ユニマテック株式会社
(65)公開番号	特開2022-70592(P2022-70592A)		東京都港区芝大門1-12-15
(43)公開日	令和4年5月13日(2022.5.13)	(74)代理人	100114890
審査請求日	令和5年8月28日(2023.8.28)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ
前置審査			インハルト
		(72)発明者	高橋 雄介
			茨城県北茨城市磯原町上相田831-2
			ユニマテック株式会社内
		(72)発明者	清野 淳弥
			茨城県北茨城市磯原町上相田831-2
			ユニマテック株式会社内
		(72)発明者	栗田 大雅
			茨城県北茨城市磯原町上相田831-2
			ユニマテック株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素カルボン酸の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機金属塩（ただし、フッ化ナトリウムを除く）の存在下で、下記一般式（3）で表される含フッ素化合物を加水分解させることにより、下記一般式（4）で表される含フッ素カルボン酸を製造する、含フッ素カルボン酸の製造方法。



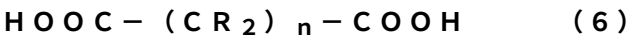
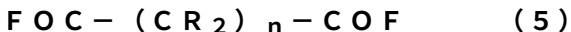
（上記一般式（3）および（4）において、d、e、f、gおよびhはそれぞれ独立して1以上の整数であり、lおよびmはそれぞれ独立して0以上の整数であり、Rはそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、Rの少なくとも一つはフッ素原子である。）

【請求項2】

eが3である、請求項1に記載の含フッ素カルボン酸の製造方法。

【請求項3】

無機金属塩の存在下で、下記一般式（5）で表される含フッ素化合物を加水分解させることにより、下記一般式（6）で表される含フッ素カルボン酸を製造する、含フッ素カルボン酸の製造方法。



(上記一般式(5)および(6)において、 n は1以上の整数であり、 R はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、 R の少なくとも一つはフッ素原子である。)

【請求項4】

前記 R の全てがフッ素原子である、請求項1から3までの何れか1項に記載の含フッ素カルボン酸の製造方法。

【請求項5】

前記無機金属塩は、 Na 、 Mg 、 Al 、 K 、 Ca 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、および Ga からなる群から選択される少なくとも一種の金属の塩である、請求項1から4までの何れか1項に記載の含フッ素カルボン酸の製造方法。

【請求項6】

前記無機金属塩は、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 K_2SO_4 、および K_3PO_4 からなる群から選択される少なくとも一種の無機金属塩である、請求項1から5までの何れか1項に記載の含フッ素カルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素カルボン酸の製造方法に関する。

【背景技術】

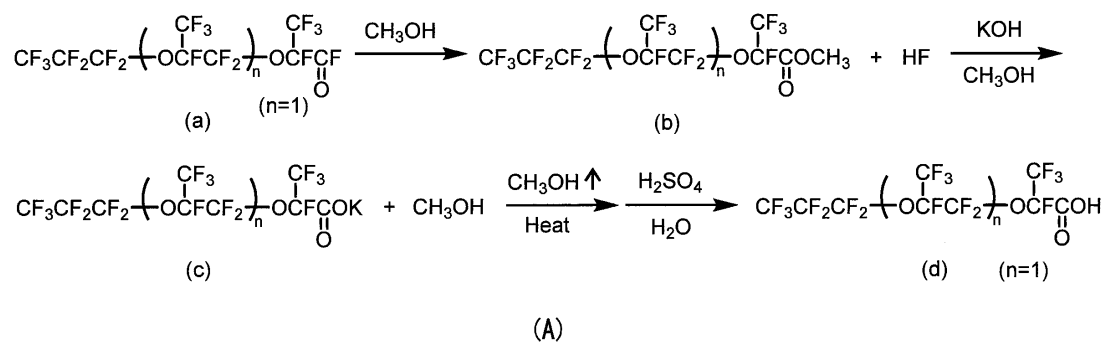
【0002】

含フッ素カルボン酸（フルオロカルボン酸；カルボン酸フルオライド）は様々な産業分野において、界面活性剤、乳化剤、重合助剤などとして使用されている。このため、従来から、含フッ素カルボン酸の製造方法が検討されてきた。

【0003】

例えば、下記式(A)で示される反応工程により、含フッ素カルボン酸を製造することができる。

【化1】



【0004】

上記式(A)で表される反応工程では(a)で表される含フッ素化合物とメタノールを反応させて、(a)の化合物のメチルエステル化、精製を行い(b)で表される含フッ素化合物のメチルエステルを得る。次いで、(b)の化合物を KOH ／メタノールの存在下で反応させて、(c)で表される含フッ素化合物のカリウム塩とする。この後、(c)の化合物を濃硫酸の存在下で反応させて(d)で表される含フッ素カルボン酸を得る。この後、該含フッ素カルボン酸を蒸留精製する。この反応工程では、複数の工程を経て含フッ素カルボン酸が製造される。

【0005】

特許文献1（特表2006-500423号公報）は、硫酸水溶液によりフルオロカルボン酸フルオライドを加水分解し、得られたフルオロカルボン酸およびフッ化水素を含む反応生成物をさらに硫酸水溶液で洗浄することにより、フルオロカルボン酸を得ている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特表2006-500423号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来から、腐食性を有さず安全性に優れた材料を使用し且つコストが低減された、含フッ素カルボン酸の製造方法が望まれていた。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、腐食性を有さず安全性に優れた材料を使用し且つコストが低減された、含フッ素カルボン酸の製造方法を提供するものである。

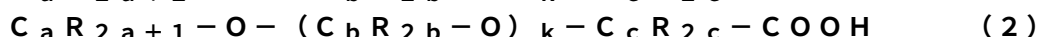
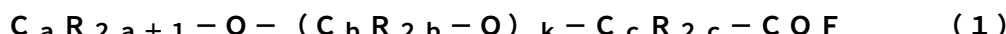
10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の要旨構成は、以下のとおりである。

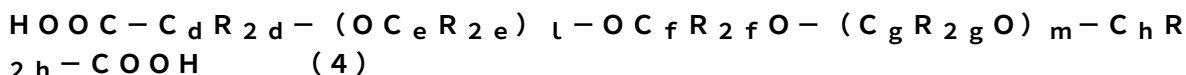
〔1〕無機金属塩の存在下で、下記一般式（1）で表される含フッ素化合物を加水分解させることにより、下記一般式（2）で表される含フッ素カルボン酸を製造する、含フッ素カルボン酸の製造方法。



（上記一般式（1）および（2）において、a、bおよびcはそれぞれ独立して1以上の整数であり、kは0以上の整数であり、Rはそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、Rの少なくとも一つはフッ素原子である。）

20

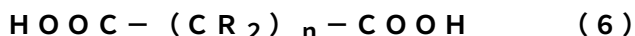
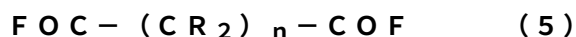
〔2〕無機金属塩の存在下で、下記一般式（3）で表される含フッ素化合物を加水分解させることにより、下記一般式（4）で表される含フッ素カルボン酸を製造する、含フッ素カルボン酸の製造方法。



（上記一般式（3）および（4）において、d、e、f、gおよびhはそれぞれ独立して1以上の整数であり、lおよびmはそれぞれ独立して0以上の整数であり、Rはそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、Rの少なくとも一つはフッ素原子である。）

30

〔3〕無機金属塩の存在下で、下記一般式（5）で表される含フッ素化合物を加水分解させることにより、下記一般式（6）で表される含フッ素カルボン酸を製造する、含フッ素カルボン酸の製造方法。



（上記一般式（5）および（6）において、nは1以上の整数であり、Rはそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、Rの少なくとも一つはフッ素原子である。）

〔4〕前記Rの全てがフッ素原子である、上記〔1〕から〔3〕までの何れか1つに記載の含フッ素カルボン酸の製造方法。

40

〔5〕前記無機金属塩は、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、およびGaからなる群から選択される少なくとも一種の金属の塩である、上記〔1〕から〔4〕までの何れか1つに記載の含フッ素カルボン酸の製造方法。

〔6〕前記無機金属塩は、Al₂(SO₄)₃、NaCl、KCl、CaCl₂、Na₂SO₄、MgSO₄、K₂SO₄、およびK₃PO₄からなる群から選択される少なくとも一種の無機金属塩である、上記〔1〕から〔5〕までの何れか1つに記載の含フッ素カルボン酸の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

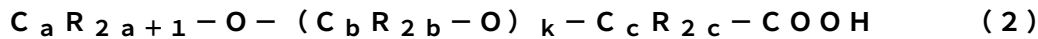
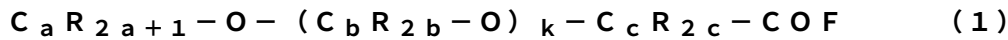
50

腐食性を有さず安全性に優れた原料を使用し且つコストが低減された、含フッ素カルボン酸の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

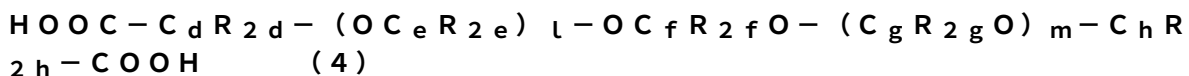
一実施形態の含フッ素カルボン酸の製造方法では、無機金属塩の存在下で、下記一般式（１）で表される含フッ素化合物を加水分解させることにより、下記一般式（２）で表される含フッ素カルボン酸を製造する。



（上記一般式（１）および（２）において、 a 、 b および c はそれぞれ独立して１以上の整数であり、 k は０以上の整数であり、 R はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、 R の少なくとも一つはフッ素原子である。）

【0011】

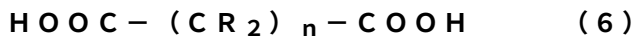
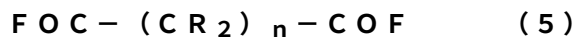
他の実施形態の含フッ素カルボン酸の製造方法では、無機金属塩の存在下で、下記一般式（３）で表される含フッ素化合物を加水分解させることにより、下記一般式（４）で表される含フッ素カルボン酸を製造する。



（上記一般式（３）および（４）において、 d 、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立して１以上の整数であり、 l および m はそれぞれ独立して０以上の整数であり、 R はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、 R の少なくとも一つはフッ素原子である。）

【0012】

他の実施形態の含フッ素カルボン酸の製造方法では、無機金属塩の存在下で、下記一般式（５）で表される含フッ素化合物を加水分解させることにより、下記一般式（６）で表される含フッ素カルボン酸を製造する。



（上記一般式（５）および（６）において、 n は１以上の整数であり、 R はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、 R の少なくとも一つはフッ素原子である。）

【0013】

上記各実施形態の含フッ素カルボン酸の製造方法で使用する無機金属塩は、腐食性を有さず、安全性の高い材料である。また、含フッ素カルボン酸を製造後に、含フッ素カルボン酸を含む有機相と、反応副生成物である水素化物（典型的には、フッ化水素）を含む水相とに分離することができる。この際、水相中で、水素化物は無機金属塩との間で錯体を形成しているものと考えられる。この結果、含フッ素カルボン酸の純度を効率的に向上させることができる。また、水素化物を水相中に取り込んで効率的に除去できるため、硫酸などの強酸等を使用した場合と異なり、水素化物による反応器や配管などの含フッ素カルボン酸の製造設備の腐食を有効に防止することができる。一般的に無機金属塩は人体に悪影響を及ぼしにくいため、取り扱い性にも優れる。

【0014】

各実施形態の含フッ素カルボン酸の製造方法では、一段階で含フッ素カルボン酸を製造することができるため、工程数を大幅に削減して簡易な工程で含フッ素カルボン酸を製造することができる。硫酸などの腐食性・人体に影響を及ぼし得る材料を使用せず、反応後の溶液の廃水処理費用は、硫酸を使用した場合よりも安価である。この結果、コストを低減することができる。また、メタノールを使用する工程が存在しないため、得られた含フッ素カルボン酸が逆反応によりメチルエステルになるといったことがなく、高純度、高収率で含フッ素カルボン酸を得ることができる。

【0015】

10

20

30

40

50

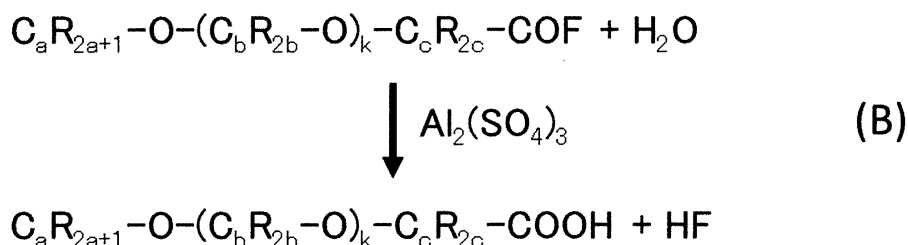
無機金属塩としては特に限定されないが、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、およびGaからなる群から選択される少なくとも一種の金属の塩であることが好ましい。無機金属塩の形態としては、塩化物塩、硫酸化物塩、リン酸化物塩といった酸由来の塩を挙げることができる。安価で安全性の高い材料であることから、無機金属塩は硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ 、NaCl、KCl、 $CaCl_2$ 、 Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 、 K_2SO_4 、および K_3PO_4 からなる群から選択される少なくとも一種の無機金属塩であることがより好ましい。

【0016】

より具体的には、一実施形態において、無機金属塩である硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ の存在下で、一般式(1)で表される含フッ素化合物を加水分解して、一般式(2)で表される含フッ素カルボン酸を得る反応は、下記式(B)のように表される。

10

【化2】



20

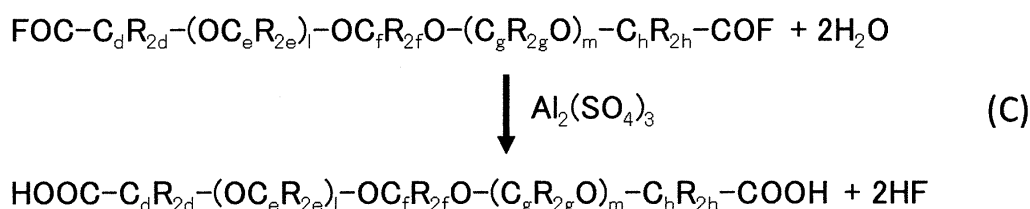
(上記式(B)において、a、bおよびcはそれぞれ独立して1以上の整数であり、kは0以上の整数であり、Rはそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、Rの少なくとも一つはフッ素原子である。)なお、上記式(B)では無機金属塩として硫酸アルミニウムを用いた例を示したが、硫酸アルミニウム以外の無機金属塩を用いた場合にも上記式(B)と同様の反応が起こる。

【0017】

他の実施形態において、無機金属塩である硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ の存在下で、一般式(3)で表される含フッ素化合物を加水分解して、一般式(4)で表される含フッ素カルボン酸を得る反応は、下記式(C)のように表される。なお、下記式(C)では無機金属塩として硫酸アルミニウムを用いた例を示したが、硫酸アルミニウム以外の無機金属塩を用いた場合にも下記式(C)と同様の反応が起こる。

30

【化3】



(上記式(C)において、d、e、f、gおよびhはそれぞれ独立して1以上の整数であり、lおよびmはそれぞれ独立して0以上の整数であり、Rはそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、Rの少なくとも一つはフッ素原子である。)

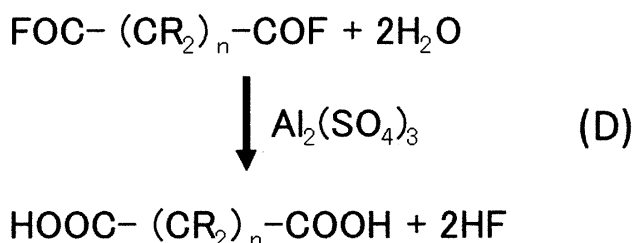
40

【0018】

他の実施形態において、無機金属塩である硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ の存在下で、一般式(5)で表される含フッ素化合物を加水分解して、一般式(6)で表される含フッ素カルボン酸を得る反応は、下記式(D)のように表される。なお、下記式(D)では無機金属塩として硫酸アルミニウムを用いた例を示したが、硫酸アルミニウム以外の無機金属塩を用いた場合にも下記式(D)と同様の反応が起こる。

50

【化 4】



(上記式 (D) において、 n は 1 以上の整数であり、 R はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であるが、 R の少なくとも一つはフッ素原子である。)

10

【0019】

上記式 (B) ~ (D) で表される反応はそれぞれ、以下のようにして起こるものと考えられる。一般式 (1)、(3) 及び (5) の含フッ素化合物は、少なくとも一つの R が高い電気陰性度を有するフッ素原子 (F) であるため電子吸引力となっており、カルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) を構成するカルボニル炭素は電子が欠乏しやすい状態になっている。このカルボニル炭素に、無機金属塩 (例えば、硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) が作用することにより電子の分極が起こって、該カルボニル炭素の電子欠乏状態はより促進される。次いで、カルボニル炭素上で加水分解反応が起こることにより、該カルボニル炭素に結合していた基 R が脱離し、代わりに OH 基が該カルボニル炭素に結合する。従って、上記式 (B) ~ (D) で表される反応は、無機金属塩を触媒とする求核アシル置換反応の一種であるとえられる。

20

【0020】

無機金属塩 (例えば、硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) は上記式 (B) ~ (D) で表される反応が起こる温度範囲では通常、固体状であるため、加水分解に用いる水の中に溶解させて無機金属塩の水溶液として用いる。この場合、無機金属塩の水溶液中で、上記式 (B) ~ (D) の反応が起こる。また、上記式 (B) ~ (D) の反応後には、含フッ素カルボン酸を含む有機相と、反応副生成物である水素化物 (典型的には、フッ化水素) を含む水相とに分離することができる。この際、水相中で、水素化物は無機金属塩 (例えば、硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) との間で錯体を形成しているものと考えられる。この結果、含フッ素カルボン酸の純度を効率的に向上させることができる。水素化物 (典型的にはフッ化水素) を水相中に取り込んで効率的に除去できるため、水素化物による反応器や配管などの含フッ素カルボン酸の製造設備の腐食を有効に防止することができる。また、無機金属塩 (例えば、硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) は非常に安価であるため、含フッ素カルボン酸の製造コストを効率的に低減することができる。上記のようにして得られた、含フッ素カルボン酸を含む有機相は、濃硫酸を使用するか、またはエバポレータ等で濃縮することにより脱水する。次いで、脱水後の有機相を単蒸留により精製して、所望の含フッ素カルボン酸を得る。このように各実施形態において、含フッ素カルボン酸を得る際にはメタノールを使用する工程が存在しないため、該含フッ素カルボン酸が逆反応によりメチルエステルになるといったことがなく、高純度、高収率で含フッ素カルボン酸を得ることができる。

30

40

【0021】

一般式 (1)、(3) 及び (5) の含フッ素化合物中のフッ素原子の数および位置は特に限定されないが、一般式 (1)、(3) 及び (5) の含フッ素化合物において、カルボニル炭素に結合している R がフッ素原子であることが好ましく、全ての R がフッ素原子 (F) であることがより好ましい。一般式 (1)、(3) 及び (5) の化合物中のカルボニル炭素に結合している R がフッ素原子であることにより、該カルボニル炭素は電子欠乏状態となり易くなる。また、一般式 (1)、(3) 及び (5) の化合物中の全ての R がフッ素原子 (F) であることにより、該カルボニル炭素はより電子欠乏状態となり易くなる。この結果、加水分解反応がより起こり易くなって上記式 (B) ~ (D) で表される反応が

50

促進される。従って、高い収率で含フッ素カルボン酸を得ることができる。一般式（１）、（３）及び（５）の含フッ素化合物中の全てのＲがフッ素原子（Ｆ）である場合、それぞれ対応して得られる一般式（２）、（４）及び（６）の含フッ素カルボン酸中の全てのＲもフッ素原子となる。

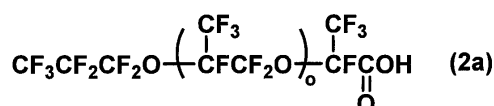
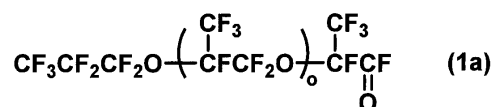
【００２２】

一般式（１）および（２）の化合物において、 $a = 1 \sim 12$ であることが好ましく、 $1 \sim 3$ であることがより好ましく、 3 であることがさらに好ましい。 $b = 1 \sim 12$ であることが好ましく、 $1 \sim 3$ であることがより好ましく、 3 であることがさらに好ましい。 $c = 1 \sim 12$ であることが好ましく、 $1 \sim 3$ であることがより好ましく、 2 であることがさらに好ましい。 $k = 0 \sim 100$ であることが好ましく、 $0 \sim 50$ であることがより好ましく、 $0 \sim 20$ であることがさらに好ましい。 a 、 b 、 c および k が上記範囲内では、いずれも加水分解反応を進行させることができる。一般式（１）および（２）の化合物を構成する $C_a R_{2a+1}$ 、 $C_b R_{2b}O$ 、 $C_c R_{2c}$ の部分は直鎖状であっても、分岐状であってもよい。上記式（Ｂ）の加水分解反応を行う温度は、 $10 \sim 100^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。加水分解反応を行う温度が上記範囲内であることにより、無機金属塩の析出、一般式（１）の化合物の揮発を防ぐことができる。上記式（Ｂ）の加水分解反応を行う時間は、 60 分以上が好ましく、より長時間の反応がさらに好ましい。加水分解反応を行う時間が上記であることにより、目的物から水素化物（フッ化水素）を除去する効果を高めることができる。また、上記式（Ｂ）の加水分解反応に用いる無機金属塩の水溶液中にはさらにアセトン、メチルエチルケトン等の有機溶剤、ＣＥＬＥＦＩＮ（登録商標） １２３３Ｚ、アサヒクリン ＡＥ－３０００、パートレル（登録商標） ＸＦ等のフッ素系溶剤等を添加してもよい。

【００２３】

一般式（１）で表される含フッ素化合物は、下記一般式（１ａ）で表される含フッ素化合物であるのが好ましい。また、一般式（２）で表される含フッ素カルボン酸は、一般式（２ａ）で表される含フッ素カルボン酸であるのが好ましい。

【化５】



（上記一般式（１ａ）および（２ａ）において、 $o = 0 \sim 100$ である。）

上記一般式（１ａ）で表される化合物は好適な長さの鎖長と側鎖の分岐性を有するため、カルボニル炭素をより有効に電子欠乏状態とすることができる。この結果、一般式（２ａ）で表される含フッ素カルボン酸をより高い収率で効率的に製造することができる。

【００２４】

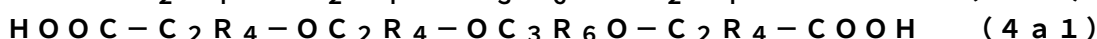
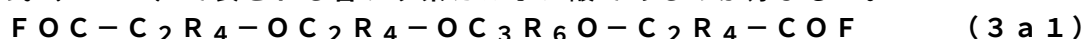
一般式（３）および（４）の化合物において、 $d = 1 \sim 12$ であることが好ましく、 $1 \sim 3$ であることがより好ましく、 2 であることがさらに好ましい。 $e = 1 \sim 12$ であることが好ましく、 $1 \sim 3$ であることがより好ましく、 3 であることがさらに好ましい。 $f = 1 \sim 12$ であることが好ましく、 $1 \sim 3$ であることがより好ましく、 2 であることがさらに好ましい。 $g = 1 \sim 12$ であることが好ましく、 $1 \sim 3$ であることがより好ましく、 3 であることがさらに好ましい。 $h = 1 \sim 12$ であることが好ましく、 $1 \sim 3$ であることがより好ましく、 2 であることがさらに好ましい。 $l = 1 \sim 50$ であることが好ましく、 $1 \sim 30$ であることがより好ましく、 $1 \sim 20$ であることがさらに好ましい。 $m = 1 \sim 50$ であることが好ましく、 $1 \sim 30$ であることがより好ましく、 $1 \sim 20$ であることがさら

に好ましい。d、e、f、g、h、lおよびmが上記範囲内であることにより、一般式（3）の含フッ素化合物の加水分解反応の反応性を高めることができる。一般式（3）および（4）の化合物を構成する C_dR_{2d} 、 OC_eR_{2e} 、 $OC_fR_{2f}O$ 、 $C_gR_{2g}O$ 、 C_hR_{2h} の部分は直鎖状であっても、分岐状であってもよい。上記式（C）の加水分解反応を行う温度は、 $10\sim 100^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $10\sim 60^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $20\sim 40^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。加水分解反応を行う温度が上記範囲内であることにより、無機金属塩の析出、一般式（3）の化合物の揮発を防ぐことができる。上記式（C）の加水分解反応を行う時間は、60分以上が好ましく、より長時間の反応がさらに好ましい。加水分解反応を行う時間が上記であることにより、目的物から水素化物（フッ化水素）を除去する効果を高めることができる。また、上記式（C）の加水分解反応に用いる無機金属塩の水溶液中にはさらにアセトン、メチルエチルケトン等の有機溶剤、CELEFIN（登録商標） 1233Z、アサヒクリン AE-3000、バートレル（登録商標） XF等のフッ素系溶剤等を添加してもよい。

10

【0025】

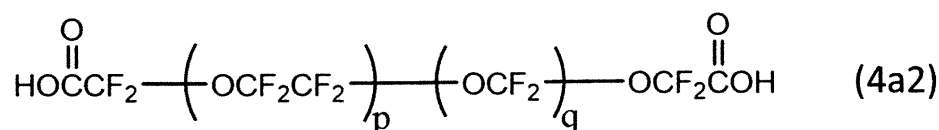
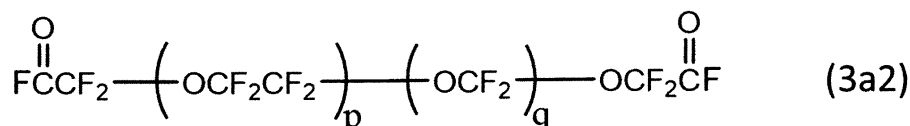
一般式（3）で表される含フッ素化合物は、下記一般式（3a1）で表される含フッ素化合物であるのが好ましい。また、一般式（4）で表される含フッ素カルボン酸は、一般式（4a1）で表される含フッ素カルボン酸であるのが好ましい。



また、一般式（3）で表される含フッ素化合物は、下記一般式（3a2）で表される含フッ素化合物であるのが好ましい。さらに、一般式（4）で表される含フッ素カルボン酸は、一般式（4a2）で表される含フッ素カルボン酸であるのが好ましい。

20

【化6】



30

$$(p=8\sim 9, q=36\sim 40)$$

上記一般式（3a1）および（3a2）で表される化合物ではカルボニル炭素をより有効に電子欠乏状態とすることができる。この結果、一般式（4a1）および（4a2）で表される含フッ素カルボン酸をより高い収率で効率的に製造することができる。

【0026】

一般式（5）および（6）の化合物において、 $n=1\sim 50$ であることが好ましく、 $1\sim 30$ であることがより好ましく、 $1\sim 20$ であることがさらに好ましい。 n が上記範囲内であることにより、一般式（5）の含フッ素化合物の加水分解反応の反応性を高めることができる。一般式（5）および（6）の化合物を構成する CR_2 の部分は直鎖状であっても、分岐状であってもよい。上記式（D）の加水分解反応を行う温度は、 $10\sim 100^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $10\sim 60^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $20\sim 40^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。加水分解反応を行う温度が上記範囲内であることにより、無機金属塩の析出、一般式（5）の化合物の揮発を防ぐことができる。上記式（D）の加水分解反応を行う時間は、60分以上が好ましく、より長時間の反応がさらに好ましい。加水分解反応を行う時間が上記であることにより、目的物から水素化物（フッ化水素）を除去する効果を高めることができる。また、上記式（D）の加水分解反応に用いる無機金属塩の水溶液中にはさらにアセトン、メチルエチルケトン等の有機溶剤、CELEFIN（登録商標） 1233Z、アサヒクリン AE-3000、バートレル（登録商標） XF等の

40

50

フッ素系溶剤、等を添加してもよい。

【0027】

本発明の製造方法で製造された含フッ素カルボン酸（フルオロカルボン酸；カルボン酸フルオリド）は様々な産業分野において有用であり、その用途は特に限定されない。例えば、該含フッ素カルボン酸は、界面活性剤、乳化剤、重合助剤等として使用することができる。

【0028】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の概念および特許請求の範囲に含まれるあらゆる態様を含み、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【実施例】

【0029】

次に、本発明の効果をさらに明確にするために、実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0030】

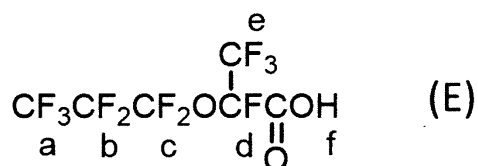
（実施例1）

1000mlの反応器に、27質量%の硫酸アルミニウム水溶液649g（0.512mol）を添加した。該硫酸アルミニウム水溶液を水冷下で攪拌しながら、2,3,3,3-テトラフルオロ-2-(ヘプタフルオロプロポキシ)プロパノイルフルオリド340g（1.02mol）を滴下して加水分解反応を行わせた。得られた溶液を室温で1時間、攪拌した後に分相させ、下相（有機相）を分取した。分取した下相（有機相）に、フッ素イオン除去のために再度、27質量%の硫酸アルミニウム水溶液260g（0.205mol）を添加した後、攪拌、洗浄して分相させた。この後、下相の有機相374g（フッ素イオン濃度20ppm）を分取した。次に、分取した有機相に、氷冷下で98質量%の濃硫酸を添加して脱水した。濃硫酸の滴下後の有機相を室温に戻して1時間、攪拌した後、分相させて上相の有機相318gを得た。この有機相を減圧度0.2kPa、内温60～70℃で単蒸留し、留分として下記式（E）で表される2,3,3,3-テトラフルオロ-2-(ヘプタフルオロプロポキシ)プロパン酸307g（純度99.1質量%、収率90.4%）を得た。最終的に得られた生成物の分析結果を以下に示す。

$^{19}\text{F-NMR}$ （300MHz、 C_6F_6 ）：ppm -78.50、-78.96（c）、-80.42（e）、-81.44（a）、-84.91、-85.45（c）、-128.74（b）、-130.40（d）

$^1\text{H-NMR}$ （300MHz、アセトン-d₆）：ppm 12.98（f）

【化7】



【0031】

（実施例2）

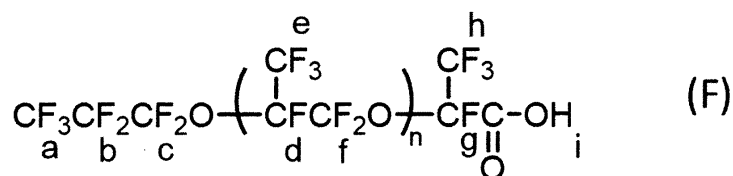
2000mlの反応器に、27質量%の硫酸アルミニウム水溶液864g（0.682mol）を添加した。該硫酸アルミニウム水溶液を水冷下で攪拌しながら、2-{1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロポキシポリ[1-オキシ(トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-1,2-エタンジイル)]}テトラフルオロプロパノイルフルオリド（n=4～12）500gを滴下して加水分解反応を行わせた。得られた溶液を室温で1時間、攪拌した後に分相させ、494gの下相（有機相）を分取した。この有機相を減圧度0.2kPa、温水浴60℃の条件で3時間、エバポレータにより濃縮した。この後、得られた濃縮物に析出物が存在する場合には加圧濾過を行い、濃縮物487gを得た。

。次いで、得られた濃縮物を減圧度 1 Pa、内温 110～130℃で薄膜蒸留を行い、留分として下記式 (F) で表される 2- {1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘptaフルオロプロポキシポリ [1-オキシ (トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-1, 2-エタンジイル)] } テトラフルオロプロパン酸 400 g を得た。最終的に得られた生成物の分析結果を以下に示す。

^{19}F -NMR (300 MHz、 C_6F_6) : ppm -77.24～-83.55 (a、c、e、f、h)、-128.54 (b)、-130.18 (g)、-143.25 (d)

^1H -NMR (300 MHz、TMS) : ppm 11.91 (i)

【化 8】



$n=4\sim 12$

【0032】

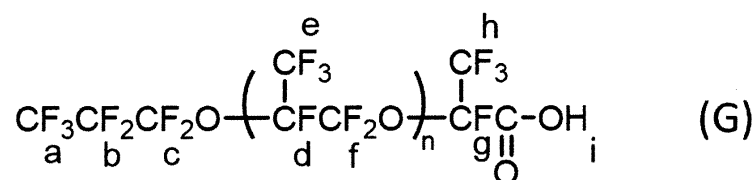
(実施例 3)

20 L の反応器に、27 質量%の硫酸アルミニウム水溶液 14176 g (11.2 mol) を添加した。該硫酸アルミニウム水溶液を水冷下で攪拌しながら、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2- [1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2- (ヘptaフルオロプロポキシ) プロポキシ] プロパノイルフルオリド 7000 g (13.6 mol) を滴下して加水分解反応を行わせた。得られた溶液を室温で 1 時間攪拌した後に 30 分間、分相させ、下相 (有機相) 7320 g を分取した。次に、分取した有機相 6600 g を減圧度 1.0 kPa、100～120℃で理論段数 10 段の精密蒸留を行い主留分として、下記式 (G) で表される 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2- [1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2- (ヘptaフルオロプロポキシ) プロポキシ] プロピオン酸 5355 g を得た (純度 99 GC% 以上、収率 87.5%)。最終的に得られた生成物の分析結果を以下に示す。

^{19}F -NMR (300 MHz、 C_6F_6) : ppm -77.60～-84.19 (a、c、e、f、h)、-128.54 (b)、-130.33 (g)、-144.24 (d)

^1H -NMR (300 MHz、TMS) : ppm 13.10～11.50 (i)

【化 9】



$n=1$

【0033】

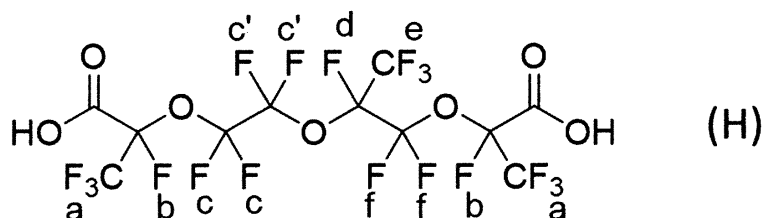
(実施例 4)

50 mL のガラス反応器に 27 質量%の硫酸アルミニウム水溶液 19.3 g (0.03 mol) を添加した。該硫酸アルミニウム水溶液を攪拌しながら 2- [2- [1- [ジフルオロ [1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1- (フルオロカルボキシ) エトキシ] メチル] -1, 2, 2, 2-テトラフルオロエトキシ] -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ] -2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパノイルフルオリドを 9.0 g (0.015 mol) 滴下して加水分解反応を行った。得られた溶液を室温で 2 時間、攪拌した

後に30分間、分相させ、下相（有機相）を分取して下記式（H）で表される2-〔2-〔2-（カルボキシジフルオロメトキシ）-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ〕-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ〕-2,3,3,3-テトラフルオロプロピオン酸9.6gを得た。最終的に得られた生成物の分析結果を以下に示す。

$^{19}\text{F-NMR}$ （400Hz, C_6F_6 ）：ppm -76.26~-89.64（a, c, c', e, f） -129.60（b） -143.92（d）

【化10】



10

【0034】

（参考例1）

市水200gを入れた複数の500mlビーカーを用意し、各々のビーカーの市水中に無機金属塩としてNaCl、KCl、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 K_2SO_4 、 K_3PO_4 をそれぞれ飽和となるまで溶解させた。次いで、各々のビーカーの市水中に3,3,3-トリフルオロピルビン酸メチル200g（フッ化水素濃度86005ppm）を滴下し、攪拌後静置した。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を添加したビーカー中の市水のみを分相した。下相（有機相）を分取して該有機層中のフッ化水素濃度を測定したところ695ppmまで減少した。

20

【0035】

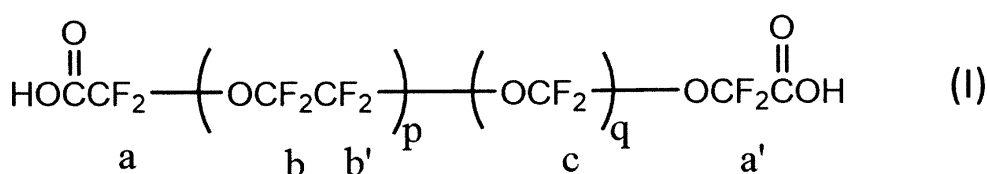
（実施例5）

30mlのガラス反応器に27質量%の硫酸アルミニウム8.0gを添加し、該硫酸アルミニウム水溶液を攪拌しながら α , ω -ジフルオロエタノイルフルオリドポリ（ジフルオロオキシメチレン-*c*o-テトラフルオロオキシエチレン）を4.5g滴下して加水分解反応を行った。得られた溶液を1時間攪拌した後に30分間、分相させ、下相（有機相）を分取して下記式（I）で表される α , ω -ジフルオロエタン酸ポリ（ジフルオロオキシメチレン-*c*o-テトラフルオロオキシエチレン）4.8gを得た。最終的に得られた生成物の分析結果を以下に示す。

30

$^{19}\text{F-NMR}$ （400Hz, C_6F_6 ）：ppm -52.63~-57.18（b, b'） -79.44~-81.22（a, a'） -87.92~-91.97（c）

【化11】



40

（ $p = 8 \sim 9$ 、 $q = 36 \sim 40$ ）

【0036】

（比較例1）

20Lの反応器に、メタノール6.58kgを添加し、氷浴下で攪拌しながら、該メタノールに2,3,3,3-テトラフルオロ-2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロパノイルフルオリド12.39kgを滴下して、反応を行わせた。次いで、得られた溶液をpH6以上になるまで水洗し、 Mg_2SO_4 による脱水後に加圧濾過することにより、2,3,3,3-テトラフルオロ-2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロピオン酸メチルエ

50

ステル 11.86 kg を得た（収率 92.4%）。この後、1000 ml の反応器に、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロピオン酸メチルエステル 600.40 g を添加した後、攪拌下でさらに 27 質量%の水酸化カリウムを含むメタノール溶液 351.91 g を滴下させた。次いで、溶液中のメタノール含量が 1 質量%以下になるまで、エバポレータにより溶液の濃縮を行い 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロピオン酸カリウム 642.45 g を得た（粗収率 100%）。この後、1000 ml の反応器内に水 719.53 g および 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロピオン酸カリウム 915.75 g を添加し、攪拌下でさらに硫酸 394.9 g を滴下させた。次いで、得られた溶液を静置した後、下相を回収した。次に、理論段数 3 段で下相の精密蒸留を行い、主留分として 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロピオン酸 544 g を得た（収率 66.2%）。全工程を通した 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロピオン酸（純度 99 質量%超）の収率は 61.2%であった。

【0037】

（比較例 2）

反応器に、メタノール 133.1 kg を添加し、冷却下で攪拌しながら、該メタノールに 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-〔1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ 2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロポキシ〕プロパノイルフルオリド 605.1 kg を分添して、加水分解を行わせた。分添終了後 2 時間以上のエージング、1 時間静置し、下相を回収した。次いで、得られた下相を 5 質量%の重曹水 157.0 kg で中和し、pH 6 になったところで有機相を回収した。さらに有機相に市水 400 kg を加え、30 分以上攪拌、1 時間以上静置し、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-〔1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ 2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロポキシ〕プロピオン酸メチルエステルを 598.9 kg 得た。この後、反応器に 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-〔1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ 2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロポキシ〕プロピオン酸メチルエステル 150.5 kg を添加した後、攪拌下でさらに 30 質量%の水酸化カリウムを含むメタノール溶液 61.5 kg を滴下させた。次いで、減圧、加温によりメタノールを除去し、溶液が固化するまで溶液の濃縮を行った。この後、固形物に水 83 kg を加え、攪拌下でさらに濃硫酸 43.6 kg を分添し、50℃に加温し、1 時間以上エージング、30 分以上静置して下相を回収した。回収した下相を反応器に仕込み濃硫酸 8.0 kg を加え、15 分攪拌、30 分静置し、下相を回収し、粗 3, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-〔1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ 2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロポキシ〕プロピオン酸 150.5 kg を得た。次に、別バッチで得た粗 3, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-〔1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ 2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロポキシ〕プロピオン酸と合わせて計 300.3 kg を蒸留塔に仕込み、減圧、昇温によって低沸点成分を留去後、減圧度 0.4 kPa、66~72℃で主留を回収し、3, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-〔1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ 2-（ヘプタフルオロプロポキシ）プロポキシ〕プロピオン酸 193.6 kg（純度 98 GC%以上）を得た。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 小金 敬介

茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内

審査官 増永 淳司

(56)参考文献

特開2009-161532 (JP, A)

中国特許出願公開第111116347 (CN, A)

特表2006-500423 (JP, A)

特開2016-027051 (JP, A)

特開2013-221002 (JP, A)

特開平11-335309 (JP, A)

特開2003-335855 (JP, A)

特開昭63-010742 (JP, A)

特開昭64-066139 (JP, A)

米国特許第04546184 (US, A)

HAMAMOTO, S. et al., Mechanistic Consideration of Fluoride Removal Using Aluminum Sulfate, Journal of Water and Environment Technology, 2015年, Vol.13, No.1, pp.15-24

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C07C 51/04

C07C 59/135

C07C 59/315

C07C 55/32

C07B 61/00

CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)