

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-18533

(P2010-18533A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 17/363 (2006.01)	C O 7 C 17/363	4 H O O 6
C O 7 C 19/16 (2006.01)	C O 7 C 19/16	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-179377 (P2008-179377)	(71) 出願人	000000044
(22) 出願日	平成20年7月9日(2008.7.9)		旭硝子株式会社
			東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
		(74) 代理人	100077849
			弁理士 須山 佐一
		(74) 代理人	100113871
			弁理士 川原 行雄
		(74) 代理人	100124073
			弁理士 山下 聡
		(74) 代理人	100134223
			弁理士 須山 英明
		(72) 発明者	古田 昇二
			東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
			旭硝子株式会社内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC30 BB61 BC10 BE53 EA02

(54) 【発明の名称】 フルオロアルキルハライドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来の製造方法に代わって、簡便な方法で高収率にフルオロアルキルハライドを製造する方法を提供する。

【解決手段】下式(1)で示されるフルオロジアシルペルオキシドと下式(2)で示されるハロゲン分子とを反応させて下式(3)で示されるフルオロアルキルハライドを得ることを特徴とするフルオロアルキルハライドの製造方法。

$$\{F(CF_2)_mCOO\}_2 \dots (1)$$

$$X^1 X^2 \dots (2)$$

$$F(CF_2)_m X^1, \text{および} F(CF_2)_m X^2 \dots (3)$$

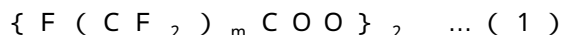
(ただし、各式中、mは1～14の整数である。また、 X^1 および X^2 は、独立してF、Cl、BrまたはIであり、 X^1 と X^2 は同一でも異なってもよい。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式(1)で示されるフルオロジアシルペルオキシドと下式(2)で示されるハロゲン分子とを反応させて下式(3)で示されるフルオロアルキルハライドを得ることを特徴とするフルオロアルキルハライドの製造方法。



(ただし、各式中、 m は1～14の整数である。また、 X^1 および X^2 は、独立してF、Cl、BrまたはIであり、 X^1 と X^2 は同一でも異なってもよい。)

10

【請求項 2】

前記式(2)で示されるハロゲン分子がヨウ素分子(I_2)である請求項1に記載のフルオロアルキルハライドの製造方法。

【請求項 3】

フッ素系溶媒の存在下で反応を行う請求項1または2に記載のフルオロアルキルハライドの製造方法。

【請求項 4】

反応温度を、式(1)で示されるフルオロジアシルペルオキシドの10時間半減温度より10～70℃高い温度とすることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のフルオロアルキルハライドの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種有機材料の原料物質として有用なフルオロアルキルハライドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、フルオロアルキルハライドの製造方法、例えばペンタフルオロエチルヨウ化物を製造する方法としては、テトラフルオロエチレン、ヨウ素、および五フッ化ヨウ素を触媒の存在下で反応させて製造する方法が知られている(特許文献1、特許文献2参照。)

30

【0003】

しかし、この製造方法においては、テトラフルオロエチレンとヨウ素が反応して1,2-ジヨードテトラフルオロエタンが副生成物として発生することや、高価な金属触媒や爆発性の高いガス状原料、さらには腐食性の高い原料を使用しなければならないことから、安全性や原料回収、精製工程等を考慮して、製造工程や装置が複雑化するという問題があった。

【0004】

また、撥水撥油剤(通常炭素数は4以上)、フッ素系界面活性剤等の原料として用いられる炭素数のより大きなフルオロアルキルハライドを製造する方法として、前記ペンタフルオロエチルヨウ化物のように炭素数の少ないフルオロアルキルハライドとテトラフルオロエチレンを反応させる製造方法が一般的に行われている(特許文献3参照。)。この反応においてもテトラフルオロエチレンのような取扱いに注意を要する原料等を使用しなければならず、上記同様の問題があった。

40

【特許文献1】特開平9-309847号公報

【特許文献2】特表2002-507979号公報

【特許文献3】特開2006-298817号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、従来の製造方法に代わって、簡便な方法で高収率にフルオロアルキルハライ

50

ドを製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、下式(1)で示されるフルオロジアシルペルオキシドと下式(2)で示されるハロゲン分子とを反応させて下式(3)で示されるフルオロアルキルハライドを得ることを特徴とするフルオロアルキルハライドの製造方法である。

【0007】



(ただし、各式中、mは1～14の整数である。また、 X^1 および X^2 は、独立してF、Cl、BrまたはIであり、 X^1 と X^2 は同一でも異なってもよい。)

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、取扱いに注意を要するテトラフルオロエチレンや高価な金属触媒を使用することなく、所望の鎖長のフルオロアルキルハライドを収率良く製造することができる。また副生成物の発生も少なく簡単な精製で純度の高いフルオロアルキルハライドを得ることができる。また様々なハロゲン分子との組み合わせにより多様なフルオロアルキルハライドを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

なお、本明細書においては、前記式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。同様に前記式(2)、式(3)で表される化合物をそれぞれ化合物(2)、化合物(3)と記す。

【0010】

本発明の製造方法は、化合物(1)と化合物(2)を反応させて、目的物質である化合物(3)のフルオロアルキルハライドを製造するものである。

【0011】

<化合物(1)>

本発明の製造方法に用いられる化合物(1)は、式(1)で表されるフルオロジアシルペルオキシドであり、後述の化合物(2)(ハロゲン分子)と反応してフルオロアルキルハライドを生成する原料成分の一つである。



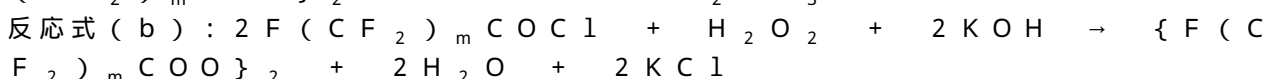
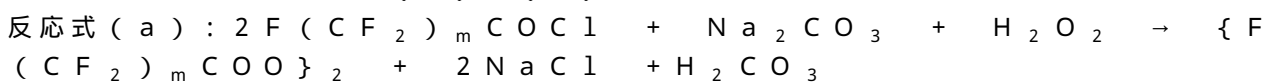
(式中mは、1～14の整数である。)

【0012】

ここで、前記原料成分として用いられる化合物(1)のmの数値により、得られるフルオロアルキルハライドの炭素数mが決定する。なお、mの数値の上限である14は、化合物(1)が単一化合物として容易に単離することのできるmの上限の数値である。また、化合物(1)としては、得られるフルオロアルキルハライドの産業利用上また環境問題の観点から、mが1～7の整数であるものが好ましい。化合物(1)は、目的物質の要求に応じて、1種または2種以上の混合物として、本発明の製造方法に用いることができる。

【0013】

化合物(1)は、例えば、以下の反応式(a)、反応式(b)等の反応を利用して製造することができる。反応式(a)、(b)中、mは1～14の整数である。



【 0 0 1 4 】

反応式 (a)、反応式 (b)とも公知のものであり、該反応式に従い通常の製造方法により本発明に用いる化合物 (1)を製造することができる。

【 0 0 1 5 】

例えば、反応式 (b)により、化合物 (1)を得るには、適当な濃度の水酸化カリウム水溶液に有機溶媒としてハロゲン化炭化水素類、例えば、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン等を添加し、これに H_2O_2 水溶液、 $F(CF_2)_mCOCl$ を順に加え、適当に温度調整をしながら攪拌して水相および有機相を有する反応液を得、有機相中に含まれる化合物 (1)： $\{F(CF_2)_mCOO\}_2$ (フルオロジアシルペルオキシド) を洗浄、脱水後、分離精製することで製造される。なお、この反応に用いた有機溶媒が以下に説明する本発明の製造方法において化合物 (1)と化合物 (2)の反応工程に障害を与えない溶媒であれば、化合物 (1)を溶液中から分離精製せずに上記用いた有機溶媒の溶液として、本発明の製造方法に用いることも可能である。

10

【 0 0 1 6 】

< 化合物 (2) >

本発明の製造方法において、上記化合物 (1)とともに原料成分として用いられる化合物 (2)は、式 (2)で表されるハロゲン分子である。



(式中、 X^1 および X^2 は、独立して F、Cl、Br または I であり、 X^1 と X^2 は同一でも異なってもよい。)

20

【 0 0 1 7 】

X^1 および X^2 が同一の場合、得られるフルオロアルキルハライドは 1 種であるが、異なる場合、2 種の混合物として製造される。多くの場合、フルオロアルキルハライドは各種有機材料を誘導する原料物質として使用されるが、その用途・目的により必要に応じて X^1 および X^2 を同一としたり、異なる原子としたりすることができる。また、化合物 (2)は、目的生成物の要求に応じて、1 種または 2 種以上の混合物として、本発明の製造方法に用いることができる。

【 0 0 1 8 】

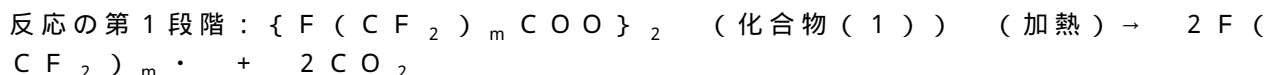
本発明の製造方法で得られるフルオロアルキルハライドの中でも、フルオロアルキルアイオダイドはさらに有用な化合物に容易に誘導することができることから、化合物 (2) (ハロゲン分子) の具体例として、式中の X^1 および X^2 がともに I であるヨウ素分子 (I_2) が好ましく用いられる。また、フルオロアルキルブロマイドは医薬品中間体原料として利用されることから式中の X^1 および X^2 がともに Br である臭素分子 (Br_2) も好ましく用いられる。

30

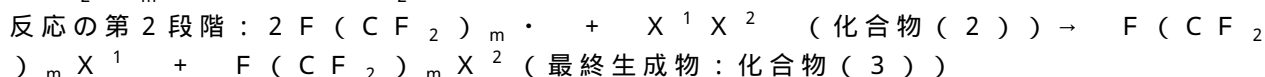
【 0 0 1 9 】

< 化合物 (3) >

上述した化合物 (1)および化合物 (2)を反応させることで以下のラジカル反応機構により式 (3)で表されるフルオロアルキルハライド、化合物 (3)が得られる。



40



(式中、 m は 1 ~ 14 の整数である。また、 X^1 および X^2 は、独立して F、Cl、Br または I であり、 X^1 と X^2 は同一でも異なってもよい。)

【 0 0 2 0 】

前記反応式の通り、化合物 (3)は、 $F(CF_2)_m X^1$ と $F(CF_2)_m X^2$ の混合物として得られる。実際には、1 種の化合物 (1)と、 X^1 および X^2 が同一の化合物 (2)を用いれば、 $F(CF_2)_m I$ 、 $F(CF_2)_m Cl$ 、 $F(CF_2)_m Br$ 、 $F(CF_2)_m F$ (各化合物において、 m は 1 ~ 14 の整数) が化合物 (3)として単体で得られ、2 種以上の化合物 (1)、および / または、 X^1 と X^2 が異なる化合物 (2)等を原

50

料として用いられ、化合物(3)は、前記単体として得られるとして例示した化合物の混合物として得られる。

【0021】

化合物(3)は、多くの場合、各種有機材料を誘導する原料物質として使用され、用途・目的により所望の構造が適宜設計される。所望の構造の化合物(3)を得るためには、化合物(1)および化合物(2)を適宜選定し、原料成分として反応に用いられよい。

【0022】

次に、化合物(1)および化合物(2)を反応させて化合物(3)を得る反応条件について説明する。

【0023】

< 反応条件 >

本発明の製造方法において、反応に用いる化合物(1)および化合物(2)の割合は、特に制限されないが、化合物(1)に対する化合物(2)のモル比で、1以上であることが、反応収率と選択率向上の点から好ましい。

【0024】

本発明の製造方法において、化合物(1)と化合物(2)の反応は無溶媒下でも進行するが、原料成分である化合物(1)、化合物(2)の攪拌効率と反応効率の観点から、溶媒存在下で反応を行うことが好ましい。溶媒としては、原料成分である化合物(1)および化合物(2)を溶解できるものであれば、特に制限なく用いることができる。

【0025】

なお、上記のように化合物(1)と化合物(2)の反応はラジカル反応であるため、例えば炭化水素系溶媒のように溶媒によっては、連鎖移動しにくい溶媒を用いるのが好ましい。このような観点から反応溶媒を選択すれば、連鎖移動がしにくい点、原料成分の溶解性が良好である点で本発明に用いる溶媒として、フッ素系溶媒を好ましく挙げることができる。また、必要に応じて、目的生成物(化合物(3))を溶媒として使用することも可能である。用いる溶媒量は各原料成分にもよるが、これら原料成分が溶解する量であれば特に制限されないが、通常は、原料100質量部に対して1000~20000質量部の溶媒が用いられる。

【0026】

上記本発明の製造方法に好ましく用いられるフッ素系溶媒としては、パーフルオロアルカン、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、ハイドロクロロフルオロカーボン、パーフルオロアルキルアイオダイド等が挙げられる。本発明においては、これらから選ばれる1種を単独で、あるいは2種以上の混合物を溶媒として用いることができる。

【0027】

パーフルオロアルカンとしては、例えば、 C_5F_{12} 、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 、 C_8F_{18} 、 C_9F_{20} 、 $C_{10}F_{22}$ 等が挙げられる。

ハイドロクロロフルオロカーボンとしては、例えば、 $CF_3CF_2CCl_2H$ (225c a:旭硝子(株)製品名)、 $ClCF_2CF_2CClFH$ (225c b:旭硝子(株)製品名)等が挙げられる。

【0028】

パーフルオロアルキルアイオダイドとしては、例えば、 CF_3I 、 CF_3CF_2I 、 $CF_3CF_2CF_2I$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2I$ 等が挙げられる。

【0029】

ハイドロフルオロカーボンとしては、例えば、 CF_3H 、 CF_3CF_2H 、 $CF_3CF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$ 等が挙げられる。

10

20

30

40

50

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等が挙げられる。

パーフルオロポリエーテルとしては、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 等を好ましく挙げる事ができる。

【0030】

これらのうちでも、特にハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボンが、連鎖移動反応が起こりにくい点で好ましい。

【0031】

次に本発明の製造方法の反応工程について説明する。

まず、反応器に所定の量の原料成分（化合物（１）および化合物（２））と溶媒を導入する。原料成分の性状によって導入しやすい順番であれば特に順番は限定されない。通常は固体、液体、気体の順番で導入する方が操作上は導入しやすい。反応器の材質としては、樹脂、ガラス、ステンレス鋼、ニッケル合金などの金属、またこれらの複合材料を挙げることができる。

【0032】

原料成分投入後、必要に応じて窒素等の不活性ガスで反応器内の空気を置換した後、反応器を加熱する。加熱温度は、原料成分である化合物（１）の種類により調整される。具体的には、反応に用いる化合物（１）の１０時間半減温度より概ね１０～７０ 高い温度とすることが好ましい。なお、１０時間半減温度とは、有機過酸化物の分解温度を表す指標で１０時間でもとの有機過酸化物が分解して活性酸素量が１／２になる温度をいう。反応温度が化合物（１）の１０時間半減温度より１０ を超えて低い温度であると必要以上に反応の完結に時間を要する場合があります、７０ を超えて高い温度であるとラジカル同士のカップリング反応が多く起こることがある。

【0033】

例えば、 $\{\text{F}(\text{CF}_2)_m\text{COO}\}_2$ の m が２である $(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_2$ の１０時間半減温度は２８ であり、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_2$ を原料成分として用いた反応の場合、上記条件によれば約４０～１００ での反応条件とすることが好ましい。化合物（１）に属する化合物の１０時間半減温度は、－３０～５０ の範囲にあり、したがって、上記条件によれば本発明の製造方法における反応温度は、概ね－２０～１２０ の範囲で実施されることとなる。加熱または冷却方法は反応器の大きさ装備によって変わるが、通常、ジャケット付き反応器であれば温度調節された水もしくはオイル、冷媒を内温が所定の温度になるまで通液する。

【0034】

反応器は攪拌翼を装備し、原料成分の性状に合わせて種類や構造を変える。例えば、ガス状原料の場合はガス吸収が良好な攪拌翼が用いられ、固体原料の場合は固液分散性に優れた攪拌翼が用いられる。回転数は特に限定されない。また、本発明の製造方法においては反応圧力は特に限定しない。具体的には、特に反応圧調整を実施せずに反応を進行させる。

【0035】

反応器内面は金属製の場合、化合物（１）が金属表面で分解されるのを防ぐため、研磨されている方がよいが、研磨度合いは特に限定されない。化合物（１）の分解を防止するために樹脂ライニングまたはガラスライニングされた反応器であっても良い。

【0036】

反応はバッチ反応、または連続反応のどちらで実施してもよいが、生産性の観点からは連続反応で行うことが好ましい。連続反応で実施する場合には、反応器に各原料成分が一定の比率、速度で導入され、所定の滞留時間の後、導入された原料成分と同量を反応粗液として連続的に抜き出す方法をとればよい。滞留時間は、化合物（１）が十分に反応する上記好ましい温度範囲においては特に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

バッチ反応で反応を実施する場合、反応時間は、上記好ましい反応温度において化合物(1)が実質上ほとんど分解することが可能な時間であれば特に限定されない。例えば、化合物(1)として $(C_2F_5COO)_2$ を用いた場合、70 で反応すると1時間で十分に分解して反応は完結する。

【 0 0 3 8 】

バッチ反応の場合は反応終了後の反応粗液を、連続反応の場合は所定の条件で連続的に抜き出された反応粗液を、必要に応じて冷却し、通常の方法、例えば蒸留等によって目的生成物の精製を行う。バッチ蒸留の場合は通常、蒸留塔の釜に反応粗液を移液し、連続蒸留の場合は釜もしくは塔に導入して蒸留を行う。

10

【 0 0 3 9 】

なお、目的生成物の物性により加圧蒸留、常圧蒸留、減圧蒸留等から蒸留方法を適宜選択する。例えば、目的生成物が C_2F_5I の場合は、沸点が約12 と常温より低いいため加圧蒸留を行う。蒸留は通常、充填物を充填した蒸留塔を用いて行う。蒸留装置は、通常冷却コンデンサーを装備しており、これを介して目的生成物が回収される。充填物は目的生成物と原料成分その他が分離できればよく特に限定されない。また、分離を良くするために蒸留運転は一定の還流比をもうけて実施される。このようにして、本発明の製造方法により、化合物(1)と化合物(2)を反応させることで、反応生成物として化合物(3)であるフルオロアルキルハライドが製造される。

20

【 0 0 4 0 】

上述の通り本発明によれば、従来のフルオロアルキルハライド製造方法において原料物質として用いていた爆発性の高いテトラフルオロエチレンや高価な金属触媒を使用することなく、任意の鎖長のフルオロアルキルハライドを収率良く製造することができる。また副生成物の発生も少なく簡単な精製で純度の高いフルオロアルキルハライドを得ることができる。また様々なハロゲン分子との組み合わせにより多様なフルオロアルキルハライドを製造することができる。

【実施例】

【 0 0 4 1 】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

30

【 0 0 4 2 】

< 調整例 > 化合物(1) : $\{F(CF_2)_2COO\}_2$ の調整

温度計と滴下ロートを備えた三口フラスコ中で、蒸留水の120gに水酸化カリウムの3.5gを溶解させ、 CF_2ClCF_2CFClH 溶媒の61gを添加し、氷浴により温度を約0 に調節した。30質量%の H_2O_2 水溶液の9.2gを導入し、ついで C_2F_5COCl を14.3g導入した。

【 0 0 4 3 】

フラスコ内の温度を約2 に調節し、30分間攪拌を続け、水相および有機相を有する液を得た。目的生成物であるフルオロジアシルペルオキシド : $\{F(CF_2)_2COO\}_2$ は有機相中に含まれているため、次いで、有機相を分液ロートにより分離し炭酸水素ナトリウム水溶液および蒸留水により洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水して、フルオロジアシルペルオキシド : $\{F(CF_2)_2COO\}_2$ の溶液を得た。滴定により収率を求めたところ70%であった。

40

【 0 0 4 4 】

< 実施例 1 > CF_3CF_2I の合成例 1

攪拌機付きオートクレープ(ステンレス製、容積 : 1L)に溶媒として CF_2ClCF_2CFClH を600g、 $\{F(CF_2)_2COO\}_2$ を38.5g導入し、続いてヨウ素(I_2)を30g加えた。反応器内を窒素置換し50 に加熱した。2時間後、反応粗液をガスクロマトグラフィーにて定量分析すると、 CF_3CF_2I が生成していた(収率80%)。

50

【 0 0 4 5 】

< 実施例 2 > $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ の合成例 2

攪拌機付きオートクレーブ（ステンレス製、容積：1 L）に溶媒として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ を 500 g、 $\{\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{COO}\}_2$ を 38.5 g 導入し、続いてヨウ素（ I_2 ）を 30 g 加えた。反応器内を窒素置換し 50 に加熱した。2 時間後、反応粗液をガスクロマトグラフィーにて定量分析すると、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ が生成していた（収率 91 %）。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 6 】

本発明の製造方法によれば、簡便な方法で高収率に任意の鎖長のフルオロアルキルハライドを製造することができる。また様々なハロゲン分子との組み合わせにより多様なフルオロアルキルハライドを製造することができる。このようにして得られたフルオロアルキルハライドは各種有機材料の原料物質として有用である。