

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年9月21日 (21.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/098487 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 67/08 (2006.01) C07C 69/65 (2006.01)
C07C 67/00 (2006.01)

(74) 代理人: 高畑 靖世 (TAKAHATA, Yasuyo); 〒1700013
東京都豊島区東池袋3丁目1番4号メゾンサンシャ
イン1004号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305632

(22) 国際出願日: 2006年3月15日 (15.03.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-073577 2005年3月15日 (15.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP];
〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi
(JP). ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES,
LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二
丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 真男 (YA-
MAGUCHI, Masao) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば
市和台40株式会社トクヤマつくば研究所内 Ibaraki
(JP). 山口 史彦 (YAMAGUCHI, Fumihiko) [JP/JP]; 〒
5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ALKYL (METH)ACRYLATE

(54) 発明の名称: 含フッ素アルキル(メタ)アクリレートの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a fluorine-containing alkyl (meth)acrylate represented by the general formula (2) below. The method is characterized in that a fluorine-containing alcohol represented by the general formula (1) below, a (meth)acrylic acid and a sulfonic acid halide are reacted in the presence of a base containing at least one tertiary amine. $Rf-(CH_2)_k-[-A-(CH_2)_l-]_m-OH$ (1) (In the formula, Rf represents a perfluoroalkyl group having 1-21 carbon atoms; A represents S, SO or SO_2 ; k represents 0, 1 or 2; l represents 1, 2 or 3; and m represents 0 or 1. In this connection, $k=0$ and $m=0$ do not occur at the same time. $Rf-(CH_2)_k-[-A-(CH_2)_l-]_m-OCOCR=CH_2$ (2) (In the formula, R represents a hydrogen atom or a methyl group.)

(57) 要約: 本発明により、下記一般式(1) $Rf-(CH_2)_k-[-A-(CH_2)_l-]_m-OH$ (式中、Rfは炭素数1~21のパーフルオロアルキル基を示し、AはS、SO又は SO_2 を示し、kは0、1又は2、lは1、2又は3、mは0又は1を示す。但し $k=0$ かつ $m=0$ は除く。)で示される含フッ素アルコールと、(メタ)アクリル酸と、スルホン酸ハライドとを、少なくとも1種の第三級アミンを含む塩基の存在下に反応させることを特徴とする、下記一般式(2) $Rf-(CH_2)_k-[-A-(CH_2)_l-]_m-OCOCR=CH_2$ (式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。)で示される含フッ素アルキル(メタ)アクリレートの製造方法が開示される。

WO 2006/098487 A1

明細書

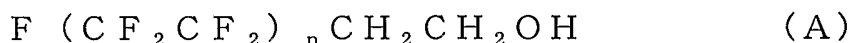
含フッ素アルキル（メタ）アクリレートの製造方法

5 技術分野

本発明は、アクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステル（以下、これら化合物をまとめて（メタ）アクリル酸エステルと記載することがある。）の製造方法に関する。より詳しく述べれば、特定の化学構造の含フッ素アルコールと（メタ）アクリル酸と、スルホン酸ハライドとを、
10 少なくとも第三級アミンを含む塩基の存在下で反応させることにより、特定の化学構造を有する含フッ素アルキル（メタ）アクリル酸エステルを製造する方法に関する。

背景技術

15 従来、下記一般式（A）



（式中、 n は1～10の整数を示す。）

20 で示される、偶数の炭素を有するパーフルオロアルキル基がエチルアルコールのベータ炭素に結合した化学構造を有する含フッ素アルコール（本明細書に記載される一般式（1）において、 $k=2$ かつ $m=0$ に相当する化学構造である。）と（メタ）アクリル酸とを反応させてこれらのエステル化合物を得る反応としては、以下のものが知られている。
25 酸触媒の存在下に、含フッ素アルコールと（メタ）アクリル酸とから脱水反応をさせる方法（下記特許文献1～4）。

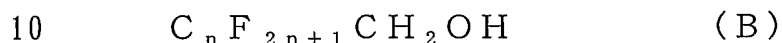
酸触媒の存在下に含フッ素アルコールと（メタ）アクリル酸エステル

との間でエステル交換させる方法（下記特許文献 1 ～ 3）。

含フッ素アルコールと（メタ）アクリル酸クロライドとの間で脱塩化水素反応をさせる方法（下記特許文献 1 ～ 3）。

更に、触媒としてジメチルアミノピリジンの存在下、含フッ素アルコールとメタクリル酸無水物とを反応させる方法（下記非特許文献 1）も知られている。

一方、上記含フッ素アルコール（A）とは化学構造が異なる下記一般式（B）



（式中、下記特許文献 5 においては n は 3 ～ 9 の整数を、下記特許文献 6 においては 2 ～ 20 の整数を示す。）

で示される特定の化学構造を有する含フッ素アルコール（本明細書に記載される一般式（1）において、 $k = 1$ かつ $m = 0$ に相当する化学構造である。）を（メタ）アクリルエステル化する方法が知られている（下記特許文献 5、6）

特許文献 5 には、一般式（B）の含フッ素アルコールと（メタ）アクリル酸とを脱水反応させてこれらのエステルを製造する際に、前記酸触媒を用いても反応は進行しないと記述されている。即ち、フッ素原子は特異な化学的性質を示すので、フッ素原子を多数持つ含フッ素アルコールをエステル化する際にエステル化反応が進行するか否かを予測することは困難である。

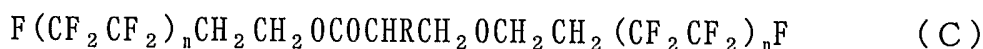
なお、特許文献 5 においては、塩化バリウムの存在下、一般式（B）で示される含フッ素アルコールとアクリル酸クロライドとを反応させて、（メタ）アクリル酸エステルを得ている。また、特許文献 6 においては、酸触媒の存在下、一般式（B）で示される含フッ素アルコールと（メタ）

アクリル酸無水物とを反応させている。

上記文献以外にも、構造の異なる含フッ素アルコールを用いて、相当する（メタ）アクリル酸エステルを得る様々な技術（特許文献 7 ～ 17）が開示されている。しかし、前述のように、フッ素原子が特異な化学的性質を有するため、含フッ素アルコールのエステル化反応が円滑に進行するか否かを予測することは従来困難である。

これらの従来技術の中で汎用されている（メタ）アクリル酸クロライドは、反応性が高いエステル化剤である。しかし、このエステル化剤は反応性が高いが故に、不安定で取扱いが困難であり、経時的に二量体を生成する欠点がある（特許文献 18）。

また、酸触媒を用いる脱水反応により、含フッ素アルコールと（メタ）アクリル酸とからエステルを製造する方法は、安価な原料を用いる経済的な方法であるので、汎用されている。しかし、一般式（A）で示される化学構造を有する含フッ素アルコールの（メタ）アクリル化反応に、酸触媒を用いる脱水反応を適用する場合は、過剰の（メタ）アクリル酸が必要であること、及び目的とするエステル化合物の他に下記一般式（C）で示される不純物



（式中、R は水素原子またはメチル基を示し、n は 1 ～ 10 の整数を示す）

が相当量生成するという欠点があることが判明した。この不純物は生成する（メタ）アクリル酸エステルの二重結合に含フッ素アルコールが付加して生成すると思われる。

同様に、（メタ）アクリル酸メチルのような（メタ）アクリル酸低級アルキルエステルを用いて、酸触媒の存在下にエステル交換を行なう方

法も、安価な原料を用いて経済的に製造できるために、汎用されている。しかし、一般式 (A) で示される特定の含フッ素アルコールを用いて上記エステル交換反応を行うと、上記と同様に一般式 (C) で示される不純物が相当量生成するという欠点が判明した。

5 さらに、特許文献 6 ～ 10 に記載されている酸触媒の存在下に、(メタ) アクリル酸無水物を用いて含フッ素アルコールのエステル化反応を行う場合は、上記付加生成物 (一般式 (C)) が生成してしまう欠点が判明した (特許文献 7 ～ 10 において、副生するトリフルオロ酢酸は $pK_a = 0.5$ の強酸である。) 。

10 非特許文献 1 のように、塩基性条件下で含フッ素アルコールとメタクリル酸無水物とを反応させる場合は、上記付加生成物は生成しない。しかし、別途 (メタ) アクリル酸無水物を製造し、あるいは購入しなければならない。特にアクリル酸無水物は非常に高い催涙性があるため、その製造を行なうにも、取り扱う上でも、これらの問題に配慮された設備
15 を必要とする。従って、この方法は工業的な製造方法として不適當である。

一方、一般式 (A) で示される含フッ素アルコールは、第三級アミンの存在下に、スルホン酸ハライドと反応し、スルホン酸エステルを生成することが知られている (非特許文献 2) 。また、このスルホン酸エス
20 テルは塩基性条件でスルホン酸塩を脱離してオレフィンを与えることも知られている (非特許文献 3) 。

以上述べるように、含フッ素アルキル(メタ)アクリレートの製造方法は非常に特異な反応で、反応が円滑に進行するか否かは全く予想ができない反応である。

25

非特許文献 1 Kruper, Maarten J.; Moeller, Martin; *J. Fluorine Chem.*, 1997, 82(2), 119-124.

非特許文献 2 Elshani, Sadik; Kobzar, Evgeny; Bartsh, Richard A.
; *Tetrahedron* **2000**, 56(21), 3291-3302.

非特許文献 3 Germain, A.; Commeyras, A.; *Tetrahedron* **1981**, 37,
487-492.

5 特許文献 1 GB 9 7 1, 7 3 2 (第 3 頁 1 0 行～1 6 行)

特許文献 2 US 3, 3 7 8, 6 0 9 (第 2 欄 7 1 行～第 3 欄 1 2 行)

特許文献 3 US 3, 5 4 7, 8 5 6 (第 2 欄 4 7 行～5 9 行)

特許文献 4 特開昭 6 1 - 1 8 0 7 4 3 (特許請求の範囲)

特許文献 5 US 2, 6 4 2, 4 1 6 (第 6 欄 4 5 行～5 8 行)

10 特許文献 6 特開昭 6 2 - 0 9 6 4 5 1 (特許請求の範囲)

特許文献 7 US 3, 1 7 7, 1 8 5 (第 2 欄 1 2 行～第 3 欄 9 行)

特許文献 8 US 3, 3 8 4, 6 2 7 (第 5 欄 1 行～1 9 行)

特許文献 9 US 3, 4 3 8, 9 4 6 (第 2 欄 3 行～9 行)

特許文献 1 0 US 3, 5 4 7, 8 6 1 (第 4 欄 1 行～2 5 行)

15 特許文献 1 1 特開昭 4 9 - 0 7 5 5 2 0 (特許請求の範囲)

特許文献 1 2 特開昭 5 9 - 1 7 5 4 5 2 (特許請求の範囲)

特許文献 1 3 特開昭 5 9 - 1 8 1 2 3 9 (特許請求の範囲)

特許文献 1 4 特開昭 6 2 - 0 6 3 5 4 1 (特許請求の範囲、請求項
7)

20 特許文献 1 5 特開平 0 2 - 2 9 5 9 4 8 (特許請求の範囲)

特許文献 1 6 特開平 0 3 - 1 6 3 0 4 4 (特許請求の範囲)

特許文献 1 7 特開平 0 5 - 3 4 5 7 4 3 (特許請求の範囲、請求項
7)

特許文献 1 8 特開 2 0 0 2 - 1 8 7 8 6 8 (段落番号 (0 0 0 2))

発明の開示

本発明者は後述する一般式 (1) で特定される含フッ素アルコールの

(メタ) アクリルエステル化反応に付き鋭意検討した。その結果、この含フッ素アルコールと(メタ) アクリル酸とスルホン酸ハライドとを少なくとも第三級アミンを含む塩基の存在下で反応させると、

1) 付加生成物(例えば、一般式(C)の不純物)を実質的に生成することなく、

2) 含フッ素アルコールのスルホン酸エステル、あるいは、対応する含フッ素オレフィンを生成することなく、

実質的に目的とするエステル化反応のみを進行させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

従って、本発明の目的とするところは、一般式(1)で示される特定の化学構造を有する含フッ素アルコールの(メタ)アクリルエステル化反応において、上記一般式(C)で示される様な付加生成物の生成を抑制し、(メタ)アクリル酸クロライドのように不安定で経時変化が大きく取扱いが困難な原料を用いることなく、一般式(2)で示される含フッ素アルキル(メタ)アクリレートを生率よく製造する方法を提供することにある。

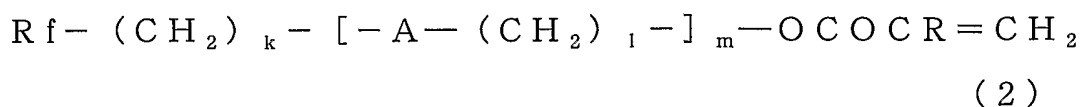
本発明は、以下に記載するものである。

〔1〕 下記一般式(1)



(式中、Rfは炭素数1～21のパーフルオロアルキル基を示し、AはS、SO又はSO₂を示し、kは0、1又は2、1は1、2又は3、mは0又は1を示す。但しk=0かつm=0は除く。)

で示される含フッ素アルコールと、(メタ)アクリル酸と、スルホン酸ハライドとを、少なくとも1種の第三級アミンを含む塩基の存在下に反応させることを特徴とする、下記一般式(2)

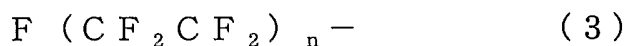


(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、Rfは炭素数1～21のパーフルオロアルキル基を示し、AはS、SO又はSO₂を示し、kは0、
5 1又は2、1は1、2又は3、mは0又は1を示す。但しk=0かつm=0は除く。)

で示される含フッ素アルキル（メタ）アクリレートの製造方法。

〔2〕 一般式（1）及び一般式（2）におけるRfが炭素数1～6
10 のパーフルオロアルキル基である〔1〕に記載の含フッ素アルキル（メタ）アクリレートの製造方法。

〔3〕 一般式（1）及び一般式（2）におけるRfが、下記式（3）



15

(式中、nは1～10の整数を示す。)

で示されるパーフルオロアルキル基である〔1〕に記載の含フッ素アルキル（メタ）アクリレートの製造方法。

〔4〕 一般式（1）及び一般式（2）におけるkが2であり、かつ
20 mが0である〔1〕に記載の含フッ素アルキル（メタ）アクリレートの製造方法。

〔5〕 スルホン酸ハライドが、下記一般式（4）



25

(式中、R'はハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示す)

で示されるスルホン酸ハライドである〔1〕に記載の含フッ素アルキル（メタ）アクリレートの製造方法。

〔6〕 少なくとも1種の第三級アミンを含む塩基が、第三級アミンと無機塩基との混合塩基である〔1〕乃至〔3〕の何れかに記載の含フッ素アルキル（メタ）アクリレートの製造方法。

本発明においては、一般式（1）で特定される、含フッ素アルコールの（メタ）アクリルエステル化反応において、この含フッ素アルコールと（メタ）アクリル酸とスルホン酸ハライドとを、少なくとも第三級アミンを含む塩基の存在下で反応させる様にしたので、付加生成物（例えば、一般式（C）で示される化合物）を実質的に生成することなく、含フッ素アルコールのスルホン酸エステル、あるいは、対応する含フッ素オレフィンを生成することなく、目的とするエステル化反応を進行させることができる。この場合、目的化合物の選択性及び収率は極めて高い。

更に、第三級アミンを単独で用いても良いが、第三級アミンと無機塩基とを併用することにより、より安価に目的化合物を得ることができる。

本発明の製造方法により製造される含フッ素（メタ）アクリル酸エステルは、それ単独で重合させ、あるいは他のモノマーと共重合させることにより、撥水性、潤滑性、難燃性などを付与した重合体を得られる。

従って、本発明の製造方法により製造される含フッ素（メタ）アクリル酸エステルは機能性モノマーとして重要である。

発明を実施するための最良の形態

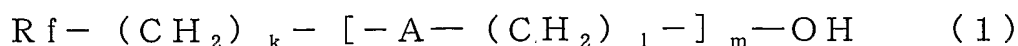
以下、本発明を詳細に説明する。

25

（含フッ素アルコール）

本発明において用いる特定の化学構造の含フッ素アルコールは、下記

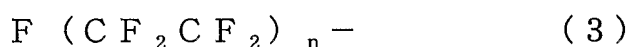
一般式（１）で示される化合物である。



- 5 上記式中、Rfは炭素数1～21のパーフルオロアルキル基を示し、
AはS、SO又はSO₂を示し、kは0、1又は2、1は1、2又は3、
mは0又は1を示す。但しk=0かつm=0のものは除く。

上記式において、Rfは炭素数1～21のパーフルオロアルキル基を
示し、好ましくは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、炭素
10 数1～4のパーフルオロアルキル基が特に好ましい。

当該Rfとしては、下記式（３）



- 15 （式中、nは1～10の整数を示す。）

で示されるパーフルオロアルキル基が挙げられる。上記式（３）で示さ
れるパーフルオロアルキル基のなかでもnが1～3のものが好ましい。

当該パーフルオロアルキル基を具体的に例示すると、CF₃CF₂-、C
F₃CF₂CF₂CF₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-等が挙げら

- 20 れる。

また上記式（３）で示される以外のパーフルオロアルキル基としては、

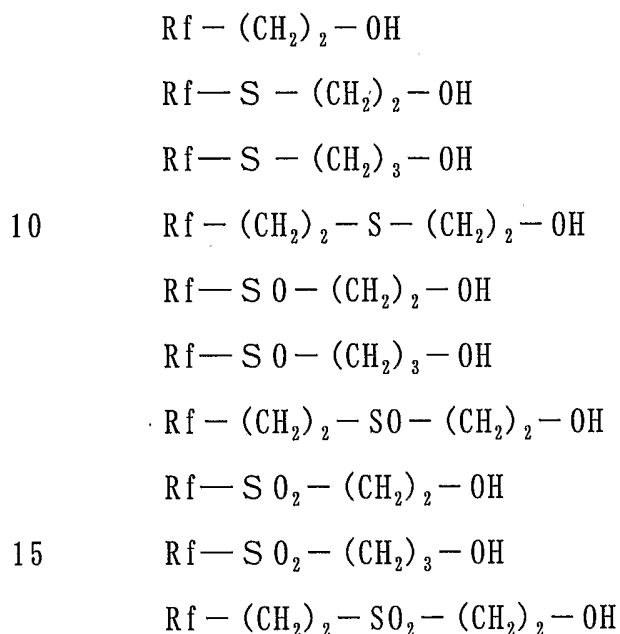
CF₃-、CF₃CF₂CF₂-、(CF₃)₂CF-、(CF₃)₂CFCF₂
-、(CF₃)₃C-、CF₃(CF₂)₄-、(CF₃)₂CF(CF₂)₂-、(CF
3)₃CCF₂-、CF₃CF₂CF₂CF(CF₃)-、CF₃(CF₂)₅-、(C
F₃)₂CF(CF₂)₃-、(CF₃)₂CF(CF₂)₄-、CF₃(CF₂)₇-、(C
F₃)₂CF(CF₂)₅-、(CF₃)₂CF(CF₂)₆-、CF₃(CF₂)₉-等が

- 25

挙げられる。

上記一般式（１）において、 k は０、１又は２であるが、２又は３であることがより好ましい。また、 l は１、２又は３であるが、２又は３であることがより好ましい

上記一般式（１）で示される含フッ素アルコールとしては、以下のものが例示される。



上記構造の含フッ素アルコールは、以下に記載する方法等で製造できる。

20 例えば上記一般式（１）において、 $k=2$ かつ $m=0$ に相当する含フッ素アルコールは、特許文献 DE 2 0 2 8 4 5 9 に記載されているように、上記一般式（１）で示される含フッ素アルコールに対応するパーフルオロアルキルヨウ化物を硝酸エステルに誘導し、次いでこの硝酸エステルを加水分解することにより製造できる。

25 また例えば上記一般式（１）において、 $k=0$ かつ $l=2$ かつ $m=1$ に相当する含フッ素アルコールは、以下のようにして製造できる。即ち、先ず上記一般式（１）で示される含フッ素アルコールに対応するパーフ

- ルオロアルキルヨウ化物とメルカプトエタノールとを、溶媒（例えば、水/N，N-ジメチルホルムアミド）中で、例えば30～90℃で0.5～30時間反応させることによりパーフルオロアルキルチオエタノールを得ることができる。次いで上記のようにして得たパーフルオロアルキルチオエタノールの酢酸溶液に過酸化水素水を加え、例えば30～80℃で0.5～10時間反応させる。その後、一部生成する酢酸エステルを加水分解することにより、前記過酸化水素水による酸化度に応じてパーフルオロアルキルスルフィニルエタノール、あるいはパーフルオロアルキルスルホニルエタノールを製造することができる。
- 10 前記パーフルオロアルキルヨウ化物は、例えば特許文献NL 6 5 0 6 0 6 9に記載されているように、上記一般式（1）で示される含フッ素アルコールのパーフルオロアルキル基と同一の炭素骨格を有するヨウ化パーフルオロアルカンとエチレンとを330℃で45秒間加熱することにより得ることができる。あるいは、特許文献US 4 0 5 8 5 7 3に記載されているように、対応するヨウ化パーフルオロアルカンとエチレンとをイソブチルパーオキシド等のラジカル発生剤と共に加熱することにより、得ることができる。

- 上記製造方法以外にも、対応するパーフルオロアルキルヨウ化物は、特許文献US 3 0 8 3 2 3 8、FR 1 3 8 5 6 8 2、GB 8 6 8 4 9 4、
- 20 US 3 0 8 3 2 2 4などに示される様々な方法で得ることができる。

（スルホン酸ハライド）

- 本発明においては、スルホン酸ハライドが用いられる。当該スルホン酸ハライドは特に限定されないが、下記一般式（4）で示される化合物
- 25 が好適である。



(式中、R' はハロゲンで置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示す)

R' としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基; フェニル基、トルイル基等の芳香族炭化水素基、及びこれらが、
5 フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該炭化水素基がハロゲン原子で置換されたアルキル基である場合には、該ハロゲン原子としては、フッ素原子が特に好ましい。

ここで前記 R' がアルキル基の場合は、アルキル基の炭素数は 1 ~ 8
10 が好ましい。アルキル基がフッ素原子で置換されている場合は、全ての水素原子がフッ素原子で置換されている、いわゆるパーフルオロアルキル基が好ましい。また、R' が芳香族炭化水素基の場合には、フェニル基、トルイル基が好ましく、ハロゲン原子で置換された芳香族炭化水素基の場合には、該芳香族炭化水素基としてはフェニル基が好ましく、具
15 体的には、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、パーフルオロフェニル基などが好ましい。

X はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を示す。これらの内、X は入手の容易さから塩素原子が好ましい。工業的な入手のしやすさからは、メタンスルホン酸クロライド、ベンゼンスルホン酸クロライド、トルエンスルホン酸クロライドが好ましい。反応
20 性が良好な面からは、トリフルオロメタンスルホン酸クロライド、パーフルオロブタンスルホン酸クロライド、パーフルオロオクタンスルホン酸クロライド、ブロモベンゼンスルホン酸クロライドが好ましい。

これらのスルホン酸ハライドの使用量は、一般式 (1) で示される含
25 フッ素アルコール 1 モルに対して 1 モル使用することが標準である。含フッ素アルコールの転化率をより高める為に、過剰のスルホン酸ハライドを用いることができる。含フッ素アルコールに対するスルホン酸ハラ

イドの使用量を過度に増やすと、不経済になる。通常は、含フッ素アルコール 1 モルに対してスルホン酸ハライドを 1 ～ 3 モルを使用することが好ましく、1.5 ～ 2 モルがより好ましい。

5 (塩基)

本発明の製造方法においては、少なくとも 1 種の第三級アミンを含む塩基の存在下に反応を行う。塩基の全量が第三級アミンであっても良い。

使用する第三級アミンは、特に制限は無いが、環状あるいは非環状脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、非芳香族不飽和第三級アミン、
10 複素環第三級アミン、あるいはこれらの組み合わせが使用できる。

環状脂肪族第三級アミンとしては、N-アルキルピロリジン、N-アルキルピペリジン、N-アルキルモルホリン、N, N'-ジアルキルピペラジン、キヌクリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)等が挙げられる。

15 非環状脂肪族第三級アミンとしては、トリアルキルアミン、ベンジルジアルキルアミン、ジベンジルアルキルアミン、ジアルキルフェネチルアミン等が挙げられる。

芳香族第三級アミンとしては、N, N'-ジアルキルアニリン、ジフェニルアルキルアミン等が挙げられる。

20 非芳香族不飽和第三級アミンとしては、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン(DBN)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン(DBU)等が挙げられる。

複素環第三級アミンとしては、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、ピリミジン、N-アルキルイミダゾール、キノリン等
25 が挙げられる。

これらの中でも、工業的な入手のしやすさ、取り扱いやすさ等から、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、ピリジンが好ましく、反応

性の高さからDABCO、DBN、DBU、DMAPが好ましい。また、反応性の高い第三級アミンを触媒量用い、入手のしやすいアミンと併用することも好ましい。

塩基の使用量は、通常は含フッ素アルコール1モルに対して2モルから6モルが好ましい。塩基の使用量を過度に増加すると、不経済になる。塩基として第三級アミンのみを使用する場合、その使用量は、一般式(1)の含フッ素アルコール1モルに対して第三級アミンを2モル使用することが標準であるが、含フッ素アルコールの転化率を高める為に、第三級アミンを過剰に使用してもよい。

10 塩基として、第三級アミンを触媒量用い、該第三級アミンに無機塩基を併用することも可能である。無機塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等を例示できる。この場合、第三級アミンを含フッ素アルコール1モルに対して0.01～0.5モル、無機塩基を1.5～6モルとする組み合わせが好ましい。

15

(メタ)アクリル酸)

本発明において使用する(メタ)アクリル酸の使用量は、一般式(1)で示される含フッ素アルコール1モルに対して1モル使用することが標準である。しかし、含フッ素アルコールの転化率を高める為に、(メタ)アクリル酸を過剰に使用してもよい。(メタ)アクリル酸の使用量を過度に増加させると不経済になる。従って、通常は含フッ素アルコール1モルに対して(メタ)アクリル酸を1モルから3モル、好ましくは1.5～2モル使用することが望ましい。

20

本発明の反応は、溶剤の存在下で行っても良い。溶剤としては、反応を阻害しない溶剤であれば特に制限無く使用できる。具体的には、炭化水素、塩素化炭化水素、エーテル、非プロトン性極性溶媒等が使用できる。

25

炭化水素としては、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

塩素化炭化水素としては、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロライド、トリクロロエチレン等が挙げられる。

- 5 エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

非プロトン性極性溶媒としては、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等が挙げられる。

- 10 本発明の最大の特徴は、一般式（１）で示される特定化学構造の含フッ素アルコールと、（メタ）アクリル酸と、スルホン酸ハライドと、第三級アミンとを同時に存在させて反応させることにある。各原料化合物を加える順序としては、特に限定されないが、溶剤に含フッ素アルコール、（メタ）アクリル酸、スルホン酸ハライドを溶解し、最後に第三級
- 15 アミンを添加する順序、または、溶剤に含フッ素アルコール、（メタ）アクリル酸、第三級アミンを溶解し、最後にスルホン酸ハライドを添加する順序が好ましい。この順序で各化合物を添加する場合は、反応の進行に伴い発生する反応熱の制御が容易になる。

- 20 反応温度は、極端に低温や、高温でなければ特に限定されないが、通常 0℃～溶剤の沸点以下が好ましく、通常 100℃以下である。反応は発熱反応であることから、反応混合物を冷却しながら反応させることが好ましい。反応時間は、反応温度や冷却効率などによって大きく異なる。通常、全ての原料を添加し終わった時点で実質的に反応が完結している。その後、更に 1～24 時間程度の熟成時間を設けてもよい。

25

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実

施例に何ら制限されるものではない。実施例中の転化率、選択率は以下に定義するものである。

$$\text{転化率 (\%)} = 100 - 100 \times A / (A + B + C)$$

$$\text{エステルの選択率 (\%)} = 100 \times B / (B + C)$$

- 5 但し、ガスクロマトグラフ分析において、記録紙に記録された含フッ素アルコールのピーク面積をA、含フッ素アルキル（メタ）アクリレートのピーク面積をB、不純物（含フッ素アルキル（メタ）アクリレートに含フッ素アルコールが付加した付加体）のピーク面積をCとする。

実施例 1

- 10 3 L の四つ口ガラス反応器に、塩化メチレン 1 L、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサノール 100 g (379 mmol)、アクリル酸 30 g (417 mmol)、ベンゼンスルホン酸クロライド 73 g (414 mmol)、重合禁止剤（住友化学製商品名スミライザー GM）0.5 g を添加した。この時点では、反応液の発熱は
15 ほとんど認められなかった。

- 次いで、反応液を 40℃ 以下に冷却しながら、トリエチルアミン 84 g (832 mmol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、更に 30℃ で 3 時間反応液を攪拌した。得られた反応混合物をガスクロマトグラフ分析した。転化率は 99% 以上で、選択率は 99% であった。反応混合物
20 に水 250 mL を加え、30 分攪拌した。その後静置し、分離した有機層を分取した。更に、この有機層を各水 250 mL で 2 回洗浄した後、有機層に含まれる塩化メチレンを減圧留去した。

- 得られた蒸発残渣に重合禁止剤スミライザー GM 0.5 g を添加し、これを減圧蒸留して 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオ
25 ロヘキシルアクリレート 92 g (289 mmol, 収率 76%) を得た。

実施例 2

5 L の四つ口ガラス反応器に、塩化メチレン 3 L、トリエチルアミン

7 g (69 mmol)、炭酸ナトリウム 81 g (764 mmol)、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサノール 100 g (379 mmol)、スミライザー GM 0.5 g を加え、これらにアクリル酸 55 g (764 mmol) を滴下した。次いで、ベンゼンスルホン酸クロライド 135 g (765 mmol) を反応温度を 40℃ 以下に保ちながら滴下した。滴下終了後、30℃ で 2 時間攪拌を継続し、反応混合物を得た。この時点での転化率は 88%、選択率は 99% であった。

反応混合物に水 400 mL を加え、1 時間攪拌した後静置し、水層と分離した有機層を分取した。有機層から塩化メチレンを減圧留去した。得られた蒸発残渣に、再び塩化メチレン 2 L を加えた。更に、トリエチルアミン 15 g (148 mmol)、アクリル酸 10 g (139 mmol) を加えた後、反応温度を 40℃ 以下に保ちながらベンゼンスルホン酸クロライド 24 g (136 mmol) を滴下した。滴下終了後、反応液温度を 30℃ に保ちながら 2 時間攪拌した。この時点での転化率は 99% 以上、選択率は 99% であった。

反応液に水 250 mL を加え、30 分攪拌した後静置し、水層と分離した有機層を分取した。この有機層を各水 250 mL で 2 回洗浄した後、有機層に含まれる塩化メチレンを減圧留去した。蒸発残渣に重合禁止剤 スミライザー GM 0.5 g を添加し、減圧蒸留して 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルアクリレート 101 g (317 mmol, 収率 84%) を得た。

実施例 3

200 mL の三つ口ガラス反応器に、塩化メチレン 80 mL、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサノール 10 g (38 mmol)、メタクリル酸 5 g (58 mmol)、ベンゼンスルホン酸クロライド 10 g (57 mmol)、重合禁止剤としてスミライザー GM 0.1 g を加えた。更に、反応温度を 40℃ 以下保ちながら、トリエ

チルアミン 12 g (119 mmol) を滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌した。この時点での転化率は 99%、選択率は 99%であった。

実施例 4

5 200 mL の三つ口ガラス反応器に、テトラヒドロフラン 80 mL、
3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフル
オロオクタノール 10 g (27.5 mmol)、アクリル酸 5 g (69
mmol)、ベンゼンスルホン酸クロライド 10 g (57 mmol)、
重合禁止剤としてスミライザー GM 0.1 g を添加して溶解した。更に、
10 反応温度を 40℃以下に保ちながらトリエチルアミン 12 g (119 m
mol) を滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌した。この時の転
化率は 99%、選択率は 99%であった。

実施例 5

200 mL の三つ口ガラス反応器にトルエン 80 mL、3, 3, 4,
15 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサノール 10 g (38 mm
ol)、アクリル酸 5 g (69 mmol)、メタンスルホン酸クロライ
ド 7 g (61 mmol)、重合禁止剤としてスミライザー GM 0.1 g
を添加して溶解した。更に、反応温度を 40℃以下に保ちながらトリエ
チルアミン 15 g (149 mmol) を滴下した。滴下終了後、室温で
20 1 時間攪拌した。この時の転化率は 98%、選択率は 99%であった。

比較例 1

100 mL の三つ口ガラス反応器に塩化メチレン 50 mL、3, 3,
4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサノール 10 g (38
mmol)、アクリル酸 10 g (139 mmol)、重合禁止剤として
25 スミライザー GM 0.1 g、トルエンスルホン酸 0.2 g を加え、加熱
した。生成する水を塩化メチレンと共に常圧下で留去させながら反応を
進めた。塩化メチレンが少なくなり、反応器内温が 43℃を超える度に、

新しい塩化メチレンを反応器に加えて反応を継続することを繰り返し、合計 10 時間反応させた。この時の転化率は 82 % であり、選択率は 84 % であった。

実施例 6

5 100 mL の三口ガラス反応器に塩化メチレン 50 mL、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサノール 10 g (38 mmol)、アクリル酸 5 g (69 mmol)、ベンゼンスルホン酸クロライド 7 g (40 mmol)、重合禁止剤としてスミライザー GM0.1 g を加え、次いで反応器内温を 40 °C 以下に保ちながら N-メチルモ
10 ルホリン 14 g (139 mmol) を滴下した。この時の転化率は 95 % であり、選択率は 99 % であった。

実施例 7

200 mL の三口ガラス反応器に、塩化メチレン 80 mL、3-(ペルフルオロブチルスルホニル)プロパン-1-オール 13.0 g (38.0 mmol)、アクリル酸 3.83 g (53.2 mmol)、ベンゼン
15 スルホン酸クロライド 9.30 g (52.7 mmol)、重合禁止剤としてスミライザー GM0.1 g を加え、氷浴で冷却、攪拌した。次いで、反応温度を 10 °C 以下保ちながらトリエチルアミン 11.5 g (114 mmol) を滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌した。この時の
20 転化率は 99 %、選択率は 99 % であった。

実施例 8

200 mL の三口ガラス反応器に、塩化メチレン 80 mL、3-(ペルフルオロブチルスルフィニル)プロパン-1-オール 11.8 g (38.0 mmol)、アクリル酸 3.83 g (53.2 mmol)、ベンゼン
25 スルホン酸クロライド 9.30 g (52.7 mmol)、重合禁止剤としてスミライザー GM0.1 g を加え、氷浴で冷却しながら攪拌した。次いで、反応温度を 10 °C 以下に保ちながら、トリエチルアミン 11.5

g (1.14 mmol) を滴下した。滴下終了後、室温で1時間攪拌した。この時の転化率は99%、選択率は99%であった。

実施例 9

200 mL の三口ガラス反応器に、塩化メチレン 80 mL、3-（ペルフルオロブチルスルホニル）プロパン-1-オール 13.5 g (38.0 mmol)、アクリル酸 3.83 g (53.2 mmol)、ベンゼンスルホン酸クロライド 9.30 g (52.7 mmol)、重合禁止剤としてスミライザー GM 0.1 g を加え、氷浴で冷却しながら攪拌した。

反応温度を 10℃ 以下に保ちながらトリエチルアミン 11.5 g (1.14 mmol) を滴下した。滴下終了後、室温で1時間攪拌した。この時の転化率は99%、選択率は99%であった。

比較例 2

100 mL の三口ガラス反応器に、シクロヘキサン 50 mL、3-（ペルフルオロブチルスルホニル）プロパン-1-オール 13.0 g (38.0 mmol)、アクリル酸 3.83 g (53.2 mmol)、トルエンスルホン酸 0.2 g、重合禁止剤としてスミライザー GM 0.1 g を加え、加熱、攪拌した。反応の進行と共に生成する水を、シクロヘキサンと共に常圧で留去しながら反応を続けた。反応器内温は 80～85℃ で、合計 16 時間反応させた。この時点の転化率は 85%、選択率は 80% であった。

反応生成物を分析した結果、目的物のアクリル酸エステルの二重結合に、さらに 3-（ペルフルオロブチルスルホニル）プロパン-1-オールが付加した化合物が 15% 副生していることが確認された。

比較例 3

50 mL の三口ガラス反応器に、3-（ペルフルオロブチルスルホニル）プロパン-1-オール 26.0 g (76.0 mmol)、アクリル酸メチルエステル 9.16 g (106.4 mmol)、硫酸 0.2 g、重合禁止剤としてスミライザー GM 0.2 g を加えて加熱、攪拌した。生成するメ

タノールを常圧で留去しながら反応を続けた。反応器内温は70～75℃であり、合計16時間反応させた。この時の転化率は83%、選択率は86%であった。反応生成物を分析した結果、目的物のアクリル酸エステル
5 の二重結合に、さらに3-（ペルフルオロブチルスルホニル）プロパン-1-オールが付加した化合物が12%副生していることが確認された。

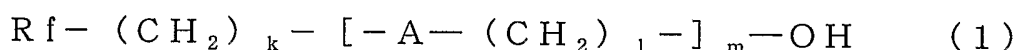
比較例 4

50 mLの三口ガラス反応器に、3-（ペルフルオロブチルスルホニル）プロパン-1-オール26.0 g（76.0 mmol）、アクリル酸
10 2.7 g（92.0 mmol）、硫酸0.2 g、重合禁止剤としてスミライザーGM0.2 gを加え、内温を65～70℃に保ちながら攪拌して合計5時間反応させた。この時の転化率は89%、選択率は84%であった。反応生成物を分析した結果、目的化合物物のアクリル酸エステルの二重結合に、さらに3-（ペルフルオロブチルスルホニル）プロパン-1-
15 オールが付加した化合物が12%副生していることが確認された。

請求の範囲

1. 下記一般式 (1)

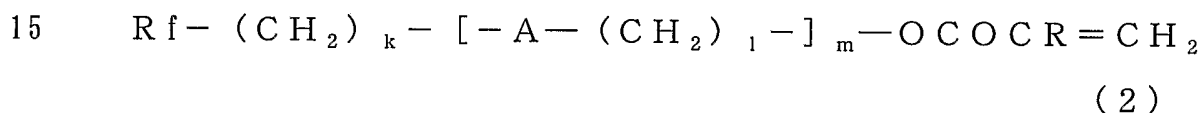
5



(式中、Rfは炭素数1～21のパーフルオロアルキル基を示し、AはS、SO又はSO₂を示し、kは0、1又は2、1は1、2又は3、mは0又は1を示す。但しk=0かつm=0は除く。)

10

で示される含フッ素アルコールと、(メタ)アクリル酸と、スルホン酸ハライドとを、少なくとも1種の第三級アミンを含む塩基の存在下に反応させることを特徴とする、下記一般式 (2)



15

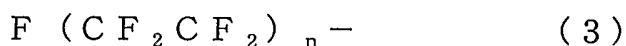
(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、Rfは炭素数1～21のパーフルオロアルキル基を示し、AはS、SO又はSO₂を示し、kは0、1又は2、1は1、2又は3、mは0又は1を示す。但しk=0かつm=0は除く。)

20

で示される含フッ素アルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

2. 一般式(1)及び一般式(2)におけるRfが炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である請求の範囲第1項記載の含フッ素アルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

25 3. 一般式(1)及び一般式(2)におけるRfが、下記式(3)

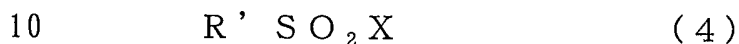


(式中、 n は 1 ～ 10 の整数を示す。)

で示されるパーフルオロアルキル基である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素アルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

- 5 4. 一般式 (1) 及び一般式 (2) における k が 2 であり、かつ m が 0 である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素アルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

5. スルホン酸ハライドが、下記一般式 (4)



(式中、 R' はハロゲンで置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示す)

- 15 で示されるスルホン酸ハライドである請求の範囲第 1 項記載の含フッ素アルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

6. 少なくとも 1 種の第三級アミンを含む塩基が、第三級アミンと無機塩基との混合塩基である請求の範囲第 1 項乃至第 3 項の何れかに記載の含フッ素アルキル (メタ) アクリレートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C67/08 (2006.01), **C07C67/00** (2006.01), **C07C69/653** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C67/08-10, C07C69/653

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A.I. RAKHIMOV et al., Russian Journal of Applied Chemistry, 2002, Vol.75, No.7, pages 1162 to 1165	1-6
A	JP 2004-250379 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 September, 2004 (09.09.04), (Family: none)	1-6
A	JP 6-293705 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 October, 1994 (21.10.94), & EP 57112 A2 & US 5565607 A	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 June, 2006 (15.06.06)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2006 (27.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C67/08 (2006. 01), C07C67/00 (2006. 01), C07C69/653 (2006. 01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C67/08-10, C07C69/653

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	A. I. RAKHIMOV et al., Russian Journal of Applied Chemistry, 2002, vol. 75, no. 7, p. 1162-1165	1 - 6
A	JP 2004-250379 A (旭硝子株式会社) 2004. 09. 09 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 6-293705 A (旭硝子株式会社) 1994. 10. 21 & EP 57112 A2 & US 5565607 A	1 - 6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 3 4 5