(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 5 月 20 日(20.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/055807 A1

(51) 国際特許分類:
*C07C 67/54* (2006.01) *C07C 67/62* (2006.01)
*C07C 67/14* (2006.01) *C07C 69/63* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068958

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 6 日(06.11.2009)

(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 2008-289376 2008 年 11 月 12 日(12.11.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高田 直門(TAKADA, Naoto). 井村 英明(IMURA, Hideaki).

(74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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（条約第 21 条(3)）

WO 2010/055807 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING DIFLUOROACETIC ACID ESTER

(54) 発明の名称 : ジフルオロ酢酸エステルの製造方法

(57) **Abstract**: A method for producing a difluoroacetic acid ester, which comprises a step wherein a tertiary amine/hydrogen fluoride salt produced by bringing hydrogen fluoride coexistent with a difluoroacetic acid ester, which is represented by the following formula: $CHF_2COOR$ (wherein R represents an alkyl group having 1-3 carbon atoms), into contact with a tertiary amine represented by the following formula: $R^1R^2R^3N$ (wherein $R^1$, $R^2$ and $R^3$ each represents a linear, branched or cyclic alkyl group, with the total number of carbon atoms being 9-15) is collected separately from the difluoroacetic acid ester. The tertiary amine can be recovered and reused.

(57) 要約: ＣＨＦ$_2$ＣＯＯＲ（Ｒは、炭素数１～３のアルキル基を表す。）で表されるジフルオロ酢酸エステルと共存するフッ化水素をＲ$^1$Ｒ$^2$Ｒ$^3$Ｎ（Ｒ$^1$、Ｒ$^2$、Ｒ$^3$は直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であって、全炭素数が９～１５である。）で表される第三アミンと接触させることにより生成させた第三アミン／フッ化水素塩をジフルオロ酢酸エステルから分離して回収する工程を含むジフルオロ酢酸エステルの製造方法が開示されている。第三アミンは回収再利用が可能である。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： ジフルオロ酢酸エステルの製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、医農薬中間体、反応試材として使用されるジフルオロ酢酸エステルの精製方法に関し、より詳しくは、ジフルオロ酢酸エステル生成工程等で混入するフッ化水素を除去する方法に関する。

## 発明の背景

[0002] ジフルオロ酢酸エステルは、１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンを、金属酸化物触媒の存在下に気相反応させて得られるジフルオロ酢酸フルオリドをアルコールと反応させることで製造できる（特許文献１）。

$$CHF_2COF + ROH \rightarrow CHF_2COOR + HF$$

## 先行技術文献

## 特許文献

[0003] 特許文献1：特開平８－９２１６２号公報

## 発明の概要

[0004] 前記反応式から明らかなように副生成物としてフッ化水素が等モル発生するため、生成物からフッ化水素を除く精製処理が必要である。

[0005] フッ素化反応や分解反応により得られた生成物に伴われるフッ化水素を水や塩基性水溶液と接触させてフッ化水素を除去する精製方法はフッ素化学の分野で一般的に行われている。しかし、ジフルオロ酢酸エステルは塩基や酸を触媒として容易に加水分解されるため、単純にこのような方法を採用することはできない。また、前記ジフルオロ酢酸エステルの製造方法では生成物に通常未反応のアルコールを含むが、この混合物はガラスだけでなくステンレススチールも腐食するので、一般的な分離方法である蒸留も困難である。

[0006] そこで、本発明者らは、これらの精製方法に代わる方法を検討したところ、３個のアルキル基を有する第三アミンを脱フッ化水素剤（固定剤）として

用いると、効率的に第三アミン／フッ化水素塩としてフッ化水素を捕捉できるだけでなく、炭素の総数が９以上の第三アミン／フッ化水素塩は塩基性水溶液に殆ど溶解しないため、塩基性水溶液で第三アミン／フッ化水素塩を分解してトリ－ｎ－ブチルアミンを再生させ、これを乾燥することにより、脱フッ化水素剤として再利用可能な第三アミンを回収できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明に依れば、$CHF_2COOR$（Ｒは、炭素数１～３のアルキル基を表す。）で表されるジフルオロ酢酸エステルと共存するフッ化水素を$R^1R^2R^3N$（$R^1$、$R^2$、$R^3$は直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であって、全炭素数が９～１５である。）で表される第三アミンと接触させることにより生成させた第三アミン／フッ化水素塩をジフルオロ酢酸エステルから分離して回収する工程を含むジフルオロ酢酸エステルの製造方法（第１方法）が提供される。

[0008] 第１方法は、回収した第三アミン／フッ化水素塩を塩基性水溶液と接触させて分解し、次いで、遊離した第三アミンを水層から分離して回収する工程を含む、ジフルオロ酢酸エステルの製造方法（第２方法）であってもよい。

[0009] 第２方法は、塩基性水溶液が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムのいずれかの水溶液である、ジフルオロ酢酸エステルの製造方法（第３方法）であってもよい。

[0010] 第１～第３方法のいずれか１つは、第三アミンが、第三アミン／フッ化水素塩を塩基性水溶液で分解して回収した第三アミンである、ジフルオロ酢酸エステルの製造方法（第４方法）であってもよい。

[0011] 第１～第４方法のいずれか１つは、第三アミンがトリ－ｎ－ブチルアミン（$Bu_3N$）である、ジフルオロ酢酸エステルの製造方法（第５方法）であってもよい。

[0012] 第１～第５方法のいずれか１つは、ジフルオロ酢酸エステルが、ジフルオロ酢酸フルオリドとＲＯＨ（Ｒは、炭素数１～３のアルキル基を表す。）で表されるアルコールとを反応させて得られたジフルオロ酢酸エステルである、

ジフルオロ酢酸エステルの製造方法（第６方法）であってもよい。

[0013] 第６方法は、ジフルオロ酢酸フルオリドが、$CHF_2CF_2OR'$（R'は、一価の有機基を表す。）で表される１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンを熱分解して得られた熱分解生成物である、ジフルオロ酢酸エステルの製造方法（第７方法）であってもよい。

[0014] 第７方法は、熱分解が、固体触媒の存在下行われる、ジフルオロ酢酸エステルの製造方法（第８方法）であってもよい。

[0015] 第８方法は、固体触媒が、リン酸塩触媒または金属酸化物触媒である、ジフルオロ酢酸エステルの製造方法（第９方法）であってもよい。

[0016] 本明細書において、「アルコール」とはヒドロキシル基を有する化合物をいい、二個以上のヒドロキシル基を有するジオール等を含む。

## 詳細な説明

[0017] 本発明の方法は、フッ化水素を第三アミンで捕捉して形成した第三アミン／フッ化水素塩から容易に第三アミンを再生・再使用できるため、第三アミンの消費を最小限にとどめることができる経済的にも優れた方法である。

[0018] 本発明の産業上の利用可能性として、ジフルオロ酢酸エステルの製造、貯蔵、運搬、回収などの工程または操作においてフッ化水素を含むジフルオロ酢酸エステルからフッ化水素を除去して精製することができる。

[0019] ＜ジフルオロ酢酸フルオリドの製造＞

本発明にかかるジフルオロ酢酸フルオリドは、どのような方法で製造されたものであってもよい。例えば、$CHF_2CF_2OR'$（R'は、一価の有機基を表す。）で表される１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンを、触媒存在下に反応させて製造できる。この反応は、以下の式で表わされる。

$CHF_2CF_2OR' \rightarrow CHF_2COF + R'F$

この反応の出発原料である１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンのアルコキシ基のR'としては、分岐を有することもある炭素数１～８のアルキル基、アルキル基を置換基として有することもあるシクロアル

キル基、含フッ素アルキル基、アリール基、アラルキル基を挙げることができ、これらのうちアルキル基または含フッ素アルキル基が好ましく、アルキル基がより好ましく、低級アルキル基がさらに好ましい。低級アルキル基とは、炭素数１～４のアルキル基をいう。

[0020] 分岐を有することもある炭素数１～８のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基を例として挙げることができる。

[0021] アルキル基を置換基として有することもあるシクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、２－メチルシクロペンチル基、３－メチルシクロペンチル基、２－エチルシクロペンチル基、３－エチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、２－メチルシクロヘキシル基、３－メチルシクロヘキシル基、４－メチルシクロヘキシル基、２－エチルシクロヘキシル基、３－エチルシクロヘキシル基、４－エチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、２－メチルシクロヘプチル基、３－メチルシクロヘプチル基、４－メチルシクロヘプチル基などを挙げることができる。

[0022] アリール基としては、フェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、２，３－ジメチルフェニル基、２，４－ジメチルフェニル基、２，５－ジメチルフェニル基、２，６－ジメチルフェニル基、３，４－ジメチルフェニル基、３，５－ジメチルフェニル基、３，６－ジメチルフェニル基、２－メトキシフェニル基、３－メトキシフェニル基、４－メトキシフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基などを例として挙げることができる。

[0023] 含フッ素アルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、ブロモフルオロメチル基、ジブロモフルオロメチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル基、ｎ－ヘキサフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイ

ソプロピル基などを例として挙げることができる。

[0024] アラルキル基としては、フェネチル基、２－メチルフェニルメチル基、３－メチルフェニルメチル基、４－メチルフェニルメチル基、２，３－ジメチルフェニルメチル基、２，４－ジメチルフェニルメチル基、２，５－ジメチルフェニルメチル基、２，６－ジメチルフェニルメチル基、３，４－ジメチルフェニルメチル基、３，５－ジメチルフェニルメチル基、３，６－ジメチルフェニルメチル基、４－エチルフェニルメチル基、４－（ｎ－プロピル）メチルフェニルメチル基、４－（ｎ－ブチル）メチルフェニルメチル基などを例として挙げることができる。

[0025] １－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンは、公知の製造方法で得ることができる。例えば、アルコール（Ｒ’ＯＨ）とテトラフルオロエチレンを塩基の存在下に反応させる方法で合成できる。

[0026] 具体的には、メタノールとテトラフルオロエチレンとを水酸化カリウムの存在下に反応させる方法により１－メトキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンが合成できる（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，７３，１３２９（１９５１））。

[0027] 本発明において使用できる含フッ素エーテル（１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタン）の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。１－メトキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－エトキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－（ｎ－プロポキシ）－１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－イソプロポキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－（ｎ－ブトキシ）－１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－（ｓ－ブトキシ）－１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－（ｔ－ブトキシ）－１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－トリフルオロメトキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－ジフルオロメトキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－（２，２，２－トリフルオロエトキシ）－１，１，２，２－テトラフルオロエタン、１－ペンタフルオロエトキシー１，１，２，２

ーテトラフルオロエタン、１ー（２，２，２，３，３ーペンタフルオロプロポキシ）ー１，１，２，２ーテトラフルオロエタン、１ーヘキサフルオロイソプロポキシー１，１，２，２ーテトラフルオロエタンなどを挙げることができる。

[0028] 本発明にかかる熱分解に使用する触媒は固体触媒であり、特開平８－９２１６２号公報に記載された金属酸化物、金属フッ素化酸化物並びにリン酸塩を触媒として使用できる。リン酸塩は、担体に担持されたものであってもよい。リン酸としては、オルトリン酸、ポリリン酸、メタリン酸のいずれであってもよい。ポリリン酸としては、ピロリン酸などが挙げられる。リン酸塩は、これらのリン酸の金属塩である。取り扱いが容易であるのでオルトリン酸であるのが好ましい。リン酸塩とは、これらのリン酸の金属塩をいうが、本明細書では金属が水素原子に置換した酸をも金属塩というものとする。

[0029] リン酸塩としては、特に限定されないが、水素、アルミニウム、ホウ素、アルカリ土類金属、チタン、ジルコニウム、ランタン、セリウム、イットリウム、希土類金属、バナジウム、ニオブ、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群より選ばれた、少なくとも１種の金属のリン酸塩が挙げられる。好ましくは、主成分としてリン酸アルミニウム、リン酸セリウム、リン酸ホウ素、リン酸チタン、リン酸ジルコニウム、リン酸クロムなどである。副成分の金属を含むことも好ましい。具体的な副成分としてはセリウム、ランタン、イットリウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル等が好ましいが、セリウム、鉄、イットリウムがより好ましい。これらのうちで、さらに好ましくは、リン酸アルミニウム、リン酸セリウムおよびこれら二種からなるリン酸塩である。

[0030] 触媒の調製方法に特に制限はなく、市販のリン酸塩をそのまま使っても良いし、一般的な沈殿方法でも良い。沈殿方法の具体的な調製方法としては、例えば、金属の硝酸塩（複数の原料塩の場合はそれぞれの原料塩の溶液を調製する）とリン酸の混合水溶液に、希釈アンモニア水を滴下してｐＨを調節して沈殿させ、必要に応じて熟成放置する。その後、水洗し、洗浄水の電導

度などで十分に水洗したことを確認する。場合によっては、スラリーの一部を取り含有するアルカリ金属を測定する。次いで濾過し乾燥する。乾燥する温度に特に制限はない。好ましくは８０℃～１５０℃がよい。さらに好ましくは１００℃～１３０℃である。得られた乾燥体は粉砕し粒度を揃えるか、さらに粉砕し成型する。その後、２００℃～１５００℃の条件で空気や窒素雰囲気で焼成する。好ましくは４００～１３００℃、さらに好ましくは５００℃～９００℃で焼成を行うことがよい。

[0031] 焼成時間は温度にもよるが１時間～５０時間程度で、好ましくは２時間～２４時間程度である。焼成処理は、リン酸塩の安定化に必要な処理であるので、上記の温度範囲より低温で処理を行ったり、処理時間が短い場合は、反応初期において十分に触媒活性を示さないことがある。また、上記の温度範囲以上でまたは長時間焼成処理を行うことは、過剰な加熱エネルギーを要するだけでなく、触媒の結晶化を引き起こすことがあるので好ましくない。

[0032] 主成分以外の金属成分の添加の操作は、金属塩で行うことが好ましく、前記金属の硝酸塩、塩化物、酸化物、リン酸塩などが好ましい。中でも、硝酸塩が調製しやすく好ましい。添加量に特に制限はないが、一般にはリン１グラム原子に対し１グラム原子以下であり、好ましくは０．５グラム原子以下である。より好ましくは０．３グラム原子以下である。これらの金属成分の添加は、触媒調製時に行っても良く、また、触媒焼成後のリン酸塩に行っても良い。得られた触媒は、金属塩の種類及び調製方法や条件により物性が異なる。触媒は、そのまま使用してよいが、担体に担持した状態で使用することも可能である。担体としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、硫酸ジルコニア（ＺｒＯ（$SO_4$））などの金属酸化物などの金属酸化物、炭化珪素、窒化珪素、活性炭等が挙げられるが、比表面積の大きい活性炭は特に好ましい。

[0033] リン酸またはリン酸塩を坦持した活性炭は、リン酸水溶液に浸漬して含浸させ、またはスプレーにより被覆もしくは吸着させたものを乾燥させて調製できる。化合物を担持させる場合、担持させる化合物の溶液を含浸させ、ま

たはスプレーにより被覆もしくは吸着させたものを乾燥させて調製できる。また、その化合物の溶液を含浸させ、またはスプレーにより被覆もしくは吸着させた活性炭に対し第二の化合物を作用させて活性炭表面で沈殿反応等を生じさせることで最初の化合物と異なる化合物を担持することもできる。また、先に述べた、リン酸塩の調整方法を活性炭などの担体の存在下で行うことでもリン酸塩担持触媒を調製することができる。具体例として実施例にリン酸アルミニウム担持活性炭を示す。

[0034] 活性炭は、木材、木炭、椰子殻炭、パーム核炭、素灰等を原料とする植物系、泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭等を原料とする石炭系、石油残滓、オイルカーボン等を原料とする石油系または炭化ポリ塩化ビニリデン等の合成樹脂系等のいずれのものでもよい。これら市販の活性炭から選択し使用することができ、例えば、瀝青炭から製造された活性炭（東洋カルゴン製ＢＰＬ粒状活性炭）、椰子殻炭（日本エンバイロケミカルズ製粒状白鷺ＧＸ、ＳＸ、ＣＸ、ＸＲＣ、東洋カルゴン製ＰＣＢ）等が挙げられるが、これらに限定されない。形状、大きさも通常粒状で用いられるが、球状、繊維状、粉体状、ハニカム状等反応器に適合すれば通常の知識範囲の中で使用することができる。

[0035] 本発明において使用する活性炭は比表面積の大きな活性炭が好ましい。活性炭の比表面積は、市販品の規格の範囲で十分であるが、それぞれ４００$m^2$／ｇ～３０００$m^2$／ｇであり、８００$m^2$／ｇ～２０００$m^2$／ｇが好ましい。さらに活性炭を担体に用いる場合、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性水溶液に常温付近で１０時間程度またはそれ以上の時間浸漬するか、活性炭を触媒担体に使用する際に通常行われる硝酸、塩酸、フッ酸等の酸による前処理を施し、予め担体表面の活性化ならびに灰分の除去を行うことが望ましい。

[0036] また、本発明の酸化物などの担体は、金属成分と酸素以外の他の原子を含んでいてもよく、他の原子としては、フッ素原子、塩素原子等が好ましい。たとえば、部分フッ素化アルミナ、部分塩素化アルミナ、部分フッ素化塩素

化アルミナ、部分フッ素化ジルコニア、部分フッ素化チタニア等であってもよい。酸化物触媒中の塩素原子やフッ素原子の割合は、特に限定されない。

[0037] 本明細書および特許請求の範囲においては、特に限定されない限り、前記のように部分的にフッ素化、塩素化などされたアルミナ、ジルコニアなどの酸化物を「アルミナ」、「ジルコニア」などの酸化物名称で表示する。

[0038] これらの担体としては、アルミナ（$Al_2O_3$）、ジルコニア（$ZrO_2$）、およびチタニア（$TiO_2$）および硫酸ジルコニアならびにこれらの部分フッ素化酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属酸化物触媒が好ましく、アルミナおよび部分フッ素化アルミナが反応性および触媒寿命の点でさらに好ましい。

[0039] これらの部分フッ素化酸化物はジフルオロ酢酸フルオリド合成触媒の担体として使用できると共に、触媒として使用することもできる。触媒としての調製、前処置、使用等は、本明細書において担体としての調製、前処理、使用等についての説明がそのままあるいは技術常識に従って適宜変更して適用することができる。すなわち、アルミナ（$Al_2O_3$）、ジルコニア（$ZrO_2$）、チタニア（$TiO_2$）などの金属酸化物を触媒として使用等する際には、金属化合物等が担持された担持触媒と同様に取り扱えばよい。

[0040] リン酸塩からなるまたはリン酸塩を担持した触媒は、通常は粒子または造粒体の形態で用いられる。粒子または造粒体の直径（いずれも、「粒径」ということがある。）は、特に限定されず、通常は、２０μｍ～１０ｍｍ程度である。また、触媒が塩素原子やフッ素原子を含む場合、金属酸化物の表面のみに塩素原子やフッ素原子が存在していてもよい。

[0041] 本発明のリン酸塩からなるまたはリン酸塩を担持した触媒も、使用の前に予めフッ化水素、フッ素化炭化水素またはフッ素化塩素化炭化水素などの含フッ素化合物と接触させて部分フッ素化しておき、反応中の触媒の組成変化、短寿命化、異常反応などを防止することが有効である。

[0042] 特にフッ化水素で処理することで反応の活性を著しく高めることができる。フッ化水素によるフッ素化処理は、少なくとも本発明にかかる反応の反応

温度よりも高い温度において、フッ化水素と接触させることで行うのが好ましい。具体的には、リン酸塩単体の場合、２００～７００℃程度であり、２５０～６００℃程度が好ましく、３００～５５０℃がより好ましい。一方、リン酸塩担持触媒の場合、２００～６００℃程度であり、２５０～５００℃程度が好ましく、３００～４００℃がより好ましい。いずれも２００℃未満では処理に時間を要し、最高温度範囲を超えて処理を行うことは、過剰な加熱エネルギーを要するので好ましくない。また、処理時間は、処理温度とも関係するので限定できないが、１時間～１０日程度、好ましくは、３時間～３日間程度である。

[0043] リン酸を担時しない活性炭の場合、フッ化水素処理を施しても、殆ど活性を示さないが、リン酸処理をした活性炭にフッ化水素処理を行うと、同じ反応条件で、転化率：９６．１%、選択率：９８．０%という触媒活性を示した。このことからも、フッ化水素処理の効果は容易に見て取ることができる。

[0044] さらに、反応に先立って、活性化処理を施すのが好ましい。活性化処理としては、２５０℃～３００℃程度の窒素気流中で充分に脱水し、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタンなどの有機フッ素化合物、またはフッ化水素、三フッ化塩素などの気体もしくは触媒処理状態で十分な蒸気圧を示す無機フッ素化合物で活性化させるのが好ましい。これらのうちフッ化水素が特に好ましい。この活性化処理によって、触媒の表面または全体に、フッ素原子を含むリン酸塩からなる活性な触媒が生成すると考えられる。

[0045] また、反応原料である１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタン（$CHF_2CF_2OR'$）のR’が炭素数２以上の基である場合、生成したR’Ｆが反応領域において分解してフッ化水素を発生することが推測されるが、これが触媒の活性を高める効果を示すことがある。

[0046] 本発明の方法は、気相流通連続方式が最も好ましい形式として推奨されるが、これに限定されない。反応器の形式は固定床タイプまたは流動床タイプが好ましく、反応器の寸法・形状は、反応物の量等に応じて適宜変更できる

。

[0047] 本発明にかかる反応においては、当該反応条件で不活性な不活性ガスを存在させてもよい。不活性ガスとしては、窒素または希ガス類が挙げられ、扱いやすさおよび入手しやすさ等の点から、窒素またはヘリウムが好ましい。不活性ガスを存在させる場合の量は、特に限定されないが、多すぎる場合には回収率が下がる恐れがあるため、通常の場合、原料の１－アルコキシ－１，１，２，２－テトラフルオロエタンの供給速度よりも少ない量が好ましい。

[0048] 本発明の方法おける反応温度は、触媒の種類および原料によって異なる。通常１００～４００℃であり、１５０～３５０℃程度が好ましく、１８０～２８０℃がさらに好ましい。反応温度が１００℃未満では転化率が低くなる傾向があり好ましくない。反応温度が４００℃を超えると反応装置に過酷な耐熱性が必要となり、過剰な加熱エネルギーを要するので経済的に好ましくない。

[0049] 反応時間（接触時間）は通常０．１～３００秒であり、０．５～２００秒が好ましく、１～６０秒がより好ましい。反応時間が短すぎる場合にも、転化率が低くなる恐れがあり、一方、長すぎると生産性が低下するのでそれぞれ好ましくない。反応圧力は、特に限定されず、常圧、減圧、または加圧のいずれであってもよい。０．０５～０．５ＭＰａ（０．５～５気圧）程度が好ましく、通常は、操業が容易な大気圧近傍の圧力が好ましい。

[0050] 本発明にかかる触媒は、経時的にコーキングが発生することがあり、触媒の活性が低下することがある。活性の低下した触媒は、２００℃～１２００℃、好ましくは、４００℃～８００℃において、酸素と接触させることで容易に活性を再生させることができる。酸素処理は反応管に装填したまま又は外部の装置に装填して行うのが簡便である。そこへ酸素を流通させて行う。酸素の流通方法としては他のガスが共存してもよく、酸素、空気、窒素希釈酸素などが使用できるが、窒素で希釈した空気または空気が経済的に好ましい。また、塩素、フッ素等の酸化力のある気体も使用できる。

[0051] 本発明の方法にかかる反応においては、目的とするジフルオロ酢酸フルオリドの他に、副生成物としてフッ化アルキル（R’Ｆ）やR’Ｆがさらに分解した化合物が生成する。例えば、R’Ｆとしてフッ化エチルが生成する場合、エチレンとフッ化水素となることがある。しかし、反応で得られた粗生成物は、精製処理をしないで他の反応の原料として使用することもできる。

[0052] ＜ジフルオロ酢酸エステルの製造＞

ジフルオロ酢酸エステルは、ジフルオロ酢酸フルオリドとアルコール（ＲＯＨ）を反応させることで製造できる。

$CHF_2COF + ROH \rightarrow CHF_2COOR + HF$

[0053] アルコールとしては、特に限定されないが、Ｒが、分岐を有することもある炭素数１～８のアルキル基若しくは含フッ素アルキル基、アルキル基を置換基として有することもあるシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を挙げることができ、これらのうち炭素数１～８のアルキル基または炭素数２～８の含フッ素アルキル基が好ましい。さらに、炭素数１～４のアルキル基または炭素数２～４のフッ素化アルキル基がより好ましい。炭素数１～８のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基を例として挙げることができる。炭素数２～８の含フッ素アルキル基としては、２，２，２－トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル基、ｎ－ヘキサフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基などを例として挙げることができる。

[0054] アルコールの使用量はジフルオロ酢酸フルオリドに対して過剰量を用いても反応には問題はないが、過剰量は未反応で残存するので後処理が困難でありかつ無駄である。したがって、アルコールの使用量はジフルオロ酢酸フルオリドに対して０．５～１０当量でよく、０．７～２当量が好ましく、０．８～１．５当量がより好ましい。

[0055] このエステル化反応の温度は、特に制限されないので別段の加熱・冷却を

しない状態でよく、通常０～５０℃程度でよい。反応圧力は、反応に特に影響を及ぼさないので加圧下または減圧下で行っても良いが、特に加圧・減圧をしない常圧付近で行えばよい。

[0056] 本発明においては、このエステル化反応によって生成したジフルオロ酢酸エステルとフッ化水素の混合物に第三アミンを添加するか、またはエステル化反応の際に予め第三アミンをアルコールに混合・溶解させておくことで、フッ化水素を第三アミンで第三アミン／フッ化水素塩として捕捉（固定）する。

[0057] 第三アミンとしては、特に限定されないが、一般式$R^1R^2R^3N$（$R^1$、$R^2$、$R^3$は直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であって、全炭素数が９～１５である。）で表される第三アミンであるのが好ましい。全炭素数が８以下の第三アミンでも第三アミン／フッ化水素塩としてフッ化水素を捕捉できるが、このような第三アミンは水溶性が大きいため生成した第三アミン／フッ化水素塩を水または水溶液で分解して第三アミンを水層と分離して回収する場合の回収率が低下するので好ましくない。全炭素数が１６以上の第三アミンは、水溶性が小さいので水での分解・回収には適するが、重量あたりのフッ化水素捕捉量が小さく実用上避けるのが好ましい。

[0058] 前記一般式で表される全炭素数が９～１５の第三アミンとしては、トリーｎープロピルアミン、トリーイソプロピルアミン、トリーｎーブチルアミン、トリーイソブチルアミン、トリーｓｅｃーブチルアミン、トリーｔｅｒｔーブチルアミン、トリーｎーアミルアミン、トリーイソアミルアミン、トリーｓｅｃーアミルアミン、トリーｔｅｒｔーアミルアミン、などの対称第三アミン、Ｎーメチルジーｎーブチルアミン、Ｎーメチルジイソブチルアミン、Ｎーメチルジーｔｅｒｔーブチルアミン、Ｎ，Ｎージイソプロピルブチルアミン、N,N-ジメチル-n-オクチルアミン、Ｎ，Ｎージメチルノニルアミン、N,N-ジメチルデシルアミン、Ｎ，Ｎージメチルウンデシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、Ｎーメチルジヘキシルアミンなどの非対称第三アミンなどが挙げられる。これらのうち、入手が容易なため対称アミンが好ましく

、トリーｎープロピルアミン、トリーイソプロピルアミン、トリーｎーブチルアミン、トリーイソブチルアミン、トリーｎーアミルアミン、トリーイソアミルアミンなどがより好ましく、トリーｎーブチルアミンが特に好ましい。これらの三級アミンは混合物としても使用できる。

[0059] 第三アミンのアルコール溶液へジフルオロ酢酸フルオリドを導入することでジフルオロ酢酸エステルとともに生成したフッ化水素を生成後直ちに捕捉する方法が好ましい。予め所定量のアルコールと第三アミンを混合して溶液を調製し、ここに、ジフルオロ酢酸フルオリドを導入する。ジフルオロ酢酸フルオリドの導入は、１ーアルコキシー１，１，２，２ーテトラフルオロエタンを熱分解して得られた熱分解生成物をバブリング等の手段によって接触させる方法が好適である。また、この熱分解生成物は熱分解で得られたジフルオロ酢酸フルオリドと副生するフッ素化物（Ｒ’Ｆ）を分離することなく使用することも好ましい。

[0060] エステル化反応の系には、第三アミンを一価のアルコール（ヒドロキシル基）１モルに対して０．５～１０モルを添加し、０．８～５モルが好ましく、１～３モルがより好ましい。エステル化反応において発生するフッ化水素を固定するには、約２モルのフッ化水素に対し第三アミン１モルが必要であるので、第三アミンは反応に関与するアルコール（ヒドロキシル基）に対して０．５モル以上を反応系に添加する。第三アミンは回収再使用できるので多量に用いても技術的には問題は無いが、フッ化水素の捕捉は十分に早いので無用である。また、エステル化反応により生成した反応生成物溶液にはジフルオロ酢酸エステルと第三アミン／フッ化水素塩からなる層とフリーの第三アミンからなる層が形成されるが、ジフルオロ酢酸エステルを蒸留採取する際に第三アミン／フッ化水素塩が分解してフッ化水素を発生させる上に固体である第三アミン／１ＨＦが析出するので、アルコール１モルに対して第三アミン０．５モル以上ととするのが好ましい。

[0061] エステル化反応で得られたジフルオロ酢酸エステルが含まれる組成物には、未反応のアルコールと第三アミン／フッ化水素塩が含まれ、二層に分離し

ている場合はデカンテーションなどで分離することもできるが、組成物を蒸留することによってジフルオロ酢酸エステル留分を回収することができる。この時、フラッシュ蒸留（単蒸留）、とりわけ減圧下でフラッシュ蒸留するのが効率的である。

[0062] 分離された成分または抜き出されたジフルオロ酢酸エステル留分は、そのまま精密蒸留に供することも、所望によって蒸留前に水洗処理を行うことができる。この留分は、第三アミンによってフッ化水素が除去されているので、水洗処理によっても実質的にはジフルオロ酢酸エステルの分解は起こらない。水洗処理を実施したときは、乾燥剤、例えば、ゼオライト、無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム、無水塩化カルシウムで乾燥後、精密蒸留に供することが好ましい。

[0063] ＜第三アミンの回収＞

フラッシュ蒸留によってジフルオロ酢酸エステル留分を抜き出した後の残液は、第三アミン／フッ化水素塩を含んでいる。この残液は、塩基性水溶液と混合・攪拌して接触させることで第三アミンとして回収することができる。塩基性水溶液としては、特に限定されないが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどの水溶液が使用でき、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムが取り扱い、経済性の面から好ましい。残液を塩基性水溶液と混合・攪拌した後、容器中で形成した二層のうちの第三アミンの層を回収する。回収された第三アミンはそのまま、または乾燥して本発明にかかるフッ化水素の捕捉に再使用できる。乾燥には、ゼオライト、無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム、無水塩化カルシウムなどを使用できる。ゼオライトの場合、破過後、加熱処理によって、再生することもできる。

[0064] ＜多段工程＞

本発明を適用する例を非制限的に示す。高められた温度の触媒上に１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンを流通させて流出した生成ガスを、分離精製することなく、氷浴で冷却した第三アミンーアルコール（R

OH）溶液を仕込んだ容器（吸収槽）中にバブリングさせると、概ね定量的にジフルオロ酢酸エステル（$CHF_2COOR$）と第三アミン／フッ化水素塩が生成する。この溶液を減圧下でフラッシュ蒸留してジフルオロ酢酸エステル留分を回収し、このようにして回収した有機層はゼオライト、無水硫酸マグネシウム、無水塩化カルシウム等の脱水剤で脱水後、有機化学の分野で公知の蒸留手段で分離することによって、高純度のジフルオロ酢酸エステルを得ることができる。それと共に、減圧フラッシュ蒸留によってジフルオロ酢酸エステル留分を抜き出した後の残液は室温に冷却後、塩基性水溶液を添加して攪拌混合し、二層分離し、必要に応じてさらに脱水などの精製操作を経て再度吸収槽へ戻し本発明の実施に再度使用することができる。

[0065] 上に述べた本発明の適用例において好ましい具体例を挙げると、触媒としてリン酸アルミニウム触媒を使用し、１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンとして１－メトキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＥ－２５４ｐｃ、$CHF_2CF_2OCH_3$）を使用し、第三アミンとしてトリーｎ－ブチルアミンを使用する。ここで、前記触媒として金属酸化物を使用することも好ましい。アルコールとしては、イソプロパノールは取り扱い易いが、前記説明したアルコールでもよい。

[0066] 本発明は、$CHF_2CF_2OR'$（Ｒ’は一価の有機基を表す。）で表される１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンの熱分解生成物とアルコールの反応生成物であるジフルオロ酢酸エステルにおけるフッ化水素の除去または分離に有効であるが、どのような経緯で混入したフッ化水素であるかは問題ではなく、一般的にジフルオロ酢酸エステル中に含まれる場合に応用可能である。例えば、精製されたジフルオロ酢酸エステルを長期保存したときに発生したフッ化水素の除去にも適用可能である。また、適用態様も特に限定されず、例えば、フッ化水素を含むジフルオロ酢酸エステルに第三アミンを添加して蒸留することにより、蒸留塔などの装置を腐食することなくジフルオロ酢酸エステルを精製することにも適用できる。

## 実施例

[0067] 以下に、本発明を実施例をもって説明するが、本発明はこれらの実施例には限られない。

[0068] ［調製例１］

アルドリッチ製リン酸アルミニウム（Ａｌｕｍｉｎｕｍ ｐｈｏｓｐｈａｔｅ）を５ｍｍφ×５ｍｍＬのペレットに打錠成形し、窒素気流中７００℃で５時間焼成して、リン酸アルミニウム触媒を調製した。

[0069] ［ジフルオロ酢酸フルオリド（$CHF_2COF$）合成例１］

外部に電気炉を備えたＪＩＳ呼び径３２Ａ（内径３７．１ｍｍ）、長さ５００ｍｍのステンレス製熱分解反応管に調製例１で調製したリン酸アルミニウム触媒（２００ｃｃ）を仕込み、窒素を５０ｃｃ／分で流しながら電気炉で加熱した。触媒の温度が５０℃に達した時に、徐々に気化器を通してフッ化水素（ＨＦ）の供給を始め、１．２ｇ／分まで増加させた。そのままＨＦを１．２ｇ／分で流通させたまま、３５０℃までゆっくりと昇温し、２４時間保持した。ＨＦの流通を止め、窒素流量を２００ｃｃ／分に増やして２時間保持後、１－メトキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタン（$CHF_2CF_2OCH_3$、ＨＦＥ－２５４ｐｃ）を４ｇ／分の速度で、気化器を通して導入すると共に窒素の供給を停止した。反応温度が２１０℃で定常状態になったときに、生成ガスをガスクロマトグラフィー（ＦＩＤ検出器）で分析した結果、転化率：９９．６％、ジフルオロ酢酸フルオリド選択率：９９．８％（アルコキシ基に基づく$CH_3F$などの副生成物を除外して求めた面積％。以下同じ。）であった。

[0070] ［実施例１］

吹き込み管、バブラー、ジムロート冷却管を備えたガラス製４口フラスコ（２０００ｃｃ）に、トリーｎーブチルアミン（$Bu_3N$、１１０８ｇ）、イソプロパノール（ＩＰＡ、１２０ｇ）を仕込み、氷浴で冷却し、攪拌機でゆっくりと攪拌した。ジムロート冷却管に－２０℃の冷媒を流通させ、合成例１の生成ガスを分離精製することなく、そのまま、吹き込み管を通してバブリングさせた。ジフルオロ酢酸フルオリド生成に伴って副生した$CH_3F$等の低

沸点成分はバブラーを通して系外に排出した。２９０ｇのＨＦＥ－２５４ｐｃ（$CHF_2CF_2OCH_3$）を熱分解反応管に供給した時点で、このフラスコを取り出し、減圧下（３ｋＰａ）でフラッシュ蒸留を行った。そのときのトップ温度は２４～２７℃であった。この操作により得た留分（２７５．４ｇ）を２００ｇの水道水で洗浄、分液し、２６５．９ｇの有機物を得、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、２６１．７ｇの粗生成物を得た。ガスクロマトグラフィー（ＦＩＤ検出器）で分析した結果、ジフルオロ酢酸イソプロピル（$CHF_2COOCH(CH_3)_2$）：９６．８３%、トリーｎーブチルアミン（$Bu_3N$）：０．２１%、その他：２．９６%であった。

[0071] ［実施例２］

実施例１で得られた粗生成物を理論段数１０段の同心円筒型蒸留塔で蒸留した。２６１．７ｇを仕込み、１３ｋＰａの減圧蒸留を実施した。塔頂温度：５５～５７℃の留分（２３７．８ｇ）を分析した結果、ジフルオロ酢酸イソプロピル（$CHF_2COOCH(CH_3)_2$）が９９．７５%の純度で得られた。このとき、ガラスの失透等の装置の腐食は認められなかった。

[0072] ［実施例３］

実施例１のフラッシュ蒸留残液は二層を形成し、上層はペールイエローのトリーｎーブチルアミン（$Bu_3N$）、下層は褐色のトリーｎーブチルアミン／フッ化水素塩（$Bu_3N$・ｎＨＦ塩、ｎ＝２．１３）であった。フラッシュ蒸留残液（１１５９ｇ）を氷浴で冷却し、攪拌しながら４８%水酸化カリウム（ＫＯＨ）水溶液３００ｇを滴下した。滴下終了後１時間攪拌を継続した。静定後水相から分離して有機相を取出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、１０５６ｇのトリーｎーブチルアミンを得た。ガスクロマトグラフィー（ＦＩＤ検出器）で分析した結果、トリーｎーブチルアミン（$Bu_3N$）：９９．２４%であった。

[0073] ［実施例４］

吹き込み管、バブラー、ジムロート冷却管を備えた４口フラスコ（２０００ｃｃ）に実施例３で回収したトリーｎーブチルアミン１０５６ｇ、未使用の

トリーｎーブチルアミン５２ｇ（トリーｎーブチルアミン合計１１０８ｇ）、ＩＰＡ（１２０ｇ）を加えた。氷浴で冷却し、攪拌機でゆっくりと攪拌した。ジムロート冷却管に－２０℃の冷媒を流通させ、合成例１の生成ガスを分離精製することなく、そのまま、吹き込み管を通してバブリングさせた。ジフルオロ酢酸フルオリド生成に伴って副生した$CH_3F$等の低沸点成分はバブラーを通して系外に排出した。２９０ｇのＨＦＥ－２５４ｐｃ（$CHF_2CF_2OCH_3$）を熱分解反応管に供給した時点で４口フラスコを切り離し、減圧下（３ｋＰａ）でフラッシュ蒸留を行った。そのときのトップ温度は２４～２７℃であった。この操作により得た留分（２７６．８ｇ）を２００ｇの水道水で洗浄、分液し、２６２．４ｇの有機物を得、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、２５９．１ｇの粗生成物を得た。ガスクロマトグラフィー（ＦＩＤ検出器）で分析した結果、ジフルオロ酢酸イソプロピル（$CHF_2COOCHMe_2$）：９６．９４％、トリーｎーブチルアミン（$Bu_3N$）：０．１９％、その他：２．８７％であった。不純物の種類は実施例１におけるそれと同一であり、トリーｎーブチルアミンがリサイクル使用できることが確認できた。

[0074] ［実施例５］

イソプロパノール（ＩＰＡ、１２０ｇ）のかわりに、エタノール（ＥｔＯＨ、９２ｇ）を用いる以外、実施例１と同じ操作を行った。２９０ｇのＨＦＥ－２５４ｐｃ（$CHF_2CF_2OCH_3$）を熱分解反応管に供給した後、内容物を取り出し、減圧下（３ｋＰａ）でフラッシュ蒸留を行った。この操作により得た留分を水道水で洗浄、分液し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、２３８．１ｇの粗ジフルオロ酢酸エチルが得られた。ガスクロマトグラフィー（ＦＩＤ検出器）で分析した結果、ジフルオロ酢酸エチル（$CHF_2COOCHC_2H_5$）：９７．１４％、トリーｎーブチルアミン（$Bu_3N$）：０．１７％、その他：２．６９％であった。

[0075] ［比較例１］

トリーｎーブチルアミン（Ｂｕ３Ｎ、１１０８ｇ（６．０ｍｏｌ））の代わ

りに、トリエチルアミン（Ｅｔ３Ｎ、６０５ｇ（６．０ｍｏｌ））を用いて、実施例１と同様の手順で実験を行った。２９０ｇのＨＦＥ－２５４ｐｃ（$CHF_2CF_2OCH_3$）を熱分解反応管に供給した後、内容物を取り出し、減圧下（３ｋＰａ）でフラッシュ蒸留を行った。この操作により得た留分（２４５．７ｇ）を２００ｇの水道水で洗浄、分液し、２３７．８ｇの有機物を得、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、２３７．８ｇの粗生成物を得た。ガスクロマトグラフィー（ＦＩＤ検出器）で分析した結果、ジフルオロ酢酸イソプロピル（$CHF_2COOCH(CH_3)_2$）：９７．１２%、トリエチルアミン（$Et_3N$）：０．５６%、その他：２．８３%であった。

[0076] 次いで、フラッシュ蒸留残液に、攪拌しながら４８%水酸化カリウム（ＫＯＨ）水溶液３００ｇを滴下し、滴下終了後１時間攪拌を継続した。その後１時間静定したが水層と有機層は分離せずトリエチルアミンは回収できなかった。

[0077] ［参考例１］

各々予め氷浴で冷却したジフルオロ酢酸メチル（$CHF_2COOCH_3$）（１０ｇ）とイオン交換水（２０ｇ）を混合し、氷浴で冷却しながら５分間攪拌した。分取して得た水相1mLを１００ｍＬメスフラスコに採取して2mol/L-NaOH水溶液で中和し、イオン交換水で希釈し１００００倍希釈液とした。この希釈液をイオンクロマトグラフィで定量した結果、$CHF_2COO^-$イオン濃度は２．２ｐｐｍであった。$CHF_2COO^-$イオン量を、ジフルオロ酢酸メチル重量に換算し、試験前のジフルオロ酢酸イソプロピル重量１０ｇで除して加水分解率を求めた。その結果、５．０%の分解率であった。

[0078] ［参考例２］

各々予め氷浴で冷却したジフルオロ酢酸メチル（$CHF_2COOCH_3$）（１０ｇ）と３８%ＨＦ水溶液（２０ｇ）を混合し、氷浴で冷却しながら５分間攪拌した。分取して得た水相1mLを１００ｍＬメスフラスコに採取して2mol/L-NaOH水溶液で中和し、イオン交換水で１００ｍＬまで希釈しイオン交換水で希釈し１００００倍希釈液とした。この希釈液をイオンクロマトグラフィで定

量した結果、$CHF_2COO^-$イオン濃度は１８．５７ｐｐｍであった。$CHF_2COO^-$イオン量を、ジフルオロ酢酸イソプロピル重量に換算し、試験前のジフルオロ酢酸メチル重量１０ｇで除して加水分解率を求めた。その結果、４３．０%の分解率であった。

[0079] ［参考例３］

各々予め氷浴で冷却したジフルオロ酢酸イソプロピル（$CHF_2COOCH(CH_3)_2$）（５ｇ）と３８%ＨＦ水溶液（１０ｇ）を混合し、氷浴で冷却しながら５分間攪拌した。分取して得た水相1mLを１００ｍＬメスフラスコに採取して2mol/L-NaOH水溶液で中和し、イオン交換水で１００ｍＬまで希釈しイオン交換水で希釈し１００００倍希釈液とした。この希釈液をイオンクロマトグラフィで定量した結果、$CHF_2COO^-$イオン濃度は２．７ｐｐｍであった。$CHF_2COO^-$イオン量を、ジフルオロ酢酸イソプロピル重量に換算し、試験前のジフルオロ酢酸イソプロピル重量５ｇで除して加水分解率を求めた。その結果、８．０%の分解率であった。

# 請求の範囲

[請求項1] ＣＨＦ$_2$ＣＯＯＲ（Ｒは、炭素数１～３のアルキル基を表す。）で表されるジフルオロ酢酸エステルと共存するフッ化水素を$R^1R^2R^3N$（$R^1$、$R^2$、$R^3$は直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であって、全炭素数が９～１５である。）で表される第三アミンと接触させることにより生成させた第三アミン／フッ化水素塩をジフルオロ酢酸エステルから分離して回収する工程を含むジフルオロ酢酸エステルの製造方法。

[請求項2] 回収した第三アミン／フッ化水素塩を塩基性水溶液と接触させて分解し、次いで、遊離した第三アミンを水層から分離して回収する工程を含む請求項１に記載のジフルオロ酢酸エステルの製造方法。

[請求項3] 塩基性水溶液が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムのいずれかの水溶液である請求項２に記載のジフルオロ酢酸エステルの製造方法。

[請求項4] 第三アミンが、第三アミン／フッ化水素塩を塩基性水溶液で分解して回収した第三アミンである請求項１～３のいずれか１項に記載のジフルオロ酢酸エステルの製造方法。

[請求項5] 第三アミンがトリーｎーブチルアミン（Ｂｕ$_3$Ｎ）である請求項１～５のいずれか１項に記載のジフルオロ酢酸エステルの製造方法。

[請求項6] ジフルオロ酢酸エステルが、ジフルオロ酢酸フルオリドとＲＯＨ（Ｒは、炭素数１～３のアルキル基を表す。）で表されるアルコールとを反応させて得られたジフルオロ酢酸エステルである請求項１～５のいずれか１項に記載のジフルオロ酢酸エステルの製造方法。

[請求項7] ジフルオロ酢酸フルオリドが、ＣＨＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＲ’（Ｒ’は、一価の有機基を表す。）で表される１－アルコキシー１，１，２，２－テトラフルオロエタンを熱分解して得られた熱分解生成物である請求項６に記載のジフルオロ酢酸エステルの製造方法。

[請求項8] 熱分解が、固体触媒の存在下行われる請求項７に記載のジフルオロ酢

酸エステルの製造方法。

[請求項9] 固体触媒が、リン酸塩触媒または金属酸化物触媒である請求項８に記載のジフルオロ酢酸エステルの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/068958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C07C67/54*(2006.01)i, *C07C67/14*(2006.01)i, *C07C67/62*(2006.01)i, *C07C69/63*(2006.01)i

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)
C07C67/54, C07C67/14, C07C67/62, C07C69/63

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2009 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2009 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2009 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 8-92162 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>09 April 1996 (09.04.1996),<br>claims; paragraphs [0035], [0036]; examples<br>& US 5710317 A & EP 694523 A1<br>& DE 69506493 C & ES 2126187 T<br>& CA 2154847 A & CA 2154847 A1 | 1,6-9<br>2-5 |
| Y<br>A | JP 64-68338 A (Bayer AG.),<br>14 March 1989 (14.03.1989),<br>examples 1, 3; page 2, lower right column, lines 5 to 14<br>& US 4812591 A & EP 304784 A2<br>& DE 3728302 A & DE 3885542 D<br>& AU 2102888 A & CA 1323377 A | 2-5<br>1,6-9 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 27 November, 2009 (27.11.09) | 08 December, 2009 (08.12.09) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６８９５８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C67/54(2006.01)i, C07C67/14(2006.01)i, C07C67/62(2006.01)i, C07C69/63(2006.01)i

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C67/54, C07C67/14, C07C67/62, C07C69/63

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

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２００９年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００９年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００９年 |

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）

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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 8-92162 A (旭硝子株式会社) 1996.04.09, 特許請求の範囲、段落【００３５】、【００３６】、実施例 & US 5710317 A & EP 694523 A1 & DE 69506493 C & ES 2126187 T & CA 2154847 A & CA 2154847 A1 | 1,6-9<br>2-5 |
| Y<br>A | JP 64-68338 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 1989.03.14, 実施例１、実施例３、２頁右下欄５－１４行 & US 4812591 A & EP 304784 A2 & DE 3728302 A & DE 3885542 D & AU 2102888 A & CA 1323377 A | 2-5<br>1,6-9 |

☐　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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２７．１１．２００９ | ０８．１２．２００９ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｈ　３９６８
水島　英一郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３