(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3624478号
(P3624478)
(45)発行日　平成17年3月2日(2005.3.2)　(24)登録日　平成16年12月10日(2004.12.10)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C07C 67/10　C07C 67/10
C07C 69/653　C07C 69/653

請求項の数 1　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-208157
(22)出願日　平成7年8月15日(1995.8.15)
(65)公開番号　特開平9-59215
(43)公開日　平成9年3月4日(1997.3.4)
審査請求日　平成13年11月5日(2001.11.5)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　藤間　俊彦
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　大春　一也
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　熊井　清作
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

審査官　井上　千弥子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリフルオロアルキルエステル化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（１）で表されるポリフルオロアルキルエタンヨウ化物または臭化物と一般式（３）で表されるベタイン化合物またはこの化合物の水和物とを反応させ、つぎにアルカリ処理することを特徴とする一般式（２）で表されるポリフルオロアルキルエステル化合物の製造方法。
【化１】

$$R_f-Q-(CH_2)_2X \qquad (1)$$

$$R_f-Q-(CH_2)_2OCOCR^1=CH_2 \qquad (2)$$

$$R^2\ R^3\ R^4\ N^+CH_2CHR^1\ COO^- \qquad (3)$$

（式中、R_f　は炭素数１～２０のポリフルオロアルキル基、Ｑは単結合または炭素数１～４のアルキレン基、Ｘはヨウ素原子または臭素原子、R^1　は水素原子またはメチル基、R^2　は炭素数１～２０のアルキル基、R^3　、R^4　は、それぞれ、炭素数１～５のアルキル基を示す。）
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、撥水撥油剤等の中間体として有用なポリフルオロアルキルエステル化合物の製

造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、ポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物よりポリフルオロアルキルエステル化合物を製造する方法としては、
（１）R_f CH_2 CH_2 Y（Y＝BrまたはI）の構造を有するハロゲン化物とアルカリ金属カルボン酸塩を反応せしめてフルオロアルキルエステル類に転化させる方法（特公昭３９－１８１１２号公報、特公昭４８－３０６１１号公報）、
【０００３】
（２）R_f CH_2 CH_2 Iの構造を有するハロゲン化物とカルボン酸もしくはそのエステルを過酸化水素および硫酸の存在下で反応せしめてフルオロアルキルエステル類に転化させる方法（特公平４－１６４５１号公報、特公平４－１６４５２号公報）、
【０００４】
（３）R_f CH_2 CH_2 Iの構造を有するハロゲン化物と過カルボン酸を反応せしめてフルオロアルキルエステル類に転化させる方法（特開昭６１－５７８１３号公報）、
【０００５】
（４）R_f CH_2 CH_2 Iの構造を有するハロゲン化物をR_f CH_2 CH_2 OHの構造を有する含フッ素アルコールに変換した後、フルオロアルキルエステル類に転化させる方法が知られており、含フッ素アルコールをアクリル酸エステルに変換する方法としては、
【０００６】
（４－１）含フッ素アルコールを濃硫酸または発煙硫酸の存在下でアクリル酸またはメタクリル酸との脱水反応により製造する方法（米国特許第２，６２８，９５８号明細書、特開昭５７－１１８５３号公報、特開昭５９－１８１２３９号公報）、
【０００７】
（４－２）含フッ素アルコールを無水リン酸の存在下でメタクリル酸との脱水反応により製造する方法（特開平２－２９５９４８号公報）、
【０００８】
（４－３）トリフルオロ酢酸とアクリル酸またはメタクリル酸との酸無水物（非対称酸無水物）と含フッ素アルコールを反応させる方法（米国特許第３，７１９，６９８号明細書）、
【０００９】
（４－４）ハロゲン化アクリル酸またはハロゲン化メタクリル酸と含フッ素アルコールを反応させる方法（米国特許第２，６４２，４１６号明細書、特開昭５９－１１７５０３号公報、特開昭５９－１１７５０４号公報、特開平３－１６３０４４号公報）などが知られている。
【００１０】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、（１）の方法は副反応としてポリフルオロアルキルオレフィンR_f $CH=CH_2$ を生成し、エステルの選択率を低下させており、溶媒の選択や相間移動触媒の使用によってもなおエステルの収率の向上は小さい。また、（２）や（３）の方法では、過硫酸や過カルボン酸の取扱に注意を要するとともに、アクリル酸など不飽和カルボン酸には温度などの条件から採用は困難である。
【００１１】
（４）の方法は、２工程を必要とし操作が繁雑である上に、ポリフルオロアルキルハロゲン化物をポリフルオロアルキルアルコールに変換する工程において副反応としてポリフルオロアルキルオレフィンR_f $CH=CH_2$ を生成し収率を低下させ、また、ポリフルオロアルキルアルコールを含フッ素エステルに変換する工程において、（４－１）および（４－２）の方法では加熱を必要とし熱的に不安定な不飽和カルボン酸や生成物が分解しやすく重合禁止剤などを用いても収率の低下は避けられず、（４－３）および（４－４）

の方法は高価な原料を必要とし、いずれの方法でも工業的には不利である。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、ポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物からポリフルオロアルキルエステル化合物を製造する方法について検討した。その結果、一般式（３）で表されるベタイン化合物またはこの化合物の水和物と反応させる第一段階の後、第二段階としてアルカリ処理することにより、高収率かつ簡便な操作で安全に反応が進行させ、ポリフルオロアルキルエステル化合物を製造し得ることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【００１３】

すなわち、本発明は、一般式（１）で表されるポリフルオロアルキルエタンヨウ化物または臭化物と一般式（３）で表されるベタイン化合物またはこの化合物の水和物とを反応させ、つぎにアルカリ処理することを特徴とする一般式（２）で表されるポリフルオロアルキルエステル化合物の製造方法を提供する。

【００１４】

【化２】

$R_f-Q-(CH_2)_2-X$ （１）

$R_f-Q-(CH_2)_2-OCOCR^1=CH_2$ （２）

$R^2R^3R^4N^+CH_2CHR^1COO^-$ （３）

【００１５】

（式中、R_f は炭素数１～２０のポリフルオロアルキル基、Ｑは単結合または炭素数１～４のアルキレン基、Ｘはヨウ素原子または臭素原子、R^1 は水素原子またはメチル基、R^2 は炭素数１～２０のアルキル基、R^3 、R^4 は、それぞれ、炭素数１～５のアルキル基を示す。）

【００１６】

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式（１）で表されるポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物において、R_f は炭素数１～２０のポリフルオロアルキル基を示す。ポリフルオロアルキル基は、アルキル基の水素原子の２個以上がフッ素原子に置換された基を意味する。なお、以下においてポリフルオロアルキル基をR_f 基と記す。

【００１７】

R_f 基は、直鎖または分岐のいずれの構造であってもよく、直鎖の構造が好ましい。R_f 基の炭素原子数は１～２０、好ましくは、１～１５である。R_f 基のフッ素原子の数は、（R_f 基中のフッ素原子数）／（R_f 基の対応する同一炭素数のアルキル基中の水素原子数）で表した場合に６０％以上が好ましく、さらに８０％が好ましい。また、R_f 基の炭素原子の一部は、エーテル性の酸素原子またはチオエーテル性の硫黄原子に置換されていてもよい。

【００１８】

R_f 基は、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換されたパーフルオロアルキル基が好ましい。

R_f 基の具体例としては、一般式（１）で表されるポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物の具体例中に記載したものが挙げられる。

【００１９】

また、一般式（１）で表されるポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物において、Ｑは、単結合または炭素数１～４のアルキレン基を示し、単結合が好ましい。Ｑが単結合である場合、R_f と$(CH_2)_2$ とは直接結合している。Ｑが炭素数１～４のアルキレン基である場合、メチレン基、エチレン基等が挙げられ、メチレン基が好ましい。また、Ｘはヨウ素原子または臭素原子であるが、好ましくはヨウ素原子である。一般式（１）で表されるポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物としては、以下の例が挙げられる。

【００２０】

$CF_3CF_2CH_2CH_2I$、$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2I$、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2I$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2I$、$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2I$、$CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2I$、$H(CF_2)_4CH_2CH_2I$、$H(CF_2)_6CH_2CH_2I$、$H(CF_2)_8CH_2CH_2I$、$H(CF_2)_{10}CH_2CH_2I$、$H(CF_2)_{12}CH_2CH_2I$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_2CH_2CH_2I$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2I$、$(CF_2)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2I$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2I$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_{10}CH_2CH_2I$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_{12}CH_2CH_2I$、$CF_3CF_2CH_2CH_2Br$、$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2Br$、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Br$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Br$、$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Br$、$CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2Br$、$H(CF_2)_4CH_2CH_2Br$、$H(CF_2)_6CH_2CH_2Br$、$H(CF_2)_8CH_2CH_2Br$、$H(CF_2)_{10}CH_2CH_2Br$、$H(CF_2)_{12}CH_2CH_2Br$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_2CH_2CH_2Br$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2Br$、$(CF_2)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2Br$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2Br$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_{10}CH_2CH_2Br$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_{12}CH_2CH_2Br$等。

【００２１】

一般式（１）で表されるポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物としては、１種を用いてもよく、R_f 基の異なる２種以上を用いてもよく、原料入手時の組成および生成物の使用目的に応じて適宜変更すればよい。一般式（１）で表されるポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物は公知の化合物であり、容易に入手できる。

【００２２】

一般式（３）で表されるベタイン化合物またはこの化合物の水和物において、R^2 は炭素数１～２０のアルキル基、R^3 、R^4 はそれぞれ炭素数１～５のアルキル基を示し、好ましくはR^2 、R^3 、およびR^4 が共にメチル基である。また、R^1 は水素原子またはメチル基であるが、好ましくは水素原子である。一般式（３）で表されるベタイン化合物またはこの化合物の水和物としては、具体的には以下の例が挙げられる。

【００２３】

$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2COO^-$、$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2COO^-\cdot H_2O$、$(CH_3)_3N^+CH_2CH(CH_3)COO^-$、$(CH_3)_3N^+CH_2CH(CH_3)COO^-\cdot H_2O$等。

【００２４】

これらの化合物は、公知であり、ジャーナル オブ ザ ケミカルソサイアティー、ダルトン トランス（Journal of the ChemicalSociety, Dalton Trans.）１９９１年３２５３頁やブレティン デ ラ ソシエテ ケミック デ フランス（Bulletin dela Societe Chemique de France）１９７３年２４０４頁等の方法により製造可能である。

【００２５】

本発明の第一段階の反応は、上記の一般式（１）で表されるポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物と、一般式（３）で表されるベタイン化合物またはこの化合物の水和物とを反応させる。

【００２６】

この二成分の反応比は、特に制限されないが、ポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物１当量に対し、ベタイン化合物またはこの化合物の水和物を０．５～５当量が好ましく、特に好ましくは１．１～１．５当量である。本発明では、溶媒を使用すると円滑に反応が進行する。使用する溶媒の例としては、１－ブタノール、２－ブタノール、２－プロパノ

ール、２－メチル－２－プロパノール、トルエン、キシレン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等が挙げられるが、好ましくはアルコール溶媒である。溶媒の使用量は、適宜選定すればよいが、通常反応原料合計量１００重量部に対して、１００～２０００重量部が用いられる。

【００２７】

反応温度は、通常８０～２００℃で実施可能であるが、生成する中間体の安定性や反応速度の点から好ましくは９０～１２０℃である。

反応時間は、特に制限されないが、通常０．５～４０時間であり、好ましくは１～１０時間である。

【００２８】

本発明の第一段階の反応では、中間体として式（４）で表される化合物を生成すると考えられる。ただし、下式において、R_f、Q、R^1～R^4、およびXは、上記と同じ意味を示す。

【００２９】

【化３】

$$R_f-Q-CH_2CH_2OCOCHR^1CH_2N^+R^2R^3R^4X^- \quad (4)$$

【００３０】

第二段階のアルカリ処理は、第一段階で得られた反応混合物を精製した後に行っても、第一段階で得られた反応生成物をそのまま用いて行ってもよく、工業的には、後者の方法で実施するのが好ましい。第二段階のアルカリ処理は、塩基化合物を加えればよく、通常は、塩基化合物を加えて撹拌するのが好ましい。使用する塩基化合物としては、無機塩基または有機塩基あるいはそれらの水溶液が用いられる。無機塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどが例として挙げられ、有機塩基としてはトリエチルアミン、ピリジンなどが例として挙げられる。これらの塩基化合物のうち好ましいものとしては、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。

【００３１】

塩基化合物の使用量は、ポリフルオロアルキルエタンハロゲン化物１当量に対し、０．８～５当量が好ましく、特に好ましくは１．０～１．５当量である。

【００３２】

第二段階のアルカリ処理の処理温度は、通常０～１００℃で実施可能であるが、生成物の安定性から好ましくは０～５０℃である。

第二段階のアルカリ処理の処理時間は、特に制限されないが、通常０．１～２０時間であり、好ましくは０．１～５時間である。

【００３３】

本発明の反応によっては下式（２）で表されるポリフルオロアルキルエステル化合物が生成する。ただし、下式において、R_f、Q、およびR^1は、上記と同じ意味を示す。

【００３４】

【化４】

$$R_f-Q-(CH_2)_2OCOCR^1=CH_2 \quad (2)$$

【００３５】

式（２）で表されるポリフルオロアルキルエステル化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３６】

$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$H(CF_2)_4(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$H(CF_2)_6(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$H(CF_2)_8(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、H

$(CF_2)_{10}(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$H(CF_2)_{12}(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_2(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_4(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_8(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_{10}(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$(CF_3)_2CF(CF_2)_{12}(CH_2)_2OCOCH=CH_2$、$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$、$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$、$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$、$CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 等。

【００３７】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳述するが、本発明はこれらに限定されない。

【００３８】

［実施例１］

撹拌機を備えた１００ｍｌのガラス製反応器に、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロ－１－ヨードオクタン３．６０ｇ（７．６ｍｍｏｌ）、３－（Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニオ）プロピオネート１．４０ｇ（１０．７ｍｍｏｌ）、１－ブタノール２５ｇを入れ、１０５℃で５．７時間加熱した後、２０℃まで冷却し、２規定水酸化カリウム水溶液５ｍｌを加えて２５℃で１時間撹拌した。反応液に水２０ｍｌ、ジクロロメタン２０ｍｌを加えて撹拌後、分液し、得られた有機層から溶媒を留去して無色液体であるアクリル酸－３’，３’，４’，４’，５’，５’，６’，６’，７’，７’，８’，８’，８’－トリデカフルオロオクチルの２．１３ｇを得た。収率は６７％であった。

【００３９】

［実施例２］

撹拌機を備えた１００ｍｌのガラス製反応器に、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロ－１－ヨードオクタン３．６０ｇ（７．６ｍｍｏｌ）、２－メチル－３－（Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニオ）プロピオネート１．５４ｇ（１０．４ｍｍｏｌ）、１－ブタノール２５ｇを入れ、１０５℃で５．７時間加熱した後、２０℃まで冷却し、３規定水酸化カリウム水溶液３．３ｍｌを加えて２５℃で１時間撹拌した。反応液に水２０ｍｌ、ジクロロメタン２０ｍｌを加えて撹拌後、分液し、得られた有機層から溶媒を留去して無色液体であるメタクリル酸－３’，３’，４’，４’，５’，５’，６’，６’，７’，７’，８’，８’，８’－トリデカフルオロオクチルの２．０１ｇを得た。収率６１％であった。

【００４０】

［実施例３］

撹拌機を備えた１００ｍｌのガラス製反応器に、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロ－１－ヨードオクタン３．６０ｇ（７．６ｍｍｏｌ）、３－（Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニオ）プロピオネート１．４０ｇ（１０．７ｍｍｏｌ）、１－ブタノール２５ｇを入れ、１０５℃で５時間加熱した後、２０℃まで冷却し、トリエチルアミン１．０ｇ（１０．０ｍｍｏｌ）を加えて４０℃に加熱し２時間撹拌した。反応液に水２０ｍｌ、ジクロロメタン２０ｍｌを加えて撹拌後、分液し、得られた有機層から溶媒を留去して無色液体であるアクリル酸－３’，３’，４’，４’，５’，５’，６’，６’，７’，７’，８’，８’，８’－トリデカフルオロオクチルの２．６９ｇを得た。収率８４％であった。

【００４１】

［実施例４］

撹拌機を備えた１００ｍｌのガラス製反応器に、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロ－１－ヨードオクタン３．６０ｇ（７．６ｍｍｏｌ）、３－（Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニオ）プロピオネート１．４０ｇ（１０．７ｍｍｏｌ）、１－ブタノール２５ｇを入れ、１０５℃で５．７時間加熱した後、２０℃まで冷却し、ピリジン０．８ｇ（１０．０ｍｍｏｌ）を加えて４０℃で１時間加熱した。反応液に水２０ｍｌ，ジクロロメタン２０ｍｌを加えて撹拌後、分液し、得られた有機層から溶媒を留去して無色液体であるアクリル酸－３’，３’，４’，４’，５’，５’，６’，６’，７’，７’，８’，８’，８’－トリデカフルオロオクチルの１．８８ｇを得た。収率５９％であった。

【００４２】

［比較例１］

撹拌機を備えた１００ｍｌのガラス製反応器に、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロ－１－ヨードオクタン４．７４ｇ（１０ｍｍｏｌ）、無水アクリル酸カリウム１．６５ｇ（１５ｍｍｏｌ）、１－ブタノール３０ｇ、ハイドロキノン０．０５ｇを入れ、１２０℃で８時間加熱した。ヨウ化物の転化率は、２１％であった。反応混合物を２０℃まで冷却し、沈殿物を濾過した。濾液から溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー精製によって無色透明であるアクリル酸－３’，３’，４’，４’，５’，５’，６’，６’，７’，７’，８’，８’，８’－トリデカフルオロオクチルの０．４２ｇを得た。収率１０％であった。

【００４３】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、温和な条件で危険な試薬や特別な反応条件を必要とせず、かつ収率良く簡単な操作で、ポリフルオロアルキルハロゲン化物よりポリフルオロアルキルエステル化合物が製造できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６３－２７７６４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０７８９４０（ＪＰ，Ａ）
特公昭４６－００５４４７（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭６０－１９９８５７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１０１３１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１０１３１２（ＪＰ，Ａ）
特開平２－２９５９４８（ＪＰ，Ａ）
特開平３－１６３０４４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07C 67/00-67/62
C07C 69/653
C07C 69/54
CA(STN)
REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)