

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年11月22日 (22.11.2007)

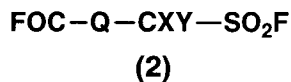
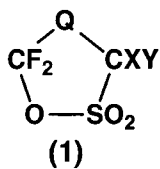
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/132822 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 303/02 (2006.01) C07C 309/84 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059905
- (22) 国際出願日: 2007年5月14日 (14.05.2007)
- (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2006-135184 2006年5月15日 (15.05.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩谷 真男 (IWAYA, Masao) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア 4階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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 ACID FLUORIDE HAVING FLUOROSULFONYL GROUP

(54) 発明の名称: フルオロスルホニル基を有する酸フロリドの製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an acid fluoride having a fluorosulfonyl group. Specifically disclosed is a method for producing a compound (2) shown below wherein a gas of a compound (1) shown below is brought into contact with a metal fluoride. (In this connection, X and Y independently represent, for example, a fluoroalkyl group having 1-10 carbon atoms, a polyfluoro(fluorosulfonylalkyl) group having 1-10 carbon atoms, a fluorosulfonyl group or a fluorine atom; and Q represents, for example, a single bond or a perfluoroalkylene group having 1-6 carbon atoms.) (1) (2)

(57) 要約: フルオロスルホニル基を有する酸フロリドの製造方法の提供。下記化合物(1)の気体を金属フッ化物に接触させる下記化合物(2)の製造方法(ただし、XおよびYは、それぞれ独立に、たとえば、炭素数1~10のフルオロアルキル基、炭素数1~10のポリフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基、フルオロスルホニル基またはフッ素原子を示し、Qは、たとえば、単結合または炭素数1~6のペルフルオロアルキレン基を示す。))。

明 細 書

フルオロスルホニル基を有する酸フロリドの製造方法

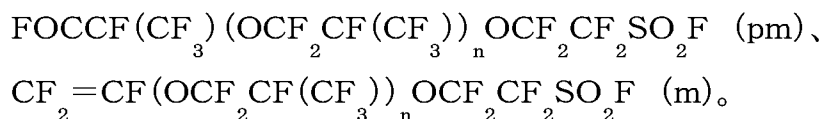
技術分野

[0001] 本発明は、フルオロスルホニル基を有する酸フロリドの製造方法に関する。

背景技術

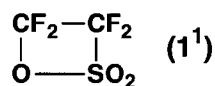
[0002] $\text{FOC}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ に代表されるフルオロスルホニル基を有する酸フロリドは、種々の機能性材料、その原材料として有用である。

たとえば、 $\text{FOC}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ とヘキサフルオロプロピレンオキシドを反応させて得られた下式(pm)で表される化合物を適切に熱分解反応させることにより、機能性重合体(イオン交換膜、固体高分子電解質、分離膜、酸触媒等。)を製造するための単量体として有用な下式(m)で表される化合物を製造できる(ただし、nは0～2の整数を示す。)



[0003] $\text{FOC}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ の製造方法としては、下式(1¹)で表される化合物の液体をNaFに接触させる方法(非特許文献1参照。)、および下式(1¹)で表される化合物の液体を極性溶媒中のKFに接触させる方法(特許文献1参照。)が知られている。

[0004] [化1]



[0005] 特許文献1:国際公開第2003/106409号パンフレット

非特許文献1:Inorg, chem, 1991, 30, 4821-2826

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1および非特許文献1いずれの方法も、高純度の $\text{FOC}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ を製造するためには、蒸留精製等の後処理工程が必要である。そのため、 $\text{FOC}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ に代表されるフルオロスルホニル基を有する酸フロリドを高純度、高

収率かつ簡便に製造する方法が求められている。

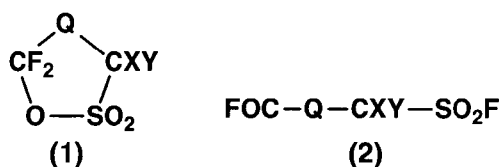
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討の結果、含フッ素環状スルホン酸エステルの気体をアルカリ金属フッ化物に接触させた場合には、フルオロスルホニル基を有する酸フロリドを高純度、高収率かつ簡便に製造できるという知見を得た。

[0008] すなわち、本発明は下記の発明を提供する。

[1] 下式(1)で表される化合物の気体を金属フッ化物に接触させることを特徴とする下式(2)で表される化合物の製造方法。

[0009] [化2]



[0010] ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

X、Y:それぞれ独立に、ポリフルオロアルキル基、ポリフルオロ(アルコキシアルキル)基、ポリフルオロアルコキシ基、ポリフルオロ(アルコキシアルコキシ)基、ポリフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基、ポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルキル)基、ポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシ)基およびポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルコキシ)基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基(A)、フルオロスルホニル基、水素原子、またはハロゲン原子。

Q:単結合または炭素数1～6のポリフルオロアルキレン基。

[0011] [2] 式(1)で表される化合物の気体を、金属フッ化物が充填された反応器に流通させることにより、金属フッ化物に接触させる[1]に記載の製造方法。

[3] 式(1)で表される化合物の気体を金属フッ化物に接触させる温度が、式(1)で表される化合物の沸点以上である[1]または[2]に記載の製造方法。

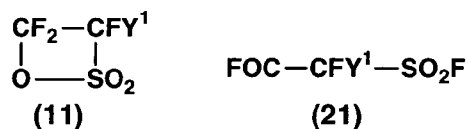
[4] 式(1)で表される化合物の気体を不活性ガスで希釈して金属フッ化物が充填された反応器に流通させる[2]または[3]に記載の製造方法。

[5] 式(1)で表される化合物の気体と金属フッ化物との接触時間が、2～120秒

間である[1]～[4]のいずれかに記載の製造方法。

[0012] [6] 式(1)で表される化合物が下式(11)で表される化合物であり、かつ式(2)で表される化合物が式(21)で表される化合物である[1]～[5]のいずれかに記載の製造方法。

[0013] [化3]



[0014] ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

Y^1 : ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルキル)基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシ)基およびペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルコキシ)基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～5の基(A1)、フルオロスルホニル基またはハロゲン原子。

[0015] [7] 金属フッ化物が、アルカリ金属フッ化物である[1]～[6]のいずれかに記載の製造方法。

[8] 金属フッ化物が、1～20mmの平均直径を有するペレット状である[1]～[7]のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

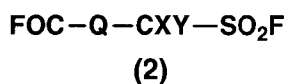
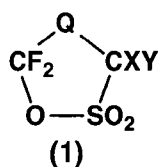
[0016] 本発明によれば、含フッ素環状スルホン酸エステルからフルオロスルホニル基を有する酸フロリドを高純度、高収率かつ簡便に製造する方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本明細書において、式(a)で表される化合物を化合物(a)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。また、基中の記号は特に記載しない限り前記と同義である。

[0018] 本発明は、下記化合物(1)の気体を金属フッ化物に接触させる下記化合物(2)の製造方法を提供する。

[0019] [化4]



[0020] XおよびYは、それぞれ独立に、ポリフルオロアルキル基、ポリフルオロ(アルコキシアルキル)基、ポリフルオロアルコキシ基、ポリフルオロ(アルコキシアルコキシ)基、ポリフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基、ポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルキル)基、ポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシ)基およびポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルコキシ)基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基(A)、フルオロスルホニル基、またはハロゲン原子である。なかでも、調製のしやすさの観点から、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルキル)基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシ)基およびペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルコキシ)基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～5の基(A1)、フルオロスルホニル基、またはハロゲン原子が好ましい。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましく、フッ素原子または塩素原子がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

[0021] さらにXおよびYは、それぞれ独立に、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基およびペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルキル)基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～5の基(A2)、フッ素原子または塩素原子が特に好ましい。

[0022] XおよびYは、Xがフッ素原子であり、かつYが基(A)、フルオロスルホニル基、フッ素原子または塩素原子であるのが好ましく;Xがフッ素原子であり、かつYが基(A1)、フッ素原子または塩素原子であるのがより好ましく;Xがフッ素原子であり、かつYが基(A2)またはフッ素原子であるのが特に好ましい。

[0023] 炭素数1～10のポリフルオロアルキル基の具体例としては、式 $-(\text{CF}_2)_a\text{F}$ で表される基(ただし、aは1～5の整数を示す。以下同様。)が挙げられ、より具体的には $-\text{CF}_3$ が挙げられる。

炭素数1～10のポリフルオロ(アルコキシアルキル)基の具体例としては、 $-\text{CF}_2\text{O}$

CF_3 、 $-\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ が挙げられる。

炭素数1～10のポリフルオロアルコキシ基の具体例としては、式 $-\text{O}(\text{CF}_2)_a\text{F}$ で表される基が挙げられ、より具体的には $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ が挙げられる。

炭素数1～10のポリフルオロ(アルコキシアルコキシ)基の具体例としては、 $-\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_a\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ が挙げられる。

[0024] 炭素数1～10のポリフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基の具体例としては、式 $-(\text{CF}_2)_a\text{SO}_2\text{F}$ で表される基が挙げられ、より具体的には $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ が挙げられる。

炭素数1～10のポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルキル)基の具体例としては、式 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_b\text{SO}_2\text{F}$ で表される基(ただし、bは1～4の整数を示す。)が挙げられ、より具体的には $-\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ が挙げられる。

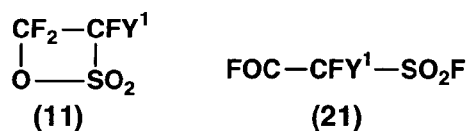
炭素数1～10のポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシ)基の具体例としては、式 $-\text{O}(\text{CF}_2)_a\text{SO}_2\text{F}$ で表される基が挙げられ、より具体的には $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ が挙げられる。

炭素数1～10のポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルコキシ)基の具体例としては、 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ が挙げられる。

[0025] Qは、単結合または炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基が好ましく、単結合が特に好ましい。Qが単結合である場合、化合物(1)における $-\text{CXY}-$ 部分と $-\text{CF}_2-$ 部分は直接結合しており、化合物(2)における $-\text{COF}$ 部分と $-\text{CXY}-\text{SO}_2\text{F}$ 部分は直接結合している。

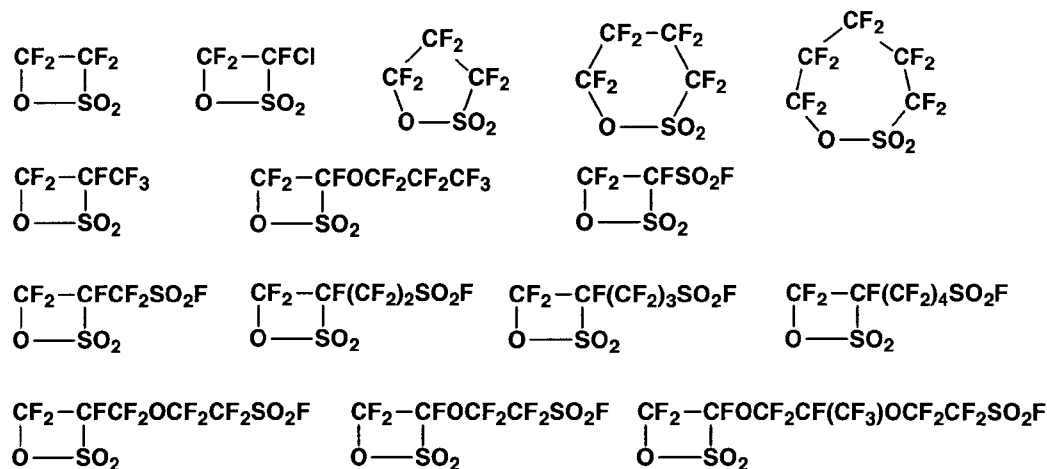
[0026] 本発明において、化合物(1)は下記化合物(11)であり化合物(2)は下記化合物(21)であるのが好ましい。 Y^1 はペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルキル)基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシ)基およびペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルコキシ)基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～5の基(A1)、フルオロスルホニル基またはハロゲン原子である。ハロゲン原子は、フッ素原子または塩素原子が好ましい。

[0027] [化5]

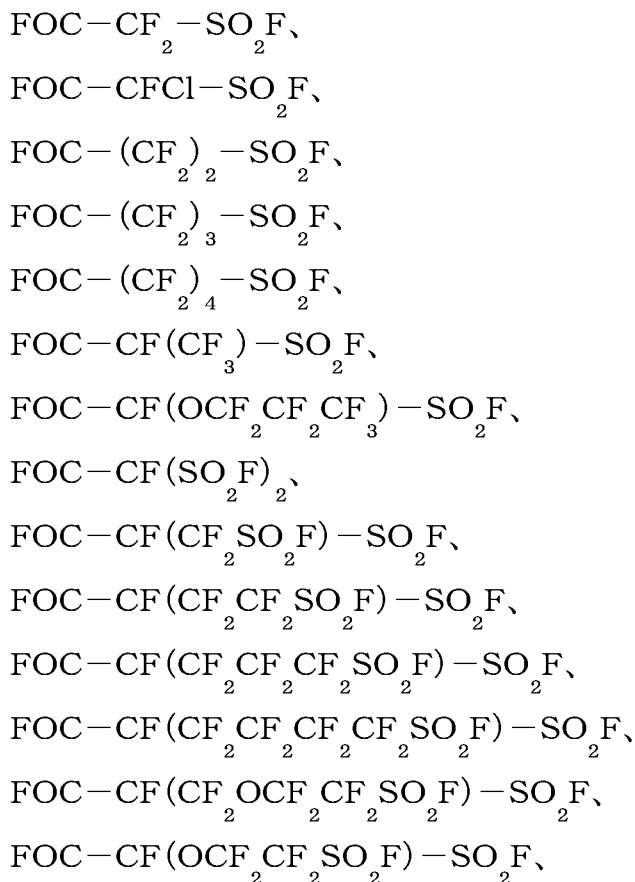


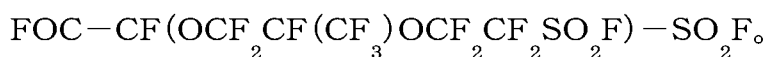
[0028] 化合物(1)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

[0029] [化6]



[0030] 化合物(2)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。





[0031] 本発明における金属フッ化物は、アルカリ金属フッ化物が好ましく、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムまたはフッ化セシウムがより好ましく、フッ化ナトリウムまたはフッ化カリウムが特に好ましい。

[0032] 金属フッ化物の形状は、特に限定されず、ペレット状であってもよく、微粉末状であってもよい。

金属フッ化物の形状は、化合物(1)の気体と均一接触し、かつ固結しにくい観点からは、ペレット状が好ましい。ペレットの形状は、特に限定されず、球状、紡錘状、棒状、筒状のいずれの形状であってもよい。ペレットの平均直径は、細かすぎると閉塞が問題となり、大きすぎると接触効率が悪化する観点から、1～20mmが好ましく、2～5mmが特に好ましい。また金属フッ化物の形状が微粉末状である場合、化合物(1)の気体の接触に伴う金属フッ化物の自発流動による温度分布を抑制する観点から、10～500 μmに分級された微粉末状の金属フッ化物を用いるのが好ましく、50～200 μmに分級された微粉末状の金属フッ化物を用いるのが特に好ましい。

また金属フッ化物は、担体に保持されていてもよい。

[0033] 本発明において、化合物(1)の気体を調製する方法は、特に限定されず、化合物(1)を化合物(1)の沸点以上の温度に保持して調製する方法が好ましい。特に、化合物(1)の化合物(2)への転化率と反応収率との観点から、化合物(1)を前記温度～(前記温度+100)℃に保持して調製する方法が好ましい。通常、化合物(1)の気体の調製する方法は、化合物(1)を80～200℃に保持して調製する方法が好ましい。

[0034] 化合物(1)の気体を金属フッ化物に接触させるに際しては、金属フッ化物の固結による閉塞や、局所的な過熱を予防するため、化合物(1)の気体を不活性ガスで希釈してから金属フッ化物に接触させるのが好ましい。化合物(1)の気体を不活性ガスで希釈する場合、不活性ガスの量は、化合物(1)と不活性ガスとの総量に対して、40モル%～95モル%が好ましく、50モル%～90モル%が特に好ましい。不活性ガスの具体例としては、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスが挙げられる。

[0035] 化合物(1)の気体を金属フッ化物に接触させる方法は、特に限定されず、化合物(1)の気体を金属フッ化物が充填された反応器に流通させる方法が好ましい。特に、

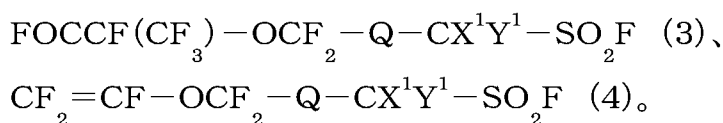
化合物(1)の気体を金属フッ化物が充填された反応器の下部から流通させて、反応器の上部から化合物(2)を含む生成物を抜き出す方法が好ましい。

反応器の形状は、特に限定されず、筒状が好ましい。

化合物(1)の気体の反応器中における金属フッ化物との接触時間は、短時間すぎるとガス線速が速すぎるため温度制御や回収の点で問題があり、遅すぎると副反応が増大するため、2～120秒間が好ましく、10～60秒間が特に好ましい。

[0036] 化合物(2)は、反応器から抜き出した、化合物(2)を含む生成物からなるガスを冷却凝集させて回収できる。本発明の製造方法によれば、化合物(2)を高収率、高純度かつ簡便に得られる。

[0037] 本発明の製造方法で得られた化合物(2)は、種々の機能性材料の原材料として有用である。たとえば、本発明の製造方法で得られた化合物(2)と、ヘキサフルオロプロピレンオキシドとを反応させて下記化合物(3)を得て、つぎに化合物(3)を熱分解反応させることにより下記化合物(4)を製造できる。



[0038] 化合物(3)の熱分解反応は、公知の方法(たとえば、Methods of Organic Chemistry(Houben-Weyl), 4th ed., Baasner, B., Hagemann H., Tatlow, J. C., Eds., Georg Thieme, Stuttgart, 1999, Vol. E 10b(Organo-Fluorine Compounds), Pt. 1, p. 703. および国際公開第02/44138号パンフレットに記載の方法等。)にしたがって実施できる。

[0039] 化合物(4)と、たとえば、テトラフルオロエチレンまたはフッ化ビニリデンとを共重合させて得られた重合体は、機能性材料(イオン交換膜、固体高分子電解質、分離膜、酸触媒等。)として有用な材料である。

実施例

[0040] 以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されない。

化合物(1)として下記化合物(1¹) (沸点39℃)または下記化合物(1²) (沸点47℃)を、金属フッ化物として径2～3mmの円筒形に粒状成型されたペレット状のNaFを、

用いた。純度は、ガスクロマトグラフィー分析におけるピーク面積比で求めた値を示す。

[0041] [化7]



[0042] [例1] $\text{FOC-CF}_2\text{---SO}_2\text{F}$ の製造例

筒状の反応器(内径2.6cm、高さ50cm)にNaF(容積210mL)を充填し、反応器の高さ40cmまでNaFを充填した。反応器を200℃に加熱して反応器内のNaFを乾燥させた。さらに、反応器を200℃に加熱しながら、乾燥窒素ガスを0.68mol/hの流速にて反応器底部から反応器内に1時間導入して、NaFを十分に乾燥させた。

[0043] 反応器の頂部に−78℃に保持したトラップを連結し、反応器を200℃に加熱しながら、100℃に加熱して調製した化合物(1¹)の気体(流量0.29mol/h)と乾燥窒素ガス(流量0.68mol/h)との混合ガスを、反応器の底部から反応器内に4時間導入した。該混合ガスの反応器内における線速は2.0cm/sであり、混合ガスとNaFの接触時間は20秒であった。また、反応器に導入された化合物(1¹)の総量は210gであった。

[0044] 該混合ガスの導入終了後、さらに乾燥窒素ガスのみを反応器に30分間導入した後、トラップ中の凝縮液を回収した。該凝集液を分析した結果、 $\text{FOC-CF}_2\text{---SO}_2\text{F}$ の生成が確認された(純度98.8%、収率94%)。

[0045] [例2] $\text{FOC-CF}(\text{CF}_3)\text{---SO}_2\text{F}$ の合成

化合物(1¹)のかわりに化合物(1²)(267g)を用いる以外は同様にして、化合物(1²)の気体と乾燥窒素ガスとの混合ガスを反応器に導入した結果、 $\text{FOC-CF}(\text{CF}_3)\text{---SO}_2\text{F}$ の生成が確認された(純度99.4%、収率95%)。

産業上の利用可能性

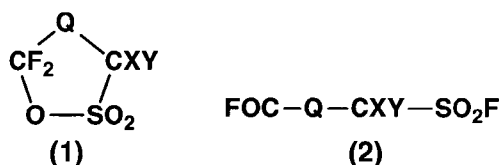
[0046] 本発明によれば、機能性重合体(イオン交換膜、固体高分子電解質、分離膜、酸触媒等。)を製造するための単量体の原材料等として有用なフルオロスルホニル基を有する酸フロリドを、高純度、高収率かつ簡便に製造する方法が提供される。

なお、2006年5月15日に出願された日本特許出願2006－135184号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] 下式(1)で表される化合物の気体を金属フッ化物に接触させることを特徴とする下式(2)で表される化合物の製造方法。

[化1]



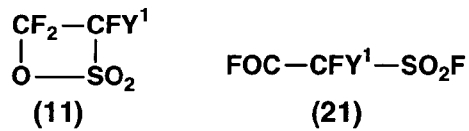
ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

X、Y:それぞれ独立に、ポリフルオロアルキル基、ポリフルオロ(アルコシアルキル)基、ポリフルオロアルコキシ基、ポリフルオロ(アルコシアルコキシ)基、ポリフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基、ポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコシアルキル)基、ポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシ)基およびポリフルオロ(フルオロスルホニルアルコシアルコキシ)基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～10の基(A)、フルオロスルホニル基、水素原子、またはハロゲン原子。

Q:単結合または炭素数1～6のポリフルオロアルキレン基。

- [2] 式(1)で表される化合物の気体を、金属フッ化物が充填された反応器に流通させることにより、金属フッ化物に接触させる請求項1に記載の製造方法。
- [3] 式(1)で表される化合物の気体を金属フッ化物に接触させる温度が、式(1)で表される化合物の沸点以上である請求項1または2に記載の製造方法。
- [4] 式(1)で表される化合物の気体を不活性ガスで希釈して金属フッ化物が充填された反応器に流通させる請求項2または3に記載の製造方法。
- [5] 式(1)で表される化合物の気体と金属フッ化物との接触時間が、2～120秒間である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [6] 式(1)で表される化合物が下式(11)で表される化合物であり、かつ式(2)で表される化合物が式(21)で表される化合物である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

[化2]



ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

Y^1 : ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルキル)基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルキル)基、ペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシ)基およびペルフルオロ(フルオロスルホニルアルコキシアルコキシ)基からなる群から選ばれる基であって炭素数1～5の基(A1)、フルオロスルホニル基またはハロゲン原子。

- [7] 金属フッ化物が、アルカリ金属フッ化物である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- [8] 金属フッ化物が1～20mmの平均直径を有するペレット状である請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C303/02(2006.01) i, C07C309/84(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)

C07C303/02, C07C309/84

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/106409 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 24 December, 2003 (24.12.03), Preparation examples & EP 1553081 A1 & US 2005/245758 A1	1-8
A	JP 2-235855 A (Ausimont Societa a Responsabilita Limitata), 18 September, 1990 (18.09.90), Claims & US 4962282 A1 & EP 384261 A1	1-8

☐ 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
03 July, 2007 (03.07.07)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2007 (10.07.07)

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. C07C303/02(2006.01)i, C07C309/84(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（I P C））
Int.Cl. C07C303/02, C07C309/84

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	1 9 2 2－1 9 9 6年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1－2 0 0 7年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 7年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 7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）

CAplus(STN), REGISTRY(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	WO 2 0 0 3 / 1 0 6 4 0 9 A 1 (ダイキン工業株式会社) 2 0 0 3. 1 2. 2 4, 製造例 & EP 1 5 5 3 0 8 1 A 1 & US 2 0 0 5 / 2 4 5 7 5 8 A 1	1－8
A	JP 2－2 3 5 8 5 5 A (アウメント、ソチエ、ア、レスポサビリティ、リミタータ) 1 9 9 0. 0 9. 1 8, 特許請求の範囲 & US 4 9 6 2 2 8 2 A 1 & EP 3 8 4 2 6 1 A 1	1－8

☐ 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、一般的な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
0 3. 0 7. 2 0 0 7

国際調査報告の発送日
1 0. 0 7. 2 0 0 7

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）	4 H	3 2 3 5
櫛引 智子		
電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線	3 4 4 3	