

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7104358号
(P7104358)

(45)発行日 令和4年7月21日(2022.7.21)

(24)登録日 令和4年7月12日(2022.7.12)

(51)国際特許分類 F I
C 0 7 C 67/58 (2006.01) C 0 7 C 67/58
C 0 7 C 69/653 (2006.01) C 0 7 C 69/653

請求項の数 23 (全29頁)

(21)出願番号	特願2021-134249(P2021-134249)	(73)特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社
(22)出願日	令和3年8月19日(2021.8.19)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(65)公開番号	特開2022-36058(P2022-36058A)	(74)代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(43)公開日	令和4年3月4日(2022.3.4)	(72)発明者	松浦 誠 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
審査請求日	令和3年8月19日(2021.8.19)	(72)発明者	田窪 征司 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2020-138907(P2020-138907)	(72)発明者	細川 萌 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
(32)優先日	令和2年8月19日(2020.8.19)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
前置審査			

最終頁に続く

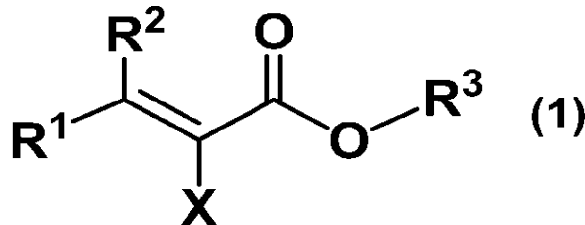
(54)【発明の名称】 含ハロゲン(メタ)アクリル酸エステルの精製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1):

【化1】



(式中、

R¹及びR²は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子、又は水素原子であり、R³は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、

Xは、フルオロアルキル基、又はハロゲン原子である。)

で表される化合物の精製方法であって、

(A)前記式(1)で表される化合物、及び式(2):

R⁴ - OH (2)

(式中、R⁴は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。)

で表される化合物を含有する組成物を、

(i) 塩、

(ii) 有機溶媒(ただし、前記式(1)で表される化合物、及び前記式(2)で表される化合物を除く)、又は

(iii) 前記塩及び前記有機溶媒

と混合して混合物を得る工程、及び

(B) 前記混合物を、前記式(1)で表される化合物の含有率が互いに異なる2相以上に分離する工程

を含み、前記塩のカチオンが金属カチオンであり、前記塩のアニオンがハロゲン化物イオンであり、前記有機溶媒が、非プロトン性溶媒(ただし、前記式(1)で表される化合物、及び前記式(2)で表される化合物を除く)である、方法。

【請求項2】

前記塩のカチオンが、1価の金属カチオン、及び2価の金属カチオンから選択される少なくとも一種を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記塩が、LiCl、LiBr、LiI、NaI、及びCaCl₂から選択される少なくとも一種である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記塩の使用量が、前記式(1)で表される化合物1モルに対して、0.1~10モルの範囲内である、請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記有機溶媒が、非プロトン性非極性溶媒(ただし、前記式(1)で表される化合物、及び前記式(2)で表される化合物を除く)である、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記有機溶媒が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル(ただし、前記式(1)で表される化合物を除く)、ケトン、カーボネート、及びニトリルから選択される少なくとも一種である、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記有機溶媒が、芳香族炭化水素及びエーテルから選択される少なくとも一種である、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

前記有機溶媒が、C₅-16アルカン、C₅-10シクロアルカン、少なくとも1個のC₁-4アルキル基を有していてもよいベンゼン、C₁-6ハロアルカン、少なくとも1個のハロゲン原子を有するベンゼン、ジ(C₁-4アルキル)エーテル、C₂-4アルキレングリコールのジ(C₁-4アルキル)エーテル、ポリC₂-4アルキレングリコールのジ(C₁-4アルキル)エーテル、5員の含酸素複素環、C₁-6アルカン酸C₁-4アルキルエステル、ジ(C₁-4アルキル)ケトン、C₂-4アルキレンカーボネート、C₁-6シアノアルカン、及び少なくとも1個のシアノ基を有するベンゼンから選択される少なくとも一種である、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記有機溶媒が、

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、

ベンゼン、キシレン、トルエン、

ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、クロロブタン、クロロホルム、ク

10

20

30

40

50

ロロベンゼン、ジクロロベンゼン、
ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、ジブチルエー
テル、モノグリム、ジグリム、トリグリム、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフ
ラン、

酢酸エチル、酢酸ブチル、
メチルエチルケトン、アセトン、
エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、
アセトニトリル、及びベンゾニトリル

から選択される少なくとも一種である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

前記有機溶媒の使用量が、前記式(1)で表される化合物1モルに対して、0.1～10
モルの範囲内である、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

工程(A)が、前記組成物を、

- (i) 前記塩、
- (ii) 前記有機溶媒、又は
- (iii) 前記塩及び前記有機溶媒、並びに
- (iv) 水

と混合して混合物を得る工程である、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記塩の使用量が、水1mLに対して150mg以上である、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記塩が、LiCl、LiBr、LiI、NaI、又はCaCl₂であり、
前記塩がLiClである場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して150mg以上であ
り、
前記塩がLiBrである場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して310mg以上であ
り、
前記塩がLiIである場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して480mg以上であり、
前記塩がNaIである場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して540mg以上であり、
前記塩がCaCl₂である場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して450mg以上で
ある、
請求項11又は12に記載の方法。

【請求項14】

(C)前記分離された相のうち、前記式(1)で表される化合物の含有率が最も低い相を
除去する工程
を更に含む、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

-15～40の範囲内で実施される、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

R¹が、水素原子、アルキル基、又はフルオロアルキル基である、請求項1～15のい
ずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

R²が、水素原子、アルキル基、又はフルオロアルキル基である、請求項1～16のい
ずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

R³が、アルキル基である、請求項1～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

R³が、C₁-4アルキル基である、請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

R⁴が、アルキル基である、請求項1～19のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 21】

R⁴ が、C₁ - 4 アルキル基である、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

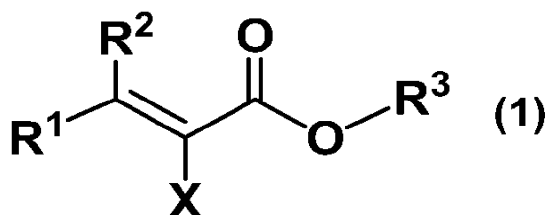
【請求項 22】

X が、フッ素原子、又は塩素原子である、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

式 (1) :

【化 2】



10

(式中、

R¹ 及び R² は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子、又は水素原子であり、

R³ は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、

X は、フルオロアルキル基、又はハロゲン原子である。)

20

で表される化合物、及び式 (2) :



(式中、R⁴ は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。)

で表される化合物、及び塩を含有する組成物であって、

前記塩の含有量が、2 質量%以下であり、前記塩のカチオンが金属カチオンであり、前記塩のアニオンがハロゲン化物イオンである組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本開示は、含ハロゲン(メタ)アクリル酸エステルの精製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

含ハロゲン(メタ)アクリル酸エステルは、医薬(例:抗生物質)の合成中間体、光学繊維の鞘材料用の合成中間体、塗料用材料の合成中間体、半導体レジスト材料の合成中間体、及び機能性高分子の単量体等として有用である。

含ハロゲン(メタ)アクリル酸エステルの製造において、目的物である含ハロゲン(メタ)アクリル酸エステルを含有する組成物には、不純物が混在し得る。不純物としては、例えば、反応溶媒(例:アルコール)、触媒、塩基、洗浄溶媒(例:水)等が挙げられる。

これらのうち、例えば、水は、含ハロゲン(メタ)アクリル酸エステルを加水分解し得るため、その安定性に悪影響を与える虞がある。当該水を除去する方法として、例えば、含ハロゲン(メタ)アクリル酸エステル及び水を含有する組成物をゼオライトと接触させる工程を含む、方法が知られている(特許文献1)。

40

また、アルコールを除去する方法として、例えば、含ハロゲン(メタ)アクリル酸エステル及びアルコールを含有する組成物を酸無水物と接触させる工程を含む、方法が知られている(特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2017 - 36272 号公報

50

特開 2017-36270 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

含ハロゲン（メタ）アクリル酸エステルの製造において、含ハロゲン（メタ）アクリル酸エステルを含有する組成物には、不純物としてアルコールが混在し得る。当該組成物を水洗しても、アルコールは十分に除去されない。当該組成物を酸無水物と接触させる方法では、廃棄物が多くなる点、酸無水物を多量に使用するためコストが増大する点など改善の余地がある。

【0005】

本開示は、アルコールを高度に除去することができる、含ハロゲン（メタ）アクリル酸エステルの精製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】

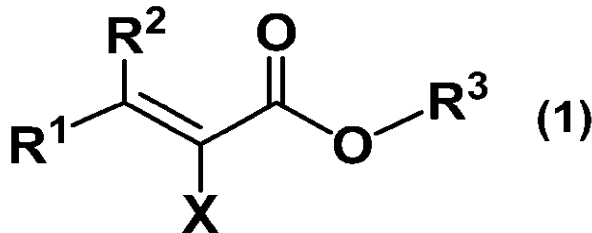
【0006】

本開示は、次の態様を包含する。

項 1 .

式 (1) :

【化 1】



(式中、

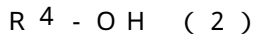
R¹ 及び R² は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子、又は水素原子であり、

R³ は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、

X は、フルオロアルキル基、又はハロゲン原子である。)

で表される化合物の精製方法であって、

(A) 前記式 (1) で表される化合物、及び式 (2) :



(式中、R⁴ は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。)

で表される化合物を含有する組成物を、

(i) 塩、

(ii) 有機溶媒 (ただし、前記式 (1) で表される化合物、及び前記式 (2) で表される化合物を除く)、又は

(iii) 前記塩及び前記有機溶媒

と混合して混合物を得る工程、及び

(B) 前記混合物を、前記式 (1) で表される化合物の含有率が互いに異なる 2 相以上に分離する工程

を含む方法。

項 2 .

前記塩が、無機塩、及び有機塩から選択される一種以上である、項 1 に記載の方法。

項 3 .

前記塩が、無機塩である、項 1 又は 2 に記載の方法。

10

20

30

40

50

項 4 .

前記塩のカチオンが、金属カチオン、1個以上の置換基を有していてもよいアンモニウム、1個以上の置換基を有していてもよいピリジニウム、1個以上の置換基を有していてもよいイミダゾリウム、又は1個以上の置換基を有していてもよいホスホニウムである、項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

項 5 .

前記塩のカチオンが、1価の金属カチオン、及び2価の金属カチオンから選択される少なくとも一種を含む、項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

項 6 .

前記塩のカチオンが、 NR_4^+ (各々のRは、互いに同一でも異なっていてもよく、H、又は炭素数1~10の有機基である)である、項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

項 7 .

前記塩のアニオンが、硫酸イオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオン、及び硝酸イオンから選択される少なくとも一種を含む、項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

項 8 .

前記塩が、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 NaI 、及び CaCl_2 から選択される少なくとも一種である、項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

項 9 .

前記塩の使用量が、前記式(1)で表される化合物1モルに対して、0.1~10モルの範囲内である、項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

20

項 10 .

前記有機溶媒が、非プロトン性溶媒(ただし、前記式(1)で表される化合物、及び前記式(2)で表される化合物を除く)である、項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

項 11 .

前記有機溶媒が、非プロトン性非極性溶媒(ただし、前記式(1)で表される化合物、及び前記式(2)で表される化合物を除く)である、項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

項 12 .

前記有機溶媒が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル(ただし、前記式(1)で表される化合物を除く)、ケトン、カーボネート、及びニトリルから選択される少なくとも一種である、項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

30

項 13 .

前記有機溶媒が、芳香族炭化水素及びエーテルから選択される少なくとも一種である、項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

項 14 .

前記有機溶媒が、 C_{5-16} アルカン、 C_{5-10} シクロアルカン、少なくとも1個の C_{1-4} アルキル基を有していてもよいベンゼン、 C_{1-6} ハロアルカン、少なくとも1個のハロゲン原子を有するベンゼン、ジ(C_{1-4} アルキル)エーテル、 C_{2-4} アルキレングリコールのジ(C_{1-4} アルキル)エーテル、ポリ C_{2-4} アルキレングリコールのジ(C_{1-4} アルキル)エーテル、5員の含酸素複素環、 C_{1-6} アルカン酸 C_{1-4} アルキルエステル、ジ(C_{1-4} アルキル)ケトン、 C_{2-4} アルキレンカーボネート、 C_{1-6} シアノアルカン、及び少なくとも1個のシアノ基を有するベンゼンから選択される少なくとも一種である、項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

40

項 15 .

前記有機溶媒が、

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、

ベンゼン、キシレン、トルエン、

ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、クロロブタン、クロロホルム、ク

50

ロロベンゼン、ジクロロベンゼン、
ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、ジブチルエー
テル、モノグライム、ジグライム、トリグライム、1,4-ジオキサソ、テトラヒドロフ
ラン、

酢酸エチル、酢酸ブチル、

メチルエチルケトン、アセトン、

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、

アセトニトリル、及びベンゾニトリル

から選択される少なくとも一種である、項1～10のいずれか一項に記載の方法。

項16.

前記有機溶媒の使用量が、前記式(1)で表される化合物1モルに対して、0.1～10
モルの範囲内である、項1～15のいずれか一項に記載の方法。

項17.

工程(A)が、前記組成物を、

(i) 塩、

(ii) 有機溶媒(ただし、前記式(1)で表される化合物、及び前記式(2)で表される
化合物を除く)、又は

(iii) 前記塩及び前記有機溶媒、並びに

(iv) 水

と混合して混合物を得る工程である、項1～16のいずれか一項に記載の方法。

項18.

前記塩の使用量が、水1mLに対して150mg以上である、項17に記載の方法。

項19.

前記塩が、LiCl、LiBr、LiI、NaI、又はCaCl₂であり、

前記塩がLiClである場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して150mg以上であ
り、

前記塩がLiBrである場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して310mg以上であ
り、

前記塩がLiIである場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して480mg以上であり、

前記塩がNaIである場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して540mg以上であり、

前記塩がCaCl₂である場合、前記塩の使用量が、水1mLに対して450mg以上で
ある、

項17又は18に記載の方法。

項20.

(C) 前記分離された相のうち、前記式(1)で表される化合物の含有率が最も低い相を
除去する工程

を更に含む、項1～19のいずれか一項に記載の方法。

項21.

-15～40 の範囲内で実施される、項1～20のいずれか一項に記載の方法。

項22.

R¹が、水素原子、アルキル基、又はフルオロアルキル基である、項1～21のいずれか
一項に記載の方法。

項23.

R²が、水素原子、アルキル基、又はフルオロアルキル基である、項1～22のいずれか
一項に記載の方法。

項24.

R³が、アルキル基である、項1～23のいずれか一項に記載の方法。

項25.

R³が、C₁-4アルキル基である、項1～24のいずれか一項に記載の方法。

項26.

10

20

30

40

50

R⁴ が、アルキル基である、項 1 ~ 25 のいずれか一項に記載の方法。

項 27 .

R⁴ が、C₁ - 4 アルキル基である、項 1 ~ 26 のいずれか一項に記載の方法。

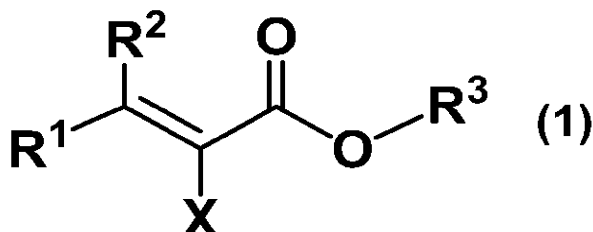
項 28 .

X が、フッ素原子、又は塩素原子である、項 1 ~ 27 のいずれか一項に記載の方法。

項 29 .

式 (1) :

【化 2】



10

(式中、

R¹ 及び R² は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子、又は水素原子であり、

R³ は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、

20

X は、フルオロアルキル基、又はハロゲン原子である。)

で表される化合物、及び式 (2) :

R⁴ - OH (2)

(式中、R⁴ は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。)

で表される化合物、及び塩を含有する組成物であって、

前記塩の含有量が、2 質量% 以下である組成物。

項 29 a .

前記塩が、項 2、3、又は 8 に記載の塩である、項 29 に記載の組成物。

30

項 29 b .

前記塩のカチオンが、項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載のカチオンであり、及び / 又は

前記塩のアニオンが、項 7 に記載のアニオンである、

項 29 に記載の組成物。

項 29 c .

更に有機溶媒を含有する、請求項 29、29 a、又は 29 b に記載の組成物。

項 29 d .

前記有機溶媒が、項 10 ~ 15 のいずれか一項に記載の有機溶媒である、項 29 c に記載の組成物。

項 29 e .

40

R¹ が、水素原子、アルキル基、又はフルオロアルキル基である、項 29 及び 29 a ~ d のいずれかに記載の組成物。

項 29 f .

R² が、水素原子、アルキル基、又はフルオロアルキル基である、項 29 及び 29 a ~ e のいずれか一項に記載の組成物。

項 29 g .

R³ が、アルキル基である、項 29 及び 29 a ~ f のいずれか一項に記載の組成物。

項 29 h .

R³ が、C₁ - 4 アルキル基である、項 29 及び 29 a ~ g のいずれか一項に記載の組成物。

50

項 29 i .

R⁴ が、アルキル基である、項 29 及び 29 a ~ h のいずれか一項に記載の組成物。

項 29 j .

R⁴ が、C₁ - 4 アルキル基である、項 29 及び 29 a ~ i のいずれか一項に記載の組成物。

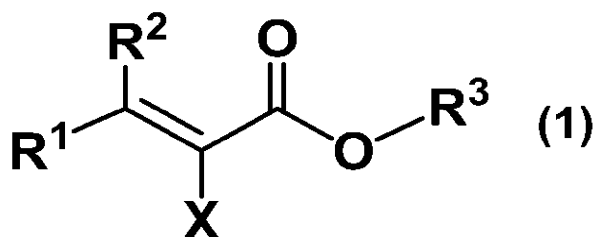
項 29 k .

X が、フッ素原子である、項 29 及び 29 a ~ j のいずれか一項に記載の組成物。

項 30 .

式 (1) :

【化 3】



(式中、

R¹ 及び R² は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子、又は水素原子であり、

R³ は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、

X は、フルオロアルキル基、又はハロゲン原子である。)

で表される化合物、並びに脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル(ただし、前記式(1)で表される化合物を除く)、ケトン、カーボネート、及びニトリルから選択される少なくとも一種の有機溶媒を含有する組成物であって、前記有機溶媒の含有量が、20 質量%以下である組成物。

項 30 a .

更に式 (2) :

R⁴ - OH (2)

(式中、R⁴ は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。)

で表される化合物を含有する、項 30 に記載の組成物。

項 30 b .

R¹ が、水素原子、アルキル基、又はフルオロアルキル基である、項 30 又は 30 a に記載の組成物。

項 30 c .

R² が、水素原子、アルキル基、又はフルオロアルキル基である、項 30、30 a、又は 30 b に記載の組成物。

項 30 d .

R³ が、アルキル基である、項 30 及び 30 a ~ c のいずれか一項に記載の組成物。

項 30 e .

R³ が、C₁ - 4 アルキル基である、項 30 及び 30 a ~ d のいずれか一項に記載の組成物。

項 30 f .

R⁴ が、アルキル基である、項 30 a ~ e のいずれか一項に記載の組成物。

項 30 g .

R⁴ が、C₁ - 4 アルキル基である、項 30 a ~ f のいずれか一項に記載の組成物。

項 30 h .

10

20

30

40

50

Xが、フッ素原子である、項30及び30a~gのいずれか一項に記載の組成物。

【発明の効果】

【0007】

本開示によれば、アルコールを高度に除去することができる、含ハロゲン（メタ）アクリル酸エステルの精製方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本開示の前記概要は、本開示の各々の開示された実施形態又は全ての実装を記述することを意図するものではない。

本開示の後記説明は、実例の実施形態をより具体的に例示する。

本開示のいくつかの箇所では、例示を通してガイダンスが提供され、及びこの例示は、様々な組み合わせにおいて使用できる。

それぞれの場合において、例示の群は、非排他的な、及び代表的な群として機能できる。本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられる。

【0009】

用語

本明細書中の記号及び略号は、特に限定のない限り、本明細書の文脈に沿い、本開示が属する技術分野において通常用いられる意味に理解できる。

本明細書中、語句「含有する」は、語句「から本質的になる」、及び語句「からなる」を包含することを意図して用いられる。

特に限定されない限り、本明細書中に記載されている工程、処理、又は操作は、室温で実施され得る。

本明細書中、室温は、10~40の範囲内の温度を意味することができる。

本明細書中、表記「C_n-m」（ここで、n、及びmは、それぞれ、数である。）は、当業者が通常理解する通り、炭素数がn以上、且つm以下であることを表す。

【0010】

本明細書中、「ハロゲン原子」としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等が挙げられる。

【0011】

本明細書中、「有機基」とは、1個以上の炭素原子を含有する基を意味する。

当該「有機基」の例は、

1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、

1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、

1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、

1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、

1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、

シアノ基、

アルデヒド基、

カルボキシ基、

R_fO-

R_fCO-

R_fCOO-

R_fSO₂-

R_fOCO-、及び

R_fOSO₂-

（これらの式中、R_fは、独立して、

1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、

10

20

30

40

50

1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
 1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
 1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、
 1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、
 1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、又は
 1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基である。) を包含できる。

【0012】

本明細書中、「炭化水素基」は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、及びこれらの組合せである基を包含できる。

10

【0013】

本明細書中、「アルキル基」は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基であることができる。

本明細書中、「アルキル基」は、例えば、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-12} アルキル基、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-4} アルキル基、又は C_{1-3} アルキル基であることができる。

本明細書中、「アルキル基」としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基 (n -プロピル基、イソプロピル基)、ブチル基 (n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基)、ペンチル基、及びヘキシル基等の、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

20

本明細書中、「アルキル基」としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の、環状のアルキル基又はシクロアルキル基 (例： C_{3-8} シクロアルキル基) が挙げられる。

【0014】

本明細書中、「フルオロアルキル基」は、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。

本明細書中、「フルオロアルキル基」が有するフッ素原子の数は、1個以上 (例：1~3個、1~6個、1~12個、又は1個から置換可能な最大数) であることができる。

本明細書中、「フルオロアルキル基」は、例えば、 C_{1-20} フルオロアルキル基、 C_{1-12} フルオロアルキル基、 C_{1-6} フルオロアルキル基、 C_{1-4} フルオロアルキル基、又は C_{1-3} フルオロアルキル基であることができる。

30

本明細書中、「フルオロアルキル基」は、直鎖状又は分岐鎖状のフルオロアルキル基であることができる。

本明細書中、「フルオロアルキル基」は、パーフルオロアルキル基又は非パーフルオロアルキル基であることができる。

本明細書中、「フルオロアルキル基」としては、例えば、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、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基 (例： $HC F_2 C F_2 C H_2 -$)、ヘキサフルオロプロピル基 (例： $(C F_3)_2 C H -$)、ノナフルオロブチル基、オクタフルオロペンチル基 (例： $HC F_2 C F_2 C F_2 C F_2 C H_2 -$)、及びトリデカフルオロヘキシル基等が挙げられる。

40

【0015】

本明細書中、「アルケニル基」は、例えば、 C_{2-10} アルケニル基であることができる。

本明細書中、「アルケニル基」としては、例えば、ビニル基、1-プロペン-1-イル基、2-プロペン-1-イル基、イソプロペニル基、2-ブテン-1-イル基、4-ペンテン-1-イル基、及び5-ヘキセン-1-イル基等の、直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基が挙げられる。

本明細書中、「アルケニル基」としては、例えば、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基等の、環状のアルケニル基又はシクロアルケニル基 (例： C_{3-8} シクロアルケニル基) が挙げられる。

50

【 0 0 1 6 】

本明細書中、「アルキニル基」は、例えば、C₂-10アルキニル基であることができる。
 本明細書中、「アルキニル基」としては、例えば、エチニル、1-プロピン-1-イル、
 2-プロピン-1-イル、4-ペンチン-1-イル、及び5-ヘキシン-1-イル等の、
 直鎖状又は分岐鎖状のアルキニル基が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

本明細書中、「アリール基」は、例えば、単環性、2環性、3環性、又は4環性であるこ
 とができる。

本明細書中、「アリール基」は、例えば、C₆-18アリール基、C₆-16アリール基
 、C₆-14アリール基、又はC₆-12アリール基であることができる。

10

本明細書中、「アリール基」としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフ
 チル基、2-ピフェニル基、3-ピフェニル基、4-ピフェニル基、及び2-アンスリル
 基が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

本明細書中、「アラルキル基」は、例えば、C₇-19アラルキル基、C₇-17アラル
 キル基、C₇-15アラルキル基、又はC₇-13アラルキル基であることができる。

本明細書中、「アラルキル基」は、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ジフェニルメチ
 ル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、2,2-ジフェニルエチル基、3
 -フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、5-フェニルペンチル基、2-ピフェニ
 ルメチル基、3-ピフェニルメチル基、及び4-ピフェニルメチル基を包含できる。

20

【 0 0 1 9 】

本明細書中、「非芳香族複素環基」は、例えば、単環性、2環性、3環性、又は4環性で
 あることができる。

本明細書中、「非芳香族複素環基」は、例えば、環構成原子として、炭素原子に加えて酸
 素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選ばれる1~4個のヘテロ原子を含有する非芳香族
 複素環基であることができる。

本明細書中、「非芳香族複素環基」は、飽和、又は不飽和であることができる。

本明細書中、「非芳香族複素環基」は、例えば、テトラヒドロフリル基、オキサゾリジ
 ニル基、イミダゾリニル基、アジリジニル基、アゼチジニル基、ピロリジニル基、ピペリジ
 ニル基、アゼパニル基、アゾカニル基、ピペラジニル基、ジアゼピニル基、ジアゾカニル
 基、テトラヒドロピラニル基、モルホリニル基、チオモルホリニル基、2-オキサゾリジ
 ニル基、ジヒドロフリル基、ジヒドロピラニル基、及びジヒドロキノリル基等を包含でき
 る。

30

【 0 0 2 0 】

本明細書中、「ヘテロアリール基」は、例えば、単環性芳香族複素環基(例:5又は6員
 の単環性芳香族複素環基)、及び芳香族縮合複素環基(例:5~18員の芳香族縮合複素
 環基)を包含できる。

【 0 0 2 1 】

本明細書中、「5又は6員の単環性芳香族複素環基」は、例えば、ピロリル基、フリル基
 、チエニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサゾリル基、
 イソチアゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリ
 ル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基等
 を包含できる。

40

【 0 0 2 2 】

本明細書中、「5~18員の芳香族縮合複素環基」は、例えば、イソインドリル基、イン
 ドリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インダゾリル基、ベンゾイミダゾリル
 基、1,2-ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、1,2-ベンゾイソチ
 アゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソキノリル基、キノリル基、シンノリニル基、フタ
 ラジニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ピラゾロ[1,5-a]ピリジル基、
 イミダゾ[1,2-a]ピリジル基等を包含できる。

50

【 0 0 2 3 】

本明細書中、「R「O -」は、アルコキシ基、シクロアルコキシ基（例：シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基等のC₃ - 8シクロアルコキシ基）、アリアルオキシ基（例：フェノキシ基、ナフトキシ基等のC₆ - 18アリアルオキシ基）、及びアラルキルオキシ基（例：ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のC₇ - 19アラルキルオキシ基）を包含できる。

【 0 0 2 4 】

本明細書中、「アルコキシ基」は、アルキル基に酸素原子が結合した基（アルキル - O - ）であることができる。

本明細書中、「アルコキシ基」は、直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基であることができる。

10

本明細書中、「アルコキシ基」としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（n - プロポキシ基、イソプロポキシ基）、ブトキシ基（n - ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基）、ペンチルオキシ基、及びヘキシルオキシ基等の、直鎖状又は分岐鎖状のC₁ - 20アルコキシ基が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

本明細書中、「アルキルチオ基」は、アルキル基に硫黄原子が結合した基（アルキル - S - ）であることができる。

本明細書中、「アルキルチオ基」は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキルチオ基であることができる。

20

本明細書中、「アルキルチオ基」としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基（n - プロピルチオ基、イソプロピルチオ基）、ブチルチオ基（n - ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec - ブチルチオ基、tert - ブチルチオ基）、ペンチルチオ基、及びヘキシルチオ基等の、直鎖状又は分岐鎖状のC₁ - 20アルキルチオ基が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

本明細書中、「R「CO -」は、例えば、アルキルカルボニル基 [例：アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等の（C₁ - 10アルキル）カルボニル基]、アリアルカルボニル基 [例：ベンゾイル基、ナフトイル基等の（C₆ - 18アリアル）カルボニル基]、及びアラルキルカルボニル基 [例：ベンジルカルボニル基、フェネチルカルボニル基等の（C₇ - 19アラルキル）カルボニル基] を包含できる。

30

【 0 0 2 7 】

本明細書中、「R「COO -」は、例えば、アルキルカルボニルオキシ基 [例：アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基等の（C₁ - 10アルキル）カルボニルオキシ基]、アリアルカルボニルオキシ基 [例：ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等の（C₆ - 18アリアル）カルボニルオキシ基]、及びアラルキルカルボニルオキシ基 [例：ベンジルカルボニルオキシ基、フェネチルカルボニルオキシ基等の（C₇ - 19アラルキル）カルボニルオキシ基] を包含できる。

【 0 0 2 8 】

本明細書中、「R「SO₂ -」は、例えば、アルキルスルホニル基（例：メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等のC₁ - 10アルキルスルホニル基）、アリアルスルホニル基（例：フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等のC₆ - 18アリアルスルホニル基）、及びアラルキルスルホニル基（例：ベンジルスルホニル基、フェネチルスルホニル基等のC₇ - 19アラルキルスルホニル基）を包含できる。

40

【 0 0 2 9 】

本明細書中、「R「OCO -」は、例えば、アルコキシカルボニル基 [例：メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等の（C₁ - 10アルコキシ）カルボニル基]、アリアルオキシカルボニル基 [例：フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基等の（C₆ - 18アリアルオキシ）カルボニル基]、及びアラルキルオキシカルボニル基 [例：ベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基等

50

の〔C₇-19アラルキルオキシ〕カルボニル基〕を包含できる。

【0030】

本明細書中、「R¹OSO₂-」は、例えば、アルコキシスルホニル基（例：メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、プロポキシスルホニル基等のC₁-10アルコキシスルホニル基）、アリールオキシスルホニル基（例：フェノキシスルホニル基、ナフトキシスルホニル基等のC₆-18アリールオキシスルホニル基）、及びアラルキルオキシスルホニル基（例：ベンジルオキシスルホニル基、フェネチルオキシスルホニル基等のC₇-19アラルキルオキシスルホニル基）を包含できる。

【0031】

本明細書中、

- 「1個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよいアリール基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基」、
- 「1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基」、及び
- 「1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基」

における「置換基」の例は、それぞれ、ハロ基、ニトロ基、シアノ基、オキソ基、チオキソ基、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基、スルフィナモイル基、スルフェナモイル基、R¹O-、R¹CO-、R¹COO-、R¹SO₂-、R¹OCO-、及びR¹OSO₂-（これらの式中、R¹は、前記と同意義である。）を包含できる。

当該置換基のうち、「ハロ基」の例は、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、及びヨード基を包含できる。

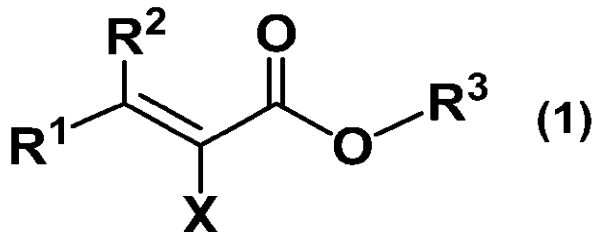
当該置換基の数は、1個から置換可能な最大個数の範囲内（例：1個、2個、3個、4個、5個、6個）であることができる。

【0032】

精製方法

一実施態様において、式（1）：

【化4】



（式中、

R¹及びR²は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子、又は水素原子であり、

R³は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、

Xは、フルオロアルキル基、又はハロゲン原子である。）

で表される化合物の精製方法は、

（A）前記式（1）で表される化合物、及び式（2）：

R⁴-OH （2）

（式中、R⁴は、アルキル基、フルオロアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。）

で表される化合物を含有する組成物を、

(i) 塩、
(ii) 有機溶媒（ただし、前記式（1）で表される化合物、及び前記式（2）で表される化合物を除く）、又は
(iii) 前記塩及び前記有機溶媒
と混合して混合物を得る工程、及び
（B）前記混合物を、前記式（1）で表される化合物の含有率が互いに異なる2相以上に分離する工程
を含む。

【0033】

工程A

組成物は、式（1）で表される化合物及び式（2）で表される化合物を含有する限り、特に制限されない。組成物は、例えば、不純物として式（2）で表される化合物を含有する、式（1）で表される化合物（粗体）であることができる。

【0034】

式（1）において、R¹は、好ましくは、

水素原子、

アルキル基、又は

フルオロアルキル基

であり、より好ましくは、

水素原子、

C₁-20アルキル基（好ましくはC₁-12アルキル基、より好ましくはC₁-6アルキル基、更に好ましくはC₁-4アルキル基、より更に好ましくはC₁-3アルキル基、特に好ましくはC₁又はC₂アルキル基）、又は

C₁-20フルオロアルキル基（好ましくはC₁-12フルオロアルキル基、より好ましくはC₁-6フルオロアルキル基、更に好ましくはC₁-4フルオロアルキル基、より更に好ましくはC₁-3フルオロアルキル基、特に好ましくはC₁又はC₂フルオロアルキル基）

であり、更に好ましくは、

水素原子

である。

【0035】

式（1）において、R²は、好ましくは、

水素原子、

アルキル基、又は

フルオロアルキル基

であり、より好ましくは、

水素原子、

C₁-20アルキル基（好ましくはC₁-12アルキル基、より好ましくはC₁-6アルキル基、更に好ましくはC₁-4アルキル基、より更に好ましくはC₁-3アルキル基、特に好ましくはC₁又はC₂アルキル基）、又は

C₁-20フルオロアルキル基（好ましくはC₁-12フルオロアルキル基、より好ましくはC₁-6フルオロアルキル基、更に好ましくはC₁-4フルオロアルキル基、より更に好ましくはC₁-3フルオロアルキル基、特に好ましくはC₁又はC₂フルオロアルキル基）

であり、更に好ましくは、

水素原子

である。

【0036】

式（1）において、R³は、好ましくはアルキル基、より好ましくは直鎖状アルキル基である。また、R³は、好ましくはC₁-20アルキル基、より好ましくはC₁-12アル

10

20

30

40

50

キル基、更に好ましくはC₁-6アルキル基、より更に好ましくはC₁-4アルキル基、特に好ましくはC₁-3アルキル基、特により好ましくはメチル基又はエチル基であり、特に更に好ましくはメチル基である。

【0037】

式(1)において、Xは、好ましくは、

C₁-20フルオロアルキル基(好ましくはC₁-12フルオロアルキル基、より好ましくはC₁-6フルオロアルキル基、更に好ましくはC₁-4フルオロアルキル基、より更に好ましくはC₁-3フルオロアルキル基、特に好ましくはC₁又はC₂フルオロアルキル基)、

フッ素原子、又は

塩素原子

である。

Xは、より好ましくは、トリフルオロメチル基、フッ素原子、又は塩素原子である。

Xは、更に好ましくは、フッ素原子、又は塩素原子である。

Xは、特に好ましくは、フッ素原子である。

【0038】

式(1)において、好ましくは、

R³が、C₁-20アルキル基(好ましくはC₁-12アルキル基、より好ましくはC₁-6アルキル基、更に好ましくはC₁-4アルキル基、より更に好ましくはC₁-3アルキル基、特に好ましくはメチル基又はエチル基)であり、且つ

Xが、トリフルオロメチル基、フッ素原子、又は塩素原子である。

【0039】

式(1)において、より好ましくは、

R³が、メチル基又はエチル基(好ましくはメチル基)であり、且つ

Xが、トリフルオロメチル基、フッ素原子、又は塩素原子である。

【0040】

式(1)において、好ましくは、

R¹が、水素原子であり、

R²が、水素原子であり、

R³が、メチル基又はエチル基(好ましくはメチル基)であり、且つ

Xは、フッ素原子又は塩素原子である。

【0041】

式(1)で表される化合物は、公知の製造方法又はこれに準じる方法により製造することができ、或いは商業的に入手可能である。

式(1)で表される化合物は、例えば、特公平1-33098号公報、国際公開第2014/034906号に記載の製造方法、又はこれらに準じる方法により製造することができる。

【0042】

式(2)において、R⁴は、好ましくはアルキル基、より好ましくは直鎖状アルキル基である。また、R⁴は、好ましくはC₁-20アルキル基、より好ましくはC₁-12アルキル基、更に好ましくはC₁-6アルキル基、より更に好ましくはC₁-4アルキル基、特に好ましくはC₁-3アルキル基、特により好ましくはメチル基又はエチル基であり、特に更に好ましくはメチル基である。

【0043】

R⁴は、R³と同じであっても異なってもよいが、R³と同じであることが好ましい。

【0044】

組成物中、式(1)で表される化合物の含有量の下限は、好ましくは5質量%、より好ましくは10質量%、更に好ましくは15質量%であることができる。

組成物中、式(1)で表される化合物の含有量の上限は、好ましくは50質量%、より好ましくは45質量%、更に好ましくは40質量%であることができる。

10

20

30

40

50

組成物中、式(1)で表される化合物の含有量は、好ましくは5～50質量%の範囲内、より好ましくは10～45質量%の範囲内、更に好ましくは15～40質量%の範囲内であることができる。

【0045】

組成物中、式(2)で表される化合物の含有量の下限は、好ましくは50質量%、より好ましくは55質量%、更に好ましくは60質量%であることができる。

組成物中、式(2)で表される化合物の含有量の上限は、好ましくは95質量%、より好ましくは90質量%、更に好ましくは85質量%であることができる。

組成物中、式(2)で表される化合物の含有量は、好ましくは50～95質量%の範囲内、より好ましくは55～90質量%の範囲内、更に好ましくは60～85質量%の範囲内であることができる。

10

【0046】

組成物において、式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物の質量比は、好ましくは5:95～50:50の範囲内、より好ましくは10:90～40:60の範囲内、更に好ましくは15:85～30:70の範囲内であることができる。

【0047】

組成物は、式(1)で表される化合物、及び式(2)で表される化合物以外に、1種以上のその他の物質を含有していてもよい。その他の物質としては、例えば、式(1)で表される化合物の製造に用いられる物質(例:触媒、塩基)、副生成物等であることができる。

【0048】

塩(i)は、組成物と混合することにより、式(1)で表される化合物の含有率が互いに異なる2相以上に分離することができるものであることが好ましい。塩(i)は、無機塩、及び有機塩から選択される一種以上であることができ、好ましくは無機塩であることができる。

20

【0049】

塩(i)のカチオンとしては、例えば、金属カチオン、1個以上の置換基を有していてもよいアンモニウム、1個以上の置換基を有していてもよいピリジニウム、1個以上の置換基を有していてもよいイミダゾリウム、又は1個以上の置換基を有していてもよいホスホニウムであることができる。

【0050】

金属カチオンとしては、例えば、1価の金属カチオン(例:Li、Na等のアルカリ金属)、2価の金属カチオン(例:Ca等のアルカリ土類金属)、3価の金属カチオン(例:Al等の周期表第13族金属)等が挙げられる。

30

【0051】

1個以上の置換基を有していてもよいアンモニウムとしては、例えば、 NR_4^+ (各々のRは、互いに同一でも異なっていてもよく、H、又は有機基であり、いずれか2つが互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成してもよい。)が挙げられる。Rは、H、又は炭化水素基(例:アルキル基、アリール基)であることが好ましい。また、Rは、H、又は炭素数1～10の有機基(例: C_{1-10} アルキル基)であることも好ましい。なお、Rが全て有機基(例: C_{1-10} アルキル基等の炭化水素基)であることも好ましい。

40

【0052】

1個以上の置換基を有していてもよいピリジニウムにおいて、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルアルキル基、アミノカルボニル基、アミノカルボニルアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。置換基の数は、例えば、1、2、又は3個であることができる。

【0053】

1個以上の置換基を有していてもよいイミダゾリウムにおいて、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げら

50

れる。置換基の数は、例えば、1、2、又は3個であることができる。

【0054】

1個以上の置換基を有していてもよいホスホニウムにおいて、置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルコキシカルボニルアルキル基、モノアルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、シアノアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、ヘテロアリアル基等が挙げられる。置換基の数は、例えば、1、2、3、又は4個であることができる。

【0055】

塩(i)のカチオンは、好ましくは金属カチオンであることができる。

【0056】

塩(i)のアニオンとしては、例えば、炭酸イオン、炭酸水素イオン、カルボン酸イオン、硫酸イオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオン(例:臭化物イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオン)、硝酸イオン等が挙げられる。

塩(i)のアニオンは、好ましくは、ハロゲン化物イオンであることができる。

【0057】

塩(i)は、好ましくは、LiCl、LiBr、LiI、NaI、及びCaCl₂から選択される少なくとも一種である。

【0058】

組成物を、塩(i)及び水(iv)と混合する場合、塩(i)の使用量の下限は、水1mLに対して、好ましくは150mg、より好ましくは170mgであることができる。

例えば、塩(i)がLiClの場合、塩(i)の使用量の下限は、水1mLに対して、好ましくは150mg、より好ましくは170mgであることができる。

塩(i)がLiBrの場合、塩(i)の使用量の下限は、水1mLに対して、好ましくは310mg、より好ましくは350mgであることができる。

塩(i)がLiIの場合、塩(i)の使用量の下限は、水1mLに対して、好ましくは480mg、より好ましくは500mg、さらに好ましくは540mgであることができる。

塩(i)がNaIの場合、塩(i)の使用量の下限は、水1mLに対して、好ましくは540mg、より好ましくは550mg、さらに好ましくは600mg、さらにより好ましくは610mgであることができる。

塩(i)がCaCl₂の場合、塩(i)の使用量の下限は、水1mLに対して、好ましくは400mg、より好ましくは450mgであることができる。

【0059】

塩(i)の使用量の上限は、水1mLに対して、好ましくは1360mg、より好ましくは1350mg、さらに好ましくは1300mg、さらにより好ましくは1250mg、特に好ましくは1215mgであることができる。

例えば、塩(i)がLiClの場合、塩(i)の使用量の上限は、水1mLに対して、好ましくは350mg、より好ましくは340mgであることができる。

塩(i)がLiBrの場合、塩(i)の使用量の上限は、水1mLに対して、好ましくは790mg、より好ましくは750mg、さらに好ましくは705mgであることができる。

塩(i)がLiIの場合、塩(i)の使用量の上限は、水1mLに対して、好ましくは1220mg、より好ましくは1200mg、さらに好ましくは1150mg、さらにより好ましくは1100mg、特に好ましくは1085mgであることができる。

塩(i)がNaIの場合、塩(i)の使用量の上限は、水1mLに対して、好ましくは1360mg、より好ましくは1350mg、さらに好ましくは1300mg、さらにより好ましくは1250mg、特に好ましくは1215mgであることができる。

塩(i)がCaCl₂の場合、塩(i)の使用量の上限は、水1mLに対して、好ましくは1000mg、より好ましくは950mg、さらに好ましくは900mgであることができる。

【0060】

塩(i)の使用量は、水1mLに対して、好ましくは150~1360mgの範囲内、より

10

20

30

40

50

好ましくは170～1215mgの範囲内であることができる。

例えば、塩(i)がLiClの場合、塩(i)の使用量は、水1mLに対して、好ましくは150～350mgの範囲内、より好ましくは170～340mgの範囲内であることができる。

塩(i)がLiBrの場合、塩(i)の使用量は、水1mLに対して、好ましくは310～790mgの範囲内、より好ましくは350～705mgの範囲内であることができる。

塩(i)がLiIの場合、塩(i)の使用量は、水1mLに対して、好ましくは480～1220mgの範囲内、より好ましくは540～1085mgの範囲内であることができる。

塩(i)がNaIの場合、塩(i)の使用量は、水1mLに対して、好ましくは540～1360mgの範囲内、より好ましくは610～1215mgの範囲内であることができる。

塩(i)がCaCl₂の場合、塩(i)の使用量は、水1mLに対して、好ましくは400～1000mgの範囲内、より好ましくは450～900mgの範囲内であることができる。

【0061】

塩(i)は、室温(例えば25℃)における飽和水溶液濃度をAとしたとき、好ましくは0.5×A以上、より好ましくは0.7×A以上、更に好ましくは0.8×A以上となるような量で使用することができる。また、塩(i)は、好ましくはA以下となるような量で使用することができる。

【0062】

塩(i)の使用量の下限は、式(1)で表される化合物1モルに対して、好ましくは0.1モル、より好ましくは0.5モルであることができる。

塩(i)の使用量の上限は、式(1)で表される化合物1モルに対して、好ましくは10モル、より好ましくは9モルであることができる。

塩(i)の使用量は、式(1)で表される化合物1モルに対して、好ましくは0.1～10モルの範囲内、より好ましくは0.5～9モルの範囲内であることができる。

【0063】

塩(i)の使用量の下限は、組成物100質量部に対して、好ましくは10質量部、より好ましくは15質量部、更に好ましくは20質量部であることができる。

塩(i)の使用量の上限は、組成物100質量部に対して、好ましくは100質量部、より好ましくは95質量部、更に好ましくは90質量部であることができる。

塩(i)の使用量は、組成物100質量部に対して、好ましくは10～100質量部の範囲内、好ましくは15～95質量部の範囲内、更に好ましくは20～90質量部の範囲内であることができる。

【0064】

有機溶媒(ii)は、式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物以外であれば、特に制限されない。有機溶媒(ii)は、組成物と混合することにより、式(1)で表される化合物の含有率が互いに異なる2相以上に分離できる溶媒であることが好ましい。有機溶媒(ii)は、例えば、非プロトン性溶媒であることができ、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル(ただし、式(1)で表される化合物を除く)、ケトン、カーボネート、及びニトリルから選択される少なくとも一種の溶媒である。

【0065】

脂肪族炭化水素としては、例えば、C₅-16アルカン(例:ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン)、C₅-10シクロアルカン(例:シクロペンタン、シクロヘキサン)等が挙げられる。

芳香族炭化水素としては、例えば、少なくとも1個のC₁-4アルキル基を有していてもよいベンゼンが挙げられ、その具体例としては、ベンゼン、キシレン、トルエン等が挙げられる。

ハロゲン炭化水素としては、例えば、C₁-6ハロアルカン(例:ジクロロメタン、ジク

10

20

30

40

50

ロロエタン、ジクロロプロパン、クロロブタン、クロロホルム)、少なくとも1個のハロゲン原子を有するベンゼン(例:クロロベンゼン、ジクロロベンゼン)等が挙げられる。エーテルとしては、例えば、ジ(C₁-4アルキル)エーテル(例:ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル)、C₂-4アルキレングリコールのジ(C₁-4アルキル)エーテル(例:モノグリム)、ポリC₂-4アルキレングリコールのジ(C₁-4アルキル)エーテル(例:ジグリム、トリグリム)、5員の含酸素複素環(例:1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン)等が挙げられる。

エステル(ただし、式(1)で表される化合物を除く)としては、例えば、C₁-6アルカン酸C₁-4アルキルエステルが挙げられ、その具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

10

ケトンとしては、例えば、ジ(C₁-4アルキル)ケトンが挙げられ、その具体例としては、メチルエチルケトン、アセトン等が挙げられる。

カーボネートとしては、例えば、C₂-4アルキレンカーボネートが挙げられ、その具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

ニトリルとしては、例えば、C₁-6シアノアルカン(例:アセトニトリル)、少なくとも1個のシアノ基を有するベンゼン(例:ベンゾニトリル)等が挙げられる。

【0066】

一実施態様において、有機溶媒(ii)は、好ましくは、非プロトン性非極性溶媒であることができる。

20

【0067】

一実施態様において、有機溶媒(ii)は、好ましくは、芳香族炭化水素及びエーテルから選択される少なくとも一種であることができる。

【0068】

一実施態様において、有機溶媒(ii)は、好ましくは、

C₅-16アルカン、C₅-10シクロアルカン、少なくとも1個のC₁-4アルキル基を有していてもよいベンゼン、C₁-6ハロアルカン、少なくとも1個のハロゲン原子を有するベンゼン、ジ(C₁-4アルキル)エーテル、C₂-4アルキレングリコールのジ(C₁-4アルキル)エーテル、ポリC₂-4アルキレングリコールのジ(C₁-4アルキル)エーテル、5員の含酸素複素環、C₁-6アルカン酸C₁-4アルキルエステル、ジ(C₁-4アルキル)ケトン、C₂-4アルキレンカーボネート、C₁-6シアノアルカン、及び少なくとも1個のシアノ基を有するベンゼンから選択される少なくとも一種であることができる。

30

当該実施態様において、有機溶媒(ii)は、より好ましくは、

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、

ベンゼン、キシレン、トルエン、

ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、クロロブタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、

40

ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、モノグリム、ジグリム、トリグリム、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、

酢酸エチル、酢酸ブチル、

メチルエチルケトン、アセトン、

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、

アセトニトリル、及びベンゾニトリル

から選択される少なくとも一種であることができる。

【0069】

組成物に有機溶媒(ii)を、塩(i)、水(iv)等と組み合わせることなく、単独で混合す

50

る場合、当該混合物を式(1)で表される化合物の含有率が互いに異なる2相以上に分離するには、有機溶媒(ii)の溶解度パラメータ(SP値)が、例えば、式(2)で表される化合物の溶解度パラメータよりも小さいことが好ましく、 $8.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。

溶解度パラメータは、例えば、文献(例:C. M. Hansen, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1969, 8(1), pp 2-11)に記載の値、又は文献(例:R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 1974, 14(2), pp.147-154)に記載の方法により計算される推定値であることができる。

溶解度パラメータが $8.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である有機溶媒の非限定的な例を以下に示す。

有機溶媒	溶解度パラメータ $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$
ペンタン	7.0
ヘキサン	7.3
ヘプタン	7.4
オクタン	7.5
ノナン	7.7
デカン	7.7
ウンデカン	7.7
ドデカン	7.7
トリデカン	7.7
テトラデカン	7.7
ペンタデカン	7.8
ヘキサデカン	7.8
シクロペンタン	8.1
シクロヘキサン	8.2
ジエチルエーテル	7.4
ジイソプロピルエーテル	7.8
t-ブチルメチルエーテル	7.9

【0070】

有機溶媒(ii)の常圧での沸点は、好ましくは100以上、より好ましくは110以上、更に好ましくは120以上であることができる。常圧での沸点が高い有機溶媒(ii)を使用することにより、式(1)で表される化合物を有機溶媒(ii)から高度に分離することができる。

【0071】

有機溶媒(ii)の使用量の下限は、式(1)で表される化合物1モルに対して、好ましくは0.1モル、より好ましくは0.5モル、更に好ましくは1モルであることができる。

有機溶媒(ii)の使用量の上限は、式(1)で表される化合物1モルに対して、好ましくは10モル、より好ましくは5モル、更に好ましくは2モルであることができる。

有機溶媒(ii)の使用量は、式(1)で表される化合物1モルに対して、好ましくは0.1~10モルの範囲内、より好ましくは0.5~5モルの範囲内、更に好ましくは1~2モルの範囲内であることができる。

【0072】

有機溶媒(ii)の使用量の下限は、組成物100質量部に対して、好ましくは30質量部、より好ましくは35質量部、更に好ましくは40質量部であることができる。

有機溶媒(ii)の使用量の上限は、組成物100質量部に対して、好ましくは200質量部、より好ましくは150質量部、更に好ましくは100質量部であることができる。

有機溶媒(ii)の使用量は、組成物100質量部に対して、好ましくは30~200質量部の範囲内、好ましくは35~150質量部の範囲内、更に好ましくは40~100質量部の範囲内であることができる。

【0073】

塩(i)及び有機溶媒(ii)を併用することにより、式(2)で表される化合物をより一層高度に除去することができる。塩(i)及び有機溶媒(ii)の種類及び使用量は、前記と同

様であることができる。

【0074】

工程Aは、組成物を、塩(i)及び/又は有機溶媒(ii)、並びに、水(iv)と混合して混合物を得る工程であることが好ましい。

【0075】

水の使用量の下限は、組成物100質量部に対して、好ましくは10質量部、より好ましくは15質量部、更に好ましくは20質量部であることができる。

水の使用量の上限は、組成物100質量部に対して、好ましくは200質量部、より好ましくは150質量部、更に好ましくは100質量部であることができる。

水の使用量は、組成物100質量部に対して、好ましくは10～200質量部の範囲内、好ましくは15～150質量部の範囲内、更に好ましくは20～100質量部の範囲内であることができる。

10

【0076】

水は、塩(i)及び/又は有機溶媒(ii)と別々に組成物に添加して混合してもよいが、塩(i)及び/又は有機溶媒(ii)と一緒に(例えば、塩(i)の場合は水溶液の形態で)組成物に添加して混合してもよい。

【0077】

工程Aは、好ましくは-15～40の範囲内、より好ましくは-15～35の範囲内、更に好ましくは-15～30の範囲内、より更に好ましくは-15～20の範囲内、特に好ましくは-15～15の範囲内、特により好ましくは-15～10の範囲内、最も好ましくは-15～5の範囲内で行うことができる。

20

【0078】

工程B

工程Bは、工程Aで得られた混合物を、式(1)で表される化合物の含有率が互いに異なる2相以上に分離できる限り、特に制限されない。工程Bは、連続式に又はバッチ式に、単段又は多段で実施することができ、慣用の方法、例えば、分液、向流接触、デカンタ等の遠心分離機を用いる方法を採用することができる。

【0079】

一実施態様において、工程Aで得られた混合物を上相及び下相に分離することが好ましい。有機溶媒(ii)の種類、及び水(iv)の使用の有無等により、式(1)で表される化合物の含有率が高い相が上相になる場合も下相になる場合もある。

30

一実施態様において、工程Aで得られた混合物を比重で分離することが好ましく、低比重相及び高比重相に分離することが好ましい。当該実施態様において、低比重相が式(1)で表される化合物の含有率が高い相になる場合も、高比重相が式(1)で表される化合物の含有率が高い相になる場合もある。例えば、組成物を、水よりも比重の小さい非プロトン性溶媒(例：キシレン)及び水と混合する場合、上相(非プロトン性溶媒相)が式(1)で表される化合物の含有率が高い相であり、下相(水相)が式(1)で表される化合物の含有率が低い相であることができる。また、組成物を、水よりも比重の大きい非プロトン性溶媒(例：ジクロロメタン)及び水と混合する場合、上相(水相)が式(1)で表される化合物の含有率が低い相であり、下相(非プロトン性溶媒相)が式(1)で表される化合物の含有率が高い相であることができる。

40

さらに、組成物を塩(i)と混合する場合、上相が式(1)で表される化合物の含有率が高い相であり、下相が式(1)で表される化合物の含有率が低い相であることができる。

【0080】

一実施態様において、工程Aで得られた混合物を有機相及び水相に分離することが好ましい。当該実施態様において、有機相が式(1)で表される化合物の含有率が高い相である。有機相は上相になる場合も下相になる場合もある。

【0081】

一実施態様において、工程Aで得られた混合物を極性で分離することが好ましく、低極性相及び高極性相に分離することが好ましい。当該実施態様において、低極性相が式(1)

50

で表される化合物の含有率が高い相である。低極性相は上相になる場合も下相になる場合もある。

【0082】

式(1)で表される化合物の含有率が最も高い相(例：低比重相もしくは高比重相、低極性相、又は有機相)における、式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物の総量に対する式(1)で表される化合物の量(式(1)で表される化合物の含有比)は、組成物における、式(1)で表される化合物の含有比よりも高くすることができる。当該相において、式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物との質量比は、好ましくは80：20～99.9：0.1の範囲内、より好ましくは85：15～99：1の範囲内であることができる。

10

【0083】

上記以外の相(例：高比重相もしくは低比重相、高極性相、又は水相)において、式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物との質量比は、好ましくは0.1：99.1～10：90の範囲内、より好ましくは1：99～8：92の範囲内であることができる。本開示の方法は、式(1)で表される化合物の損失が少なく、収率の点でも優れている。

【0084】

工程Bは、工程Aと同様の温度範囲で行うことができる。

【0085】

工程C

式(1)で表される化合物の精製方法は、下記の工程：

(C)前記分離された相のうち、式(1)で表される化合物の含有率が最も低い相(又は式(1)で表される化合物の含有率が最も高い相以外の相)を除去する工程、或いは、式(1)で表される化合物の含有率が最も高い相(又は式(1)で表される化合物の含有率が最も低い相以外の相)を回収する工程

を含むことが好ましい。本開示の方法は、式(2)で表される化合物の式(1)で表される化合物の含有率が最も低い相(例：高極性相、水相)への移行率を高めることができ、式(2)で表される化合物を高度に除去することができる。

工程Cは、工程Aと同様の温度範囲で行うことができる。

【0086】

任意の追加工程

式(1)で表される化合物の精製方法は、更に追加の工程を含むことができる。

【0087】

一実施態様において、式(1)で表される化合物の精製方法は、更に下記工程を含むことができる：

(D)工程Cで除去した相を、塩(i)及び/又は有機溶媒(ii)、並びに、任意の水(iv)と混合して混合物を得る工程、及び

(E)工程Dで得られた混合物を、式(1)で表される化合物の含有率が互いに異なる2相以上に分離する工程。

当該実施態様において、式(1)で表される化合物の精製方法は、更に下記工程を含むことができる：

(F)工程Eで分離された相のうち、式(1)で表される化合物の含有率が最も低い相(又は式(1)で表される化合物の含有率が最も高い相以外の相)を除去する工程、或いは、式(1)で表される化合物の含有率が最も高い相(又は式(1)で表される化合物の含有率が最も低い相以外の相)を回収する工程。

【0088】

工程D、工程E、及び工程Fは、それぞれ、工程A、工程B、及び工程Cと同様に行うことができる。

【0089】

工程D～Fは、工程Cで除去した相中の式(1)で表される化合物を回収する工程である

20

30

40

50

。工程 F で除去した相を、工程 D の工程 C で除去した相の代わりに用いることにより、一連の工程 D ~ F を繰り返し行ってもよい。

【 0 0 9 0 】

式 (1) で表される化合物の精製方法は、工程 D ~ F に加えて、下記工程 :
(G) 工程 C で得られた相を工程 F で得られた相と混合する工程を含むことができる。

【 0 0 9 1 】

一実施態様において、式 (1) で表される化合物の精製方法は、下記工程 :
(H) 工程 C で得られた相 (或いは工程 F 又は工程 G で得られた相) を濃縮する工程を含むことができる。

10

【 0 0 9 2 】

工程 H の濃縮方法は、式 (1) で表される化合物の含有率を高めることができる限り、特に制限されないが、例えば、減圧蒸留等が挙げられる。

濃縮物中の有機溶媒 (ii) の含有量は、好ましくは 5 質量 % 以下、より好ましくは 3 質量 % 以下、更に好ましくは 1 質量 % 以下であることができる。

【 0 0 9 3 】

一実施態様において、式 (1) で表される化合物の精製方法は、更に下記工程 :

(I) 精製に利用した塩 (i) 及び / 又は有機溶媒 (ii) を回収する工程を含むことができる。回収した塩 (i) 及び / 又は有機溶媒 (ii) は、工程 A 及び / 又は工程 D で再利用することができる。

20

【 0 0 9 4 】

組成物

一実施態様において、組成物は、式 (1) で表される化合物、式 (2) で表される化合物、及び塩 (i) を含有する組成物であって、塩 (i) の含有量が、2 質量 % 以下である組成物 (以下、「組成物 a」と称する) である。

【 0 0 9 5 】

組成物 a 中の塩 (i) の含有量は、好ましくは 1 質量 % 以下、より好ましくは 0 . 5 質量 % 以下であることができる。組成物 a 中の塩 (i) の含有量は、例えば検出限界以上であることができる。

組成物 a 中、式 (1) で表される化合物と塩 (i) との質量比は、好ましくは 2 5 : 1 ~ 1 6 0 : 1 の範囲内、より好ましくは 3 0 : 1 ~ 1 2 0 : 1 の範囲内、さらに好ましくは 4 0 : 1 ~ 8 0 : 1 の範囲内であることができる。

30

【 0 0 9 6 】

組成物 a 中、式 (1) で表される化合物と式 (2) で表される化合物との質量比は、好ましくは 8 0 : 2 0 ~ 9 9 . 9 : 0 . 1 の範囲内、より好ましくは 8 5 : 1 5 ~ 9 9 : 1 の範囲内であることができる。

【 0 0 9 7 】

組成物 a は、更に有機溶媒 (ii) を含有することができる。組成物 a 中の有機溶媒 (ii) の含有量は、例えば、2 0 質量 % 以下であってもよく、2 0 質量 % 以上、2 5 質量 % 以上、又は 3 0 質量 % 以上であってもよい。

40

【 0 0 9 8 】

組成物 a において、式 (1) で表される化合物、式 (2) で表される化合物、塩 (i) 、及び有機溶媒 (ii) は、それぞれ、前記「精製方法」に記載したものの中から選択することができる。

【 0 0 9 9 】

組成物 a は、例えば、前記「精製方法」に記載の工程 A ~ C 、及び任意の工程 D ~ G を含む方法により製造することができる。

【 0 1 0 0 】

他の実施態様において、組成物は、式 (1) で表される化合物、及び有機溶媒 (ii) を含有する組成物であって、有機溶媒 (ii) の含有量が、2 0 質量 % 以下である組成物 (以下

50

、「組成物 b」と称する)である。

【0101】

組成物 b 中の有機溶媒 (ii) の含有量は、好ましくは 15 質量%以下、より好ましくは 10 質量%以下、更に好ましくは 5 質量%以下、より更に好ましくは 1 質量%以下であることができる。組成物 b 中の有機溶媒 (ii) の含有量は、例えば検出限界以上であることができる。

【0102】

組成物 b は、更に式 (2) で表される化合物を含有することができる。この場合、式 (1) で表される化合物と式 (2) で表される化合物との質量比は、好ましくは 80 : 20 ~ 99.9 : 0.1 の範囲内、より好ましくは 85 : 15 ~ 99 : 1 の範囲内であることができる。

10

【0103】

組成物 b において、式 (1) で表される化合物、式 (2) で表される化合物、及び有機溶媒 (ii) は、それぞれ、前記「精製方法」に記載したもののなかから選択することができる。

【0104】

組成物 b は、前記「精製方法」に記載の工程 A ~ C、任意の工程 D ~ G、及び工程 H を含む方法、又は、組成物 a を濃縮する方法により製造することができる。

【実施例】

【0105】

以下、実施例によって本開示の一実施態様を更に詳細に説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。

20

【0106】

合成例 1

特公平 1 - 33098 号公報の実施例及び参考例に記載の方法に準じて、モノフッ素化アクリル酸メチルエステルを合成した。

【0107】

実施例 1

(I) 合成例 1 で得られたモノフッ素化アクリル酸メチルエステル 20 質量%及びメタノール 80 質量%の混合溶液 20 g に 0 で 4.7 質量%塩化カルシウム水溶液とキシレンを 10.5 g ずつ添加した。十分に攪拌したのち、上相及び下相をそれぞれ分取した。上相は 1.3 g、下相は 2.8 g であった。

30

上相を GC、NMR、カールフィッシャー、及び元素分析で分析を行ったところ、上相は次の組成であった。

<上相>

モノフッ素化アクリル酸メチルエステル	2.4 質量%
メタノール	3 質量%
キシレン	7.3 質量%
水	56.8 ppm
Ca	< 5 ppm

同様に下相についても分析を行ったところ、下相は次の組成であった。

40

<下相>

モノフッ素化アクリル酸メチルエステル	3 質量%
メタノール	5.6 質量%
キシレン	4 質量%
水	2.0 質量%
Ca	1.7 質量%

【0108】

(II) 上記 (I) で得られた下相に 0 でキシレンを 1.7 g 添加した。十分に攪拌したのち、上相及び下相をそれぞれ分取した。上相は 1.8 g、下相は 2.7 g であった。

上相を GC、NMR、カールフィッシャー、及び元素分析で分析を行ったところ、上相は

50

次の組成であった。

< 上相 >

モノフッ素化アクリル酸メチルエステル 4.6 質量%
 メタノール 1.4 質量%
 キシレン 9.4 質量%
 水 304 ppm
 Ca < 5 ppm

下相をGCで分析を行ったところ、下相は次の組成であった。

< 下相 >

モノフッ素化アクリル酸メチルエステル 2 質量%
 メタノール 9.8 質量%

10

【0109】

(III) 上記(I)で得られた上相と上記(II)で得られた上相とを混合し、以下の組成を有する混合液を得た。

< 混合液 >

モノフッ素化アクリル酸メチルエステル 1.3 質量%
 メタノール 2 質量%
 キシレン 8.5 質量%
 水 87.2 ppm
 Ca < 5 ppm

20

(モノフッ素化アクリル酸メチルエステルとメタノールの質量比率は87:13)

【0110】

(IV) 上記(III)で得られた混合溶液の減圧蒸留を実施した。モノフッ素化アクリル酸メチルエステルの回収率99%で留分を得た。留分をGC及びNMRで分析を行ったところ、留分の組成は次の組成であった。

< 留分 >

モノフッ素化アクリル酸メチルエステル 8.4 質量%
 メタノール 1.5 質量%
 キシレン 1 質量%

< 釜残の組成 >

30

モノフッ素化アクリル酸メチルエステル 2 質量%
 メタノール 1 質量%
 キシレン 9.7 質量%

【0111】

実施例2

合成例1で得られたモノフッ素化アクリル酸メチルエステル30質量%及びメタノール70質量%の混合溶液20gに0.47質量%塩化カルシウム水溶液を1.2g添加した。十分に攪拌したのち、上相及び下相をそれぞれ分取した。

上相をGC、NMR、カールフィッシャー、及び元素分析で分析を行ったところ、上相は次の組成であった。

40

< 上相 >

モノフッ素化アクリル酸メチルエステル 9.2 質量%
 メタノール 8 質量%
 Ca < 5 ppm

下相をGCで分析を行ったところ、下相は次の組成であった。

< 下相 >

モノフッ素化アクリル酸メチルエステル 4 質量%
 メタノール 6.0 質量%
 水 2.8 質量%
 Ca 8 質量%

50

【 0 1 1 2 】

比較例 1

合成例 1 で得られたモノフッ素化アクリル酸メチルエステル 2 0 質量% 及びメタノール 8 0 質量% の混合溶液 2 0 g に水を 1 0 . 5 g 添加して攪拌すると、1 相の溶液が得られた。

【 0 1 1 3 】

実施例 3

表 1 に示すように、

合成例 1 で得られたモノフッ素化アクリル酸メチルエステル 7 . 6 8 質量%、

メタノール (M e O H) 9 0 . 3 3 質量%、

フルオロ酢酸メチル 0 . 0 4 質量%、

ジメチルカーボネート (D M C) 0 . 0 2 質量%、及び

トリエチルアミン (T E A) 1 . 9 3 質量% の混合溶液 (粗体) に、4 7 質量% 塩化カルシウム水溶液及び抽出溶媒を添加した。十分に攪拌したのち、上相及び下相をそれぞれ分取した。上相及び下相の組成を G C、N M R、カールフィッシャー、及び元素分析により分析を行った。各相の組成 (抽出溶媒を除く) を表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

【表 1】

	水溶液添加量 (V)	抽出溶媒	溶媒添加量 (V)	抽出温度
3-1	0.8	セタン	0.3	室温
3-2	0.8	キシレン	0.5	室温
3-3	0.8	キシレン(抽出1回目)	0.5	0℃
3-4	0.8	キシレン(抽出2回目)	0.3	0℃
3-5	0.8	キシレン(抽出1回目)	0.5	0℃
3-6	0.8	キシレン(抽出2回目)	0.4	0℃
3-7	0.8	キシレン(抽出3回目)	0.3	0℃
3-8	0.8	ジクロロメタン	0.5	0℃
3-9	0.8	ジブチルエーテル	0.5	0℃

【 0 1 1 5 】

【表 2】

		MeOH (質量%)	フルオ酢酸 メチル (質量%)	DMC (質量%)	モノフッ素化 アクリル酸メチル エステル(質量%)	TEA (質量%)	水 (質量%)	Ca (質量%)
3-1	上相	2.68	0.05	0.08	96.54	0.5	0.15	N.D.
	下相	51.92	0.01	0.01	1.09	N.D.	34.81	11.32
3-2	上相	8.94	0.11	0.11	90.64	N.D.	0.14	N.D.
	下相	51.96	0.01	0.01	0.89	N.D.	35.46	11.57
3-3	上相	4.73	0.11	0.12	94.71	N.D.	0.21	N.D.
	下相	52.07	0.02	0.01	0.85	N.D.	35.41	11.55
3-4	上相	9.37	0.20	0.19	89.90	N.D.	0.19	N.D.
	下相	51.74	0.01	0.01	0.26	N.D.	35.70	11.51
3-5	上相	3.88	N.D.	N.D.	95.55	0.29	0.19	N.D.
	下相	59.05	N.D.	N.D.	0.59	0.31	35.39	11.58
3-6	上相	9.37	N.D.	N.D.	90.36	N.D.	0.20	N.D.
	下相	52.33	N.D.	N.D.	0.14	0.30	35.50	11.61
3-7	上相	21.50	N.D.	N.D.	78.16	N.D.	0.20	N.D.
	下相	52.15	N.D.	N.D.	0.04	0.08	35.76	11.63
3-8	上相	52.07	N.D.	N.D.	1.09	N.D.	35.08	11.68
	下相	14.77	N.D.	N.D.	84.93	N.D.	0.12	N.D.
3-9	上相	12.19	N.D.	N.D.	87.57	N.D.	0.15	N.D.
	下相	51.85	N.D.	N.D.	1.74	N.D.	34.13	11.57

【 0 1 1 6 】

実施例 4

表 3 に示すように、合成例 1 で得られたモノフッ素化アクリル酸メチルエステル 2 9 . 5 質量%、メタノール 6 9 . 1 質量%、及びトリエチルアミン (T E A) 1 . 4 質量% の混

合溶液（粗体）をスクリー管に採取し、無機塩を添加して振り混ぜて溶解した。この溶液に抽出溶媒を添加し、振り混ぜて抽出を行った。上相及び下相の組成をGC、NMR、カールフィッシャー、及び元素分析により分析を行った。各相の組成（抽出溶媒を除く）を表4に示す。

【0117】

【表3】

	粗体量 (g)	無機塩	塩添加量 (質量%)	抽出溶媒	溶媒添加 量(V)	抽出温度
4-1	10	CaCl ₂	20	キシレン	0.5	室温
4-2	10	LiBr	20	キシレン	0.5	室温
4-3	10	LiCl	10	キシレン	0.7	室温
4-4	20	CaCl ₂	20	キシレン	0.3	-15°C
4-5	20	CaCl ₂	20	キシレン	0.8	-15°C
4-6	20	CaCl ₂	20	キシレン	1.2	-15°C
4-7	20	CaCl ₂	20	キシレン	1.8	-15°C
4-8	7	CaCl ₂	20	ジブチルエーテル	1.0	室温
4-9	7	CaCl ₂	20	ジブチルエーテル	1.0	-15°C

10

【0118】

【表4】

		MeOH (質量%)	モノフッ素化 アクリル酸メチル エステル(質量%)	TEA (質量%)	Ca又はLi (質量%)
4-1	上相	21.4	74.0	2.0	2.2
	下相	73.7	18.5	—	7.7
4-2	上相	25.8	68.7	4.6	0.6
	下相	74.3	21.5	2.4	1.7
4-3	上相	17.4	17.4	6.9	0.4
	下相	79.6	79.6	1.9	1.9
4-4	上相	14.9	83.0	—	1.8
	下相	66.8	23.9	1.0	8.2
4-5	上相	20.5	77.0	0.1	2.2
	下相	79.1	11.7	0.9	8.3
4-6	上相	20.8	76.8	—	2.2
	下相	82.5	8.6	0.3	8.7
4-7	上相	21.1	75.8	0.6	2.2
	下相	84.3	6.4	0.4	8.8
4-8	上相	31.5	62.3	2.6	3.3
	下相	74.1	17.5	0.6	7.7
4-9	上相	29.3	65.6	1.9	3.1
	下相	78.9	12.1	0.7	8.3

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 岸川 洋介
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 後藤 章広
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
- 審査官 高橋 直子
- (56)参考文献 特開2017-078064(JP, A)
国際公開第2017/163756(WO, A1)
特許第6037081(JP, B1)
中国特許出願公開第111892502(CN, A)
特開2014-214147(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07C 67/58
C07C 69/653