

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-196726

(P2004-196726A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参照)
C07C 303/44	C07C 303/44	4H006
C01B 25/10	C01B 25/10	
C07C 303/02	C07C 303/02	
C07C 309/10	C07C 309/10	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2002-388476 (P2002-388476)	(71) 出願人	000002853
(22) 出願日	平成14年12月19日 (2002.12.19)		ダイキン工業株式会社
			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
		(74) 代理人	100065215
			弁理士 三枝 英二
		(74) 代理人	100078510
			弁理士 岩間 悠路
		(74) 代理人	100086427
			弁理士 小原 健志
		(74) 代理人	100099988
			弁理士 斎藤 健治
		(74) 代理人	100105821
			弁理士 藤井 淳
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルの精製方法

(57) 【要約】

【課題】 含フッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルを製造する際の間工程で生じる含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物について、簡単な方法によって効率よく両成分を分離できる方法を提供する。

【解決手段】 化学式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ で表される含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物を、濃硫酸又はリン酸からなる抽出剤に接触させてオキシ塩化リンを抽出することを特徴とする、含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルの精製方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ で表される含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物を、濃硫酸又はリン酸からなる抽出剤に接触させてオキシ塩化リンを抽出することを特徴とする、含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルの精製方法。

【請求項 2】

含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物が、化学式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M}$ （式中、Mは、アルカリ金属である。）で表される含フッ素スルホン酸アルカリ金属塩と五塩化リンとを反応させて得られるものである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

抽出剤が、濃度 90～100%の硫酸である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

濃硫酸又はリン酸からなるオキシ塩化リンの抽出剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルの中間体である含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルの精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

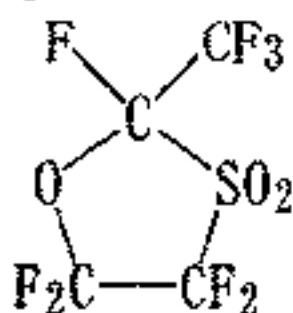
化学式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ で表される含フッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルは、イオン交換膜材料などの工業原料として有用な化合物である。

【0003】

該含フッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルの製造方法としては、 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を原料として用い、その環化体

【0004】

【化 1】



【0005】

を形成した後、 CH_3ONa を用いて開環させて $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ とし、その後、五塩化リンを用いて末端の SO_3Na 基を塩素化して $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ とし、更に、フッ素化して SO_2F 基に変換する方法が知られている（下記特許文献 1 参照）。

【0006】

この方法では、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ を塩素化して得られる生成物中には、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ の他にオキシ塩化リン（ POCl_3 ）が含まれており、両者のモル比は、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ と五塩化リンの仕込み比や不純物として含まれる水分量にもよるが、通常、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}:\text{POCl}_3=1:1\sim 1:5$ （モル比）程度となる。

【0007】

この様な混合物から $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ と POCl_3 とを分離することなく次工程のフッ素化を行うと、 POCl_3 もフッ素化されるのでフッ素化剤が過剰に必要となり、さらに有毒な POF_3 などが副生するという問題がある。

【0008】

10

20

30

40

50

このため、フッ素化に先立って、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ と POCl_3 とを分離することが望まれるが、 POCl_3 （沸点＝106℃）と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ （109℃）は最低共沸混合物（105℃、 POCl_3 ： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ （モル比）＝4:1）を形成するため、蒸留による分離は困難である。

【0009】

また、その他の方法として、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ と POCl_3 を含む溶液に冷水を加えると、 POCl_3 は発熱して塩酸を発生しながらリン酸へ加水分解され、塩酸とリン酸を含んだ水溶液層と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 層とに二層分離されるので、液液分離によって、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 層を分離することが可能である。しかしながら、この方法は、塩酸とリン酸を含む大量の廃液を生じることや、著しい発熱を伴って多量の塩酸を発生するために、塩酸ガスの除毒、加水分解槽の冷却などが必要となり、反応装置が複雑となるという欠点がある。

【0010】

【特許文献1】

米国特許第3,560,568号

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、含フッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルを製造する際の中間工程で生じる含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物について、簡単な方法によって効率よく両成分を分離できる方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記した問題点に鑑みて鋭意研究を重ねてきた。その結果、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ とオキシ塩化リンを含む溶液を、濃硫酸又はリン酸からなる抽出剤に接触させることによって、オキシ塩化リンのみを効率よく抽出することができ、高純度の含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルを容易に得ることができることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0013】

即ち、本発明は、下記の含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルの精製方法及びオキシ塩化リンの抽出剤を提供するものである。

1. 化学式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ で表される含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物を、濃硫酸又はリン酸からなる抽出剤に接触させてオキシ塩化リンを抽出することを特徴とする、含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルの精製方法。

2. 含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物が、化学式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ （式中、Mは、アルカリ金属である。）で表される含フッ素スルホン酸アルカリ金属塩と五塩化リンとを反応させて得られるものである上記項1に記載の方法。

3. 抽出剤が、濃度90～100%の硫酸である上記項1又は2に記載の方法。

4. 濃硫酸又はリン酸からなるオキシ塩化リンの抽出剤。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明方法の処理対象物は、化学式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ で表される含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物である。

【0015】

このような混合物は、例えば、米国特許第3,560,568号に記載された方法に従って、 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を原料として、化学式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ で表される含フッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルを製造する際に、五塩化リン（ PCl_5 ）を用いて $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na}$ 末端の SO_2Na 基を塩素化する工程において生じるものである。

【0016】

10

20

30

40

50

この工程における反応条件は、特に限定されるものではないが、例えば、原料として $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ (式中、Mは、K、Na等のアルカリ金属である。)を用いる場合には、塩素化剤である PCl_5 の使用量は、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$ に対して1～10倍モル程度とすればよい。反応圧力は大気圧、減圧、加圧のいずれでも良い。反応温度は0～200℃程度が好ましく、反応を加速させるために、反応の進行とともに徐々に加熱していてもよい。生成した $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ を含む混合物は、反応をさせながら $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ を含む溜出物を蒸留しながら抽出する方法によって得ることができる。

【0017】

本発明の処理対象物としては、この様な方法で得られる混合物が適当であるが、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ とオキシ塩化リンを含む混合物であれば、製造方法については限定されるものではない。 10

【0018】

本発明方法では、抽出液として、濃硫酸又はリン酸を用いることが必要であり、特に、濃硫酸を用いることが好ましい。これらの抽出剤の中で、濃硫酸としては、濃度90～100%程度のものが好ましく、濃度95～100%程度のものがより好ましい。リン酸としては、濃度75～98.5%程度のものが好ましく、濃度80～95%程度のものがより好ましい。

【0019】

抽出剤の使用量は、含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物に対して0.3～5質量倍程度とすることが好ましく、0.5～2質量倍程度とすることがより好ましい。 20

【0020】

抽出圧力は、減圧、大気圧、加圧条件のいずれでも良いが、大気圧とすることが好ましい。

【0021】

抽出温度は10～100℃程度とすれば良く、通常は、室温において抽出を行えばよい。また、抽出剤と混合した場合に、大きな発熱は生じないので、特別な冷却は必要としない。

【0022】

抽出方法としては、含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物と抽出剤とを混合撹拌した後、静置すればよい。 30

【0023】

混合時間は、通常、10秒～30分程度とすれば良い。静置時間は1時間～24時間程度とすればよいが、硫酸層と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 層とは比重差が小さいので5時間以上静置することが望ましい。

【0024】

この抽出操作によって、上層は $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 層となり、下層はオキシ塩化リンと抽出剤を含む層となる。

【0025】

上層の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ は、そのまま使用してもよいし、蒸留やカラムクロマトグラフィーのような公知の方法で精製してもよい。このようにして得られる $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ は、例えば、米国特許第3,560,568号に記載の方法に従って、NaF等のフッ素化剤を用いてフッ素化して SO_2F 基に変換することによって、含フッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルとすることができる。得られる含フッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルは、燃料電池電解質ポリマー用のモノマー成分等として有用な物質である。 40

【0026】

【発明の効果】

本発明方法によれば、従来の方法では分離が困難であった含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物について、煩雑な操作を要することなく工業的に有利な方法によって容易に分離することができる。

【0027】

その結果、含フッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルを製造する際の間工程で生じる含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルとオキシ塩化リンを含む混合物から、簡単にオキシ塩化リンを除去することができ、含フッ素クロロスルホニルアルキルビニルエーテルを含むフッ素フルオロスルホニルアルキルビニルエーテルの原料として有効に利用することができる。

【0028】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0029】

実施例1

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ と PCl_3 との反応から得られた $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 13.3g と POCl_3 17.3g を含む反応留出物に、濃度 95% の硫酸 31.7g を加えて、30秒攪拌した後、15時間静置した。得られた混合物を二層分離し、14.5g の上層と 47.3g の下層溶液をそれぞれ得た。

【0030】

上層は ^{19}F NMR 内部標準法、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、以下のような組成であることがわかった。

【0031】

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	12.7g
POCl_3	0.059g
H_2SO_4	1.7g

下層も同様に分析したところ、以下のような組成であることがわかった。

【0032】

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	0.62g
POCl_3	17.2g
H_2SO_4	29.4g

【0033】

参考例 1

500mL の 4 つ口フラスコに攪拌機、温度計差込み管、5 段オールダショーを介して接続された蒸留装置を取りつけ、 PCl_3 固体 52.6g、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 固体 38.6g を仕込んだ。攪拌して 5 分後にはフラスコ内の混合物はクリーム色のシャーベット状態へと変化し、 HCl ガスの発生と発熱を観測した。徐々にフラスコを加熱し始め、蒸留装置頭頂部温度 79°C から溜出物を取り始め、頭頂部温度 82°C までの溜出物を集めた。その結果、反応温度は 150°C に達し、反応時間は 8 時間となった。反応残渣は 26.9g、溜出物は 52.7g 得られ、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ の収率は 79% であった。この溜出物をガスクロマトグラフィーを用いて分析した結果、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl} : \text{POCl}_3 = 28 : 72$ (モル比) であることがわかった。

フロントページの続き

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 市原 一義

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 大塚 達也

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 杉山 明平

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 萬谷 聡哉

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC61 AD16 BB30 BB31 BB44 BE50