



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년12월20일  
(11) 등록번호 10-1344092  
(24) 등록일자 2013년12월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25B 3/08 (2006.01) C25B 15/08 (2006.01)  
C07C 303/22 (2006.01) C07C 309/06 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7019559
- (22) 출원일자(국제) 2011년01월27일  
심사청구일자 2012년07월24일
- (85) 번역문제출일자 2012년07월24일
- (65) 공개번호 10-2012-0106992
- (43) 공개일자 2012년09월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/051581
- (87) 국제공개번호 WO 2011/093371  
국제공개일자 2011년08월04일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2010-015641 2010년01월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP1982070283 A  
JP1994049674 A  
JP2009179836 A  
KR1020080031506 A

- (73) 특허권자  
미쓰비시마테리얼덴시카세이가부시키키가이샤  
일본 아키타켄 아키타시 바라지마 3쵸메 1방 6고  
미쓰비시 마테리얼 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 3방 2고
- (72) 발명자  
우오타니 마사카즈  
일본 아키타켄 아키타시 바라지마 3쵸메 1방 6고  
미쓰비시마테리얼덴시카세이가부시키키가이샤 나이  
가미야 다케시  
일본 아키타켄 아키타시 바라지마 3쵸메 1방 6고  
미쓰비시마테리얼덴시카세이가부시키키가이샤 나이  
혼다 츠네토시  
일본 아키타켄 아키타시 바라지마 3쵸메 1방 6고  
미쓰비시마테리얼덴시카세이가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

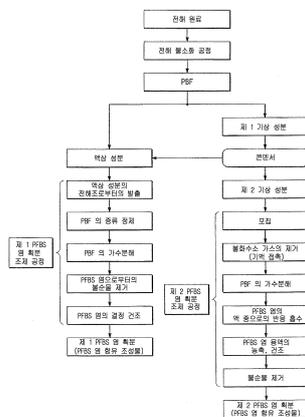
심사관 : 정승두

**(54) 발명의 명칭 퍼플루오로부탄술포산염의 제조 방법**

**(57) 요약**

수율을 향상시키고 함께, PFOS 염 함유량을 저감시키는 것이 가능한 퍼플루오로부탄술포산염 (PFBS 염) 의 제조 방법을 제공한다. 무수 불화수소로 이루어지는 전해액 중에서 전해 불소화하여 퍼플루오로부탄술포닐플루오라이드를 생성하고, 이것을 가수분해함으로써 퍼플루오로부탄술포산염을 생성한다. 본 퍼플루오로부탄술포산염의 제조 방법은, 반응조에 생성되는 액상 성분을 빼내어, 제 1 퍼플루오로부탄술포산염 회분을 조제하는 공정과, 상기 반응조로부터 배출되는 기상 성분을 포집하여, 제 2 퍼플루오로부탄술포산염 회분을 조제하는 공정을 구비한다. 상기 반응조로부터 상기 액상 성분을 빼냄으로써, 상기 반응조의 전해액 중의 퍼플루오로옥탄술포닐플루오라이드의 함유량을 500 ppm 이하가 되도록 제어한다.

**대표도 - 도1**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

피플루오로부탄술폰산염의 제조 방법으로서,

부탄술폰닐플루오라이드, 테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드 (술폰란), 및 2,5-디하이드로티오펜-1,1-디옥사이드 (술폰렌) 중 1 종 또는 2 종 이상으로 이루어지는 전해 원료를, 반응조 내에서, 무수 불화수소로 이루어지는 전해액 중에서 전해 불소화함으로써, 피플루오로부탄술폰닐플루오라이드를 함유하는 액상 성분 및 기상 성분을 생성하는 전해 불소화 공정과,

상기 반응조 내에 상기 전해 불소화 공정에 의해 생성되는 상기 액상 성분을 빼내어, 상기 액상 성분에 함유되는 피플루오로부탄술폰닐플루오라이드를 가수분해함으로써, 제 1 피플루오로부탄술폰산염 획분을 조제하는 제 1 피플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정과,

상기 반응조로부터 배출되는 상기 전해 불소화 공정에서 생성된 상기 기상 성분을 포집하여, 상기 기상 성분에 함유되는 피플루오로부탄술폰닐플루오라이드를 가수분해함으로써, 제 2 피플루오로부탄술폰산염 획분을 조제하는 제 2 피플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정을 구비하고,

상기 전해 불소화 공정에 있어서, 상기 반응조 내로부터 상기 액상 성분을 빼냄으로써, 전해액 중의 피플루오로옥탄술폰닐플루오라이드의 함유량을 500 ppm 이하가 되도록 제어하는 것을 특징으로 하는 피플루오로부탄술폰산염의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 피플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정이,

상기 액상 성분에 함유되는 피플루오로부탄술폰닐플루오라이드의 가수분해 전에 상기 액상 성분을 증류시킴으로써, 피플루오로부탄술폰닐플루오라이드를 정제하는 피플루오로부탄술폰닐플루오라이드 정제 과정을 구비하고,

정제된 피플루오로부탄술폰닐플루오라이드는, 알칼리 수용액에 의해 가수분해되는 피플루오로부탄술폰산염의 제조 방법.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 피플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정이,

상기 기상 성분에 함유되는 피플루오로부탄술폰닐플루오라이드의 가수분해 전에, 상기 기상 성분으로부터 불화수소 가스를 제거하는 불화수소 가스 제거 과정을 구비하고,

불화수소 가스가 제거된 상기 기상 성분 중의 피플루오로부탄술폰닐플루오라이드는 알칼리 수용액에 기액 접촉함으로써 가수분해되고,

상기 제 2 피플루오로부탄술폰산염 획분은 상기 알칼리 용액에 포집되는 피플루오로부탄술폰산염의 제조 방법.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 피플루오로부탄술폰산염 획분 중의 피플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염)의 함유량이 각각 50 ppm 이하인 피플루오로부탄술폰산염의 제조 방법.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 피플루오로부탄술폰산염 획분 중의 피플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염)의 함유량이 각각 10

ppm 이하인 퍼플루오로부탄술폰산염의 제조 방법.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 방법에 의해 제조된 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물로서,  
 상기 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물에 함유되는 퍼플루오로부탄술폰산염의 농도가 질량비로 99 % 이상이고,  
 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염) 의 함유량이 50 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 퍼플루오로부탄술폰산염.

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 방법에 의해 제조된 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물로서,  
 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염) 의 함유량이 10 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 퍼플루오로부탄술폰산염.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 방법에 의해 제조된 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물로서,  
 일반식  $C_nF_{2n+1}SO_3 \cdot M$  (n 은 1 ~ 3 의 정수, M 은 카티온 성분) 으로 나타내는 퍼플루오로알칸술폰산염류를 200 ppm 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 퍼플루오로부탄술폰산염.

**청구항 9**

제 3 항에 있어서,  
 상기 제 1 및 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획득 중의 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염) 의 함유량이 각각 50 ppm 이하인 퍼플루오로부탄술폰산염의 제조 방법.

**청구항 10**

제 3 항에 있어서,  
 상기 제 1 및 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획득 중의 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염) 의 함유량이 각각 10 ppm 이하인 퍼플루오로부탄술폰산염의 제조 방법.

**청구항 11**

제 3 항에 기재된 방법에 의해 제조된 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물로서,  
 상기 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물에 함유되는 퍼플루오로부탄술폰산염의 농도가 질량비로 99 % 이상이고,  
 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염) 의 함유량이 50 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 퍼플루오로부탄술폰산염.

**청구항 12**

제 3 항에 기재된 방법에 의해 제조된 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물로서,  
 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염) 의 함유량이 10 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 퍼플루오로부탄술폰산염.

**청구항 13**

제 3 항에 기재된 방법에 의해 제조된 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물로서,  
 일반식  $C_nF_{2n+1}SO_3 \cdot M$  (n 은 1 ~ 3 의 정수, M 은 카티온 성분) 으로 나타내는 퍼플루오로알칸술폰산염류를 200 ppm 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 퍼플루오로부탄술폰산염.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 퍼플루오로부탄술포산염의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2010년 1월 27일에 일본에 출원된 특허출원 2010-015641호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

**배경 기술**

[0003] 종래부터, 일반식  $C_4F_9SO_3 \cdot M$  ( $M$  은  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $NH_4$  등의 카티온) 으로 나타내는 퍼플루오로부탄술포산염은, 산 발생제의 원료나, 난연성 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조할 때의 원료로서 바람직하게 이용되고 있다.

[0004] 일반식  $C_nF_{2n+1}SO_3 \cdot M$  ( $n$  은 1 이상의 정수,  $M$  은 카티온 성분) 으로 나타내는 퍼플루오로알칸술포산염류의 제조 방법으로는, 일반식  $C_nH_{2n+1}SO_2F$  ( $n$  은 1 이상의 정수) 로 나타내는 알칸술포닐플루오라이드를 무수 불화수소 중에서 전해 불소화하여 일반식  $C_nF_{2n+1}SO_2F$  ( $n$  은 1 이상의 정수) 로 나타내는 퍼플루오로알칸술포닐플루오라이드를 생성하고, 이것을 가수분해함으로써 퍼플루오로알칸술포산염을 제조하는 방법이 알려져 있다 (특허문헌 1).

[0005] 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 제조 방법에서는, 일반식  $C_nH_{2n+1}SO_2F$  로 나타내는 알칸술포닐플루오라이드로서 탄소수가 작은 (상기 일반식 중에 있어서, 예를 들어  $n = 1 \sim 3$ ) 화합물은, 생성물의 비점이 낮기 때문에, 반응조 (전해액조) 로부터 생성 가스로서 배출된다. 그래서, 특허문헌 2 에는, 퍼플루오로알칸술포닐플루오라이드의 생성 가스를 효율적으로 흡수액에 흡수시켜 회수하기 위해, 알칼리수에 계면활성제를 혼합한 것을 흡수액으로서 사용하는 방법이 개시되어 있다.

[0006] 한편, 일반식  $C_nF_{2n+1}SO_2F$  로 나타내는 퍼플루오로알칸술포닐플루오라이드로서 탄소수가 비교적 큰 (상기 일반식 중에 있어서, 예를 들어  $n = 4$  이상) 화합물은, 반응조 (전해액조) 에 액상으로서 생성된다. 그래서, 특허문헌 3 에는, 생성된 퍼플루오로알칸술포닐플루오라이드를 액상으로서 추출하는 방법이 개시되어 있다.

[0007] 퍼플루오로부탄술포산염 (PFBS 염) 의 수율을 향상시키는 제조 방법으로는 특허문헌 4 가 알려져 있다. 이 특허문헌 4 에 개시된 퍼플루오로부탄술포산염의 제조 방법은, 불화부틸술포닐, 테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드 (술포란), 2,5-디하이드로티오펜-1,1-디옥사이드 (술포펜) 또는 이들의 혼합물을 원료로서 이용하고, 이들 원료를 퍼플루오로옥탄술포닐플루오라이드 ( $C_8F_{17}SO_2F$  ; 이하, 「POF」라고 기재한다) 의 존재하에서 전해 불소화함으로써, 퍼플루오로부탄술포닐플루오라이드 (이하, 「PBF」라고 기재한다) 를 생성하여, 반응조 (전해액조) 로부터 액상으로서 추출하는 방법이다. 이로써, 퍼플루오로부탄술포산염의 수율을 향상시킬 수 있다고 되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 미국 특허 제2732398호 명세서
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-179836호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2002-38288호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평6-49674호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 그러나, 특허문헌 4 에 기재된 제조 방법에서는, POF 의 존재에 의해 퍼플루오로부탄술포산염의 수율 향상은 인정되지만, 그 효과는 충분하지 않다는 문제가 있었다.

[0010] 또, 특허문헌 4 에 기재된 제조 방법에서는, 생성된 PBF 가 POF 와의 혼합물로서 얻어지기 때문에, PBF 의 정제가 곤란해져, 생성된 퍼플루오로부탄술포산염 중에 퍼플루오로옥탄술포산염 (PFOS 염) 이 불순물로서 혼입된다

는 문제가 있었다. PFOS 염은 매우 안정된 화합물로 환경 중에서 잘 분해되지 않기 때문에, 환경 축적성이 우려되고 있다. 이 때문에, 최근 새로운 환경 오염 물질로서 국제적인 규제에 대응하여, 퍼플루오로부탄술폰산염 중의 PFOS 염 함유량의 저감이 요구되고 있다.

[0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로서, 퍼플루오로부탄술폰산염의 수율을 향상시킴과 함께, 퍼플루오로부탄술폰산염 중의 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염) 함유량을 저감시키는 것이 가능한 퍼플루오로부탄술폰산염의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 전해 불소화에 의해 생성된 PBF의 비점은 약 65 °C 이기 때문에, 그 일부가 부생한 수소 gas와 함께 배출 gas로서 계 밖으로 배출되고 있는 것을 알아냈다. 또, 전해액 중의 POF 함유량을 소정치 이하로 저감시킴으로써, 기상 중으로 혼입되는 POF를 억제할 수 있음을 찾아내고, 본원을 완성시켰다.

[0013] 본 발명의 제 1 양태의 퍼플루오로부탄술폰산염의 제조 방법은, 부탄술폰닐플루오라이드, 테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드 (술폴란), 및 2,5-디하이드로티오펜-1,1-디옥사이드 (술폴렌) 중 1 종 또는 2 종 이상으로 이루어지는 전해 원료를, 반응조 내에서, 무수 불화수소로 이루어지는 전해액 중에서 전해 불소화함으로써, 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드를 함유하는 액상 성분 및 기상 성분을 생성하는 전해 불소화 공정과, 상기 반응조 내에 상기 전해 불소화 공정에 의해 생성되는 상기 액상 성분을 빼내어, 상기 액상 성분에 함유되는 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드를 가수분해함으로써, 제 1 퍼플루오로부탄술폰산염 획득을 조제하는 제 1 퍼플루오로부탄술폰산염 획득 조제 공정과, 상기 반응조로부터 배출되는 상기 전해 불소화 공정에서 생성된 상기 기상 성분을 포집하여, 상기 기상 성분에 함유되는 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드를 가수분해함으로써, 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획득을 조제하는 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획득 조제 공정을 구비하고, 상기 전해 불소화 공정에 있어서, 상기 반응조 내로부터 상기 액상 성분을 빼냄으로써, 전해액 중의 퍼플루오로옥탄술폰닐플루오라이드의 함유량을 500 ppm 이하가 되도록 제어하는 퍼플루오로부탄술폰산염의 제조 방법이다.

[0014] 본 발명의 제 1 양태의 퍼플루오로부탄술폰산염의 제조 방법에서는, 제 1 퍼플루오로부탄술폰산염 획득 조제 공정은, 상기 액상 성분에 함유되는 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드의 가수분해 전에 상기 액상 성분을 증류시킴으로써, 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드를 정제하는 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드 정제 과정을 구비하고, 정제된 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드는 알칼리 수용액에 의해 가수분해되어도 된다.

[0015] 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획득 조제 공정은, 상기 기상 성분에 함유되는 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드의 가수분해 전에, 상기 기상 성분으로부터 불화수소 gas를 제거하는 불화수소 gas 제거 과정을 구비하고, 불화수소 gas가 제거된 상기 기상 성분 중의 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드는 알칼리 수용액에 기액 접촉함으로써 가수분해되고, 상기 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획득은 상기 알칼리 용액에 포집되어도 된다.

[0016] 상기 제 1 및 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획득 중의 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염)의 함유량이 각각 50 ppm 이하여도 된다.

[0017] 상기 제 1 및 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획득 중의 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염)의 함유량이 각각 10 ppm 이하여도 된다.

[0018] 본 발명의 제 2 양태의 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물은, 본 발명의 1 양태의 퍼플루오로부탄술폰산염 제조 방법에 의해 제조된 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물로서, 상기 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물에 함유되는 퍼플루오로부탄술폰산염의 농도가 질량비로 99 % 이상이고, 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염)의 함유량이 50 ppm 이하인 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물이다.

[0019] 본 발명의 제 2 양태의 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물은, 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염)의 함유량이 10 ppm 이하여도 된다.

[0020] 본 발명의 제 2 양태의 퍼플루오로부탄술폰산염 함유 조성물은, 일반식  $C_nF_{2n+1}SO_3 \cdot M$  (n 은 1 ~ 3 의 정수, M 은 카티온 성분) 으로 나타내는 퍼플루오로알칸술폰산염류를 200 ppm 이하 함유해도 된다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명의 제 1 양태의 퍼플루오로부탄술폰산염의 제조 방법은, 반응조에 생성되는 액상 성분을 빼내어, 제 1

퍼플루오로부탄술포닐산염 획분을 조제하는 퍼플루오로부탄술포닐산염 획분 조제 공정과, 반응조로부터 배출되는 기상 성분을 포집하여, 제 2 퍼플루오로부탄술포닐산염 획분을 조제하는 퍼플루오로부탄술포닐산염 획분 조제 공정을 구비한다. 이로써, 종래 반응조로부터 기상 성분으로서 수소와 함께 계 밖으로 배출되고 있던 퍼플루오로부탄술포닐플루오라이드를 포집할 수 있기 때문에, 퍼플루오로부탄술포닐산염의 수율을 향상시킬 수 있다. 또, 반응조의 전해액 중의 퍼플루오로옥탄술포닐플루오라이드 (POF) 의 함유량이 500 ppm 이하가 되도록, 반응조로부터 액상 성분을 빼내기 때문에, 기상 성분에 혼입되는 POF 함유량을 저감시킬 수 있다. 이로써, 제 2 퍼플루오로부탄술포닐산염 획분 중의 퍼플루오로옥탄술포닐산염 (PFOS 염) 의 함유량을 10 ppm 이하로 억제할 수 있다.

[0022] 본 발명의 제 2 양태의 퍼플루오로부탄술포닐산염 함유 조성물은, 상기 제 1 양태의 제조 방법에 의해 제조되기 때문에, 상기 퍼플루오로부탄술포닐산염 함유 조성물에 함유되는 퍼플루오로부탄술포닐산염의 농도를 질량비는 99% 이상으로 하고, 또한 퍼플루오로옥탄술포닐산염 (PFOS 염) 의 함유량을 50 ppm 이하, 혹은 10 ppm 이하로 할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0023] 도 1 은 퍼플루오로부탄술포닐산염의 제조 방법에 있어서의 물질의 흐름, 그리고 공정 및 과정의 흐름을 나타낸 도면이다. (실시에 1 및 실시에 2)

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

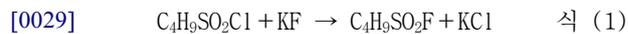
[0024] 이하, 본 발명의 일 실시형태인 퍼플루오로부탄술포닐산염의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0025] 본 실시 형태의 퍼플루오로부탄술포닐산염의 제조 방법은, 퍼플루오로부탄술포닐플루오라이드 (PBF) 를 생성하는 공정 (전해 불소화 공정) 과, 반응조에 생성되는 액상 성분을 빼내어, 제 1 퍼플루오로부탄술포닐산염 획분을 조제하는 공정 (제 1 퍼플루오로부탄술포닐산염 획분 조제 공정) 과, 반응조로부터 배출되는 기상 성분을 포집하여, 제 2 퍼플루오로부탄술포닐산염 획분을 조제하는 공정 (제 2 퍼플루오로부탄술포닐산염 획분 조제 공정) 을 구비하고 있다. 또한, 반응조로부터 액상 성분을 빼냄으로써, 반응조의 전해액 중의 퍼플루오로옥탄술포닐플루오라이드 (POF) 의 함유량은, 500 ppm 이하가 되도록 제어된다. 이하, 각 공정에 대해, 도 1 을 이용하여 상세하게 설명한다.

[0026] (원료)

[0027] 본 실시 형태의 퍼플루오로부탄술포닐산염의 제조 방법은, 전해 원료로서 부탄술포닐플루오라이드 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>F), 테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드 (술포란), 2,5-디하이드로티오펜-1,1-디옥사이드 (술포렌) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

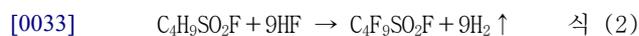
[0028] 상기 전해 원료로서 예를 들어, 부탄술포닐플루오라이드는, 하기 식 (1) 에 나타내는 바와 같이, 부탄술포닐클로라이드를 불화칼륨 등에 의해 불소 치환하여 용이하게 제조할 수 있다.



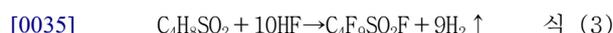
[0030] (전해 불소화 공정)

[0031] 전해 불소화 공정은, 상기 원료로부터 퍼플루오로부탄술포닐플루오라이드 (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>F ; PBF) 를 생성하는 공정이다.

[0032] 구체적으로는, 예를 들어, 원료로서 부탄술포닐플루오라이드를 이용하고, 이것을 무수 불화수소와 함께 전해조에 장입하여, 상압하, 질소 가스 분위기 중에서 전해한다. 이로써, 하기 식 (2) 에 나타내는 바와 같이, 부탄술포닐플루오라이드의 알킬기가 불소 치환되어 PBF 가 생성된다.



[0034] 원료에 테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드 (술포란) 를 이용하여 퍼플루오로부탄술포닐플루오라이드 (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>F : PBF) 를 생성시키는 경우의 반응식을 하기 식 (3) 에 나타낸다.



- [0036] 생성된 PBF 의 일부는, 제 1 기상 성분으로서, 부생하는 수소나 분해 생성물인 퍼플루오로알칸류, 술폰닐디플루오라이드, 치환 가스인 질소, 전해 용매인 무수 불화수소와 함께 전해조로부터 계 밖으로 가스로서 배출된다. 여기서, 이 제 1 기상 성분을 -10 ~ -40 °C 의 냉매가 순환하는 콘덴서를 통과시킴으로써, 전해조로부터 가스로서 배출된 PBF 의 일부는, 동반되는 불화수소와 함께 액화되어 전해조로 되돌아온다.
- [0037] 그리고, 액화되어 전해조로 되돌아온 PBF 는, 전해조 중에서 전해액의 하층에 액상을 형성한다. 그러나, 생성된 PBF 의 일부는, 상기 콘덴서를 통과한 후에도 액화되지 않고, 제 2 기상 성분으로서 생성된 수소 가스 모두 계 밖으로 배출된다. 본 발명자들이 검토한 결과, PBF 의 생성비 (중량비) 는, 액상 : 기상 = 3 : 2 정도인 것으로 확인되었다.
- [0038] 전해 불소화 공정에서는, 부반응으로서 퍼플루오로옥탄술폰닐플루오라이드 (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>F ; POF) 가 생긴다.
- [0039] 또, 원료의 탄소 사슬이 절단됨으로써, 일반식 C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>2</sub>F (n 은 1 ~ 3 의 정수) 로 나타내는 퍼플루오로알칸술폰닐플루오라이드가 생긴다.
- [0040] 또한, 원료나 중간체 및 생성된 PBF 가 분해됨으로써, C<sub>n</sub>F<sub>2n+2</sub> 로 나타내는 퍼플루오로알칸류나 술폰닐디플루오라이드 (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) 가 생긴다.
- [0041] 전해 불소화 공정에서는, 불화수소가 수소에 동반되어 전해조로부터 빼내어지기 때문에, 전해조에는 원료와 무수 불화수소를 연속 공급하는 것이 바람직하다.
- [0042] (제 1 퍼플루오로부탄술폰산 획득 조제 공정)
- [0043] 제 1 퍼플루오로부탄술폰산염 획득 조제 공정은, 반응조에 생성되는 액상 성분을 빼내어, 제 1 퍼플루오로부탄술폰산염 획득을 조제하는 공정이다.
- [0044] 구체적으로는, 반응조에 생성된 액상 성분을 빼내는 과정과, 빼낸 상기 액상 성분을 증류시켜 퍼플루오로부탄술폰닐플루오라이드 (PBF) 를 정제하는 과정과, 정제 후의 PBF 를 알칼리 수용액으로 가수분해하여 퍼플루오로부탄술폰산염을 생성하는 과정을 구비한다.
- [0045] 우선, 반응조에 생성된 액상 성분을 빼낸다. 상기 콘덴서에 의해 냉각된 PBF 는, 전해조 중에서는 전해액과 분리되어, 전해액의 하층층에 액상으로서 존재한다. 따라서, 전해조의 하부에 형성된 취출구로부터 액상 성분을 빼낸다.
- [0046] 다음으로, 빼낸 액상 성분을 증류시켜 PBF 를 정제한다. 구체적으로는, 예를 들어 증류탑을 이용하여 액상 성분을 60 ~ 90 °C 로 가열한다. 여기서, PBF 의 비점이 약 65 °C 인 데에 대해, PBF 중에 용해되어 있는 퍼플루오로옥탄술폰닐플루오라이드 (POF) 의 비점은 약 160 °C 이다. 이 비점의 온도차를 이용하여 PBF 중의 POF 를 분리시킴으로써, PBF 중의 POF 함유량을 적어도 50 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이하가 되도록 PBF 를 정제할 수 있다.
- [0047] 이어서, 정제 후의 PBF 를 알칼리 수용액으로 가수분해하여 퍼플루오로부탄술폰산염을 생성한다.
- [0048] 상기 알칼리 수용액으로는, 예를 들어 수산화리튬 (LiOH), 수산화나트륨 (NaOH), 수산화칼륨 (KOH) 을 사용할 수 있다.
- [0049] 알칼리 수용액에 의한 가수분해 반응을 하기 식 (4) 에 나타낸다. 식 (4) 의 반응에 의해 생성되는 퍼플루오로부탄술폰산염으로는, 퍼플루오로부탄술폰산리튬염 (LFBS 염), 퍼플루오로부탄술폰산나트륨염, 퍼플루오로부탄술폰산칼륨염 (KFBS 염) 을 들 수 있다.
- [0050] 하기 식 (4) 에 나타내는 바와 같이, PBF 는 알칼리 수용액 중의 수산화물 (MOH) 과 반응하여, 퍼플루오로부탄술폰산염 (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>M) 이 된다.
- [0051] C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>F + 2MOH → C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>M + MF + H<sub>2</sub>O      식 (4)
- [0052] 단, 상기 식 (4) 에 있어서, M 은, Li, Na, K 중 어느 것이다.
- [0053] 이어서, 생성된 퍼플루오로부탄술폰산염을 함유하는 반응액으로부터 불순물 (MF) 을 분리시키고, 얻어진 결정을 건조시킨다.

- [0054] 이상의 과정에 의해, 제 1 퍼플루오로부탄술폰산염 획분이 조제된다.
- [0055] (제 2 퍼플루오로부탄술폰산 염획분 조제 공정)
- [0056] 다음으로, 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정은, 반응조로부터 배출되는 기상 성분을 포집하여, 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획분을 조제하는 공정이다.
- [0057] 구체적으로는, 반응조로부터 배출되는 제 2 기상 성분으로부터 불화수소 가스를 제거하는 과정과, 불화수소 가스를 제거한 후의 제 2 기상 성분 중의 퍼플루오로부탄술폰포닐플루오라이드 (PBF) 를 알칼리 수용액과 기액 접촉시켜, 퍼플루오로부탄술폰산염으로서 생성되는 과정을 구비한다.
- [0058] 우선, 반응조로부터 배출되는 기상 성분으로부터 불화수소 가스를 제거한다. 구체적으로는, 배출된 제 2 기상 성분 중에는 콘덴서로 완전히 액화되지 않는 무수 불화수소가 함유되기 때문에, 바람직하게는 물 또는 저농도의 알칼리 수용액의 샤워와 기액 접촉시켜 세정함으로써 불화수소산을 제거한다.
- [0059] 다음으로, 불화수소 가스를 제거한 후의 기상 성분 중의 PBF 를 알칼리 수용액과 기액 접촉시켜, 퍼플루오로부탄술폰산염을 생성한다. 구체적으로는, 불화수소 가스를 제거한 후의 기상 성분을 가스 흡수탑으로 유도하여, 알칼리 수용액과 기액 접촉시킨다. 이로써, 상기 식 (4) 에 나타내는 바와 같이, PBF 가 알칼리 수용액 중의 알칼리 화합물과 반응하여 퍼플루오로부탄술폰산염이 되고, 상기 알칼리 수액 중에 반응 흡수된다.
- [0060] 상기 알칼리 수용액으로는, 제 1 퍼플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정에서 사용한 것과 동일한 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.
- [0061] 또, PBF 의 생성 가스를 효율적으로 알칼리 수용액에 흡수시키기 위해, 알칼리 수용액에 계면활성제를 혼합해도 된다.
- [0062] 한편, 전해 생성 가스 (기상 성분) 에 함유되는 부생성물의 퍼플루오로알칸류는 알칼리 수용액에 흡수되지 않고, 계 밖으로 배출된다. 또, 동일 전해 생성 가스에 함유되는 부생성물의 술폰디플루오라이드 (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) 는 알칼리 수용액에 흡수되어 황산염 (M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 과 알칼리 금속 불화물 (MF) 을 생성한다.
- [0063] 이어서, 생성된 퍼플루오로부탄술폰산염을 흡수한 알칼리 수용액을 농축, 건조시킨 후, 불순물을 분리시킴으로써 퍼플루오로부탄술폰산염을 정제한다.
- [0064] 이상의 과정에 의해 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획분이 조제된다.
- [0065] 전해 불소화의 부반응으로서 생성된 퍼플루오로옥탄술폰포닐플루오라이드 (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>F ; POF) 는, 반응조 중에 있어서 전해액 (불화수소산) 과 생성상 (PBF) 에 분배 평형이 되도록 용해된 상태로 존재한다. 그리고, POF 는 불화수소산보다 PBF 중에 많이 용해된다.
- [0066] 전해액 중의 POF 함유량이 500 ppm 을 초과하면, 전해 불소화에 의해 생성된 수소 gas와 함께 POF 가 기상 성분으로서 반응조의 계 밖으로 배출되기 쉬워진다. 기상 성분은 상기 제 2 PFBS 염 획분 조제 공정의 설명에서 서술한 바와 같이, 알칼리 수용액과 기액 접촉하기 때문에, 기상 성분 중의 POF 와 알칼리 수용액이 반응하여 퍼플루오로옥탄술폰산염 (PFOS 염) 이 생성된다. 이 때문에 전해액 중의 POF 함유량이 500 ppm 을 초과하는 경우, 상기 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정에 있어서, 생성된 퍼플루오로부탄술폰산염 획분 중에 PFOS 염이 불순물로서 많이 혼입된다는 문제가 있었다.
- [0067] 상기 제 1 퍼플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정에서는, PBF 를 액상으로서 빼내어, 증류에 의해 다시 정제하기 때문에, PBF 중에 고농도의 POF 가 혼입되어 있는 경우라도 용이하게 분리, 정제하는 것이 가능하다.
- [0068] 이에 대하여, 상기 제 2 퍼플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정에서는, PBF 가 아니라, 퍼플루오로부탄술폰산염으로서 액체 상태로 회수되기 때문에, 증류에 의한 POF 의 분리를 할 수 없다. 또, 생성된 퍼플루오로부탄술폰산염 획분 중에 PFOS 염이 불순물로서 혼입된 경우도, 퍼플루오로부탄술폰산염 획분으로부터의 분리는 곤란하다. 따라서, 상기 제 2 PFBS 염 획분 조제 공정에 있어서, 기상 성분 중에 POF 가 혼입되지 않도록 하는 것이 중요하다.
- [0069] 본 실시 형태의 퍼플루오로부탄술폰산염의 제조 방법에 있어서는, 반응조로부터 액상 성분을 빼냄으로써, 반응조의 전해액 중의 퍼플루오로옥탄술폰포닐플루오라이드 (POF) 의 함유량을 500 ppm 이하가 되도록 제어하고 있다. 즉, 제 1 퍼플루오로부탄술폰산염 획분 조제 공정에 있어서 생성된 액상 성분을 빼냄으로써, 이 액상 성분에서 많이 용해되어 있는 POF 를 반응조로부터 제거한다. 전해 불소화에 의해 새롭게 액상 성분으로서 PBF 가 생

성되면, 전해액 (불화수소산) 중에 용해되어 있는 POF 는 PBF 를 함유하는 액상으로 변하기 때문에, 전해액 중의 POF 함유량은 500 ppm 이하로 유지된다. 이로써, 제 2 퍼플루오로부탄술포산염 획분 조제 공정에 있어서, 수소에 동반되어 반응조로부터 배기되는 기상 성분 중의 POF 함유량을 10 ppm 이하로 억제할 수 있다.

- [0070] 전해액 중의 POF 함유량은 100 ppm 이상, 500 ppm 이하로 해도 된다. 전해액 중의 POF 함유량을 100 ppm 미만으로 유지하는 경우, 액상 성분을 빼내는 것 이외의 수단을 사용할 필요가 있어 퍼플루오로부탄술포산염의 제조 비용이 상승한다.
- [0071] 본 실시 형태의 퍼플루오로부탄술포산염의 제조 방법에 의해 얻어진 퍼플루오로부탄술포산염 함유 조성물 (제 1 및 제 2 퍼플루오로부탄술포산염 획분) 은, 이하의 특징을 갖는다.
- [0072] 제 1 및 제 2 퍼플루오로부탄술포산염 획분으로부터 얻어지는 퍼플루오로부탄술포산염 함유 조성물에 함유되는 퍼플루오로부탄술포산염의 농도는 질량비로 99 % 이상이다.
- [0073] 제 1 퍼플루오로부탄술포산염 획분 조제 공정에 의해 얻어지는 퍼플루오로부탄술포산염 함유 조성물의 퍼플루오로옥탄술포산염 (PFOS 염) 의 함유량은 50 ppm 이하이다.
- [0074] 한편, 제 2 퍼플루오로부탄술포산염 획분 조제 공정에 의해 얻어지는 퍼플루오로부탄술포산염 함유 조성물의 PFOS 염 함유량은 10 ppm 이하이다.
- [0075] 또, 제 2 퍼플루오로부탄술포산염 획분 조제 공정에 의해 얻어지는 퍼플루오로부탄술포산염 함유 조성물은, 일반식  $C_nF_{2n+1}SO_3 \cdot M$  ( $n$  은 1 ~ 3 의 정수,  $M$  은 카티온 성분) 으로 나타내는 퍼플루오로알칸술포산염류를 200 ppm 이하 함유한다. 이것은, 전해 불소화 공정에서 부생하는 일반식  $C_nF_{2n+1}SO_2F$  ( $n$  은 1 ~ 3 의 정수) 로 나타내는 퍼플루오로알칸술포닐플루오라이드에서 기인하는 것이다.
- [0076] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시 형태의 퍼플루오로부탄술포산염의 제조 방법에 의하면, 전해 불소화에 의해 생성된 퍼플루오로부탄술포닐플루오라이드 (PBF) 중, 종래 배출 가스로서 손실되던 기상 성분 중의 PBF 를 알칼리 수용액과의 기액 접촉 반응으로 포집한다. 따라서, 그 후의 정제 처리에 의해 얻어지는 퍼플루오로부탄술포산염 ( $C_4F_9SO_3M$ ) 의 수율을 향상시킬 수 있다.
- [0077] 또, 전해 불소화에 의해 부생하는 퍼플루오로옥탄술포닐플루오라이드 (POF) 를 전해액의 하층층으로 분리되는 PBF 와 함께 액상으로서 빼내어, 증류 정제에 의해 PBF 중의 POF 함유량을 10 ppm 이하로 한 후, 알칼리 수용액을 이용하여 가수분해한다. 이로써, 퍼플루오로부탄술포산염 함유 조성물에 함유되어, 환경에 대한 축적성이 우려되고 있는 퍼플루오로옥탄술포산염 (PFOS 염) 의 함유량을 10 ppm 이하로 할 수 있다.
- [0078] 또한, 전해 불소화에 의해 부생하는 POF 를 전해액의 하층층으로 분리된 PBF 와 함께 액상으로서 정기적으로 빼내어, 전해액 중의 POF 함유량을 500 ppm 이하로 유지하면서, 수소에 동반된 PBF 가스를 포집함으로써, 기상층으로부터 PFOS 염 함유량이 10 ppm 이하인 퍼플루오로부탄술포산염 함유 조성물을 제조할 수 있다.
- [0079] 전해액 중의 POF 함유량은, 전해액을 처리한 후, 가스 크로마토그래피로 정량할 수 있다. 또, 퍼플루오로부탄술포산염 획분 중의 PFOS 염 함유량 및  $C_nF_{2n+1}SO_3M$  ( $n$  은 1 ~ 3 의 정수) 함유량은, 이온 크로마토그래피로 정량할 수 있다.
- [0080] 실시예
- [0081] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 효과를 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0082] (실시예 1 및 실시예 2)
- [0083] 실시예 1 및 실시예 2 에서는, 본 발명을 적용한 상기 실시형태의 퍼플루오로부탄술포산염의 제조 방법을 실시하여, 퍼플루오로부탄술포닐플루오라이드 (PBF) 의 수율 및 생성된 퍼플루오로부탄술포산칼륨염 (KFBS 염) 중의 퍼플루오로옥탄술포산염 (PFOS 염) 함유량을 조사하였다.
- [0084] 구체적으로는, 상기 실시형태의 퍼플루오로부탄술포산염의 제조 방법에 있어서, 우선 원료로서 술포란을 이용하고, 전해 불소화를 실시하여 PBF 를 생성하였다. 다음으로, 반응조로부터 액상 성분을 정기적으로 빼내어 PBF 를 회수함으로써, 전해액 중의 퍼플루오로옥탄술포닐플루오라이드 (POF) 함유량을 500 ppm 이하로 유지함과 함께, 기상 성분으로서도 PBF 를 회수하였다. 이어서, 액상 성분 및 기상 성분으로서 회수한 PBF 를, 알칼

리 수용액으로서 수산화칼륨 (KOH) 을 이용하여 가수분해함으로써, 각각 KFBS 염을 생성하였다. 또한, 전해 불소화 공정에 있어서의 콘텐서의 냉매 온도는 -20 ℃ 로 하였다.

[0085] 표 1 에, 원료로부터의 KFBS 염의 수율과, 전해액 중 및 생성된 KFBS 염 중의 PFOS 염 함유량의 결과를 나타낸다.

[0086] (비교예 1)

[0087] 비교예 1 은 상기 실시예 1 과는 전해 불소화에 의해 생성된 PBF 의 기상 성분을 회수하지 않는 점에서 상이하다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0088] (비교예 2 및 비교예 3)

[0089] 비교예 2 및 비교예 3 은, 상기 실시예 1 과는 전해액 중의 POF 함유량을 500 ppm 이하로 유지하지 않는 점에서 상이하다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

|       | 전해액 중의 POF 함유량 (ppm) | 액상 PBF 경유의 KFBS 염 중의 PFOS 염 함유량 (ppm) | 기상 PBF 경유의 KFBS 염 중의 PFOS 염 함유량 (ppm) | 기상 PBF 경유의 KFBS 염 중의 C1-C3 염 성분 함유량 (ppm) | 원료로부터의 수율 (%)     |                   |    |
|-------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|-------------------|-------------------|----|
|       |                      |                                       |                                       |   | 액상 PBF 경유의 KFBS 염 | 기상 PBF 경유의 KFBS 염 | 합계 |
| 실시예 1 | 100-300              | 8                                     | 5                                     | 150                                       | 25                | 19                | 44 |
| 실시예 2 | 300-500              | 9                                     | 5                                     | 160                                       | 24                | 18                | 42 |
| 비교예 1 | 100-300              | 8                                     | -                                     | -   | 25                | 0                 | 25 |
| 비교예 2 | 500-700              | 9                                     | 55                                    | 170                                       | 26                | 17                | 43 |
| 비교예 3 | 1700-1900            | 8                                     | 60                                    | 150                                       | 24                | 19                | 43 |

[0090]

[0091] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 에서는, 전해 불소화에 의해 생성된 PBF 를 액상 성분 및 기상 성분으로서 회수하기 때문에, 액상 PBF 의 KFBS 염의 수율 25 % 와, 기상 PBF 경유의 KFBS 염을 합하여 수율이 44 % 가 되었다. 또, 실시예 2 에서는, 동일하게 수율이 42 % 가 되었다.

[0092] 또, 실시예 1 에서는, 액상 성분을 정기적으로 빼내어 PBF 를 회수하여, 전해액 중의 POF 함유량을 100 ~ 300 ppm 으로 유지하고, 실시예 2 에서는, 전해액 중의 POF 함유량을 300 ~ 500 ppm 으로 유지하였기 때문에, 액상 PBF 경유의 KFBS 염 및 기상 PBF 경유의 KFBS 염 중의 PFOS 염 함유량을 10 ppm 이하로 억제할 수 있었다.

[0093] 이에 반해, 비교예 1 에서는, 수소에 동반된 기체 성분의 PBF 가 손실되었기 때문에, 합계 수율은, 액상 PBF 경유만으로부터의 KFBS 염의 수율 25 % 였다.

[0094] 또, 비교예 2 에서는, 전해액 중의 POF 함유량이 500 ~ 700 ppm 으로 500 ppm 을 초과하였기 때문에, 기상 PBF 경유의 KFBS 염 중의 PFOS 염 함유량이 55 ppm 이었다.

[0095] 또, 비교예 3 에서는, 전해액 중의 POF 함유량이 1700 ~ 1900 ppm 으로 500 ppm 을 초과하였기 때문에, 기상 PBF 경유의 KFBS 염 중의 PFOS 염 함유량이 60 ppm 이었다.

[0096] 산업상 이용가능성

[0097] 종래 반응조로부터 기상 성분으로서 수소와 함께 계 밖으로 배출되고 있던 PBF 를 포집하여, 퍼플루오로부탄술폰산염으로 변환하기 때문에, 퍼플루오로부탄술폰산염의 수율을 향상시킬 수 있다. 또, 반응조의 전해액 중의 POF 의 함유량을 500 ppm 이하가 되도록 제어하기 때문에, 기상 성분에 혼입되는 POF 함유량을 저감시킬 수 있다. 이로써, 기상 성분으로 제조되는 퍼플루오로부탄술폰산염 획득에 함유되는 PFOS 염의 함유량을 10 ppm 이하로 억제할 수 있다.

도면

도면1

