

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5498380号  
(P5498380)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 17/25	(2006.01) C07C 17/25
C07C 21/04	(2006.01) C07C 21/04
C07B 61/00	(2006.01) C07B 61/00 300

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2010-518396 (P2010-518396)
(86) (22) 出願日	平成20年7月25日 (2008.7.25)
(65) 公表番号	特表2010-534679 (P2010-534679A)
(43) 公表日	平成22年11月11日 (2010.11.11)
(86) 國際出願番号	PCT/US2008/071104
(87) 國際公開番号	W02009/015304
(87) 國際公開日	平成21年1月29日 (2009.1.29)
審査請求日	平成23年7月15日 (2011.7.15)
(31) 優先権主張番号	60/951,774
(32) 優先日	平成19年7月25日 (2007.7.25)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	12/178,984
(32) 優先日	平成20年7月24日 (2008.7.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコ ーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州O 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロン ビア・ロード 1 0 1, ピー・オー・ボッ クス 2 2 4 5
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 2, 3-テトラクロロプロパンを製造するための方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1, 1, 2, 3-テトラクロロ-1-プロパンを製造するための方法であって、  
気相において  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{Cl}$  を第一の触媒の存在下で脱塩化水素化して  
、  $\text{CHCl} = \text{CClCH}_2\text{Cl}$  を含む第一の中間生成物を生成し；  
前記第一の中間生成物のうち少なくとも一部の  $\text{CHCl} = \text{CClCH}_2\text{Cl}$  を塩素化して、  
 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  を含む第二の中間生成物を形成し；そして、  
前記第二の中間生成物からの少なくとも一部の  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  を気相に  
おいて第二の触媒の存在下で脱塩化水素化して  $\text{CCl}_2 = \text{CClCH}_2\text{Cl}$  を含む最終生  
成物を形成することを含む方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の製造方法であって、前記最終生成物が、前記最終生成物中に存在する他の  
テトラクロロプロパン異性体と比較して、大部分の  $\text{CCl}_2 = \text{CClCH}_2\text{Cl}$  を含む  
方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 記載の製造方法であって、  
 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$  を  $\text{Cl}_2$  ガスの存在下で塩素化して  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$   
を含む第一の前駆体生成物を形成し；  
前記第一の前駆体生成物の  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$  の少なくとも一部を触媒によ  
り脱塩化水素化して  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$  を含む第二の前駆体生成物を形成し；そし

10

20

て、

前記  $\text{CH}_2\text{C}1\text{CC}1 = \text{CH}_2$  の少なくとも一部を  $\text{C}1_2$  ガスの存在下で塩素化して前記  $\text{CH}_2\text{C}1\text{CC}1_2\text{CH}_2\text{C}1$  を含む第三の前駆体生成物を形成することを更に含む方法。

**【請求項 4】**

請求項 1 記載の製造方法であって、前記第二の触媒が活性炭である方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、塩素化されたオレフィンを製造するための方法に関する。より具体的には、  
10  
本発明の好ましい態様は、塩素化されたプロパン、より特定的には、1,1,2,3-テトラクロロプロパン、 $\text{CH}_2\text{C}1 - \text{CC}1 = \text{CC}1_2$  ( $\text{HCO}-1230$ ) を製造するための方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

近年、テトラフルオロプロパンを含む組成物の使用は、他の使用のなかでも、低い地球温暖化係数、低毒性、及び低いオゾン破壊係数などの、有利な特徴をもつ、冷媒として、また、発泡剤として開示されている。

**【0003】**

テトラフルオロプロパンを生成するための一つの方法は、テトラクロロプロパンを反応体として使用することを伴う。(例えば、米国特許公開 2007-0197842 A1 (特許文献 1) を参照。) 結果として、本出願人は、一定のテトラクロロプロパンを生成するための改良された方法に対する必要性を認識するに至った。  
20

**【0004】**

$\text{CC}1_3\text{CC}1 = \text{CH}_2$  及び  $\text{CC}1_2 = \text{CC}1\text{CH}_2\text{C}1$  などのテトラクロロプロパンを製造するための幾つかの方法が知られている。慣用的な出発材料としては、塩化アリル及び1,2,3-トリクロロプロパンが挙げられ、後者は、前者の塩素化により形成される。1,2,3-トリクロロプロパンから出発して、脱塩化水素化と元素状態の塩素による塩素化とを所望の数の塩素原子が付加されるまで繰り返す(Shavanov, S. S.; Tolstikov, G. A.; Shutenkova, T. V.; Ryabova, N. A.; Shurupov, E. V. USSR. Khimicheskaya Promyshlennost (Moscow, Russian Federation) (1987), (2), 79-81 (非特許文献 1))。

**【0005】**

脱塩化水素化は、通常、 $\text{NaOH}$  水溶液などの塩基水溶液により、第四級アンモニウム塩などの相転移触媒の存在下で行う。相転移触媒は、 $\text{NaOH}$  水溶液のみと比較して速度を改良するだけでなく、また高い転化率で高い選択率を維持する。それでもなおかかる方法は、第四級アンモニウム塩に付随する環境上の潜在的な危険性のために、完全に理想的というわけではない。また、塩基水溶液を伴う各反応工程の後に、乾燥工程及び/又は水溶液の廃棄処理が必要な場合があり、このために製作作業を行うために必要なコストと時間を増している。また、本発明により、所望な場合は、塩酸副生物の回収が可能となる。  
40

**【0006】**

別の一般的な方法は、最終生成物において望まれるよりも塩素原子が少ない塩素化されたアルカンを塩素化することである。この方法は、塩素による水素置換を伴い、所望な数の塩素置換基を達成するために必要な方法工程の数を低減することができる。しかし、これらの方法は、選択性に欠けることが多い。結果として、数々の異性体に加えて、塩素化されていない材料や過剰に塩素化された材料が生成される。

**【0007】**

テトラクロロプロパンに関して、異性体である  $\text{CC}1_3\text{CC}1 = \text{CH}_2$  及び  $\text{CC}1_2 = \text{CC}1\text{CH}_2\text{C}1$  は、一部の例においては化学転換の観点で等価であるが、前者は後者と比較して熱力学的に不安定である。前者の異性化は、後者に対して発熱性のため、 $\text{CC}1$   
50

$C_3CCl = CH_2$  の貯蔵と輸送には潜在的な危険が存在する。したがって、この特定の異性体について高い選択性を有し、かつ、既に指摘した他の制限を被ることのない  $CCl_2 = CClCH_2Cl$  を製造する方法に関する必要性が存在する。

【0008】

本発明の方法において説明するすべての工程は、連続的な様式で行うことができ、連続的な工程とバッチ様式の工程の組合せと考えられる従来のものよりも経済的に有利である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

10

【特許文献1】米国特許公開 2007 - 0197842 A1

【非特許文献1】Shavanov, S. S.; Tolstikov, G. A.; Shutenkova, T. V.; Ryabova, N. A.; Shurupov, E. V. USSR. Khimicheskaya Promyshlennost (Moscow, Russian Federation) (1987), (2), 79-81

【発明の概要】

【0010】

出願人は、 $CCl_2 = CClCH_2Cl$  の合成のための改良された方法を開発した。一定の態様において、本発明の方法は、次の工程：

a)  $CH_2ClCCl_2CH_2Cl$  を非水性触媒の存在下で脱塩化水素化して  $CHCl$   
 $= CClCH_2Cl$  を含む生成物を生成する工程；

20

b) 工程a)からの $CHCl = CClCH_2Cl$  の少なくとも一部を塩素化して  $CHCl_2$   
 $CCl_2CH_2Cl$  を含む生成物を形成する工程；及び

c) 工程b)からの $CHCl_2CCl_2CH_2Cl$  の少なくとも一部を非水性触媒の存在下で脱塩化水素化して  $CCl_2 = CClCH_2Cl$  を含む生成物を形成する工程を含む。

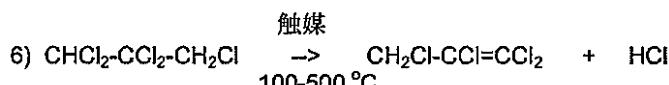
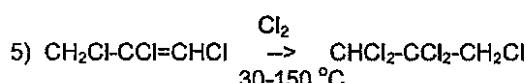
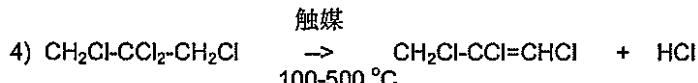
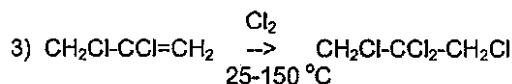
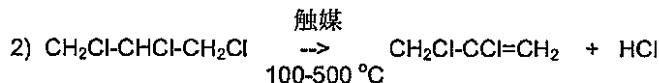
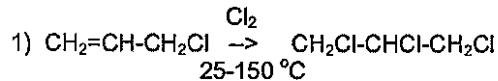
【0011】

別の態様において、出発材料である  $CH_2ClCCl_2CH_2Cl$  は 2, 3 - ジクロロプロペンから調製し、2, 3 - ジクロロプロテンは、塩化アリルから塩素付加と非水性触媒による脱塩化水素化との組合せを用いて調製する。本発明の好ましい工程を以下に概説する：

30

【0012】

## 【化1】



## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

一定の好ましい態様において、反応工程2)、4)、及び6)を連続的な様式で行う。一定の態様においては、反応工程1)、3)、及び5)をバッチ様式で行う。一定の他の態様においては、工程1)、3)、及び5)のうち一つ又はそれより多くを連続的な様式で行う。

## 【0014】

これまでに開示した特定のスキームにおいて、例えば工程2)、4)、及び6)などの、本発明の好ましい脱塩化水素化工程に関する好ましい触媒は、一種又はそれより多いハロゲン化された金属酸化物、及び/又は、一種又はそれより多いルイス酸金属ハロゲン化物、一種又はそれより多いゼロ価の金属、及び/又は、活性炭を含み、好ましくは活性触媒の全体に基づいて大部分の割合でこれらを含む。好ましい態様において、触媒は、1)すべての遷移金属に加えて、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ce}^{+4}$ 、 $\text{Al}^{+3}$ 、及び $\text{La}^{+3}$ 、をはじめとする、ハロゲン化された遷移金属酸化物及びこれらの混合物；2)すべての遷移金属に加えて、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ce}^{+4}$ 、 $\text{Al}^{+3}$ 、及び $\text{La}^{+3}$ 、をはじめとする、ルイス酸金属ハロゲン化物及びこれらの混合物；3)ゼロ価の金属、金属合金、及びこれらの混合物；4)前処理した活性炭；及び5)これらの組合せからなる群から選択される。特に有用なハロゲン化された遷移金属酸化物としては、これらに限定されないが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO}$ 、及びこれらの組合せが挙げられる。特に有用なルイス酸金属ハロゲン化物としては、これらに限定されないが、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CrF}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、及び $\text{CsCl}$ 、ならびにこれらの組合せが挙げられる。特に有用なゼロ価の金属としては、これらに限定されないが、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Cr}$ 、及び $\text{Mn}$ 、ならびにこれらの組合せが挙げられる。触媒は、担持されていても、担持されていなくてもよい。有用な金属合金の例としては、これらに限定されないが、 $\text{SS316}$ 、モネル400、インコネル825、インコネル600、及びインコネル625が挙げられる。活性炭の処理方法は、好ましくは、活性炭を、酸と、液相において酸化剤と、又は気相において酸化剤と混合することを含む。こ

10

20

30

40

50

れらの方法のうち一種又はそれより多くを経験した活性炭は、脱塩化水素化プロセスの間に改良された安定性を示すことができる。

#### 【0015】

本発明に関連して使用するための触媒はすべて、バルクであるか、又は、活性炭、グラファイト、シリカ、アルミナ、ゼオライト、フッ素化されたグラファイト、及びフッ素化されたアルミナなどの支持体上に担持されることができる。

#### 【実施例】

##### 【0016】

実施例1 -  $\text{Cl}_2$  及び  $\text{CH}_2\text{ClCH} = \text{CH}_2$  からの  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$  の合成

250mLの三口フラスコに、攪拌子、温度計、-50の冷却流体を含む還流冷却器、及び、流量計に接続され、次いで  $\text{Cl}_2$  供給シリンダーに接続された  $\text{Cl}_2$  注入口を装備させる。コンデンサーの頂部をスクラバーに接続して、すべての未反応  $\text{Cl}_2$  を処理する。反応器を油浴中で加熱して、内部の温度を約45～50に制御する。約100gの  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$  をフラスコに添加し、次いで  $\text{Cl}_2$  を1時間当たり約5グラム～約10グラムの速度で  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$  中にバブリングしながら、混合物を連続的に攪拌する。反応の進行をガスクロマトグラフィーによりモニターする。 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$  の転化率が約95%以上になるまで塩素化を継続する。反応生成物中の主要な成分は  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$  であり、好ましくは、反応生成物の少なくとも90モル%の量で存在する。

##### 【0017】

実施例2 -  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  からの  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$  の合成  
外径1/2インチ(1.27cm)×長さ36インチ(91.4cm)の反応管を準備し、この管に約65ccのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を充填する。熱電対を触媒床の中心に挿入して、反応温度をモニターする。外径1/4インチ(0.635cm)のモネル管の長さ10フィート(304.8cm)のコイル部を反応器の注入口に接続し、導入する有機供給物のための気化器/過熱器とする。気化器及び反応管を、触媒床の温度が約350になるまで、砂浴により加熱する。好ましくは実施例1の反応生成物により生成されるよう、 $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$  を、1時間当たり約9グラム～約10グラムの速度で(好ましくは蠕動ポンプにより)供給する。全体で約2時間、生成物をコールドトラップ(生成物収集シリンダー)中に収集する。回収した有機物をGCを用いて分析する。GCの結果は、約90%以上の  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$  転化率を示した。主要な生成物は  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$  であり、好ましくは反応生成物の約95モル%以上の量で反応生成物中に存在する。

##### 【0018】

実施例3 -  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$  及び  $\text{Cl}_2$  からの  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  の合成

実施例1と同じ反応装置を使用する。反応器を油浴中で加熱し、内部温度を約45～約50に制御する。約100gの  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$  をフラスコに添加する。 $\text{Cl}_2$  を1時間当たり5グラム～10グラムで  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$  中にバブリングする。 $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$  の転化率が85%以上に到達するまで反応を進行させる。主要な生成物は  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  であり、好ましい態様において、約85モル%以上の量で反応生成物中に存在する。

実施例4 -  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  からの  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CHCl}$  の合成

実施例2と同じ反応装置と触媒を使用する。気化器及び反応管を約350の温度に加熱する。 $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  を1時間当たり約9グラム～約10グラムの速度で蠕動ポンプにより供給する。2時間後に、コールドトラップ中に収集した有機物をGCを用いて分析する。GCの結果は、約90%以上の  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  転化率を示した。主要な生成物は  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CHCl}$  であり、好ましくは少なくとも約80モル%である量で反応生成物中に存在する。

10

20

30

40

50

## 【0019】

実施例5 -  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CHCl}$  及び  $\text{Cl}_2$  からの  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CHCl}_2$  の合成

実施例1と同じ反応装置を使用する。反応器を油浴中で加熱して、内部温度を約30～約35に制御する。約100gの $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CHCl}$ をフラスコに添加する。塩素を1時間当たり5グラム～10グラムで $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CHCl}$ 中にバブリングすると同時に、混合物を連続的に攪拌する。 $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CHCl}$ の転化率が85%以上となるまで反応を継続する。主要な生成物は $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CHCl}_2$ であり、好ましい態様において、約85モル%以上の量で反応生成物中に存在する。

## 【0020】

10

実施例6 -  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CHCl}_2$  からの  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$  の合成

反応器に65ccの活性炭触媒を充填する以外は、実施例2と同じ反応装置と触媒を使用する。気化器及び反応管を約250の温度に加熱する。 $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CHCl}_2$ を1時間当たり約9グラム～約10グラムの速度で蠕動ポンプにより供給する。全体で2時間の間、生成物をコールドトラップ(生成物収集シリンドラー)中に収集する。回収した有機物をGCを用いて分析する。GCの結果は、約90%以上の $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CHCl}_2$ 転化率を示した。主要な生成物は $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$ であり、好ましくは少なくとも約80モル%である量で反応生成物中に存在する。

## 【0021】

20

本発明の幾つかの特定の態様を説明してきたが、当業者であれば、種々の変更、修飾、及び改良を容易に行うであろう。そのような変更、修飾、及び改良は、本明細書の開示により明らかであるので、本明細書中に明示的に述べていないがこの説明の一部であると意図しており、本発明の精神及び範囲に含まれると意図している。したがって、前述の説明は、例としてのものに過ぎず、限定するものではない。本発明は、添付する特許請求の範囲とその均等物に定義されるとおりにのみ限定される。

## [本発明の態様]

1. 1, 1, 2, 3 - テトラクロロ-1-プロパンを製造するための方法であって、気相において $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を第一の触媒の存在下で脱塩化水素化して、 $\text{CHCl} = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ を含む第一の中間生成物を生成し；

前記第一の中間生成物のうち少なくとも一部の $\text{CHCl} = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ を塩素化して、 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を含む第二の中間生成物を形成し；そして、

前記第二の中間生成物からの少なくとも一部の $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を気相において第二の触媒の存在下で脱塩化水素化して $\text{CCl}_2 = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ を含む最終生成物を形成することを含む、前記製造方法。

2. 前記最終生成物が、前記最終生成物中に存在する他のテトラクロロプロパン異性体と比較して、大部分の $\text{CCl}_2 = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ を含む、請求項1記載の製造方法。

3. 前記第一及び第二の触媒が、ハロゲン化された遷移金属酸化物及びその混合物、ルイス酸金属ハロゲン化物及びその混合物、ゼロ価の金属、金属合金及びその混合物、前処理した活性炭、及びこれらの混合物からなる群から選択される、2記載の製造方法。

4. 前記第一及び第二の触媒のうち少なくとも一種が、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CsCl}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、及び前処理した活性炭からなる群から選択される、3記載の製造方法。

5. 前記第一及び第二の触媒のうち少なくとも一種が、担持されていない、3記載の製造方法。

6. 前記第一及び第二の触媒のうち少なくとも一種が、担持されている、3記載の製造方法。

7. 前記 $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ の脱塩化水素化及び前記 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{C}$

50

H<sub>2</sub>C1の脱塩化水素化が、連続的な様式で行われる、1記載の製造方法。

8. 前記CH<sub>2</sub>C1CC1<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C1の脱塩化水素化及び前記少なくとも一部のCHC1<sub>2</sub>CC1<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C1の脱塩化水素化が、約100～約500の温度で独立して行われる、1記載の製造方法。

9. 前記少なくとも一部のCHC1=CC1CH<sub>2</sub>C1の塩素化が、約30～約150の温度で行われる、1記載の製造方法。

10. CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C1をC1<sub>2</sub>ガスの存在下で塩素化してCH<sub>2</sub>C1CHC1CH<sub>2</sub>C1を含む第一の前駆体生成物を形成し；

前記第一の前駆体生成物のCH<sub>2</sub>C1CHC1CH<sub>2</sub>C1の少なくとも一部を触媒により脱塩化水素化してCH<sub>2</sub>C1CC1=CH<sub>2</sub>を含む第二の前駆体生成物を形成し；そして、  
10

前記CH<sub>2</sub>C1CC1=CH<sub>2</sub>の少なくとも一部をC1<sub>2</sub>ガスの存在下で塩素化して前記CH<sub>2</sub>C1CC1<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C1を含む第三の前駆体生成物を形成する

ことを更に含む、1記載の製造方法。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100096013  
弁理士 富田 博行  
(74)代理人 100123548  
弁理士 平山 晃二  
(72)発明者 マーケル, ダニエル・シー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 14224, ウエスト・セネカ, グレンマー・ドライブ 64  
(72)発明者 トゥン, シュー・スン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 14068, ゲッツヴィル, ヴァッサー・ドライブ 16  
(72)発明者 ヴァンダーピュイ,マイケル  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 14221, アムハースト, エクシター・ロード 3  
(72)発明者 マ, ジン・ジ  
アメリカ合衆国イリノイ州 60077, スコーリー, ウエスト・オーカトン・ストリート 495  
3, アパートメント 611

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開昭48-067209(JP, A)  
特開昭50-004006(JP, A)  
特開平06-228029(JP, A)  
特開平02-138138(JP, A)  
中国特許出願公開第1772718(CN, A)  
米国特許第03823195(US, A)  
特表2003-514881(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/25  
C07C 21/04  
C07B 61/00  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )