(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年2月1日(01.02.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/024869 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 17/281 (2006.01) *C07C 17/25* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C07C 19/10* (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01) *C07C 21/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/027479

(22) 国際出願日： 2023年7月27日(27.07.2023)

(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 2022-120775 2022年7月28日(28.07.2022) JP

(71) 出願人:関東電化工業株式会社(**KANTO DENKA KOGYO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:菊池 翔(**KIKUCHI, Sho**); 〒7128533 岡山県倉敷市松江四丁目４番８号 関東電化工業株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 奥山 洋平(**OKUYAMA, Yohei**); 〒7128533 岡山県倉敷市松江四丁目４番８号 関東電化工業株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 岸 一希(**KISHI, Kazuki**); 〒7128533 岡山県倉敷市松江四丁目４番８号 関東電化工業株式会社 水島工場内 Okayama (JP).

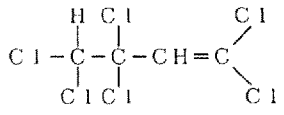
(74) 代理人: 山本 修, 外 (**YAMAMOTO, Osamu** et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目２番１号 新大手町ビル２０６区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING CHLOROFLUOROBUTANE (CFB)

(54) 発明の名称： クロロフルオロブタン（ＣＦＢ）の製造方法



(1)

(57) **Abstract:** To provide a method for producing chlorofluorobutane (CFB) by dimerizing trichloroethylene (TCE) to generate chlorinated butadiene and fluorinating the hydrogen atoms of this chlorinated butadiene. Trichloroethylene (TCE) is dimerized at a temperature of 100 ° C or more in the presence of a free radical generator using a dimer represented by formula (1) from TCE as a solvent. Hexachlorobutadiene (C_4Cl_6) is produced by chlorination and dehydrochlorination from the dimer, and the hexachlorobutadiene is fluorinated to produce chlorofluorobutane (CFB).

(57) 要約：トリクロロエチレン（ＴＣＥ）を二量化して塩素化ブタジエンを生成し、この塩素化ブタジエンの水素原子をフッ素化することにより、クロロフルオロブタン（ＣＦＢ）を製造する方法を提供すること。トリクロロエチレン（ＴＣＥ）から下記式（１）：で表される二量体を溶媒としてフリーラジカル発生剤の存在下１００℃以上の温度でＴＣＥを二量化反応させる。上記二量体から塩素化及び脱塩化水素化反応によってヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）を製造し、さらにヘキサクロロブタジエンをフッ素化してクロロフルオロブタン（ＣＦＢ）を製造する。

WO 2024/024869 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： クロロフルオロブタン（ＣＦＢ）の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、クロロフルオロブタン（ＣＦＢ）の製造方法に関し、より詳細には、トリクロロエチレン（ＴＣＥ）を二量化して塩素化ブタジエンを生成し、この塩素化ブタジエンの水素原子をフッ素化することにより、ＣＦＢを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ＴＣＥは様々な合成反応で副生するが、環境に対する影響が懸念される化合物である。このため、ＴＣＥを蓄積させることなく、有効に利用することが求められている。ＴＣＥはフリーラジカル発生剤の存在下で二量化し、塩素化ブチレンを生成することが知られている（特許文献１）。この方法は、ＴＣＥから塩素化ブタン骨格または塩素化ブタジエン骨格を形成するために有用であるが、特許文献１で公開されている方法は、小スケール（ＴＣＥ使用量はわずか５ｇ）なので、二量体を量産するためにはさらに改善が必要である。

[0003] 一方で、近年ヘキサフルオロブタジエン（パーフルオロブタジエン、ＨＦＢ）などの環境負荷の低いエッチングガスが使用されており、その量産方法も提案されている（特許文献２）。塩素化ブタンまたは塩素化ブタジエンをフッ素化することによりＨＦＢを製造する方法が検討されている。

[0004] 非特許文献１には、１，２，３，４－テトラクロロ－１，３－ブタジエンにＣｌＦ$_3$、ＣｌＦを順次作用させてフッ素化反応を行い、クロロフルオロブタンを製造する方法が記載されている。非特許文献１には、１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタン（$C_4Cl_4F_6$）を脱塩素化してヘキサフルオロブタジエン（パーフルオロブタジエン、ＨＦＢ）を製造できることも記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第３９５１３３１号

特許文献2：特許第５００５６８１号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J.Muray., J. Chem. Soc., p1884 (1959)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の第一の課題は、ＴＣＥの二量体を効率よく製造する方法を提供することである。本発明の第二の課題は、ＴＣＥから塩素化ブタンまたは塩素化ブタジエンを製造し、さらにフッ素化を行ってフッ素化ブタンまたはフッ素化ブタジエンを製造する一連の統合プロセスを提供することである。

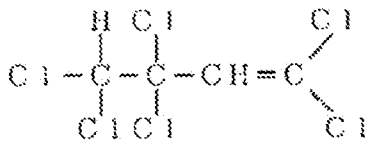
課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下のものを提供する。

［１］

トリクロロエチレン（ＴＣＥ）から下記式（１）：

[化1]



(1)

で表されるＴＣＥの二量体を製造する方法であって、式（１）で表される二量体を溶媒としてフリーラジカル発生剤の存在下１００℃以上の温度でＴＣＥを二量化反応させる工程を含む、前記方法。

［２］

反応を１００～２００℃の温度で行う、［１］に記載の方法。

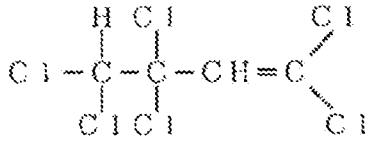
［３］

反応を大気圧下で行う、［１］または［２］に記載の方法。

［４］

下記式（１）：

[化2]



（１）

で表されるトリクロロエチレン（ＴＣＥ）の二量体から塩素化及び脱塩化水素化反応によってヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）を製造する方法であって、

ルイス酸触媒の存在下、ＴＣＥの二量体と塩素ガス（Cl_2）とを反応させる工程を含む、前記方法。

［５］

反応を３０～２００℃の温度で行う、［４］に記載の方法。

［６］

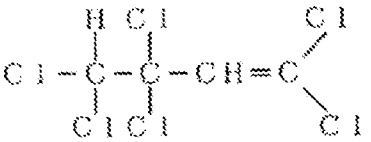
ルイス酸触媒が$FeCl_3$を含む、［４］または［５］に記載の方法。

［７］

トリクロロエチレン（ＴＣＥ）から１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンを製造する方法であって、

（Ａ）トリクロロエチレン（ＴＣＥ）から下記式（１）：

[化3]



（１）

で表されるＴＣＥの二量体を製造する工程、ここで、工程（Ａ）は、式（１）で表される二量体を溶媒としてフリーラジカル発生剤の存在下１００℃以上の温度でＴＣＥを二量化反応させることを含む；

（Ｂ）前記式（１）で表されるＴＣＥの二量体から塩素化及び脱塩化水素化反応によってヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）を製造する工程、ここで

、工程（Ｂ）は、反応触媒としてのＦｅＣｌ$_3$の存在下、ＴＣＥの二量体と塩素ガス（Ｃｌ$_2$）とを反応させることを含む；

（Ｃ）ヘキサクロロブタジエン（Ｃ$_4$Ｃｌ$_6$）をフッ素化剤でフッ素化して１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンを含むフッ素化生成物を製造する工程；および

（Ｄ）工程（Ｃ）で得られたフッ素化生成物と一フッ化塩素（ＣｌＦ）と反応させて、１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンを製造する工程

を含む、前記方法。

［８］

前記工程（Ｃ）で得られたフッ素化生成物が、さらに、１，１，１，２，３，４，４－ヘプタクロロ－１，２，３－トリフルオロブタン（Ｃ$_4$Ｃｌ$_7$Ｆ$_3$）及び１，１，２，３，４－ペンタクロロ－１，２，３，４，４－ペンタフルオロブタン（Ｃ$_4$Ｃｌ$_5$Ｆ$_5$）を含む、［７］に記載の方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、ＴＣＥの二量体を効率よく製造することができる。本発明によればまた、比較的容易に入手できるＴＣＥから塩素化ブタンまたは塩素化ブタジエンを効率よく製造できる。さらに得られた塩素化ブタンまたは塩素化ブタジエンをフッ素化することによりフッ素化ブタンまたはフッ素化ブタジエンを製造することができるので、ＨＦＢなどの環境負荷の低いエッチングガスを一連の統合プロセスにより安価で大量に製造することができる。

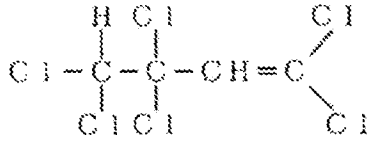
発明を実施するための形態

[0010] （作用）

トリクロロエチレン（ＴＣＥ）の二量化反応は、反応温度を１００℃以上とすることがフリーラジカル反応を効率よく進行させるために有効であることが知られている（特許文献１）。一方、ＴＣＥの沸点は８７℃なので、反応温度を１００℃以上とするためには密閉した圧力容器中で加圧反応を行う

必要があった。本発明者らは、下記式（１）：

[化4]



（１）

で表されるＴＣＥの二量体の沸点が２０５℃（計算値）であることに着目し、この二量体を反応溶媒とすることにより、圧力容器を使用することなく１００℃以上の温度で反応を行うことに成功した。生成物である二量体が反応溶媒なので、生成物の精製は、原料であるＴＣＥを除くことで容易に行うことができる。

[0011] ＴＣＥの二量体のフッ素化を非特許文献１に開示されていないフッ素ガス（F_2）を作用させる方法を試みたところ、はじめにＴＣＥの二量体に触媒の存在下塩素ガス（ClI_2）を作用させてヘキサクロロブタジエン（ＨＣＢ）を生成し、次に、このＨＣＢにF_2を作用させることによって１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタン（$C_4ClI_6F_4$）を効率よく製造できることを見出した。得られた$C_4ClI_6F_4$は、ＣＩＦを作用させて１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタン（$C_4ClI_4F_6$）に変換し、$C_4ClI_4F_6$を脱塩素化してヘキサフルオロブタジエン（パーフルオロブタジエン、ＨＦＢ）を製造することができる。

[0012] （トリクロロエチレン（ＴＣＥ）の二量化反応）

本発明では、大気圧下で１００℃以上の温度に加熱することで二量化反応を行うことができるので、耐圧性の容器は必要とされない。反応温度としては、１００～２００℃であることが好ましく、より好ましくは１２０～１５０℃である。生成物中には、未反応のＴＣＥとその二量体が含まれているが、ＴＣＥは蒸留により容易に除去できる。ＴＣＥを除去した反応生成物は実質的にはＴＣＥの二量体からなり、次工程にそのまま使用できる。

[0013] （ＴＣＥの二量体の塩素化及び脱塩化水素化反応）

本発明では、ＴＣＥの二量体から塩素化及び脱塩化水素化反応によってヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）を製造する工程を行うが、この工程は、ルイス酸触媒の存在下、ＴＣＥの二量体と塩素ガス（Cl_2）とを反応させることを特徴とする。ヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）を中間体とすることによって次工程においてフッ素化される位置を限定することができ、目的物の選択率も高めることができる。ＴＣＥの二量体の塩素化及び脱塩化水素化反応の温度は、３０～２００℃であることが好ましく、より好ましくは５０～２００℃であり、さらに好ましくは１２０～１５０℃である。ルイス酸触媒としては、$AlCl_3$、$SnCl_4$、$TiCl_4$、$FeCl_3$、$ZnCl_2$、AlF_3、MgF_2、CaF_2、CrF_3、ZrF_4などが挙げられるが、$FeCl_3$が最も好ましい。

[0014] （ヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）のフッ素化反応）

本発明では、ヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）をフッ素化剤でフッ素化して１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンを含むフッ素化生成物を製造する。この反応では、１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンの他に、１，１，１，２，３，４，４－ヘプタクロロ－１，２，３－トリフルオロブタン（$C_4Cl_7F_3$）及び１，１，２，３，４－ペンタクロロ－１，２，３，４，４－ペンタフルオロブタン（$C_4Cl_5F_5$）が生成し、フッ素化生成物に含まれているが、いずれの化合物も次工程で目的物１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタン（$C_4Cl_4F_6$）に変換できるので、精製により分離する必要はない。

[0015] フッ素化剤としては、特に限定されないが、フッ素ガス（F_2）、三フッ化塩素（ClF_3）、一フッ化塩素（ＣｌＦ）などが挙げられる。１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンの選択率の観点からは、フッ素ガス（F_2）が好ましい。

[0016] （１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンを含むフッ素化生成物と一フッ化塩素（ＣｌＦ）の反応）

反応は、１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンにＣｌＦを接触させることで行うことができる。反応の温度は、５０～２００℃であることが好ましく、より好ましくは８０～１５０℃である。この反応では、前工程で副生した１，１，１，２，３，４，４－ヘプタクロロ－１，２，３－トリフルオロブタン（$C_4Cl_7F_3$）及び１，１，２，３，４－ペンタクロロ－１，２，３，４，４－ペンタフルオロブタン（$C_4Cl_5F_5$）も目的物１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタン（$C_4Cl_4F_6$）に変換される。この工程を採用する利点は、１，１，１，２，３，４，４－ヘプタクロロ－１，２，３－トリフルオロブタン（$C_4Cl_7F_3$）及び１，１，２，３，４－ペンタクロロ－１，２，３，４，４－ペンタフルオロブタン（$C_4Cl_5F_5$）をテトラクロロヘキサフルオロブタンに変換できるので精製工程を必要としない点である。即ち、目的物の選択率が高まる反応条件としては、ＣｌＦを低流量で導入し、１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンとＣｌＦとを均等かつ温和に反応させることが挙げられる。具体的には下記条件が望ましい。

＜反応条件＞

（ａ）ＣｌＦ流量は、例えば、原料液２０～１０００ｇの実験室スケールで反応する場合、流量０．６～３０Ｌ／ｈｒであることが好ましく、より好ましくは０．６～１２Ｌ／ｈｒである。

（ｂ）ＣｌＦのバブリングノズルに焼結金属フィルタなどの曝気板を用いて、気泡を微小化することが好ましい。より好ましくは、フィルタ径５～５００μｍの焼結金属フィルタを用いる。

（ｃ）反応器は、ステンレス、モネル、インコネル、ハステロイなどの合金、ガラス、ニッケル、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、パーフルオロアルコキシアルカン（ＰＦＡ）などが使用できる。また、滞留時間を確保するため、縦型の反応器を使用するのが好ましい。

[0017] （１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオ

ロブタンの脱塩素化反応）

１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンを脱塩素化反応してヘキサフルオロブタジエン（ＨＦＢ）を製造できる。この反応は当業界で周知であるが、本発明では、一連の中間工程において新規な知見を反映させることによって、ＴＣＥからＨＦＢを安価に大量に製造できる。

反応条件としては、以下のものが例示できる。

・反応触媒としての金属の種類：マグネシウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、銅、ナトリウム、リチウムなどが使用でき、好ましくはマグネシウム、亜鉛である。

・反応触媒としての金属の性状：顆粒状または粉末状が好ましい。

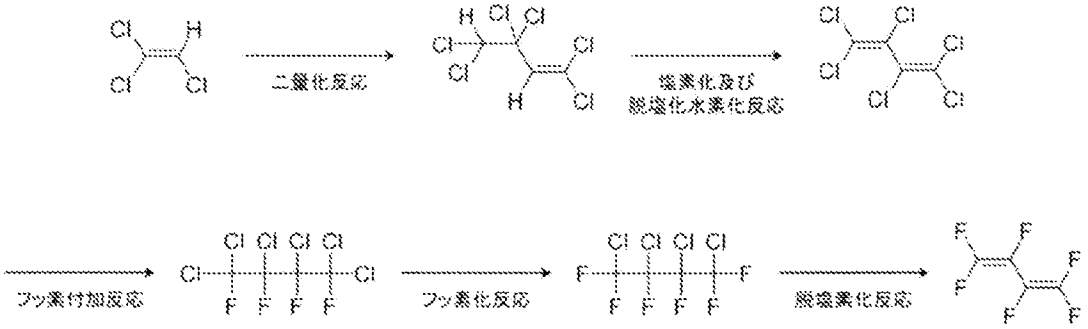
・反応溶媒：有機溶媒、または有機溶媒と水の混合溶媒が使用できる。また、水単独で使用することもできる。有機溶媒は、アルコール類であることが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、オクタノールなどが使用できる。

・反応温度：２０～１５０℃が好ましく、より好ましくは３０～９０℃である。

実施例

[0018] 本発明を以下の例に従って具体的に説明するが、本発明の範囲は以下の例に限定されるものではない。以下の実施例は下記反応スキームに従って行った。

[0019] [化5]



[0020]（実施例１：ＴＣＥの二量化反応（$2C_2Cl_3H \rightarrow C_4Cl_6H_2$））

滴下ロート、並びにコンデンサーを接続した３００ｍｌガラス製フラスコに、反応溶媒として前記式（１）で表されるＴＣＥの二量体（$C_4Cl_6H_2$）を７５ｇ投入し、原料としてＴＣＥを２５ｇ加え、フリーラジカル発生剤としてジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド０．５ｇを加え、反応器を１４０℃に加熱しＴＣＥを還流させて２０時間（ｈｒ）反応を行った。反応液を分析した結果、ＴＣＥから収率５３％でＴＣＥの二量体（$C_4Cl_6H_2$）を得た。反応液からエバポレーター等を使用することでＴＣＥを分離でき、生成物としてＴＣＥの二量体（$C_4Cl_6H_2$）を回収することが可能である。

[0021]（比較例１：ＴＣＥの二量化反応（$2C_2Cl_3H \rightarrow C_4Cl_6H_2$））

容量５０ｍｌのフッ素樹脂製密閉容器にＴＣＥを３０ｇ投入し、溶媒を使用せずにフリーラジカル発生剤としてジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド０．２ｇを加え、反応器を１５０℃に加熱し５時間（ｈｒ）反応を行った。反応液を分析した結果ＴＣＥの二量体（$C_4Cl_6H_2$）を収率５０％で得た。

[0022] 実施例１と比較例１とを比較して、本発明によれば、密閉した圧力容器を使用することなく、良好な収率（５３％）でＴＣＥの二量体を得ることができた。ＴＣＥの二量体は、未反応の原料を蒸留により除くことによって容易に精製できた。本発明では、圧力容器を使用する必要がないので、連続的な統合プロセスの一工程として適することがわかった。

[0023]（実施例２：塩素化、脱塩化水素化反応（$C_4Cl_6H_2 \rightarrow C_4Cl_6$）

コンデンサーを接続した５００ｍｌガラス製フラスコに、ＴＣＥの二量体（$C_4Cl_6H_2$）を３９０ｇ投入し、反応触媒として$FeCl_3$を０．４ｇ加え、反応器を９０℃に加熱し塩素ガス（Cl_2）を６リットル／時間（Ｌ／ｈｒ）でバブリングし、８時間後反応を停止した。その後、反応器加熱温度を１５０℃に変更し４時間加熱を継続した。ガス導入口から窒素ガスを吹き込み、反応液に溶解した塩素ガスを追い出した後、反応器を開放し、反応液を取り出した。反応液をＧＣにより分析した結果、収率９３％でヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）を得た。

[0024]（実施例３：フッ素ガス（F_2）によるフッ素付加反応）

ガス導入口とガス出口、温度計を備えたＳＵＳ製反応器にヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）４５０ｇを加え、氷冷下で窒素ガスとフッ素ガスの合計に対して２０体積％フッ素ガス（F_2）を流量２４Ｌ／ｈｒで１７時間バブリングした。次いで、窒素を同じ流量で１時間バブリングし、反応液５４４ｇを得た。この反応液のＮＭＲによる分析では、ヘキサクロロブタジエンの不飽和結合がフッ素付加されて生成する１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンが組成比５４質量％で含まれていた。また、後の工程（実施例４）において目的物１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンの原料となりうる中間体$C_4Cl_7F_3$（１，１，１，２，３，４，４－ヘプタクロロ－１，２，３－トリフルオロブタン）、$C_4Cl_5F_5$（１，１，２，３，４－ペンタクロロ－１，２，３，４，４－ペンタフルオロブタン）がそれぞれ組成比１２質量％、７質量％で含まれていた。

[0025]（実施例４：一フッ化塩素（ＣＩＦ）によるフッ素化反応）

実施例３で得られた１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンを含むフッ素付加反応の反応液２００ｇを、ガス導入口とガス出口、温度計を備えたＳＵＳ製反応器に加えた。反応器のガス出口側には氷冷トラップと－２０℃コンデンサーを設置した。反応器を１２０℃に加熱し、一フッ化塩素を流量２．４Ｌ／ｈｒで１６時間バブリングした。次いで、窒素を同じ流量で１時間バブリングし、反応液１６１ｇを得た。この反応液を分析したところ、１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンが組成比５６質量％で含まれていた。

[0026]（実施例５：三フッ化塩素（ClF_3）によるフッ素付加反応）

ガス導入口とガス出口、温度計を備えたＳＵＳ製反応器にヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）３４５ｇを加え、氷冷下で窒素と三フッ化塩素との合計に対して５０体積％の濃度の三フッ化塩素ガスを流量４．８Ｌ／ｈｒで２

１時間バブリングした。次いで、窒素を流量１２Ｌ／ｈｒで１時間バブリングし、反応液４６０ｇを得た。この反応液のＮＭＲによる分析では、ヘキサクロロブタジエンの不飽和結合がフッ素付加されて生成する１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンが組成比３１質量％で含まれていた。また、後の工程（実施例４）において目的物１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンの原料となりうる中間体$C_4Cl_7F_3$（１，１，１，２，３，４，４－ヘプタクロロ－１，２，３－トリフルオロブタン）、$C_4Cl_5F_5$（１，１，２，３，４－ペンタクロロ－１，２，３，４，４－ペンタフルオロブタン）がそれぞれ組成比１７質量％、３質量％で含まれていた。

[0027] 実施例３と実施例５を比較して、F_2ガスの方が、ClF_3ガスよりも、１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンの選択率が高いことがわかった。実施例３と実施例５で得られた生成物は、いずれも後の工程（実施例４）において目的物１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタン（$C_4Cl_4F_6$）に変換でき、この$C_4Cl_4F_6$は、公知の方法により脱塩素化反応を行ってヘキサフルオロブタジエン（ＨＦＢ）に変換できる（実施例６）。本発明により、比較的容易に入手できるＴＣＥから塩素化ブタンまたは塩素化ブタジエンを効率よく製造でき、さらにフッ素化ブタンまたはフッ素化ブタジエンを製造することができるので、ＨＦＢなどの環境負荷の低いエッチングガスを一連の統合プロセスにより安価で大量に製造することができる。

[0028] （実施例６：金属による脱塩素化反応）

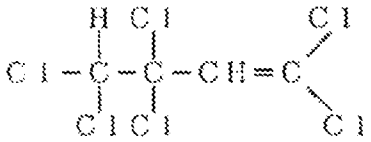
３００ｍｌガラス製反応器に水冷コンデンサーと滴下ロートを接続し、冷却コンデンサーの先には、バルブ付きの５００ｍｌ ＳＵＳ製ガス捕集容器を接続した。反応器に溶媒イソプロピルアルコール７０ｇと、顆粒状の金属亜鉛４１ｇを投入し、攪拌しながら反応器の温度を７０℃に昇温し、ガス捕集容器をドライアイス－アセトン浴で冷却した。次に、実施例４の反応液を蒸留して得られた１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘ

キサフルオロブタン４０ｇを含む留出液を、滴下ロートを使用して１時間かけて反応液に滴下し、その後、５時間反応させた。反応終了後、ガス捕集容器内に捕集された生成物をガスクロマトグラフィで分析した結果、ＨＦＢ純度は９７ＧＣ％であった。また、１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンを基準とした収率は９４ｍｏｌ％であった。

請求の範囲

[請求項1] トリクロロエチレン（ＴＣＥ）から下記式（１）：

[化1]



（１）

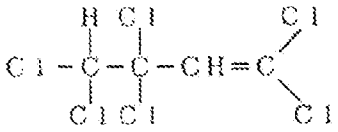
で表されるＴＣＥの二量体を製造する方法であって、式（１）で表される二量体を溶媒としてフリーラジカル発生剤の存在下１００℃以上の温度でＴＣＥを二量化反応させる工程を含む、前記方法。

[請求項2] 反応を１００～２００℃の温度で行う、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 反応を大気圧下で行う、請求項１または２に記載の方法。

[請求項4] 下記式（１）：

[化2]



（１）

で表されるトリクロロエチレン（ＴＣＥ）の二量体から塩素化及び脱塩化水素化反応によってヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）を製造する方法であって、

ルイス酸触媒の存在下、ＴＣＥの二量体と塩素ガス（Cl_2）とを反応させる工程を含む、前記方法。

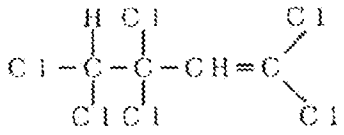
[請求項5] 反応を３０～２００℃の温度で行う、請求項４に記載の方法。

[請求項6] ルイス酸触媒が$FeCl_3$を含む、請求項４または５に記載の方法。

[請求項7] トリクロロエチレン（ＴＣＥ）から１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンを製造する方法であって、

（Ａ）トリクロロエチレン（ＴＣＥ）から下記式（１）：

[化3]



(1)

で表されるＴＣＥの二量体を製造する工程、ここで、工程（Ａ）は、式（１）で表される二量体を溶媒としてフリーラジカル発生剤の存在下１００℃以上の温度でＴＣＥを二量化反応させることを含む；

（Ｂ）前記式（１）で表されるＴＣＥの二量体から塩素化及び脱塩化水素化反応によってヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）を製造する工程、ここで、工程（Ｂ）は、反応触媒としての$FeCl_3$の存在下、ＴＣＥの二量体と塩素ガス（Cl_2）とを反応させることを含む；

（Ｃ）ヘキサクロロブタジエン（C_4Cl_6）をフッ素化剤でフッ素化して１，１，２，３，４，４－ヘキサクロロ－１，２，３，４－テトラフルオロブタンを含むフッ素化生成物を製造する工程；および

（Ｄ）工程（Ｃ）で得られたフッ素化生成物と一フッ化塩素（ＣＩＦ）と反応させて、１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンを製造する工程

を含む、前記方法。

[請求項8] 前記工程（Ｃ）で得られたフッ素化生成物が、さらに、１，１，１，２，３，４，４－ヘプタクロロ－１，２，３－トリフルオロブタン（$C_4Cl_7F_3$）及び１，１，２，３，４－ペンタクロロ－１，２，３，４，４－ペンタフルオロブタン（$C_4Cl_5F_5$）を含む、請求項７に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/027479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 17/281(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07C 17/20***(2006.01)i; ***C07C 17/25***(2006.01)i; ***C07C 19/10***(2006.01)i; ***C07C 21/04***(2006.01)i
FI: C07C17/281; C07C21/04; C07C17/25; C07C17/20; C07C19/10; C07B61/00 300

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)

C07C17/281; C07B61/00; C07C17/20; C07C17/25; C07C19/10; C07C21/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-204007 A (NOF CORP) 04 August 1998 (1998-08-04) claims, examples, paragraph [0008]	1-3
A		4-8
A	CN 111116302 A (ZHEJIANG JUHUA TECHNOLOGY CENTER CO., LTD.) 08 May 2020 (2020-05-08) example 5	1-8
A	CN 106966859 A (YANGZHOU UNIVERSITY) 21 July 2017 (2017-07-21) entire text	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	Date of mailing of the international search report
04 September 2023	**26 September 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/027479

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-3

Document 1 (claims) discloses a method for producing a dimer of trichlorethylene represented by formula (1) from trichlorethylene, which involves dimerizing trichlorethylene at a temperature of 100°C to 200°C in the presence of a free radical generator. Here, the invention in document 1 does not specify the use of a dimer of trichlorethylene as a solvent, it is recognized that a dimer of trichlorethylene exists in the reaction system, and therefore cannot be distinguished from the invention in claims 1-2 of the present application using trichloroethylene as a solvent. Thus, the invention in claims 1-2 lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature. However, claim 3 dependent on claim 1 has the special technical feature in which the reaction is carried out under atmospheric pressure. Therefore, claims 1-3 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 4-8

Thus, the invention in claim 4 and the invention 1 has no other same or corresponding technical features.

Thus, the invention in claim 4 cannot be classified as invention 1.

Also, the invention in claim 4 has the special technical feature in which hexachlorobutadiene is produced from the trichlorethylene dimer represented by formula (1) by chlorination and dechlorination hydrogenation reactions, and is thus classified as invention 2. Also, claims 5-6 have the same technical feature as claim 4, and are thus classified as invention 2.

(Invention 3) Claims 7-8

The invention in claims 7-8 of the present application is an invention of a method for producing 1,2,3,4-tetrachloro-1,1,2,3,4,4-hexafluorobutane, and is different from invention 1 and invention 2, and thus is classified as invention 3.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☑ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/027479

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 10-204007 A	04 August 1998	(Family: none)	
CN 111116302 A	08 May 2020	(Family: none)	
CN 106966859 A	21 July 2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/027479

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 17/281(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 17/20(2006.01)i; C07C 17/25(2006.01)i; C07C 19/10(2006.01)i; C07C 21/04(2006.01)i
FI: C07C17/281; C07C21/04; C07C17/25; C07C17/20; C07C19/10; C07B61/00 300

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（ＩＰＣ））

C07C17/281; C07B61/00; C07C17/20; C07C17/25; C07C19/10; C07C21/04

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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/REGISTRY/CASREACT (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	関連する請求項の番号
X	JP 10-204007 A (日本油脂株式会社) 04.08.1998 (1998-08-04) 特許請求の範囲，実施例，[0008]	1-3
A		4-8
A	CN 111116302 A (ZHEJIANG JUHUA TECHNOLOGY CENTER CO., LTD.) 08.05.2020 (2020-05-08) 実施例5	1-8
A	CN 106966859 A (YANGZHOU UNIVERSITY) 21.07.2017 (2017-07-21) 全文	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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
04.09.2023	26.09.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
神谷　昌克 4H 2668
電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/027479

第Ⅲ欄　　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明１）請求項１－３
　文献１にはトリクロロエチレンから式（１）で表されるトリクロロエチレンの二量体を製造する方法であって、フリーラジカル発生剤の存在下で１００℃～２００℃の温度でトリクロロエチレンを二量化反応させる方法が記載されている（特許請求の範囲）。ここで、文献１に記載の発明は、溶媒としてトリクロロエチレンの二量体を使用することを特定していないが、反応系中にはトリクロロエチレンの二量体が存在するものと認められるから、トリクロロエチレンを溶媒として使用する本願請求項１－２に係る発明と区別できない。よって、本願請求項１－２に係る発明は、文献１により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、本願請求項１の従属請求項である本願請求項３は、反応を大気圧下で行うという特別な技術的特徴を有している。したがって、請求項１－３を発明１に区分する。

（発明２）請求項４－８
　本願請求項４に係る発明は、発明１と同一の又は対応する技術的特徴を有していない。
　したがって、本願請求項４に係る発明は発明１に区分できない。
　一方、本願請求項４に係る発明は、式（１）で表されるトリクロロエチレン二量体から塩素化及び脱塩化水素化反応によってヘキサクロロブタジエンを製造するという特別な技術的特徴を有しているので、発明２に区分する。また、本願請求項５－６に係る発明も、同一の技術的特徴を有しているから、発明２に区分する。

（発明３）請求項７－８
　本願請求項７－８に係る発明は、１，２，３，４－テトラクロロ－１，１，２，３，４，４－ヘキサフルオロブタンを製造する方法の発明であり、発明１及び発明２とは異なるから、発明３に区分する。

1. ☐　出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☑　追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐　出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☐　出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐　追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐　追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐　追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/027479

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	10-204007	A	04.08.1998	（ファミリーなし）	
CN	111116302	A	08.05.2020	（ファミリーなし）	
CN	106966859	A	21.07.2017	（ファミリーなし）	