(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
2010 年 2 月 4 日(04.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/013685 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 17/25 (2006.01) *C07C 21/19* (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/063364

(22) 国際出願日: 2009 年 7 月 27 日(27.07.2009)

(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 2008-196260 2008 年 7 月 30 日(30.07.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 **(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)** [JP/JP]; 〒5308323 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 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 島田　朋生 **(SHIMADA, Tomoo)** [JP/JP]; 〒5660044 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 Osaka (JP). 松田　祐樹 **(MATSUDA, Yuuki)** [JP/JP]; 〒5660044 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 Osaka (JP). 大野　香織 **(OHNO, Kaori)** [JP/JP]; 〒5660044 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 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 **(Saegusa & Partners)**; 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１　北浜ＴＮＫビル Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2010/013685 A1

(54) **Title**: PROCESS FOR PRODUCTION OF FLUOROALKENE COMPOUND

(54) 発明の名称: フルオロアルケン化合物の製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed is a process for producing a 1H,1H,2H-perfluoroalkene or an α,ω-divinylperfluoroalkane by reacting a 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyl halide or an α,ω-bis(2-haloethyl)perfluoroalkane with an alkali metal hydroxide in the presence of at least one alcohol selected from the group consisting of methanol and ethanol, wherein the alkali metal hydroxide is used in an amount of 1.5 to 4 mol per liter of the alcohol. The process enables the production of a fluoroalkene compound having a vinyl group at its terminal, such as a 1H,1H,2H-perfluoroalkene and an α,ω-divinylperfluoroalkane, with high efficiency and at high purity without the need of any complicated post-treatment.

(57) 要約: 本発明は、メタノール及びエタノールからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルコールの存在下に、1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルハロゲン化物又はα,ω-ビス（2-ハロエチル）パーフルオロアルカンと、アルカリ金属水酸化物とを反応させて、1H,1H,2H-パーフルオロアルケン又はα,ω-ジビニルパーフルオロアルカンを製造する方法であって、アルカリ金属水酸化物の使用量がアルコール１リットルに対して 1.5～4mol の範囲内であることを特徴とする方法を提供するものである。本発明の方法によれば、1H,1H,2H-パーフルオロアルケン、α,ω-ジビニルパーフルオロアルカン等の末端にビニル基を有するフルオロアルケン化合物を製造する方法において、煩雑な後処理を要することなく、効率よく高純度のフルオロアルケン化合物を製造できる。

明　細　書

発明の名称 ： フルオロアルケン化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はフルオロアルケン化合物の効率的な製造方法に関する。

背景技術

[0002] 末端にビニル基を有するフルオロアルケン化合物の製造方法としては、アルコールの存在下に1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルハロゲン化物とアルキル金属水酸化物とを反応させて1H,1H,2H-パーフルオロアルケンとする方法が知られている（下記非特許文献１参照）。また、式：I $C_2H_4(CF_2)_n$ C_2H_4Iで表されるフッ素化されたα、ω－ジヨードアルカンをアルコールの存在下にアルカリ金属水酸化物と反応させて、脱ヨウ化水素反応によってα、ω－ジビニル化合物とする方法も知られている（下記非特許文献２参照）。

[0003] これらの方法では、生成したフルオロアルケン化合物を得るために、通常、後処理工程において、反応溶液に多量の水を加えてアルコール中に溶解しているフルオロアルケン化合物を分液させて回収する方法や、反応溶液を直接蒸留してフルオロアルケン化合物を回収する方法が採られる。しかしながら反応溶液に水を添加する方法では、分離されたアルコール層は水溶液の状態となり、アルコールを回収して再利用をする際には別途分留を行う必要がある。また、反応溶液を直接蒸留する場合には、目的物であるフルオロアルケン化合物をアルコールとの混合留分としてロスする懸念が高く、特にアルコールと共沸組成を持つ低分子量のフルオロアルケン化合物においては、蒸留による損失が顕著である。

[0004] このように、従来の末端にビニル基を有するフルオロアルケン化合物の製造方法は、生産時の採算性を悪化させる要因を含んでいるため、改善が望まれている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J.Org.Chem.1984,49,2361-2368.

非特許文献2：J.Fluorine.Chem.1995,73,151-158.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、1H,1H,2H-パーフルオロアルケン、α,ω-ジビニルパーフルオロアルカン等の末端にビニル基を有するフルオロアルケン化合物を製造する方法において、煩雑な後処理を要することなく、効率よく高純度のフルオロアルケン化合物を製造できる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねてきた。その結果、末端にハロゲン化エチル基を有するポリフルオロ化合物を原料として、メタノール、エタノールなどのアルコール中においてアルカリ金属水酸化物と反応させてフルオロアルケン化合物を製造する方法において、アルコール中のアルカリ金属水酸化物の濃度を特定の範囲に制限する場合には、驚くべきことに、目的とするフルオロアルケン化合物とアルコールが明確に２層分離して、分液操作をするだけで高純度のフルオロアルケン化合物を収率よく回収でき、従来の煩雑な回収操作やそれに伴う目的物の損失を回避できることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、下記のフルオロアルケン化合物の製造方法を提供するものである。

１．メタノール及びエタノールからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルコールの存在下に、一般式(I)：$Rf-C_2H_4-X$（式中、Rfは炭素数１～１１のパーフルオロアルキル基であり、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。）で表される1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルハロゲン化物と、一般式：MOH（式中、MはLi、Na又はKである）で表されるアルカリ金属水酸化物とを反応させて、一般式（II）：$Rf-CH=CH_2$（式中、Rfは上記に同じ）で表される1H,1H,2H-パーフルオロアルケンを製造する方法であって、

アルカリ金属水酸化物の使用量がアルコール１リットルに対して1.5～4molの範囲内であることを特徴とする、1H,1H,2H-パーフルオロアルケンの製造方法。

２．Rfが、炭素数５～１０のパーフルオロアルキル基である上記項１に記載の方法。

３．メタノール及びエタノールからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルコールの存在下に、一般式(III):X^1-C_2H_4-Rf^1-C_2H_4-X^2（式中、Rf^1は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基であり、X^1及びX^2は、同一又は異なって、それぞれ塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である）で表されるα,ω-ビス（2-ハロエチル）パーフルオロアルカンと、一般式:MOH（式中、MはLi、Na又はKである）で表されるアルカリ金属水酸化物とを反応させて、

一般式（IV）：H_2C=CH-Rf^1-CH=CH_2（式中、Rf^1は上記に同じ）で表されるα,ω-ジビニルパーフルオロアルカンを製造する方法であって、

アルカリ金属水酸化物の使用量がアルコール１リットルに対して1.5～4molの範囲内であることを特徴とする、α,ω-ジビニルパーフルオロアルカンの製造方法。

４．アルカリ金属水酸化物の使用量がアルコール１リットルに対して2～3molの範囲内である上記項１～３のいずれかに記載の方法。

５．一般式（Ｉ）で表される1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルハロゲン化物又は一般式(III):X^1-C_2H_4-Rf^1-C_2H_4-X^2で表されるα,ω-ビス（2-ハロエチル）パーフルオロアルカンと、アルカリ金属水酸化物との反応で形成されるアルカリ金属ハロゲン化物が、LiBr、LiI、LiCl又はNaIである上記項１～４のいずれかに記載の方法。

６．アルコールがメタノールである上記項１～５のいずれかに記載の方法。

７．上記項１～６のいずれかに記載の方法によって1H,1H,2H-パーフルオロアルケン又はα,ω-ジビニルパーフルオロアルカンを製造した後、反応溶液を直接分液することを特徴とする1H,1H,2H-パーフルオロアルケン又はα,ω-ジビニルパーフルオロアルカンの回収方法。

[0009] 以下、本発明の製造方法について詳細に説明する。

[0010] 本発明では、原料としては、末端にハロゲン化エチル基を有するポリフルオロ化合物である一般式(I)：$Rf-C_2H_4-X$で表される1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルハロゲン化物、又は一般式(III)：$X^1-C_2H_4-Rf^1-C_2H_4-X^2$で表されるα,ω-ビス（2-ハロエチル）パーフルオロアルカンを用いる。

[0011] 上記一般式(I)：$Rf-C_2H_4-X$において、Rfは、炭素数１～１１のパーフルオロアルキル基であり、具体例としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロ-n-プロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-sec-ブチル基、パーフルオロ-tert-ブチル基、パーフルオロ-n-アミル基、パーフルオロ-sec-アミル基、パーフルオロ-tertーアミル基、パーフルオロイソアミル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロイソヘキシル基、パーフルオロネオヘキシル基、パーフルオロ-n-ヘプチル基、パーフルオロイソヘプチル基、パーフルオロネオヘプチル基、パーフルオロ-n-オクチル基、パーフルオロイソオクチル基、パーフルオロネオオクチル基、パーフルオロ-n-ノニル基、パーフルオロネオノニル基、パーフルオロイソノニル基、パーフルオロ-n-デシル基、パーフルオロイソデシル基、パーフルオロネオデシル基、パーフルオロ-sec-デシル基、パーフルオロ-tert-デシル基等を挙げることができる。

[0012] 本発明では、パーフルオロアルキル基としては、入手が容易であって、アルコールとの分離が良好な点で、炭素数２～１０のパーフルオロアルキル基が好ましく、特にアルコールとの分離が良好で高収率で目的物が得られる点で炭素数５～１０程度のパーフルオロアルキル基が好ましい。

[0013] 上記一般式(I)において、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。特に、入手の容易性を考慮すると臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、ヨウ素原子が最も好ましい。

[0014] 一般式(I)：$Rf-C_2H_4-X$で表される化合物の内で、入手の容易性を考慮すると、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロブタン、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロイソペンタン、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロヘキサン、1H,1H,2

H,2H,1-ヨードパーフルオロイソヘプタン、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロオクタン、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロイソノナン、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロデカン、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロイソウンデカン、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロドデカン、1H,1H,2H,2H,1-ブロモパーフルオロヘキサン、1H,1H,2H,2H,1-ブロモパーフルオロオクタン、1H,1H,2H,2H,1-ブロモパーフルオロデカン1H,1H,2H,2H,1-クロロパーフルオロヘキサン、1H,1H,2H,2H,1-クロロパーフルオロオクタンおよび1H,1H,2H,2H,1-クロロパーフルオロデカンが好ましい。中でも特に1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロヘキサン、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロオクタン、1H,1H,2H,2H,1-ヨードパーフルオロデカン等が好ましい。

[0015] 本発明方法において原料として用いる化合物の内で、一般式(III):X^1-C_2H_4-Rf^1-C_2H_4-X^2で表されるα,ω-ビス（2-ハロエチル）パーフルオロアルカンにおいて、Rf^1は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基であり、その具体例としては、パーフルオロメチレン基、パーフルオロエチレン基、パーフルオロプロピレン基、パーフルオロブチレン基、パーフルオロペンチレン基、パーフルオロヘキシレン基、パーフルオロヘプチレン基、パーフルオロオクチレン基、パーフルオロノニレン基、パーフルオロデシレン基が挙げられる。中でもパーフルオロブチレン基、パーフルオロヘキシレン基、パーフルオロオクチレン基、パーフルオロデシレン基が入手の容易性の観点から好ましい。

[0016] また、一般式（III）において、X^1及びX^2は、同一又は異なって、それぞれ塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。特に、入手の容易性を考慮すると臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、ヨウ素原子が最も好ましい。

[0017] 一般式(III):X^1-C_2H_4-Rf^1-C_2H_4-X^2で表される化合物のうちでは、入手の容易性を考慮すると、3,3,4,4,5,5,6,6-オクタフルオロ-1,8-ジヨードオクタン、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,-ドデカフルオロ-1,10-ジヨードデカン、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-ヘキサデカフルオロ-1,12-ジヨードドデカン等が好ましい。

[0018] 本発明方法では、上記した一般式（Ｉ）又は一般式（III）で表されるポリ

フルオロ化合物と反応させる原料物質として、一般式:MOH（式中、MはLi、Na又はKである）で表されるアルカリ金属水酸化物を用いる。アルカリ金属水酸化物の具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができる。これらのアルカリ金属水酸化物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。これらの内で、特に、安価で入手可能である点で水酸化ナトリウムが好ましい。

[0019] アルカリ金属水酸化物の使用量については特に限定的ではないが、経済性を考慮すると、一般式(I)：$Rf-C_2H_4-X$で表される1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルハロゲン化物１モルに対して１～１．５モル程度とすることが好ましく、１～１．２モル程度とすることがより好ましい。また、一般式(III):$X^1-C_2H_4-Rf^1-C_2H_4-X^2$で表されるα,ω-ビス（2-ハロエチル）パーフルオロアルカン１モルに対して２～２．５モル程度とすることが好ましく、２～２．２モル程度とすることがより好ましい。

[0020] 本発明では、メタノール及びエタノールからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルコールの存在下に反応を行うことが必要である。

[0021] 本発明の製造方法の重要な特徴は、上記したアルコールの存在下に行う反応において、アルカリ金属水酸化物の使用量を、アルコール１リットルに対して１．５mol～４molの範囲内とすることである。この様な特定の濃度範囲でアルカリ金属水酸化物を用いることによって、反応後に生成するフルオロアルケン、即ち、一般式（II）：$Rf-CH=CH_2$（式中、Rfは上記に同じ）で表される1H,1H,2H-パーフルオロアルケン又は一般式（IV）：$H_2C=CH-Rf^1-CH=CH_2$（式中、Rf^1は上記に同じ）で表されるα,ω-ジビニルパーフルオロアルカンが、アルコールから分離して、フルオロアルケン層とアルコール層に二層に明確に分離する。これにより、フルオロアルケン層とアルコール層を分液するのみで、高純度のフルオロアルケンを回収することができる。また、アルコール層に溶解するフルオロアルケンの量が非常に少ないので、フルオロアルケンの収率も大きく向上する。

[0022] アルカリ金属水酸化物の使用量は、特に、アルコール１リットルに対して

２mol～３molの範囲内とすることが好ましい。これにより、アルコール層からのフルオロアルケンの分離性が良好となり、高純度のフルオロアルケンを高収率で得ることが可能となる。

[0023] アルコールとしては、メタノール及びエタノールの何れか一方、又は両方を用いることができるが、一般により安価に入手することが可能であって、水との共沸組成を持たないために回収が容易であり、更に、フルオロアルケンの溶解量が少なく、分液後の収率が良好である点でメタノールが好ましい。

[0024] 本発明では、特に、上記した一般式（Ｉ）又は一般式（III）で表される末端にハロゲン化エチル基を有するポリフルオロ化合物と一般式:MOHで表されるアルカリ金属水酸化物との反応で形成されるアルカリ金属ハロゲン化物が、LiBr、LiI、LiCl、NaI等であることが好ましく、NaIであることがより好ましい。これらのアルカリ金属ハロゲン化物はアルコールへの溶解性が良く、生成物であるフルオロアルケン化合物のアルコール層からの分離を容易にすることができる。

[0025] 本発明の製造方法は水の存在下に行っても良いが、アルコールに対して水の量が多すぎると反応速度の低下を招き、反応後のアルコールの回収に支障を来たして本発明の効力を損なう恐れがある。このため、アルコール１００体積部に対して４５体積部以下であることが好ましく、１１．５体積部以下であることが特に好ましい。

[0026] 本発明の製造方法を実施するための具体的な方法については特に限定的ではないが、製造方法の一例を示すと次の通りである。

[0027] まず、ナスフラスコ等の容器にアルカリ金属水酸化物、アルコール、及び原料とする一般式（Ｉ）又は一般式（III）で表されるポリフルオロ化合物を投入して反応を行う。この時、必要であれば反応溶液を加熱、攪拌しても良い。

[0028] アルカリ金属水酸化物は、一般式（I）又は（III）の化合物と同時にアルコールに添加してもよく、或いは、一般式（I）又は（III）の化合物を添加

する前に予めアルコールに溶解して用いてもよい。

[0029] 反応温度は特に限定されないが、反応速度や安全性、経済性を考慮すると、通常、０～１５０℃程度、好ましくは２０～１００℃程度とすればよい。

[0030] 反応時の圧力については、特に限定されるものではなく、通常は、常圧又は加圧下に反応を行うことができる。

[0031] 反応時間については、通常、１～１０時間程度とすればよい。

[0032] 上記した方法によって、フルオロアルケン化合物を製造した後、反応溶液を静置することによって、目的物であるフルオロアルケン層とアルコール層との二層に分離する。下層のポリフルオロアルケンを分液によって回収することによって、高純度のフルオロアルケン化合物を得ることができる。また、アルコール層に溶解するフルオロアルケン化合物が非常に少ないので、高収率でフルオロアルケン化合物を得ることができる。得られたフルオロアルケン化合物は、更に必要に応じて、常法に従って、抽出、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー、洗浄などの公知の方法で精製すればよい。

[0033] 分離された上層には、アルコールの他に、アルカリ金属ハロゲン化物等が含まれるので、必要に応じて、蒸留、晶析などの公知の方法によって、アルコール、アルカリ金属ハロゲン化物等を回収することが可能である。この際、本発明の方法では、多量の水を添加していないため、回収をより簡便に行うことができる。

発明の効果

[0034] 本発明のフルオロアルケン化合物の製造方法によれば、生成物を分液するという非常に簡単な方法によって、高純度のフルオロアルカン化合物を収率よく得ることができる。このため、反応後の後処理工程が簡便になり、フルオロアルケン化合物を効率よく得ることができる。

[0035] 得られたフルオロアルケン化合物は、例えば、樹脂製品原料、有機合成中間体などの各種用途に有効に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実

施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0037] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに、95%水酸化ナトリウム１０９．２７０ｍｍｏｌおよびメタノール３８．７６ｇを投入して、水酸化ナトリウムが溶解するまで５０℃で攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化ナトリウム量は2.19 molである。

[0038] 水酸化ナトリウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン１０５．５９１ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。

[0039] 加熱、攪拌を停止して静置後、得られたやや白色に濁った２層の溶液を分液して３４．６５ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロオクテンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９９．０９%であった。また、分離されたメタノール層の重量は５６．９３ｇであった。

実施例 2

[0040] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに、95%水酸化ナトリウム１０８．３００ｍｍｏｌおよびメタノール２９．３６ｇを投入して、水酸化ナトリウムが溶解するまで５０℃で攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化ナトリウム量は2.85 molである。

[0041] 水酸化ナトリウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン１０５．６１２ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。

[0042] 加熱、攪拌を停止して静置後、得られたやや白色に濁った２層の溶液を分液して３４．８６ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロオクテンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９８．８８%であった。また、分離されたメタノール層の重量は４７．３３ｇであった。

実施例 3

[0043] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに、95%水酸化ナトリウム１０９．２５０ｍｍｏｌおよびメタノール３４．５５ｇを投入して、水

酸化ナトリウムが溶解するまで５０℃で攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化ナトリウム量は2.43 molである。

[0044] 水酸化ナトリウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン１０５．５７０ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。

[0045] 加熱、攪拌を停止して静置後、得られたやや白色に濁った２層の溶液を分液して３４．７３ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロオクテンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９８．９６%であった。また、分離されたメタノール層の重量は５２．８３ｇであった。

実施例 4

[0046] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに、98%水酸化ナトリウム１０８．５３５ｍｍｏｌおよびメタノール３８．７４ｇを投入して、水酸化ナトリウムが溶解するまで５０℃で攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化ナトリウム量は2.17 molである。

[0047] 水酸化ナトリウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロデカン１０４．９９６ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。

[0048] 加熱、攪拌を停止して静置後、得られたやや淡茶色に濁った２層の溶液を分液して４５．８１ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロデセンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９８．５９%であった。また、分離されたメタノール層の重量は５６．１０ｇであった。

実施例 5

[0049] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに、98%水酸化リチウム１０９．２５３ｍｍｏｌおよびメタノール３８．５６ｇを投入して、５０℃で１時間攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化リチウム量は2.19 molである。

[0050] 大部分の水酸化リチウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン１０５．５９１ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌

を行った。

[0051] 加熱、攪拌を停止して静置後、得られたやや白色に濁った２層の溶液を分液して３１．９１ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロオクテンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９８．５３%であった。また、分離されたメタノール層の重量は５７．６３ｇであった。

実施例 6

[0052] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに98%水酸化リチウム１０９．２５３ｍｍｏｌおよびメタノール３８．４８ｇを投入して、５０℃で１時間攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化リチウム量は2.19 molである。

[0053] 大部分の水酸化リチウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-ブロモパーフルオロオクタン１０５．５２７ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。

[0054] 加熱、攪拌を停止して静置後、得られたやや白色に濁った２層の溶液を分液して３４．３３ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロオクテンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９７．９６%であった。また、分離されたメタノール層の重量は５０．３６ｇであった。

実施例 7

[0055] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに98%水酸化リチウム１０８．８４３ｍｍｏｌおよびメタノール３８．４５ｇを投入して、５０℃で１時間攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化リチウム量は2.18molである。

[0056] 大部分の水酸化リチウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-クロロパーフルオロオクタン１０５．５５５ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。

[0057] 加熱、攪拌を停止して静置後、得られたやや白色に濁った２層の溶液を分液して３４．１４ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロオクテンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９７．１６%であった

。また、分離されたメタノール層の重量は４５．０７ｇであった。

比較例１

[0058] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに、95%水酸化ナトリウム１０８．７７５ｍｍｏｌおよびメタノール１９．７４ｇを投入して、水酸化ナトリウムが溶解するまで５０℃で攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化ナトリウム量は4.18 molである。

[0059] 水酸化ナトリウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン１０５．５４９ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。

[0060] 加熱、攪拌を停止して静置後、白色結晶が析出して白色に濁った２層の溶液を分液して３２．３２ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロオクテンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９７．０８%であった。また、分離されたメタノール層の重量は４０．２４ｇであった。

[0061] 反応後に白色結晶が多く析出して２層の界面に浮遊していたため、両層の分液が困難であった。

比較例２

[0062] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに95%水酸化ナトリウム１０９．２５０ｍｍｏｌおよびメタノール８７．３３ｇを投入して、水酸化ナトリウムが溶解するまで５０℃で攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化ナトリウム量は0.96 molである。

[0063] 水酸化ナトリウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン１０５．５７０ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。

[0064] 加熱、攪拌を停止して静置後、得られたごく僅かに白色に濁った２層の溶液を分液して２７．３８ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロオクテンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９９．２７%であった。また、分離されたメタノール層の重量は１１２．３２ｇであった。

[0065] メタノール層のガスクロマトグラフィーによる分析の結果、メタノール層

に1H,1H,2H-パーフルオロオクテンが多く溶解していることが確認された。

比較例３

[0066] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに95%水酸化ナトリウム２１９．９２５ｍｍｏｌおよびメタノール７９．００ｇを投入して、水酸化ナトリウムが溶解するまで５０℃で攪拌を行った。この場合のメタノール１リットルに対する水酸化ナトリウム量は2.20 molである。

[0067] 水酸化ナトリウムが溶解した後に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン２１１．０１３ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。

[0068] 次いでフラスコ内を減圧して反応溶液を蒸発させてコールドトラップに捕集した。捕集された液体は２層に分離しており、これを分液して５３．８９ｇの1H,1H,2H-パーフルオロオクテンを得た。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９１．２０%であった。なお、分離されたメタノール層の重量は９３．６３ｇ、フラスコ内に残った白色固体の重量は３３．１４ｇであった。

[0069] 以上の結果より、反応溶液を直接分液する方法ではなく、蒸発回収した後、分液して回収する方法では、目的物の純度及び収率が低下することがわかる。

比較例４

[0070] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに95%水酸化ナトリウム１１０．２００ｍｍｏｌおよびイソプロパノール３８．３２ｇを投入して、５０℃で攪拌を行った。溶液は１．５時間後に白色スラリーとなった。

[0071] 次に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン１０５．６１２ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。その間に反応溶液は２層に分液した無色透明溶液となり、針状結晶が沈殿した。

[0072] 加熱、攪拌を停止後に反応溶液をろ過して針状結晶を除去した後に両層を分液して３８．３２ｇの下層を1H,1H,2H-パーフルオロオクテンとして回収した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は９１．３７%であっ

た。また、分離されたメタノール層の重量は６９．２６ｇ、ろ別された白色針状結晶の重量は２．３７ｇであった。

比較例５

[0073] ジムロート冷却管を装着した200ｍＬのナスフラスコに95%水酸化ナトリウム１０８．５３８ｍｍｏｌおよびtert-ブタノール３８．３５ｇを投入して、５０℃で攪拌を行った。１．５時間後においても水酸化ナトリウムは溶解せず、水酸化ナトリウムの粒が残った白色懸濁液となった。液相は均一であった。

[0074] 次に1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン１０５．５４９ｍｍｏｌを投入し、さらに２時間、５０℃で攪拌を行った。反応前後で溶液の状態は変わらず、２時間後において水酸化ナトリウムの粒が残った均一相溶液であったため、分液によって目的の1H,1H,2H-パーフルオロオクテンを得ることはできなかった。また、1H,1H,2H,2H-1-ヨードパーフルオロオクタン投入より２時間後の時点での転化率はガスクロマトグラフィーによる分析の結果、わずかに３１．４５%であった。

[0075] 以上の実施例および比較例より、本発明で示される製造方法は反応後に分液操作のみで目的の末端にビニル基を有するフルオロアルケン化合物を高効率的に得ることが可能であることを確認できる。

請求の範囲

[請求項1] メタノール及びエタノールからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルコールの存在下に、一般式(I)：$Rf-C_2H_4-X$（式中、Rfは炭素数１～１１のパーフルオロアルキル基であり、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。）で表される1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルハロゲン化物と、一般式:MOH（式中、MはLi、Na又はKである）で表されるアルカリ金属水酸化物とを反応させて、一般式（II）：$Rf-CH=CH_2$（式中、Rfは上記に同じ）で表される1H,1H,2H-パーフルオロアルケンを製造する方法であって、

アルカリ金属水酸化物の使用量がアルコール１リットルに対して1.5～4molの範囲内であることを特徴とする、1H,1H,2H-パーフルオロアルケンの製造方法。

[請求項2] Rfが、炭素数５～１０のパーフルオロアルキル基である請求項１に記載の方法。

[請求項3] アルカリ金属水酸化物の使用量がアルコール１リットルに対して2～3molの範囲内である請求項１に記載の方法。

[請求項4] 一般式（Ｉ）で表される1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルハロゲン化物と、アルカリ金属水酸化物との反応で形成されるアルカリ金属ハロゲン化物が、LiBr、LiI、LiCl又はNaIである請求項１に記載の方法。

[請求項5] アルコールがメタノールである請求項１に記載の方法。

[請求項6] 請求項１に記載の方法によって1H,1H,2H-パーフルオロアルケンを製造した後、反応溶液を直接分液することを特徴とする1H,1H,2H-パーフルオロアルケンの回収方法。

[請求項7] メタノール及びエタノールからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルコールの存在下に、一般式(III):$X^1-C_2H_4-Rf^1-C_2H_4-X^2$（式中、$Rf^1$は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基であり、X^1及びX^2は、同一又は異なって、それぞれ塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である）

で表されるα,ω-ビス（2-ハロエチル）パーフルオロアルカンと、一般式:MOH（式中、MはLi、Na又はKである）で表されるアルカリ金属水酸化物とを反応させて、

一般式（IV）：$H_2C=CH-Rf^1-CH=CH_2$（式中、Rf^1は上記に同じ）で表されるα,ω-ジビニルパーフルオロアルカンを製造する方法であって、アルカリ金属水酸化物の使用量がアルコール１リットルに対して1.5～4molの範囲内であることを特徴とする、α,ω-ジビニルパーフルオロアルカンの製造方法。

[請求項8] アルカリ金属水酸化物の使用量がアルコール１リットルに対して2～3molの範囲内である請求項７に記載の方法。

[請求項9] 一般式（Ｉ）で表される1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルハロゲン化物と、アルカリ金属水酸化物との反応で形成されるアルカリ金属ハロゲン化物が、LiBr、LiI、LiCl又はNaIである請求項７に記載の方法。

[請求項10] 一般式(III):$X^1-C_2H_4-Rf^1-C_2H_4-X^2$で表されるα,ω-ビス（2-ハロエチル）パーフルオロアルカンと、アルカリ金属水酸化物との反応で形成されるアルカリ金属ハロゲン化物が、LiBr、LiI、LiCl又はNaIである請求項７に記載の方法。

[請求項11] アルコールがメタノールである請求項７に記載の方法。

[請求項12] 請求項７に記載の方法によってα,ω-ジビニルパーフルオロアルカンを製造した後、反応溶液を直接分液することを特徴とするα,ω-ジビニルパーフルオロアルカンの回収方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/063364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C17/25(2006.01)i, *C07C21/18*(2006.01)i, *C07C21/19*(2006.01)i

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)
C07C17/25, C07C17/23, C07C21/18, C07C21/19, C07C21/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-145811 A (F-TECH Inc.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claim 5; example 2 (Family: none)	7,8,11,12 1-6,10
Y	BRACE, Neal O. et al., Effect of a perfluoroalkyl group on the elimination and substitution reactions of two homologous series of perfluoroalkyl-substituted iodoalkanes, The Journal of Organic Chemistry, 1984, 49(13), 2361-2368	1-6,10

☐ 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
07 August, 2009 (07.08.09)	18 August, 2009 (18.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/063364

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 9
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
It is described in claim 9 that "represented by general formula (I)". However, the general formula (I) is not described
(continued to extra sheet)

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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:

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

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

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

in claim 7 to which claim 9 refers. Therefore, it is impossible to understand the invention of claim 9 specifically.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６３３６４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C17/25(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C07C21/19(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C07C17/25, C07C17/23, C07C21/18, C07C21/19, C07C21/20

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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(STN), REGISTRY(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 Y	JP 2002-145811 A (エフテック株式会社) 2002.05.22, 請求項５、実施例２（ファミリーなし)	7,8,11,12 1-6,10
Y	BRACE, Neal O. et al., Effect of a perfluoroalkyl group on the elimination and substitution reactions of two homologous series of perfluoroalkyl-substituted iodoalkanes, The Journal of Organic Chemistry, 1984, 49(13), 2361-2368	1-6,10

☐　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矛盾するものではなく、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 ０７．０８．２００９	国際調査報告の発送日 １８．０８．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　９３５７ 藤森　知郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６３３６４

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☑ 請求項 9 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求項９には、「一般式（Ｉ）で表される…」と記載されているが、請求項９が引用する請求項７には、一般式（Ｉ）が記載されていないから、請求項９に係る発明を特定して把握することができない。

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

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。

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。