

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-533276

(P2014-533276A)

(43) 公表日 平成26年12月11日 (2014. 12. 11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 17/087 (2006. 01)	C O 7 C 17/087	4 G 1 6 9
C O 7 C 19/10 (2006. 01)	C O 7 C 19/10	4 H O O 6
C O 7 C 21/18 (2006. 01)	C O 7 C 21/18	4 H O 3 9
C O 7 C 17/25 (2006. 01)	C O 7 C 17/25	
B O 1 J 27/12 (2006. 01)	B O 1 J 27/12 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-541302 (P2014-541302)	(71) 出願人	514094036
(86) (22) 出願日	平成24年11月9日 (2012. 11. 9)		マリオ ジョセフ ナッパ
(85) 翻訳文提出日	平成26年7月14日 (2014. 7. 14)		アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/064322		州 ニューアーク オークリッジ コート
(87) 国際公開番号	W02013/071024		3
(87) 国際公開日	平成25年5月16日 (2013. 5. 16)	(71) 出願人	514118273
(31) 優先権主張番号	61/558, 081		アンドリュー ジャクソン
(32) 優先日	平成23年11月10日 (2011. 11. 10)		アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア
(33) 優先権主張国	米国 (US)		州 ニューアーク トーマス レーン ノ
(31) 優先権主張番号	61/558, 086		ース 2
(32) 優先日	平成23年11月10日 (2011. 11. 10)	(71) 出願人	514094025
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ダニエル シー. メルケル
			アメリカ合衆国 1 4 1 2 7 ニューヨー
			ク州 オーチャード パーク マイルスト
			リップ ロード 6 9 9 0
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロハロアルカンを製造する触媒的フッ素化プロセス

(57) 【要約】

本開示内容は、 $T a F_5$ および $T i F_4$ からなる群から選択されるフッ素化触媒の存在下、反応区域内で $R_f C C l = C H_2$ の式を有するヒドロハロアルケンと $H F$ と反応させて、 $R_f C F C l C H_3$ の式を有するヒドロハロアルカンを含む生成物混合物を生成させる工程を含み、 R_f がペルフルオロ化されたアルキル基である、フッ素化プロセスを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$R_f C F_2 C H_3$ または $R_f C H C l C H_2 F$ を実質的に形成することなしに、 $R_f C F C l C H_3$ を実質的に形成するのに有効な量の $T a F_5$ および $T i F_4$ からなる群から選択されるフッ素化触媒の存在下、反応区域内で $R_f C C l = C H_2$ の式を有するヒドロハロアルケンと $H F$ と反応させて、 $R_f C F C l C H_3$ の式を有するヒドロハロアルカンを含む生成物混合物を生成する工程を含み、 R_f はペルフルオロ化されたアルキル基を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記生成物混合物から $R_f C F C l C H_3$ の式を有する前記ヒドロハロアルカン回収する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

R_f が $C F_3$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

$C F_3 C F C l C H_3$ への生成物選択性が少なくとも 90 モル%であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記生成物混合物が $C F_3 C F_2 C H_3$ をさらに含み、および $C F_3 C H_2 C H_3$ への生成物選択性が 2 モル%以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記フッ素化触媒が $T a F_5$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記反応区域の温度は約 90 から約 160 であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記反応区域の温度は約 95 から約 160 であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記反応区域の温度は約 95 から約 125 であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記反応区域の温度は約 98 から約 114 の範囲で変動することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 11】

存在する $T a F_5$ の量は、前記ヒドロハロアルケンの約 1 モル%から約 30 モル%の範囲で変動することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 12】

存在する $T a F_5$ の量は、前記ヒドロハロアルケンの約 10 モル%から約 20 モル%の範囲で変動することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 13】

前記フッ素化触媒が $T i F_4$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 14】

前記反応区域の温度は約 90 から約 200 であることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記反応区域の温度は約 120 から約 180 であることを特徴とする請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記反応区域の温度は約 140 から約 160 であることを特徴とする請求項 14 に記載の方法。

50

【請求項 17】

存在する TiF_4 の量は、前記ヒドロハロアルケンの約 1 モル % から約 30 モル % の範囲で変動することを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 18】

存在する TiF_4 の量は、前記ヒドロハロアルケンの約 10 モル % から約 30 モル % の範囲で変動することを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 19】

$\text{R}_f\text{CFClCH}_3$ の式を有する回収されたヒドロハロアルカンを経脱塩素化水素化して、 $\text{R}_f\text{CF}=\text{CH}_2$ の式を有するヒドロフルオロアルケンを含む生成物混合物を製造する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 20】

R_f が CF_3 であることを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

TaF_5 および HF を収容する反応区域に、 HF および有機供給混合物を供給する工程であって、前記有機供給混合物は、約 18.2 モル % の $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 、約 80 モル % の $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ 、および約 1.6 モル % の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ を含む工程と

；
前記反応区域内で前記有機供給混合物由来の $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ を HF と反応させて、追加の $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ を生成させる工程と
を含み、前記反応区域の温度は約 98 から約 114 までであり、前記反応区域の圧力は、約 130 psig (約 1.0 MPa) から約 200 psig (約 1.5 MPa) までであることを特徴とする、 $\text{CHF}_3\text{CFClCH}_3$ を作製するための液相フッ素化プロセス。

20

【請求項 22】

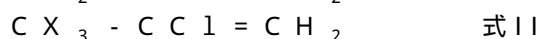
TaF_5 および HF を収容する反応区域に、 HF および $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ を供給する工程と、

前記反応区域内で $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ を HF と反応させて、 $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ を生成させる工程と
を含み、前記反応区域の温度は約 98 から約 103 までであり、前記反応区域の圧力は、約 125 psig (約 0.96 MPa) から約 145 psig (約 1.1 MPa) までであることを特徴とする、 $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ を作製するための液相フッ素化プロセス。

30

【請求項 23】

a. 式 I、II および III:



(式中、少なくとも 1 つの X がフッ素ではないことを条件として、X は、F、Cl、Br および I からなる群から独立的に選択される) から選択される構造を有する少なくとも 1 種の化合物を含む出発組成物を提供する工程と；

40

b. 前記出発組成物を第 1 のフッ素化剤と接触させて、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンおよび第 1 の塩素含有副生成物を含む第 1 中間体組成物を生成する工程と；

c. 前記第 1 中間体組成物を、 TaF_5 および TiF_4 からなる群から選択されるフッ素化触媒の存在下、第 2 のフッ素化剤と接触させて、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパンおよび 1,1,1,3-テトラフルオロ-2-クロロプロパンを実質的に形成することなしに、2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパンを含む生成物を生成する工程と；

d. 2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパンを経脱塩化水素化して、2,3,3,3-テトラフルオロプロパン-1-エンを含む反応生成物を生成する工程と

50

を含むことを特徴とする 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン - 1 - エンを調製する方法。

【請求項 24】

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ への生成物選択性が 2 モル % 以下であることを特徴とする請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記フッ素化触媒が TaF_5 であることを特徴とする請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

存在する TaF_5 の量は 2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロパンの量の約 1 モル % から約 30 モル % の範囲で変動し、温度範囲が約 90 から約 160 までの範囲で変動することを特徴とする請求項 25 に記載の方法。

10

【請求項 27】

前記フッ素化触媒が TiF_4 であることを特徴とする請求項 23 に記載の方法。

【請求項 28】

存在する TiF_4 の量は 2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロパンの量の約 1 モル % から約 30 モル % の範囲で変動し、温度範囲が約 90 から約 200 までの範囲で変動することを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本開示内容は、一般的に、ヒドロハロアルカン類を製造する触媒的フッ素化プロセスに関する。より詳細には、本開示内容は、触媒として TaF_5 または TiF_4 を用いる、 HF によるヒドロハロアルケン類のフッ素化反応に関する。

【背景技術】

【0002】

本願は、ともに 2011 年 11 月 10 日に出願された米国特許仮出願第 61 / 558, 081 号および米国特許仮出願第 61 / 558, 086 号の優先権を主張し、それら出願は参照により本明細書の一部をなすものとする。

【0003】

HFC (ヒドロクロロフルオロカーボン類) のようなヒドロハロアルカン類は、広範囲の用途において用いることができ、その用途は、エアゾール噴射剤、冷媒、清浄剤、熱可塑性および熱硬化性フォームの膨張剤、熱交換媒体、気体状誘電体、消火剤および火抑制剤、パワーサイクル作動流体、重合媒体、微粒子除去流体、キャリア流体、パフ磨き研磨剤、および置換乾燥剤としての使用を含む。それらは、 HFO 類 (ヒドロフルオロオレフィン類) に至る中間体としても有用である。 HFO 類は、成層圏オゾン層に対して安全であるだけでなく、低い地球温暖化係数 (GWP) を有する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2009 / 0018377 号明細書

40

【特許文献 2】米国特許第 5155082 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 3258500 号明細書

【特許文献 4】米国特許出願公開第 2010 / 0105967 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 7943015 号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示内容は、 TaF_5 および TiF_4 からなる群から選択される有効な量のフッ素化触媒の存在下、実質的に $\text{R}_f\text{CF}_2\text{CH}_3$ を形成することなしに、 $\text{R}_f\text{CFClCH}_3$ の式を有するヒドロハロアルカンを含む生成物混合物を生成する条件下で、反応区域内で R

50

$R_f C C l = C H_2$ の式を有するヒドロハロアルケンと HF と反応させることを含むフッ素化プロセスを提供する。式中、 R_f は、ペルフルオロ化されたアルキル基である。これらの反応は、 $R_f C F C l C H_3$ の形成を促進し、かつ $R_f C F_2 C H_3$ および $R_f C H C l C H_2 F$ の生成を最小化する条件下で実施される。

【発明を実施するための形態】

【0006】

以下の一般的な記載および以下の詳細な記載は、例示および説明のみを目的とし、添付の特許請求の範囲で規定される本発明を限定するものではない。任意の1つまたは複数の実施形態の他の特徴および利点は、以下の詳細な記載および特許請求の範囲から明らかになるであろう。

10

【0007】

本明細書で用いられる際に、「含む」、「含み」、「含む」、「含み」、「有する」、「有し」または任意のそれらの変形は、非排他的な包含関係を包含することを意図する。たとえば、要素のリストを含むプロセス、方法、物品または装置は、必ずしもそれらの要素のみに限定されるものではなく、明示的に列挙されていない要素、またはそのプロセス、方法、物品または装置に固有の要素を含んでもよい。さらに、それに反する明示的な記載がない限り、「または」は、包含的な「または」を意味し、排他的な「または」ではない。たとえば、A または B という条件は、A が真であり（存在し）および B が偽である（存在しない）場合、A が偽であり（存在せず）および B が真である（存在する）場合、ならびに、A および B の両方が真である（存在する）場合、のいずれか1つによって満たされる。

20

【0008】

同様に、本明細書に記載される複数の要素および成分を記載するために「a」または「a_n」を用いている。これは、単に、便宜上、および本発明の範囲の一般的意味を与えるために行われている。この記載は、1つまたは少なくとも1つを含むと解釈すべきである。さらに、別の意味を有することが明白である場合を除いて、単数は複数を含み、逆に複数

【0009】

別の定義がなされていない限りにおいて、本明細書で用いられる全ての技術用語および科学用語は、本発明の属する技術分野の通常の知識を有する者によって一般的に理解されるものと同義を有する。矛盾が発生する場合には、定義を含めて本明細書の内容が優先する。本明細書に記載されるものと同様または等価な方法および材料を本発明の実施形態の実施または試験に用いることができるが、好適な方法および材料を後述する。加えて、材料、方法、および実施例は、単に例示的であり、何ら限定することを意図しない。

30

【0010】

量、濃度、または他の値またはパラメータが、範囲、好ましい範囲、あるいは、好ましい上限値および/または好ましい下限値の列挙で与えられる場合、範囲が別個に開示されているか否かにかかわらず、これは、任意の上限値または好ましい値と、任意の下限値または好ましい値との任意の対で形成される全ての範囲を具体的に開示していると理解すべきである。数値の範囲が本明細書中に記載されている場合、別の記載がない限りにおいて、数値の範囲は、その末端、および範囲内の全ての整数および分数を含むことを意図している。

40

【0011】

本明細書で用いられる際に、「脱塩化水素化する」、「脱塩化水素化」、または「脱塩化水素化された」という用語は、分子内の隣接する炭素上の水素および塩素が除去されるプロセスを意味する。

【0012】

本明細書で用いられる際に、単独または「ペルフルオロ化されたアルキル基」のような複合語における「アルキル」という用語は、環式または非環式、および直鎖または分枝のアルキル基を含み、それらは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピルまたはそれ

50

らの異種の異性体のようなものである。たとえば、「アルキル」は、1～6炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のアルキル基、3～6個の環炭素原子および合計10個までの炭素原子を有する環式アルキル基を含む。

【0013】

本明細書で用いられる際に、「ペルフルオロ化されたアルキル基」という用語は、炭素原子上の全ての水素がフッ素で置換されたアルキル基を意味する。本発明のいくつかの実施形態において、ペルフルオロ化されたアルキル基は、ペルフルオロ化された $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。ペルフルオロ化された $C_1 \sim C_6$ アルキル基の例は、 $-CF_3$ および $-CF_2CF_3$ を含む。

【0014】

本明細書で用いられる際に、「 $CF_3CFClCH_3$ への生成物選択性」という用語は、得られた全ての有機生成物の総モル量に対する、 $CF_3CCl=CH_2$ のHFとの反応によって得られる $CF_3CFClCH_3$ のモルパーセンテージを意味する。

【0015】

本明細書で用いられる際に、「 $CF_3CF_2CH_3$ への生成物選択性」という用語は、得られた全ての有機生成物の総モル量に対する、 $CF_3CCl=CH_2$ のHFとの反応によって得られる $CF_3CF_2CH_3$ のモルパーセンテージを意味する。

【0016】

本明細書で用いられる際に、「 $CF_3CFClCH_3$ への位置選択性」という用語は、得られた $CF_3CFClCH_3$ および $CF_3CHClCFH_2$ の総モル量に対する、 $CF_3CCl=CH_2$ のHFとの反応によって得られる $CF_3CFClCH_3$ のモルパーセンテージを意味する。

【0017】

「実質的に $R_fCF_2CH_3$ を形成することなしに」の用語は、実質的に少量（たとえば、出発物質の $R_fCCl=CH_2$ に対して約2モル%未満である）の $R_fCF_2CH_3$ の形成を意味する。

【0018】

加えて、「実質的に $R_fCHClCH_2F$ を形成することなしに」の用語は、実質的に少量（たとえば、出発物質の $R_fCCl=CH_2$ に対して約5モル%未満である）の $R_fCHClCH_2F$ の形成を意味する。

【0019】

TaF_5 および TiF_4 からなる群から選択される有効な量のフッ素化触媒の存在下、実質的に $R_fCF_2CH_3$ および $R_fCHClCH_2F$ を形成することなしに $R_fCFClCH_3$ の式を有するヒドロハロアルカンを含む生成物混合物を生成する条件下で、反応区域内で $R_fCCl=CH_2$ の式を有するヒドロハロアルケンにHFと反応させることを含むフッ素化プロセスを提供する。式中、 R_f は、ペルフルオロ化されたアルキル基である。この反応は液相フッ素化プロセスである。

【0020】

本発明のいくつかの実施形態において、所望される生成物、すなわち $R_fCFClCH_3$ の式を有するヒドロハロアルkanは、生成物混合物から回収される。

【0021】

本発明のいくつかの実施形態において、ヒドロハロアルケン出発材料は、 $CF_3CCl=CH_2$ （すなわち、 R_f が CF_3 である）であり、ヒドロハロアルkan生成物は、 $CF_3CFClCH_3$ である。

【0022】

本発明のいくつかの実施形態において、ヒドロハロアルケン出発材料は、 $CF_3CF_2CCl=CH_2$ （すなわち、 R_f が CF_3CF_2 である）であり、ヒドロハロアルkan生成物は、 $CF_3CF_2CFClCH_3$ である。

【0023】

本発明のいくつかの実施形態において、フッ素化触媒は TaF_5 である。典型的には、

10

20

30

40

50

TaF₅ の存在下でフッ素化プロセスが実施される場合、反応区域の温度は、約 90 から約 160 までである。本発明のいくつかの実施形態において、温度は、約 95 から約 160 までである。本発明のいくつかの実施形態において、温度は、約 95 から約 125 までである。さらに別の実施形態において、反応温度は約 98 から約 114 までの範囲で変動する。

【0024】

典型的には、TaF₅ の存在下でフッ素化プロセスが実施される場合、反応に用いられる TaF₅ の量は、R_fCCl = CH₂ の式を有するヒドロハロアルケンの量の少なくとも 1 モル%である。本発明のいくつかの実施形態において、反応に用いられる TaF₅ の量は、R_fCCl = CH₂ の式を有するヒドロハロアルケンの量の少なくとも 10 モル%である。本発明のいくつかの実施形態において、反応に用いられる TaF₅ の量は、R_fCCl = CH₂ の式を有するヒドロハロアルケンの量の少なくとも 20 モル%である。本発明のいくつかの実施形態において、反応に用いられる TaF₅ の量は、R_fCCl = CH₂ の式を有するヒドロハロアルケンを基準として約 30 モル%までであることができる。いくつかの例において、反応に用いられる TaF₅ の量は、R_fCCl = CH₂ の式を有するヒドロハロアルケンの量の 20 モル%以下である。したがって、本発明の実施形態において、反応中に存在する TaF₅ の量は、ヒドロハロアルケンの約 1 モル%から約 30 モル%までの範囲内で変動する。別の実施形態において、それは、ヒドロハロアルケンの約 10 モル%から約 20 モル%までの範囲内で変動する。よって、本発明の別の態様において、反応に用いられる TaF₅ の量は、ヒドロハロアルケンの量の約 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、または 30 モル%である。

【0025】

本発明のいくつかの実施形態において、フッ素化触媒はTiF₄である。典型的には、TiF₄ の存在下でフッ素化プロセスが実施される場合、反応区域の温度は、約 90 から約 200 までである。本発明のいくつかの実施形態において、温度は、約 120 から約 180 までである。本発明のいくつかの実施形態において、温度は、約 140 から約 160 までである。

【0026】

典型的には、TiF₄ の存在下でフッ素化プロセスが実施される場合、反応に用いられる TiF₄ の量は、R_fCCl = CH₂ の式を有するヒドロハロアルケンの量の少なくとも 1 モル%である。本発明のいくつかの実施形態において、反応に用いられる TiF₄ の量は、R_fCCl = CH₂ の式を有するヒドロハロアルケンの量の少なくとも 10 モル%である。本発明のいくつかの実施形態において、反応に用いられる TiF₄ の量は、R_fCCl = CH₂ の式を有するヒドロハロアルケンの量の少なくとも 35 モル%である。いくつかの例において、反応に用いられる TiF₄ の量は、R_fCCl = CH₂ の式を有するヒドロハロアルケンの量の 35 モル%以下である。したがって、本発明の実施形態において、反応中に存在する TiF₄ の量は、ヒドロハロアルケンの約 1 モル%から約 35 モル%までの範囲内で変動する。別の実施形態において、存在する TiF₄ の量は、ヒドロハロアルケンの約 10 モル%から約 30 モル%までの範囲内で変動する。よって、本発明の別の態様において、反応に用いられる TiF₄ の量は、ヒドロハロアルケンの量の約 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、または 35 モル%である。

【0027】

TaF₅ および TiF₄ は、商業的に入手可能である。同様に、約 25 から約 180 の温度における、それぞれ TaCl₅ および TiCl₄ と HF の反応によって、それらを作製することもできる。本発明のいくつかの実施形態において、温度は約 25 から約 130 までである。本発明のいくつかの実施形態において、TaF₅ および TiF₄ は

、フッ素化プロセスに用いる直前に調製される。たとえば、フッ素化プロセスに用いる同一の反応器中で、 TaCl_5 または TiCl_4 を過剰量の HF で処理することができる。反応から発生する HCl を反応器から放出し、得られる TaF_5 / HF または TiF_4 / HF 混合物を、引き続くフッ素化反応に用いることができる。

【0028】

典型的には、本開示のフッ素化プロセスは、無水条件下または実質的に無水な条件下で実施される。それら条件は、可能な限り多くの水分（反応に有害である）を反応区域から除去すべきであることを意味する。

【0029】

典型的には、本開示のフッ素化プロセスは液相中で実施される。 HF 、ヒドロハロアルケン出発物質およびヒドロハロアルカン生成物は、 TaF_5 および TiF_4 触媒の溶媒として機能することができ、フッ素化プロセスを追加溶媒なしに実施することができる。

10

【0030】

本発明のいくつかの実施形態において、フッ素化プロセスは、追加溶媒の存在下で実施される。典型的には、追加溶媒は、不活性な化学化合物であり、反応中に他の化学化合物または触媒と反応すべきではない。用いられる場合、そのような不活性溶媒は、未転化の出発材料（ HF および $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ ）および所望される生成物（ $\text{R}_f\text{CFClCH}_3$ ）からの分離を可能にする温度で沸騰すべきである。本発明のいくつかの実施形態において、適当な不活性溶媒は、ペルフルオロ化されたアルカンである。本発明のいくつかの実施形態において、適当な不活性溶媒は、アセトニトリルおよびプロピオニトリルのような低分子量ニトリルである。本発明のいくつかの実施形態において、追加溶媒は、スルホランのようなスルホンである。

20

【0031】

フッ素化反応に用いられる、 HF 対 $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ の式を有するヒドロハロアルケンのモル比は、典型的には約 1 : 1 から約 100 : 1 である。本発明のいくつかの実施形態において、モル比は約 1 : 1 から約 20 : 1 である。本発明のいくつかの実施形態において、モル比は約 1 : 1 から約 10 : 1 である。本発明のいくつかの実施形態において、モル比は約 1 : 1 から約 5 : 1 である。本発明のいくつかの実施形態において、モル比は約 1 : 1 から約 2 : 1 である。

【0032】

典型的には、本開示のフッ素化プロセスは、自生圧力で実施される。本発明のいくつかの実施形態において、フッ素化プロセスに用いられる圧力は、約 100 psig（約 0.79 MPa）から約 800 psig（約 5.6 MPa）である。本発明のいくつかの実施形態において、フッ素化プロセスに用いられる圧力は、約 100 psig（約 0.79 MPa）から約 550 psig（約 3.9 MPa）である。本発明のいくつかの実施形態において、フッ素化プロセスに用いられる圧力は、約 100 psig（約 0.79 MPa）から約 270 psig（約 2.0 MPa）である。

30

【0033】

本開示のフッ素化プロセスは、バッチ式反応器、連続反応器、または当該技術において知られている方法によるそれら反応器の組み合わせ中で実施することができる。本発明のいくつかの実施形態において、 $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ の式を有するヒドロハロアルケンとの接触すなわち反応の前に、 HF およびフッ素化触媒を予混合する。本発明のいくつかの実施形態において、 HF およびフッ素化触媒の混合物を収容する反応区域に、 $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ の式を有するヒドロハロアルケンを供給する。本発明のいくつかの実施形態において、 HF およびフッ素化触媒の混合物を収容する反応区域に、 $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ の式を有するヒドロハロアルケンを HF と一緒に共供給する。本発明のいくつかの実施形態において、 $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ の式を有するヒドロハロアルケンを有する反応区域に、 HF およびフッ素化触媒の混合物を共供給する。本発明のいくつかの実施形態において、 HF および $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ の式を有するヒドロハロアルケンと接触させる前に、フッ素化触媒を追加溶媒中に溶解させる。

40

50

【 0 0 3 4 】

いくつかの実施形態において、本発明のプロセスは、前述の触媒の 1 種のみが存在下で実施される。本発明のプロセスの別の態様において、本明細書に記載されるように、触媒の総モル量が塩化タンタルのモル比の範囲内である限りにおいて、反応は、前述の 2 種の触媒の混合物の存在下で実施される。1 つの実施形態において、本発明のプロセスは、たとえば、1, 1, 2 - トリクロロ - 1 - フルオロエタンまたはトリクロロエタンである、米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 1 8 3 7 7 号明細書に記載されるもののような速度上昇剤の不存在下で実施される（特許文献 1 参照）。本発明の別の態様において、そのような速度上昇剤が存在してもよい。

【 0 0 3 5 】

R_f が CF_3 である場合、実験を通して、本開示のフッ素化プロセスが、 $CF_3CCl = CH_2$ 出発材料の高い転化率を与えることが見いだされた。フッ素化プロセス中の $CF_3CCl = CH_2$ の転化率は、少なくとも 85 % である。本発明のいくつかの実施形態において、フッ素化プロセス中の $CF_3CCl = CH_2$ の転化率は、少なくとも 90 % である。

10

【 0 0 3 6 】

R_f が CF_3 である場合、同様に、実験を通して、本開示のフッ素化プロセスが、高い選択性で $CF_3CFClCH_3$ 生成物を生成することが見いだされた。本発明のいくつかの実施形態において、 $CF_3CFClCH_3$ への生成物選択性は、少なくとも 90 モル % である。本発明のいくつかの実施形態において、 $CF_3CFClCH_3$ への生成物選択性は、少なくとも 95 モル % である。本発明のいくつかの実施形態において、 $CF_3CFClCH_3$ への生成物選択性は、少なくとも 98 モル % である。HF により $CF_3CFClCH_3$ をさらにフッ素化して、 $CF_3CF_2CH_3$ を形成してもよい。

20

【 0 0 3 7 】

$R_fCFClCH_3$ の式を有する所望されるヒドロハロアルカン生成物は、よく知られている技術によって回収することができる。フッ素化反応の終了時点において、反応を水でクエンチしてもよい。得られる高度に酸性の水相を、リン酸塩のような緩衝溶液で中和してもよい。有機相を分離、乾燥および蒸留して、所望されるヒドロハロアルカン生成物を回収することができる。本発明のいくつかの実施形態において、回収される $R_fCFClCH_3$ の式を有する所望されるヒドロハロアルカン生成物は、少なくとも 95 モル % の純度を有する。本発明のいくつかの実施形態において、回収される $R_fCFClCH_3$ の式を有する所望されるヒドロハロアルカン生成物は、少なくとも 98 モル % の純度を有する。

30

【 0 0 3 8 】

フッ素化反応区域からの流出物は、典型的には、未反応の出発材料 ($R_fCCl = CH_2$ および HF) と、触媒と、 $R_fCFClCH_3$ の式を有する所望されるヒドロハロアルカン生成物と、いくらかの副生成物とを含む生成物混合物である。副生成物は、フッ素化不足 (under-fluorinated) 化合物の $R_fCCl_2CH_3$ および過剰フッ素化合物 $R_fCF_2CH_3$ を含んでもよい。驚くべきことには、実験を通して、本明細書に記載のように実施されるフッ素化プロセスは、 $CF_3CF_2CH_3$ 副生成物の産生を低レベルに抑制することが見いだされた。 R_f が CF_3 である場合、同様に、実験を通して、本明細書に記載のように実施されるプロセスのフッ素化反応の位置選択性が非常に高いことを見いだした。 $CF_3CCl = CH_2$ と HF との間のフッ素化反応は、 $CF_3CFClCH_3$ および $CF_3CHClCH_2F$ の両異性体を産生する可能性がある。本明細書に記載のように実施されるフッ素化プロセスが、 $CF_3CHClCH_2F$ よりも相当に多い $CF_3CFClCH_3$ を産生することを見いだした。本発明のいくつかの実施形態において、 $CF_3CFClCH_3$ への位置選択性は、少なくとも 95 モル % である。本発明のいくつかの実施形態において、 $CF_3CFClCH_3$ への位置選択性は、少なくとも 98 モル % である。

40

【 0 0 3 9 】

本発明のいくつかの実施形態において、 $CF_3CF_2CH_3$ への生成物選択性は、2 モ

50

ル%以下である。本発明のいくつかの実施形態において、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ への生成物選択性は、1モル%以下である。換言すれば、本明細書に記載の条件下で、本発明のプロセスは、存在するとしても、 HF が $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ の末端炭素をフッ素化した生成物、および/または $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ の非末端炭素上の塩素原子をフッ素原子で置換した生成物を、ほとんど生成しない。本明細書中に記載された条件、たとえば、 $\text{R}_f\text{CCl}=\text{CH}_2$ に対する触媒のモル比および反応温度は、本反応を2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン($\text{HFO}-1234yf$)を含むテトラフルオロプロペン類を調製するプロセスにおいて有用なものとする。

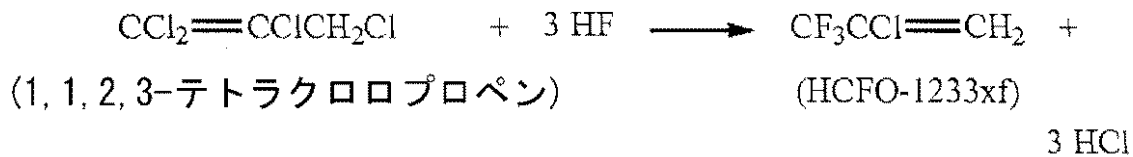
【0040】

本発明の1つの実施形態において、本発明のフッ素化プロセスは、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン($\text{HFO}-1234yf$)を含むテトラフルオロプロペン類を調製するための中間プロセスである。

【0041】

【化1】

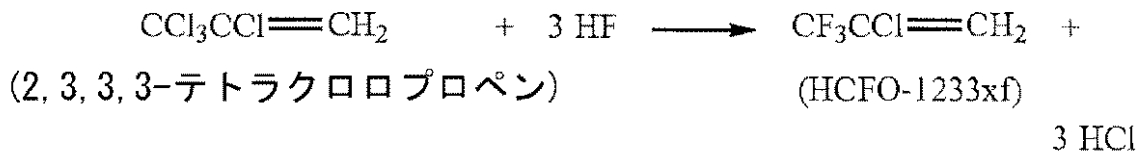
工程1A:



10

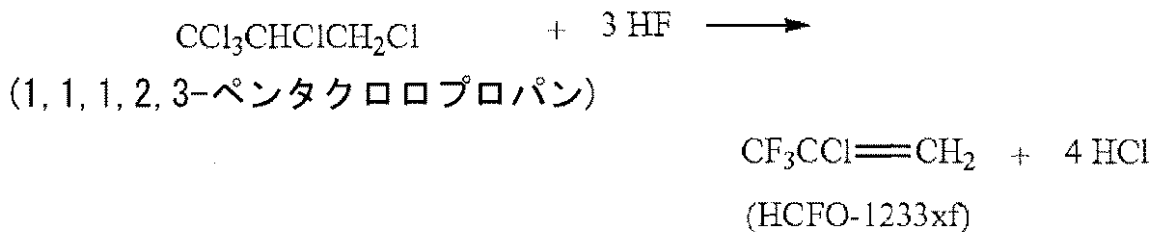
20

工程1B:

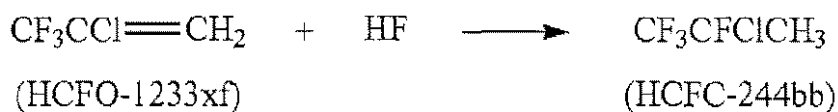


30

工程1C:

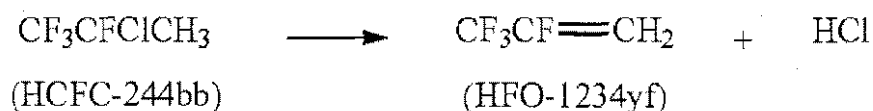


工程2:



40

工程3:



50

【 0 0 4 2 】

反応の第 1 工程において、フッ素化条件下、触媒の存在下でクロロヒドロカーボンを H F と反応させ、 $\text{C F}_3 \text{ C C l} = \text{C H}_2$ ($\text{H C F C} - 1 2 3 3 \times \text{f}$) を生成する。それぞれ異なる出発材料を用いる、3 つの反応の選択肢を提供する。1 つの反応において、1, 1, 2, 3 - テトラクロロプロペンが出发材料である。第 2 の反応において、2, 3, 3, 3 - テトラクロロプロペンが出发材料であり、第 3 の反応において、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタクロロプロパンが出发材料である。第 3 の選択肢において、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタクロロプロパンはフッ素化されるだけでなく、反応剤は脱塩化水素化されて 2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン ($\text{H C F O} - 1 2 3 3 \times \text{f}$) を生成する。反応の第 2 工程は、2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - トリフルオロプロペン ($\text{H C F C} - 2 4 4 \text{ b b}$) を生成する、触媒の存在下における $\text{H C F O} - 1 2 3 3 \times \text{f}$ のフッ素化である。第 3 の反応工程は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン ($\text{H C F O} - 1 2 3 4 \text{ y f}$) を生成する、 $\text{H C F C} 2 4 4 \text{ b b}$ の脱塩化水素化である。

10

【 0 0 4 3 】

プロセスの第 2 工程において、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン ($1 2 3 3 \times \text{f}$) をフッ化水素化して、2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - トリフルオロプロペン ($2 4 4 \text{ b b}$) を形成し、次いで、それを脱塩化水素化して、冷媒である 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン ($\text{H F O} - 1 2 3 4 \text{ y f}$) を形成する。本発明の方法の効果の 1 つは、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロパン ($2 4 5 \text{ c b}$) の形成を最小限にすることである。なぜなら、 $2 4 5 \text{ c b}$ の形成は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン ($\text{H F O} - 1 2 3 4 \text{ y f}$) を形成するための脱塩化水素化反応を妨害し、当該反応を実行することをより困難にするからである。もし多すぎる触媒が存在する場合、本プロセスの第 2 工程は、 $\text{H C F O} - 1 2 3 3 \times \text{f}$ を完全にフッ素化し、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロパン ($2 4 5 \text{ c b}$) を形成する。もし、多すぎる $\text{R}_\text{f} \text{ C C l} = \text{C H}_2$ が存在する場合、 $\text{R}_\text{f} \text{ C C l} = \text{C H}_2$ のいくらかはフッ素化されない。しかしながら、反応を前述の反応条件下に維持することによって、本発明のプロセスは、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロパン ($2 4 5 \text{ c b}$) および $\text{C F}_3 \text{ C H C l C H}_2 \text{ F}$ ($1, 1, 1, 3$ - テトラフルオロ - 2 - クロロプロパン) の形成を最小限とし、かつ、所望される生成物である $\text{C F}_3 \text{ C C l F C H}_3$ の形成を最大限にする。

20

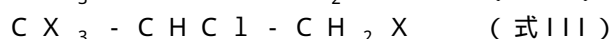
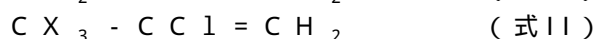
【 0 0 4 4 】

30

よって、本発明のプロセスの別の態様は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン ($\text{H F O} - 1 2 3 4 \text{ y f}$) を含むテトラフルオロプロペン類を調製することである。

【 0 0 4 5 】

1 つの実施形態によれば、本発明は、式 I :



に従う出発材料を用いて 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロブ - 1 - エンを作製する製造方法を含み、X は、すくなくとも 1 つの X がフッ素ではないことを条件として、F、Cl、Br および I から独立的に選択される。特定の実施形態において、式 I の化合物は少なくとも 1 つの塩素を含むか、過半数の X が塩素であるか、または全ての X が塩素である。特定の実施形態において、式 I の化合物は、1, 1, 2, 3 - テトラクロロプロペン ($1 2 3 0 \times \text{a}$) を含む。

40

【 0 0 4 6 】

方法は、一般的に少なくとも 3 つの反応工程を含む。第 1 の工程において、式 (I) を有する出発組成物 (1, 1, 2, 3 - テトラクロロプロペンのようなもの) を、第 1 の気相反応器 (フッ素化反応器) 中で無水 H F と反応させて、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン ($1 2 3 3 \times \text{f}$) および H C l の混合物を生成する。特定の実施形態において、反応は、気相反応触媒の存在下、気相中で実施される。気相反応触媒は、フッ素化されたクロム酸化物のようなものであるが、それに限定されるものはない。触媒の状態

50

に依存して、触媒を無水フッ化水素 HF （フッ化水素ガス）で活性化する必要があってもよいし、その必要がなくてもよい。

【0047】

フッ素化されたクロム酸化物が気相触媒として開示されているが、本発明はこの実施形態に限定されるものではない。当該技術において知られている任意のフッ素化触媒を、このプロセスにおいて用いてもよい。適当な触媒は、クロム、アルミニウム、コバルト、マンガン、ニッケルおよび鉄の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、それらの無機塩およびそれらの混合物を含み、それらの任意のものは、任意選択的にフッ素化されていてもよい。1つの実施形態において、触媒は、たとえば Cr_2O_3 のようなクロム酸化物である。同様に、共触媒が存在してもよい。この第1のフッ素化工程に適当な触媒の組み合わせは、 Cr_2O_3 、 FeCl_3/C 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 Cr_2O_3 /炭素、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ およびそれらの混合物を非排他的に含む。1つの実施形態において、クロム酸化物は、フッ素化反応のための共触媒とともに存在する。クロム酸化物/アルミニウム酸化物触媒は、米国特許第5,155,082号明細書に記載されており、その内容は参照により本明細書の一部をなすものとする（特許文献2参照）。同様に、クロム触媒は、米国特許第3,258,500号明細書に記載されており、その内容は参照により本明細書の一部をなすものとする（特許文献3参照）。別の実施形態において、結晶性クロム酸化物または非晶質クロム酸化物のようなクロム(III)酸化物を触媒として用いる。一方、本発明の別の態様において、このフッ素化工程の触媒は、非晶質クロム酸化物である。第1のフッ素化工程に用いられる1つのそのようなクロム酸化物は、米国特許第3,258,500号明細書に記載される、活性化されたクロム酸化物ゲル触媒である（特許文献3参照）。酸化クロム(Cr_2O_3)は、種々の粒径にて購入することができる、商業的に入手可能な材料である。

【0048】

本発明によれば、第1のフッ素化反応を大気圧下で実施してもよい。別の実施形態において、この反応を、大気圧より低い圧力下で、または大気圧より高い圧力下で実施してもよい。たとえば、1つの実施形態において、プロセスを約0psig（約0.10MPa）から約200psig（約1.5MPa）までの範囲で変動する圧力にて実施してもよく、別の実施形態において約0psig（約0.10MPa）から約200psig（約1.5MPa）までの範囲で変動する圧力にて実施してもよく、および別の実施形態において約5psia（約0.034MPa）から約100psia（約0.69MPa）までの範囲で変動する圧力にて実施してもよい。

【0049】

第1のフッ素化反応は、 $1233 \times f$ への転化に有効な条件下で実施される。1つの実施形態において、プロセスの温度は約150 から約400 までの範囲で変動してもよく、別の実施形態において約180 から約400 までの範囲で変動してもよい。別の実施形態において、プロセスの温度は約180 から約400 の範囲で変動してもよく、一方、別の実施形態において、プロセスの温度は約200 から約300 で実施される。

【0050】

式Iを有する化合物が1,1,2,3-テトラクロロプロペン($\text{HFO}-1230 \times a$)である場合、反応の工程1におけるHF対 $1230 \times a$ のモル比は、約1:1から約50:1までの範囲で変動し、特定の実施形態においては、約10:1から約20:1までの範囲で変動する。 HF と $\text{HCF O}-1230 \times a$ との間の反応は、約150 から約400 （特定の実施形態においては約180 から約300 ）の温度、および約0psig（約0.10MPa）から約200psig（約1.5MPa）（特定の実施形態においては約5psig（約0.13MPa）から約100psig（約0.79MPa））の圧力で実施される。 $1230 \times a$ の触媒との接触時間は、約1秒から約60秒までの範囲で変動してもよいが、より長い時間またはより短い時間を用いることもできる。

【 0 0 5 1 】

プロセスの第2工程は、本明細書に記載されるように、2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン ($\text{HCFCl}_2\text{CF}_3$) を形成するための、2 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン (HCFClCF_3) のフッ化水素化である。

【 0 0 5 2 】

本発明の方法の第3工程は、たとえば2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン ($\text{HCFCl}_2\text{CF}_3$) のような $\text{R}_f\text{CFClCH}_3$ の脱塩化水素化である。 $\text{R}_f\text{CFClCH}_3$ の式を有するヒドロハロアルカン生成物を脱塩化水素化して、 $\text{R}_f\text{CF}=\text{CH}_2$ の式を有するヒドロフルオロアルケンを含む生成物混合物を製造してもよい。典型的には、前述のフッ素化プロセスで製造される $\text{R}_f\text{CFClCH}_3$ の式を有するヒドロハロアルカンを、最初に生成物混合物から回収し、次いで脱塩化水素化する。

10

【 0 0 5 3 】

本発明のいくつかの実施形態において、脱塩化水素化プロセスは、 $\text{R}_f\text{CFClCH}_3$ を熱分解して $\text{R}_f\text{CF}=\text{CH}_2$ を生成することによって実施される。本明細書で用いられる際に、「熱分解する」または「熱分解」の用語は、触媒の不存在下での加熱により生じる化学変化を意味する。熱分解の反応器は、当該プロセスに矛盾しない任意の形状を有してもよいが、好ましくは、直線状またはコイル状のいずれかである円筒形の管である。熱は管の外部から供給され、化学反応は管の内部で進行する。注意すべき点は反応器であり、反応を通るガスの流れが部分的に妨害され、逆混合 (すなわち乱気流) が発生し、それによってガスの混合および良好な熱移動が促進される。この部分的妨害は、反応器の内部に充填物を配置すること、その断面を充填すること、または穴あき邪魔板を用いることにより慣用的に得ることができる。反応器充填物は、微粒子または微小繊維であることができ、好ましくは、挿入および除去の便宜のためにカートリッジ配置である。反応器充填物は、ラシヒリングまたは他の充填物のように大きな自由体積を有する開放構造を有して、コークスの蓄積を回避し、圧力降下を最小限にする。また、反応器充填物は、ガスの自由流動を可能にする。本発明のいくつかの実施形態において、 $\text{R}_f\text{CFClCH}_3$ を約 400 から約 700 の温度で熱分解して、 $\text{R}_f\text{CF}=\text{CH}_2$ を含む生成物混合物を製造する。熱分解プロセスは米国特許出願公開第 2010 / 0105967 号明細書にも開示されており、その開示内容は参照により本明細書の一部をなすものとする (特許文献4 参照)。

20

30

【 0 0 5 4 】

本発明のいくつかの実施形態において、脱塩化水素化プロセスは触媒の存在下で実施される。脱塩化水素化に適当な触媒は、炭素、金属類 (元素状金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物および/または他の金属塩を含む)、アルミナ、フルオリド化されたアルミナ、フッ化アルミニウム、フッ化塩化アルミニウム、アルミナに担持された金属類、フッ化アルミニウムまたはフッ化塩化アルミニウムに担持された金属類、フッ化アルミニウムに担持されたフッ化マグネシウム、フルオリド化されたアルミナに担持された金属類、炭素に担持されたアルミナ、炭素に担持されたフッ化アルミニウムまたはフッ化塩化アルミニウム、炭素に担持されたフルオリド化されたアルミナ、炭素に担持された金属類、金属類、フッ化アルミニウムまたはフッ化塩化アルミニウム、およびグラファイトの混合物を含む。触媒上 (任意選択的に、アルミナ上、フッ化アルミニウム上、フッ化塩化アルミニウム上、フルオリド化されたアルミナ上または炭素上) での使用に適当な金属類は、クロム、鉄およびランタンを含む。典型的には、担体上で使用される際に、触媒の全金属含量は、約 0 . 1 重量% から 20 重量% までであり、いくつかの実施形態では、約 0 . 1 重量% から 10 重量% までであろう。本発明のいくつかの実施形態において、脱塩化水素化のための触媒は、炭素、アルミナおよびフルオリド化されたアルミナを含む。本発明のいくつかの実施形態において、炭素は、酸洗浄された炭素、活性炭、3次元マトリクス状炭素質材料を含む。触媒的脱塩化水素化プロセスは、米国特許第 7943015 号明細書にも開示されており、その開示内容は参照により本明細書の一部をなすものとする (特許文献5 参照)。

40

50

【 0 0 5 5 】

本発明のいくつかの実施形態において、脱塩化水素化プロセスは、 $R_f C F C l C H_3$ を塩基性水溶液と反応させて、 $R_f C F = C H_2$ を含む生成物混合物を製造することによって実施される。本明細書で用いられる際に、塩基性水溶液は、第一義的には7を超えるpHを有する水性液体である、液体である。当該液体は、溶液、分散物、乳化物、懸濁物などであってもよい。本発明のいくつかの実施形態において、塩基性水溶液は、8以上のpHを有する。本発明のいくつかの実施形態において、塩基性水溶液は、10以上のpHを有する。本発明のいくつかの実施形態において、無機塩基を用いて塩基性水溶液を形成する。そのような無機塩基は、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびそれらの混合物の水酸化物、酸化物、炭酸塩およびリン酸塩からなる群から選択することができる。本発明のいくつかの実施形態において、そのような無機塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、またはそれらの混合物である。本発明のいくつかの実施形態において、塩基性水溶液は、 $N R_4 O H$ （式中、全てのRが水素でないことを条件として、それぞれのRは、独立的に、水素、 $C_1 \sim C_{16}$ のアルキル基、アラルキル基または置換アルキル基である）の式を有する第4級アンモニウムヒドロキシドの水溶液である。本発明において有用な $N R_4 O H$ 化合物の例は、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、およびコリンヒドロキシドである。任意選択的に、有機溶媒の存在下で、 $R_f C F C l C H_3$ を塩基性水溶液と反応させる。本発明のいくつかの実施形態において、有機溶媒は、ベンゼン及びその誘導体、アルコール類、アルキルまたはアリールハライド類、アルキルまたはアリールニトリル類、アルキル、アルコキシおよびアリールエーテル類、エーテル類、アミド類、ケトン類、スルホキシド類、ホスフェートエステル類およびそれらの混合物を含む。任意選択的に、 $R_f C F C l C H_3$ を、相間移動触媒の存在下、塩基性水溶液と反応させてもよい。本明細書で用いられる際に、相間移動触媒は、水相から、または固体相から、有機相へのイオン性化合物の移動を促進する物質を意味することを意図する。相間移動触媒は、水溶性および水不溶性反応成分の間の反応を容易にする。本発明のいくつかの実施形態において、相間移動触媒は、クラウンエーテル類、オニウム塩類、クリプタンド類、ポリアルキレングリコール類、およびそれらの混合物および誘導体からなる群から選択される。相間移動触媒は、イオン性または中性であることができる。

10

20

30

【 0 0 5 6 】

本発明の実施形態のプロセスに適用することに用いられる、反応器、充填物、蒸留塔、およびそれらに付随する供給ライン、流出物ラインおよび付随するユニットは、腐食に抵抗性である材料で構築することができる。典型的な構築材料は、テフロン（商標）材料およびガラスである。また、典型的な構築材料は、特にオーステナイト型であるステンレス鋼、モネル（商標）ニッケル-銅合金、ハステロイ（商標）ニッケル基合金、およびインコネル（商標）ニッケル-クロム合金のようなよく知られている高ニッケル合金、および銅被覆鋼を含む。

40

【 0 0 5 7 】

1234y f製造の第3工程において、244b bを第2気相反応器（脱塩化水素化反応器）に供給して、脱塩化水素化して、所望される生成物である2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロブ-1-エン（1234y f）を作製する。この反応器は、 $H C F C - 2 4 4 b b$ を触媒的に脱塩化水素化して $H F O - 1 2 3 4 y f$ を作製することができる触媒を収容する。

【 0 0 5 8 】

触媒は、バルク形態または担持された形態の、金属ハロゲン化物、ハロゲン化された金属酸化物、中性（すなわちゼロの酸化状態）の金属または金属合金、または活性炭であってもよい。金属ハロゲン化物または金属酸化物触媒は、1価、2価および3価の金属のハロゲン化物、酸化物、およびそれらの混合物/組み合わせを含むが、それらに限定される

50

ものではない。より好ましくは、1価、2価および3価の金属のハロゲン化物、およびそれらの混合物／組み合わせを含む。構成する金属は、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} および Cs^{+} を含むが、それらに限定されるものではない。構成するハロゲンは、 F^{-} 、 Cl^{-} 、 Br^{-} および I^{-} を含むが、それらに限定されるものではない。有用な1価または2価の金属のハロゲン化物は、 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 LiCl 、 NaCl 、 KCl および CsCl を含むが、それらに限定されるものではない。ハロゲン化処理は、特に、ハロゲン化源として HF 、 F_2 、 HCl 、 Cl_2 、 HBr 、 Br_2 、 HI および I_2 を用いる処理のような、先行技術において知られている処理の任意のものを含むことができる。

10

【0059】

中性すなわち0価の金属、金属合金、およびそれらの混合物を用いる際。有用な金属は、 Pd 、 Pt 、 Rh 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Mo 、 Cr 、 Mn 、および合金または混合物である前述のものの組み合わせを含むが、それらに限定されるものではない。触媒は、担持されていても、担持されていなくてもよい。金属合金の有用な例は、 SS316 、モネル（商標）400、インコネル（商標）825、インコネル（商標）600、およびインコネル（商標）625を含むが、それらに限定されるものではない。

【0060】

好ましいが、非限定的な触媒は、活性炭、ステンレス鋼（たとえば、 SS316 ）、オーステナイト型ニッケル基合金（たとえばインコネル（商標）625）、ニッケル、フッ素化された10% CsCl / MgO 、および10% $\text{CsCl} / \text{MgF}_2$ を含む。反応温度は、好ましくは約300～550 であり、反応圧力は約0～150 psig （約0.1 MPa ～1.1 MPa ）の間であってもよい。反応器流出物を、苛性スクラバーまたは蒸留塔に供給して、副生成物である HCl を除去して、酸を含まない有機生成物を製造してもよい。酸を含まない有機生成物は、任意選択的に、当該技術において知られている精製技術の1つまたは任意の組み合わせを用いる精製にかけてもよい。

20

【0061】

多くの態様および実施形態を上記に記載した。それら態様および実施形態は、単に例示的であり、限定的ではない。本明細書を読んだ後に、当業者は、本発明の範囲を逸脱することのない、他の態様および実施形態が可能であることを理解するであろう。

30

【実施例】**【0062】**

本明細書に記載した思想を、以下の実施例においてさらに説明する。以下の実施例は、特許請求の範囲に記載された発明の範囲を限定するものではない。

【0063】

（凡例）

【0064】

【表 1】

略語	式	名称
1 2 3 3 x f	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$	2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン
2 4 4 b b	$\text{CF}_3\text{CClFCH}_3$	2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン
2 4 5 c b	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン
2 4 3 a b	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$	1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロプロパン
1 4 3 a	CF_3CH_3	1, 1, 1-トリフルオロエタン
2 4 3 d b	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	1, 1, 1-トリフルオロ-2, 3-ジクロロプロパン

10

【0065】

(実施例 1)

実施例 1 は、 TaF_5 触媒の存在下での $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ のフッ素化反応が、高い $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ の転化率を有し、高い生成物選択性および位置選択性で $\text{CF}_3\text{CClFCH}_3$ を製造することを例示する。

20

【0066】

(TaF₅ 触媒の調製)

無水条件下、30 g (0.084 モル) の TaCl_5 を、1 L のハステロイ (商標) 反応器に添加した。次いで、反応器を排気し、160 g の無水 HF を装填した。次いで、反応器を 120 に加熱し、自生圧力で、1.5 時間にわたって攪拌した。次いで、反応器を 5 未満に冷却し、反応器をゆっくりとガス抜きしてガスを苛性スクラバーに導入することによって、 HCl ガスを除去した。終了時に、反応器内に TaF_5 / HF 混合物が形成された。

【0067】

(フッ素化反応)

本実施例のフッ素化プロセスを、バッチ式で実施した。上記で得られた TaF_5 / HF 混合物を攪拌しながら 120 に加熱し、4 分間の期間をかけて 100 g (0.766 モル) の 1 2 3 3 x f を添加した。全ての 1 2 3 3 x f の添加後、反応器を、自生圧力下、5 時間にわたって 120 に維持した。5 時間後に、反応器を室温に冷却し、300 ml の水を添加した。有機物を反応器から蒸発させ、ドライアイスで冷却したシリンダ中に捕集した。シリンダ内容物を、GC / MS で分析した。結果は、1 2 3 3 x f の転化率が 93.3 % であることを示した。生成物分布を、以下の第 1 表に列挙する。

30

【0068】

【表 2】

第 1 表

成分	GC 面積%
2 4 4 b b	90.5
1 2 3 3 x f	6.7
2 4 5 c b	1.7
2 4 3 a b	0.9

40

【0069】

(実施例 2)

実施例 2 は、 TaF_5 触媒の存在下での $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ のフッ素化反応が、高い

50

$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ の転化率を有し、高い生成物選択性および位置選択性で $\text{CF}_3\text{CClFCH}_3$ を製造することを例示する。

【0070】

TaF_5 の調製において 28 g の TaCl_5 を用いたことを除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。全ての 1233 x f の添加後、3 分間隔で反応器から気体サンプルを取り出し、GC/MS で分析した。それぞれ「3 分」、「6 分」、「9 分」、「12 分」の見出しの下で、生成物分布を、以下の第 2 表に列挙する。

【0071】

全 2 時間の運転時間の後に、反応器を室温に冷却し、反応器に 300 ml の水を添加した。反応器を 60 に加熱し、有機物をドライアイスで冷却した捕集シリンダ中へと気相移動させた。シリンダ内容物を、GC/MS で分析した。結果を「生成物 120 分」の見出しの下で、以下の第 2 表に示す。

【0072】

【表 3】

第 2 表

	時間間隔				
	3 分	6 分	9 分	12 分	生成物 120 分
成分	GC 面積%				
143 a	0.087	0.047	0.061	0.058	0.021
245 c b	0.978	0.907	1.631	1.776	6.57
244 b b	90.638	84.85	90.447	88.205	87.367
1233 x f	7.423	8.813	6.937	7.475	5.037
243 a b	0.148	1.055	0.242	0.66	0.824
243 d b					0.046
その他	0.558	3.927	0.232	1.798	0.126

【0073】

(実施例 3)

実施例 3 は、 TiF_4 触媒の存在下での $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ のフッ素化反応が、高い $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ の転化率を有し、高い生成物選択性および位置選択性で $\text{CF}_3\text{CClFCH}_3$ を製造することを例示する。

【0074】

(TiF_4 触媒の調製)

無水条件下、36.23 g (0.19 モル) の TiCl_4 を、1 L のハステロイ (商標) 反応器に添加した。次いで、反応器を排気し、160 g の無水 HF を装填した。次いで、反応器を 120 に加熱し、自生圧力で、1.5 時間にわたって攪拌した。次いで、反応器を 5 未満に冷却し、反応器をゆっくりとガス抜きしてガスを苛性スクラバーに導入することによって、 HCl ガスを除去した。終了時に、反応器内に TiF_4 / HF 混合物が形成された。

【0075】

(フッ素化反応)

本実施例のフッ素化プロセスを、バッチ式で実施した。上記で得られた TiF_4 / HF 混合物を攪拌しながら 150 に加熱し、4 分間の期間をかけて 100 g (0.766 モル) の 1233 x f を添加した。全ての 1233 x f の添加後、反応器を、自生圧力下、5 時間にわたって 150 に維持し、60 分間隔で反応器から気体サンプルを取り出し、GC/MS で分析した。それぞれ「60 分」、「120 分」、「180 分」、「240 分」の見出しの下で、生成物分布を、以下の第 3 表に列挙する。

【 0 0 7 6 】

全 5 時間の運転時間の後に、反応器を室温に冷却し、反応器に 3 0 0 m l の水を添加した。反応器を 6 0 に加熱し、有機物をドライアイスで冷却した捕集シリンダ中へと気相移動させた。シリンダ内容物を、G C / M S で分析した。結果を「生成物 3 0 0 分」の見出しの下で、以下の第 3 表に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 4】

第 3 表

	時間間隔				
	6 0 分	1 2 0 分	1 8 0 分	2 4 0 分	生成物 3 0 0 分
成分	G C 面積%				
1 4 3 a	0.053	0.357	0.055	0.058	11.179
2 4 5 c b	0.233	0.745	0.120	0.261	6.150
2 4 4 b b	86.669	86.777	85.307	85.536	70.530
1 2 3 3 x f	12.627	11.717	12.589	12.932	11.811
2 4 3 a b	0.306	0.403	1.251	1.149	1.112

10

【 0 0 7 8 】

(実施例 4)

(T a F₅ 触媒の調製)

中実 P T F E 攪拌機を取り付けた 1 ガロン (約 3 . 8 L) のハステロイ (商標) オートクレーブに、T a C l₅ (5 0 0 g) および H F (9 0 8 g) を装填した。反応器の温度を、2 時間の期間にわたって 1 0 0 に上昇させ、T a C l₅ を T a F₅ に転化した。調製プロセス中に、発生した H C l をガス抜きした。プロセス中の最大圧力は 1 4 0 p s i g (約 1 . 1 M P a) であった。終了時に、反応器内に T a F₅ / H F 混合物が形成された。

20

【 0 0 7 9 】

(フッ素化反応)

本実施例のフッ素化プロセスを、連続式で実施した。

30

【 0 0 8 0 】

運転中、上記で得られた T a F₅ / H F 混合物を 9 8 ~ 1 0 3 の温度に維持した。9 9 . 2 モル % の 1 2 3 3 x f、0 . 2 モル % の 2 4 4 b b、および 0 . 6 モル % の未知物を含む出発材料混合物を、0 . 5 6 ポンド / 時 (約 0 . 2 5 k g / 時) の平均速度で反応器中に供給した。同時に、H F を 0 . 3 3 ポンド / 時 (約 0 . 1 5 k g / 時) の平均速度で反応器中に供給した。反応器圧力を、1 3 0 ~ 1 4 0 p s i g (約 1 . 0 ~ 1 . 1 M P a) に保持した。周期的に流出物からサンプルを採り出し、G C / M S で分析した。開始時点では、約 3 . 1 モル % の 2 4 5 c b が発生した。プロセス開始後約 1 0 0 時間後において、サンプル分析は、フッ素化反応中に 0 . 6 モル % 未満の 2 4 5 c b が形成されることを示した。プロセス開始後約 2 0 0 時間後において、1 つのサンプル分析は、フッ素化反応中にわずか 0 . 0 8 モル % の 2 4 5 c b が形成されることを示した。反応器流出物サンプルの分析は、1 2 3 3 x f の転化率が、初期に約 9 5 モル % であり、最初の 1 6 0 時間の運転をかけて、9 2 モル % まで徐々に減少することを示した。この時間以後、1 2 3 3 x f 転化率の減少速度は、1 2 3 3 x f 供給材料の欠如のために 2 4 3 時間後に運転を停止するまで加速した。2 4 3 時間の終点における 1 2 3 3 x f の転化率は、約 7 7 モル % であった。C F₃ C F C l C H₃ への生成物選択性は、運転中に、9 8 . 0 モル % から 9 9 . 9 モル % まで変化した。運転の終了近傍における C F₃ C F C l C H₃ への生成物選択性は、9 9 . 9 モル % であった。

40

【 0 0 8 1 】

50

(実施例5)

(T a F₅ 触媒の調製)

中実 P T F E 攪拌機を取り付けた 1 ガロン (約 3.8 L) のハステロイ (商標) オートクレープに、T a C l₅ (500 g) および H F (928 g) を装填した。反応器の温度を、2 時間の期間にわたって 100 に上昇させ、T a C l₅ を T a F₅ に転化した。調製プロセス中に、発生した H C l をガス抜きした。プロセス中の最大圧力は 140 p s i g (約 1.1 M P a) であった。終了時に、反応器内に T a F₅ / H F 混合物が形成された。

【0082】

(フッ素化反応)

本実施例のフッ素化プロセスを、連続式で実施した。

【0083】

第1の運転中、上記で得られた T a F₅ / H F 混合物を 98 ~ 114 の温度に維持した。18.2 モル%の 1233 x f、80 モル%の 244 b b、および 1.6 モル%の 245 c b を含む出発材料混合物を、0.57 ポンド/時 (約 0.26 k g / 時) の平均速度で反応器中に供給した。同時に、H F を 0.07 ポンド/時 (約 0.03 k g / 時) の平均速度で反応器中に供給した。反応器圧力を、130 ~ 200 p s i g (約 1.0 ~ 1.5 M P a) に保持した。周期的に流出物からサンプルを採り出し、G C / M S で分析した。開始時点では、多量の 245 c b が発生した。プロセス開始後約 50 時間後において、サンプル分析は、フッ素化反応中に 0.5 モル%未満の 245 c b が形成されることを示した。プロセス開始後約 100 時間後において、1つのサンプル分析は、フッ素化反応中にわずか 0.05 モル%の 245 c b が形成されることを示した。サンプル分析は、流出物が 3.0 モル%から 5.0 モル%の 1233 x f を含有すること、ならびに、244 b b がプロセス中の主生成物であることを示した。第1の運転を 181 時間にわたって継続した。C F₃ C F C l C H₃ への生成物選択性は、運転中に、92.0 モル%から 99.9 モル%まで変化した。運転の終了近傍における C F₃ C F C l C H₃ への生成物選択性は、99.9 モル%であった。

【0084】

第2の運転中、99 モル%純度を有する 1233 x f 出発材料を、0.575 ポンド/時 (約 0.26 k g / 時) の速度で反応器中に供給した。同時に、H F を 0.375 ポンド/時 (約 0.17 k g / 時) の平均速度で反応器中に供給した。反応器温度を、98 ~ 102 に維持し、圧力を、125 ~ 145 p s i g (約 0.96 ~ 1.1 M P a) に保持した。第2の運転の経過中、245 c b 形成は、0.5 モル%から 100 p p m 未満まで低下し、未反応の 1233 x f は、5 モル%から 20 モル%まで増大した。第2の運転を 30 時間にわたって継続した。C F₃ C F C l C H₃ への生成物選択性は、運転中に、98.4 モル%から 99.9 モル%まで変化した。運転の初期における C F₃ C F C l C H₃ への生成物選択性は、98.4 モル%であった。運転の終了近傍における C F₃ C F C l C H₃ への生成物選択性は、99.9 モル%であった。

【0085】

一般的な説明または実施例において前述された行動の全てを必ずしも必要とせず、具体的な行動の一部は必要とされないこと、ならびに、前述のものに加えて1つまたは複数のさらなる行動を実施してもよいことに留意されたい。さらに、行動を列挙した順序は、必ずしもそれらを実施する順序ではない。

【0086】

前述の明細書において、具体的な実施形態を参照して思想を説明した。しかしながら、当業者は、特許請求の範囲に記載された発明の範囲を逸脱することなしに、種々の修正および変更を行うことができることを理解するであろう。したがって、明細書は、限定的な意味ではなく例示的であると解釈すべきであり、前述のような修正は発明の範囲内に含まれることを意図する。

【0087】

10

20

30

40



50

具体的な実施形態に関して、利点、他の利益、および解決手段を前述した。しかしながら、それら利点、利益、解決手段、および何らかの利点、利益または解決手段を発生させるか、あるいはより強調する任意の特徴（１つまたは複数）を、請求項のいずれかまたは全てにおける、決定的に重要な特徴、必要な特徴、または本質的な特徴と解釈すべきではない。

【 0 0 8 8 】

特定の特徴は、明瞭性のために、本明細書において、別個の実施形態の範疇で記載されており、１つの実施形態中で組み合わせで提供されてもよいことと理解すべきである。逆に、簡潔性のために、種々の特徴を１つの実施形態中に記載しており、それらは、別個に提供されてもよいし、または任意のサブコンビネーションで提供されてもよい。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/064322
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07C 17/25(2006.01)i, C07C 17/42(2006.01)i, C07C 21/18(2006.01)i, B01J 23/20(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i</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) C07C 17/25; C07C 21/18; C07C 17/20; C07C 17/23; C09K 5/04; C09K 3/30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: haloalkane, catalyst, fluorination, HF, TAF5, TiF4, liquid phase fluorination, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene, 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoropropane,		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0036179 A1 (D. C. MERKEL et al.) 11 February 2010 See abstract, paragraphs [0016]-[0025], examples 1-5, and claims 1-20.	1-28
X	US 2009-0240090 A1 (D. C. MERKEL et al.) 24 September 2009 See abstract, paragraphs [0010], [0023]-[0026], examples 1-9, and claims 1-19.	1-28
A	US 2011-0105807 A1 (H. KOPKALLI et al.) 05 May 2011 See the whole document.	1-28
A	WO 2011-087825 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 July 2011 See the whole document.	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 21 MARCH 2013 (21.03.2013)		Date of mailing of the international search report 22 MARCH 2013 (22.03.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Sun Hwa Telephone No. 82-42-481-5603 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/064322

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010-0036179 A1	11.02.2010	AT 512125 T	15.06.2011
		CN 101665403 A	10.03.2010
		EP 2151425 A2	10.02.2010
		EP 2151425 A3	31.03.2010
		EP 2151425 B1	08.06.2011
		JP 2010-043080 A	25.02.2010
		KR 10-2010-0019397 A	18.02.2010
		MX 2009008451 A	22.03.2010
		US 2010-0331583 A1	30.12.2010
US 2009-0240090 A1	24.09.2009	CN 101597209 A	09.12.2009
		DE 09155292 T1	28.01.2010
		EP 2103587 A2	23.09.2009
		EP 2103587 A3	03.03.2010
		ES 2329867 T1	02.12.2009
		JP 2009-227675 A	08.10.2009
		KR 10-2009-0101128 A	24.09.2009
		MX 2009002967 A	28.09.2009
		US 2011-0207975 A9	25.08.2011
		US 8058486 B2	15.11.2011
US 2011-0105807 A1	05.05.2011	EP 2496541 A2	12.09.2012
		WO 2011-056441 A2	12.05.2011
		WO 2011-056441 A3	15.09.2011
WO 2011-087825 A1	21.07.2011	CA 2782592 A1	21.07.2011

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 110001243

特許業務法人 谷・阿部特許事務所

(72)発明者 マリオ ジョセフ ナッパ

アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク オークリッジ コート 3

(72)発明者 アンドリュー ジャクソン

アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク トーマス レーン ノース 2

(72)発明者 ダニエル シー・メルケル

アメリカ合衆国 1 4 2 2 4 ニューヨーク州 ウェスト セニカ グレンマー ドライブ 6 4

Fターム(参考) 4G169 AA02 BB08A BB08B BC56A BC56B BD15A BD15B CB25 CB68 DA05

FA01 FB54

4H006 AA02 AC13 AC30 BA10 BA12 BA37 BC10 BC11 BE01 EA02

EA03

4H039 CA50 CF10 CG20