

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成24年1月12日(2012.1.12)

【公表番号】特表2011-522772(P2011-522772A)

【公表日】平成23年8月4日(2011.8.4)

【年通号数】公開・登録公報2011-031

【出願番号】特願2010-535049(P2010-535049)

【国際特許分類】

C 07 C	29/38	(2006.01)
C 07 C	31/34	(2006.01)
C 07 C	17/23	(2006.01)
C 07 C	21/18	(2006.01)
C 07 C	69/14	(2006.01)
C 07 F	3/06	(2006.01)

【F I】

C 07 C	29/38	C S P
C 07 C	31/34	
C 07 C	17/23	
C 07 C	21/18	
C 07 C	69/14	
C 07 F	3/06	

【手続補正書】

【提出日】平成23年11月15日(2011.11.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

利益、他の利点、および問題の解決策は、具体的な実施形態に関して上に記載されてきた。しかしながら、利益、利点、問題の解決策、および任意の利益、利点、または想到されるかもしくはより顕著になるための解決策をもたらすかもしれないがなる特徴も、特許請求の範囲のいずれかまたは全ての決定的に重要な、必要な、または本質的な特徴と解釈されるべきではない。

ある種の特徴は、明確にするために、別個の実施形態との関連で本明細書に記載されており、単一実施形態で組み合わせて提供されてもよいことが理解されるべきである。逆に、簡潔にするために、単一実施形態との関連で記載される様々な特徴はまた、別々にまたは任意の副次的組み合わせで提供されてもよい。さらに、範囲で記載される値の言及には、当該範囲内のそれぞれのおよびあらゆる値が含まれる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. 構造 R_f C F X C H R O H のヒドロフルオロアルカノールの製造方法であって、構造 R_f C F X₂ (式中、各 X は独立して、C 1、B r、および I から選択される) のハロフ

ルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドを中和してヒドロフルオロアルカノールを生成する工程とを含む、方法。

2 . ヒドロフルオロアルカノールを回収する工程をさらに含む、上記 1 に記載の方法。

3 . R_f が 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基である上記 1 に記載の方法。

4 . R_f がパーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ - n - プロピル、パーフルオロ - i - プロピル、パーフルオロ - n - ブチルおよびパーフルオロ - i - ブチルからなる群から選択される上記 3 に記載の方法。

5 . R_f がパーフルオロメチルである上記 3 に記載の方法。

6 . アルデヒドがホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびイソブチルアルデヒドからなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

7 . アルデヒドがホルムアルデヒドである上記 1 に記載の方法。

8 . 反応性金属がマグネシウム削り屑、活性化亜鉛粉末、アルミニウム、および次の金属：マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、ならびにそれらの組み合わせのいずれかの粉末からなる群から選択される上記 1 に記載の方法。

9 . 反応性金属に加えて亜鉛塩を添加することをさらに含む上記 1 に記載の方法。

10 . 亜鉛塩が酢酸亜鉛である上記 9 に記載の方法。

11 . ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応に第四級アンモニウム塩を添加することをさらに含む、上記 7 に記載の方法。

12 . 反応溶媒がアルキル、ジアルキル、およびトリアルキル直鎖または環式アミン、N - メチルピロリジン、N - メチルピペリジン、ピリジン、アルキル - 置換ピリジン、ジメチルホルムアミド、ピラジンまたはピリミジン、およびそれらの混合物からなる群から選択される、上記 1 に記載の方法。

13 . 反応溶媒がピリジン、アルキル - 置換ピリジン、またはそれらの混合物である上記 12 に記載の方法。

14 . ハロフルオロカーボンが相当するハイドロフルオロカーボン $R_f CFH_2$ をハロゲン化することによって製造される上記 1 に記載の方法。

15 . 構造 $R_f CF = CHR$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法であって、構造 $R_f CX_2$ (式中、各 X は独立して、C1、Br、およびIから選択される) のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドを第 2 工程で還元的に脱ヒドロキシハロゲン化してヒドロフルオロアルケンを生成する工程とを含む、方法。

16 . ヒドロフルオロアルケン生成物を単離する工程をさらに含む、上記 15 に記載の方法。

17 . アルデヒドがホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびイソブチルアルデヒドからなる群から選択される上記 15 に記載の方法。

18 . 反応性金属がマグネシウム削り屑、活性化亜鉛粉末、アルミニウム、および次の金属：マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、ならびにそれらの組み合わせのいずれかの粉末からなる群から選択される上記 15 に記載の方法。

19 . 反応性金属に加えて亜鉛塩を添加することをさらに含む上記 15 に記載の方法。

20 . 亜鉛塩が酢酸亜鉛である上記 19 に記載の方法。

21 . アルデヒドがホルムアルデヒドであるとき、ハロフルオロカーボンとアルデヒドおよび反応性金属との反応に第四級アンモニウム塩を添加することをさらに含む、上記 17 に記載の方法。

22 . 還元脱ヒドロキシハロゲン化が金属ヒドロフルオロアルコキシドをカルボン酸無水

物および反応性金属と反応させることを含み、前記反応性金属が上記15に記載の反応性金属と同じもの、または異なるものである上記15に記載の方法。

23. 反応性金属がマグネシウム削り屑、活性化亜鉛粉末、アルミニウム、および次の金属：マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、ならびにそれらの組み合わせのいずれかの粉末からなる群から選択される上記22に記載の方法。

24. カルボン酸無水物が無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、およびギ酸無水物からなる群から選択される上記22に記載の方法。

25. ヒドロフルオロアルケンのR基がH、CH₃およびC₂H₅からなる群から選択される上記15に記載の方法。

26. R_fが1～4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基である上記15に記載の方法。

27. R_fがCF₃である上記26に記載の方法。

28. R_fがCF₃であり、RがHである上記15に記載の方法。

29. ハロフルオロカーボンが相当するハイドロフルオロカーボンR_fCFH₂をハロゲン化することによって製造される上記15に記載の方法。

30. 還元脱ヒドロキシハロゲン化が金属ヒドロフルオロアルコキシドを中和してヒドロフルオロアルカノールを生成する工程と；脱水剤を前記ヒドロフルオロアルカノールと混合し、それによってガス混合物を形成する工程と；触媒を前記ガス混合物と接触させ、それによってヒドロフルオロアルケンを形成する工程とを含む上記15に記載の方法。

31. 脱水剤がメタン、エタン、プロパン、ブタン、天然ガス、アルコール、アルデヒドおよび一酸化炭素からなる群から選択される少なくとも1種のガスである上記30に記載の方法。

32. 触媒が遷移金属である上記30に記載の方法。

33. 遷移金属がニッケル、パラジウムおよび白金からなる群から選択される少なくとも1種の金属である上記32に記載の方法。

34. 触媒が担持触媒である上記30に記載の方法。

35. 担持触媒が遷移金属と担体とを含む上記34に記載の方法。

36. 担体が活性炭および-Alミナからなる群から選択される少なくとも1種である上記35に記載の方法。

37. 式：



(式中、R_fは1～4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、RはCH₃、CH₃CH₂、CH₃CH₂CH₂、(CH₃)₂CHまたはHであり、XはCl、BrおよびIから選択され、R'は-CH₃、-C₂H₅、-CH₂CH₂CH₃、CH₂CH₂CO₂H、CH₂CH₂CH₂CO₂H、CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂HおよびHからなる群から選択される)

を有する化合物。

38. R_fがCF₃-、CF₃CF₂-、CF₃CF₂CF₂-、(CF₃)₂CF-、CF₃CF₂CF₂CF₂-およびCF₃CF(CF₃)CF₂-から選択される上記37に記載の化合物。

39. R_fがCF₃であり、XがClであり、R'がCH₃である上記37に記載の化合物。

40. 構造R_fCF=CHRのヒドロフルオロアルケンの製造方法であって、構造R_fCFXCHROHのヒドロフルオロアルカノールまたは構造R_fCFXCHROMX(式中、Mは+2酸化状態の反応性金属である)のヒドロフルオロアルコキシドを反応溶媒中でカルボン酸無水物および反応性金属と反応させてヒドロフルオロアルケンを形成する工程を含む、方法。

41. ヒドロフルオロアルケンを単離する工程をさらに含む、上記40に記載の方法。

42. R_f がパーグルオロメチル、パーグルオロエチル、パーグルオロ-n-プロピル、パーグルオロ-i-プロピル、パーグルオロ-n-ブチルおよびパーグルオロ-i-ブチルからなる群から選択され、XがC1、BrおよびIから選択され、RがH、CH₃、C₂H₅、n-C₃H₇、およびi-C₃H₇からなる群から選択される上記40に記載の方法。

43. R_f がCF₃であり、RがHである上記42に記載の方法。

44. カルボン酸無水物が無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、およびギ酸無水物からなる群から選択される上記40に記載の方法。

45. 反応性金属がマグネシウム削り屑、活性化亜鉛粉末、アルミニウム、および次の金属：マグネシウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、ならびにそれらの組み合わせのいずれかの粉末からなる群から選択される上記40に記載の方法。

46. 式：



(式中、 R_f は1~4個の炭素原子を有するパーグルオロアルキル基であり、RはCH₃、CH₃CH₂、CH₃CH₂CH₂、(CH₃)₂CHまたはHである)を有する化合物。

47. R_f がCF₃-、CF₃CF₂-、CF₃CF₂CF₂-、(CF₃)₂CF-、CF₃CF₂CF₂CF₂-およびCF₃CF(CF₃)CF₂-からなる群から選択される上記46に記載の化合物。

48. R_f がCF₃であり、RがHである上記46に記載の化合物。

49. 式：



(式中、 R_f は1~4個の炭素原子を有するパーグルオロアルキル基であり、RはCH₃、CH₃CH₂、CH₃CH₂CH₂、(CH₃)₂CHまたはHである)を有する化合物。

50. R_f がCF₃であり、RがHである上記49に記載の化合物。

51. ヒドロフルオロエステルの製造方法であって、構造R_fCFX₂(式中、各Xは独立して、C1、Br、およびIから選択される)のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドをカルボン酸無水物とさらに反応させて式R_fCFXCHRO_C(=O)R'(式中、R_fは1~4個の炭素原子を有するパーグルオロアルキル基であり、RはH、CH₃またはC₂H₅であり、R'は-CH₃、-C₂H₅、-CH₂CH₂CH₃、CH₂CH₂CO₂H、CH₂CH₂CH₂CO₂HおよびHからなる群から選択される)のエステルを得る工程とを含む、方法。

52. R_f がCF₃であり、RがHであり、R'がCH₃である上記51に記載の方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

構造R_fCFXCHROHのヒドロフルオロアルカノールの製造方法であって、構造R_fCFX₂(式中、各Xは独立して、C1、Br、およびIから選択される)のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドを中和してヒドロフルオロアルカノールを生成する工程とを含む、方法。

【請求項 2】

構造 $R_fCF = CHR$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法であって、構造 R_fCFX_2 (式中、各 X は独立して、C1、Br、およびIから選択される) のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドを第2工程で還元的に脱ヒドロキシハロゲン化してヒドロフルオロアルケンを生成する工程とを含む、方法。

【請求項 3】

式 :



(式中、 R_f は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、R は CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ または H であり、X は C1、Br および I から選択され、 R' は $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ および H からなる群から選択される)

を有する化合物。

【請求項 4】

構造 $R_fCF = CHR$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法であって、構造 $R_fCFXCHROH$ のヒドロフルオロアルカノールまたは構造 $R_fCFXCHROMX$ (式中、M は +2 酸化状態の反応性金属である) のヒドロフルオロアルコキシドを反応溶媒中でカルボン酸無水物および反応性金属と反応させてヒドロフルオロアルケンを形成する工程を含む、方法。

【請求項 5】

ヒドロフルオロエステルの製造方法であって、構造 R_fCFX_2 (式中、各 X は独立して、C1、Br、およびIから選択される) のハロフルオロカーボンを反応溶媒中でアルデヒドおよび反応性金属と反応させて金属ヒドロフルオロアルコキシドを含む反応生成物を生成する工程と、前記金属ヒドロフルオロアルコキシドをカルボン酸無水物とさらに反応させて式 $R_fCFXCHROC(=O)R'$ (式中、 R_f は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、R は H、 CH_3 または C_2H_5 であり、 R' は $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ および H からなる群から選択される) のエステルを得る工程とを含む、方法。