

【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 0 7 C 29/38 (2006.01)

C 0 7 C 31/34 (2006.01)

C 0 7 C 17/23 (2006.01)

C 0 7 C 21/18 (2006.01)

C 0 7 C 69/14 (2006.01)

C 0 7 F 3/06 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 29/38 C S P

C 0 7 C 31/34

C 0 7 C 17/23

C 0 7 C 21/18

C 0 7 C 69/14

C 0 7 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】0 1 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 1 2 】

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いかなる特徴も、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】0 1 1 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 1 3 】

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 $R_f C F X_2$ (式中、各 X は独立して、 $C l$ 、 $B r$ 、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 $R_f C F H_2$ 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 $R_f C F = C H R$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法であって、構造 $R_f C F X_2$ (式中、各Xは独立して、Cl、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、 CH_3 および C_2H_5 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 CF_3 である上記 26 に記載の方法。

28. R_f が CF_3 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_fCFH_2 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 - アル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 CH_3 、 CH_3CH_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ または H であり、X は Cl、Br および I から選択され、 R' は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 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 CF_3 -、 CF_3CF_2 -、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ -、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ - および $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - から選択される上記 37 に記載の化合物。

39. R_f が CF_3 であり、X が Cl であり、 R' が CH_3 である上記 37 に記載の化合物。

40. 構造 $\text{R}_f\text{CF}=\text{CHR}$ のヒドロフルオロアルケンの製造方法であって、構造 $\text{R}_f\text{CFXCHROH}$ のヒドロフルオロアルカノールまたは構造 $\text{R}_f\text{CFXCHROMX}$ (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。

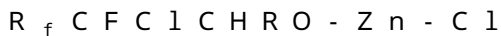
42. R_f がパーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ - n - プロピル、パーフルオロ - i - プロピル、パーフルオロ - n - ブチルおよびパーフルオロ - i - ブチルからなる群から選択され、 X が Cl 、 Br および I から選択され、 R が H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 $n-C_3H_7$ 、および $i-C_3H_7$ からなる群から選択される上記40に記載の方法。

43. R_f が CF_3 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：

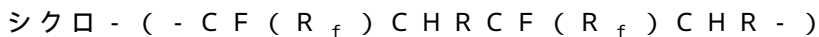


(式中、 R_f は1～4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 R は CH_3 、 CH_3CH_2 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、 $(CH_3)_2CH$ または H である) を有する化合物。

47. R_f が CF_3 -、 CF_3CF_2 -、 $CF_3CF_2CF_2$ -、 $(CF_3)_2CF$ -、 $CF_3CF_2CF_2CF_2$ - および $CF_3CF(CF_3)CF_2$ - 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 CF_3 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 である) を有する化合物。

50. R_f が CF_3 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 $R_f C F X_2$ (式中、各 X は独立して、 Cl 、 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 $R_f C F X C H R O C (= O) R'$ (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 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 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。

52. R_f が CF_3 であり、 R が H であり、 R' が CH_3 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 $R_f C F X C H R O H$ 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 $R_f C F X_2$ (式中、各 X は独立して、 Cl 、 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、 Cl 、 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 Cl 、 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、 Cl 、 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 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ 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。