

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5027670号  
(P5027670)

(45) 発行日 平成24年9月19日 (2012. 9. 19)

(24) 登録日 平成24年6月29日 (2012. 6. 29)

(51) Int. Cl.

F I

<b>CO8F 214/26</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 214/26
<b>CO7C 17/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 17/20
<b>CO7C 17/25</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 17/25
<b>CO7C 19/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 19/08
<b>CO7C 21/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 21/18

請求項の数 12 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-548405 (P2007-548405)
(86) (22) 出願日	平成17年12月19日 (2005. 12. 19)
(65) 公表番号	特表2008-526688 (P2008-526688A)
(43) 公表日	平成20年7月24日 (2008. 7. 24)
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/046265
(87) 国際公開番号	W02006/069106
(87) 国際公開日	平成18年6月29日 (2006. 6. 29)
審査請求日	平成20年12月17日 (2008. 12. 17)
(31) 優先権主張番号	60/638, 293
(32) 優先日	平成16年12月22日 (2004. 12. 22)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	390023674
	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
	アンド・カンパニー
	E. I. DU PONT DE NEMO
	URS AND COMPANY
	アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
	ントン、マーケット・ストリート 100
	7
(74) 代理人	100077481
	弁理士 谷 義一
(74) 代理人	100088915
	弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光化学反応用の末端官能化パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 反応器壁の官能化共重合体、炭化水素およびハロ炭化水素中のフッ素含有率の増加方法およびオレフィン製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応器と光源からの光が反応器壁の一部を通して導かれるように置かれた光源とを含む光化学反応装置であって、  
反応壁の前記部分が末端官能化パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) の官能化共重合体を含み、  
官能化共重合体がテトラフルオロエチレンと  
 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ との共重合体であることを特徴とする装置。

【請求項 2】

光源からの光が反応器壁を通して導かれて前記反応器中で反応体と相互作用する光化学的方法であって、  
反応器壁を通して導かれる光が末端官能化パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) の官能化共重合体を通して導かれ、  
官能化共重合体がテトラフルオロエチレンと  
 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ との共重合体であることを特徴とする方法。

【請求項 3】

炭化水素およびハロ炭化水素から選択された少なくとも 1 つの化合物の塩素含有率が光の存在下での塩素との反応によって増加していることを特徴とする請求項 2 に記載の光化

10

20

学的方法。

【請求項 4】

炭化水素およびハロ炭化水素から選択された少なくとも 1 つの化合物のフッ素含有率を増加させる方法であって、

(a) 前記少なくとも 1 つの化合物を請求項 3 に記載の方法に従って光塩素化する工程と、

(b) (a) での光塩素化によって製造されたハロゲン化炭化水素を HF と反応させる工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 5】

(a) で  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$  が  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$  へ光塩素化され、そして (b) で  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$  が HF と反応して  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$  を製造することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

(a) で  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  が  $\text{CF}_3\text{CHClF}$  へ光塩素化され、そして (b) で  $\text{CF}_3\text{CHClF}$  が HF と反応して  $\text{CF}_3\text{CHF}_2$  を製造することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

(a) で  $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$  が  $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$  へ光塩素化され、そして (b) で  $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$  が HF と反応して  $\text{CF}_3\text{CHF}_2$  を製造することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

(a) 少なくとも 2 個の炭素原子および少なくとも 2 個の水素原子を含有する炭化水素およびハロ炭化水素から選択された少なくとも 1 つの化合物を請求項 3 に記載の方法に従って光塩素化して水素置換基および塩素置換基を隣接炭素原子上に含有するハロゲン化炭化水素を製造する工程と、

(b) (a) での光塩素化によって製造されたハロゲン化炭化水素を脱ハロゲン化水素処理にかけける工程と

を含むことを特徴とするオレフィン化合物の製造方法。

【請求項 9】

(a) でフッ素を含有する化合物が光塩素化されることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

(a) で  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  が光塩素化されて  $\text{CH}_3\text{CClF}_2$  を製造し、そして (b) で  $\text{CH}_3\text{CClF}_2$  が脱ハロゲン化水素処理されて  $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$  を製造することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

(a) で  $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$  が光塩素化されて  $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$  を製造し、そして (b) で  $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$  が脱ハロゲン化水素処理されて  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  を製造することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

(a) で  $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$  が光塩素化されて  $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$  を製造し、そして (b) で  $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$  が脱ハロゲン化水素処理されて  $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$  を製造することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光化学反応の分野、および特に光化学反応装置での使用に好適な材料に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

光化学反応は化学プロセスを促進するためのエネルギー源として光を使用する。紫外線（UV）および可視光は、実験室および商業生産での両方で化学合成に広く使用されている。周知の光化学反応には、光二量化、光重合、光ハロゲン化、光異性化および光分解が含まれる。例えば、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物は、水銀UV灯を用いてガラス反応器中での無水マレイン酸の光二量化によって合成することができる（非特許文献1）。米国におけるビタミンD生産のほとんどは、275～300nmの光を用いる石英容器中でのUV光分解に基づいている。

#### 【0003】

光塩素化で、塩素（Cl<sub>2</sub>）は、紫外線源の存在下に、飽和または不飽和出発原料と反応する。この方法は、熱塩素化に通常必要とされる高温と比較して穏和な条件（例えば、室温）下に炭素-塩素結合を形成するために広く用いられている（非特許文献2）。例えば、（非特許文献3）はクロロエタンの光塩素化を報告し、（非特許文献4）はある種の置換トルエンの光塩素化を報告している。米国特許公報（特許文献1）は、CCl<sub>2</sub>FC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>生成物からの塩化ビニリデンなどの不飽和化合物の除去での光塩素化の使用を記載している。CCl<sub>2</sub>FC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>などの塩素含有化合物は、脱ハロゲン化水素処理によってオレフィン化合物（例えば、CClF=CH<sub>2</sub>）へ、またはフッ化水素（HF）を用いるフッ素化によってフッ素含有化合物（例えば、CF<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>）へ容易に転化されてもよい。

#### 【0004】

典型的には光塩素化で、好適な源（例えば、白熱電球またはUV灯）からの光は反応器壁を通して導かれてその中の反応体と相互作用する。光が通過する反応器壁の部分は、光塩素化に必要とされる波長の光を反応器に入らせるのに好適な透過率を持たなければならない。典型的には、石英またはパイレックス（Pyrex）<sup>TM</sup>ガラスなどのホウケイ酸ガラスが透過性材料として用いられてきた。石英は高価であるが、約160nmに低い遮断波長を有し、パイレックス<sup>TM</sup>ガラスはそれほど高価ではないが、約275nmに比較的高い遮断波長を有する。それらの反応性のために、石英およびパイレックスは塩基またはHFを伴う化学反应用の構造物の適切な材料ではない。光化学反応（例えば、光塩素化）でこの目的のために使用することができる追加の材料に対するニーズがある。

#### 【0005】

【特許文献1】米国特許第5,190,626号明細書

【特許文献2】米国特許第5,036,036号明細書

【特許文献3】米国特許第3,541,834号明細書

【特許文献4】米国特許第3,632,834号明細書

【特許文献5】カナダ国特許第2,025,145号明細書

【特許文献6】米国仮特許出願第60/638277号明細書

【非特許文献1】P.ボウレ（P. Boule）ら著、Tetrahedron Letters、11（1976年）、865-868ページ

【非特許文献2】R.ロバーツ（R. Roberts）ら著、光化学の応用（Applications of Photochemistry）、TECHNOMIC Publishing Co., Inc.、1984年

【非特許文献3】E.ツイコフ-ロウクス（E. Tschuikow-Roux）ら著、J. Phys. Chem.、88（1984年）、1408-1414ページ

【非特許文献4】ウォーリング（Walling）ら著、J. Amer. Chem. Soc.、79（1957年）、4181-4187ページ

【非特許文献5】ミロス フッドリキー（Milos Hudlicky）著、有機フッ素化合物の化学（Chemistry of Organic Fluorine Compounds）、第2版（改訂版）、Ellis Harwood-Prentice Hall Publishers、1992年、91-135ページ

【非特許文献6】ミロス フッドリキー著、有機フッ素化合物の化学、第2版（改訂版）、Ellis Harwood-Prentice Hall Publishers、1992年、489-495ページ

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明は、反応器と光源からの光が反応器壁の一部を通して導かれるように置かれた光源とを含む光化学反応装置を提供する。本発明に従って、本装置は、反応壁の前記部分が末端官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の官能化共重合体を含み、共重合体の官能基が  $-SO_2F$ 、 $-SO_2Cl$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2R$ （ここで、 $R$ は $H$ または $C_1 \sim C_3$ アルキルである） $-PO_3H_2$ 、およびそれらの塩からなる群から選択されることによって特徴づけられる。

## 【0007】

10

本発明はまた、光源からの光が反応器壁を通して導かれて前記反応器中で反応体と相互作用する光化学反応方法を提供する。本発明に従って、本方法は、反応器壁を通して導かれる光が末端官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の官能化共重合体を通して導かれ、共重合体の官能基が  $-SO_2F$ 、 $-SO_2Cl$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2R$ （ここで、 $R$ は $H$ または $C_1 \sim C_3$ アルキルである） $-PO_3H_2$ 、およびそれらの塩からなる群から選択されることによって特徴づけられる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

本発明に従って、末端官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の共重合体（ナフィオン（*Nafion*）（登録商標）など）は、光が反応体と相互作用するという目的で通過することができ、それによって光化学反応を促進する光塩素化反応器材料として使用される。好適な官能化共重合体には、少なくとも1つのパーフルオロ化アルキレンモノマーと末端官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）との共重合体が含まれる。テトラフルオロエチレンと末端官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）との共重合体が注目すべきである。

20

## 【0009】

好適な末端官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）モノマーには、 $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、 $CH_3OC(O)CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、および $CH_3OC(O)CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ が含まれる。

30

## 【0010】

好適な官能化共重合体には、 $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ とパーフルオロ化アルキレンモノマーとの共重合体が含まれる。ナフィオン（登録商標）熱可塑性樹脂は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ-3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリドとの熔融加工可能なパーフルオロ化共重合体である。末端官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の $-SO_2F$ 末端基は、加水分解によって $-SO_2OH$ 末端基に転化することができる。 $-SO_2OH$ 末端基はさらに塩基で処理して塩を形成することができる。好適な塩形成陽イオンには、リチウム、ナトリウム、カリウム、およびアンモニウムが含まれる。これらの共重合体の酸、塩、および酸フッ化物形は、光化学反応用の光透過性容器として本発明で 사용할 ことができる。800 ~ 1500の当量を有する共重合体が注目すべきである。900 ~ 1200の当量を有する共重合体（例えば、950 ~ 1100の当量を有する共重合体）が特に注目すべきである。当量は、共重合体の分子量対共重合体の酸形の水素の比である。

40

## 【0011】

かかるポリマー材料から加工された反応器壁の部分は、反応器壁の一部（例えば、別の材料から主として加工された反応器に配置された該ポリマー材料の窓）に限定されてもよいし、または反応器壁のすべてもしくは本質的にすべて（例えば、該ポリマー材料から加工されたチューブ反応器）を構成してもよい。

## 【0012】

好適な光塩素化装置には、その中で出発原料の少なくとも一部をより高い塩素含有率を

50

有する１つまたは複数の化合物に転化するのに十分な時間、好適な波長（例えば、約 250 nm ~ 約 400 nm）を有する光を反応成分に照射することができる反応器が含まれる。反応器は、例えば、官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体から加工された管型反応器（例えば、コイルか拡大チューブかのどちらか）、または官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体から加工されたタンク、または官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体から加工された窓を有する、不透過性材料から加工されたチューブもしくはタンクであってもよい。典型的には、官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の厚さは、反応を促進するのに十分な強度の光の透過を可能にするのに十分なものである（例えば、0.02 mm ~ 1 mm）。官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体によって提供される耐化学薬品性を維持しながら追加の構造強化が望まれる場合、高度に透過性の材料（例えば、石英）から加工された強化材の層または透過性もしくは不透過性材料のメッシュが官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体層の外側に使用されてもよい。

10

#### 【0013】

装置はまた光源も含む。光源は、当該技術で公知の多数のアークまたは白熱電球のいずれか一つであってもよい。光源は、所望の波長を有する光が反応ゾーン（例えば、官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体から加工された、約 250 nm ~ 約 400 nm の波長を有する光を好適にも通す反応器壁または窓）へ導入されてもよいように置かれる。

20

#### 【0014】

通常、装置はまた、塩素（ $\text{Cl}_2$ ）源および塩素化されるべき物質の源を含む。塩素源は、例えば、塩素ガスもしくは液体を含有するシリンダー、または反応器に連結されている塩素を製造する機器（例えば、電気化学セル）であってもよい。塩素化されるべき物質の源は、例えば、物質を含有するタンクから供給されるシリンダーもしくはポンプ、または塩素化されるべき物質を製造する化学プロセスであってもよい。

#### 【0015】

炭化水素およびハロ炭化水素から選択された少なくとも１つの化合物の塩素含有率を増加させるための本発明に従った方法、炭化水素およびハロ炭化水素から選択された少なくとも１つの化合物のフッ素含有率を増加させるための本発明に従った方法、ならびに少なくとも２個の炭素原子および少なくとも２個の水素原子を含有する炭化水素またはハロ炭化水素から少なくとも１つのオレフィン化合物を製造するための本発明に従った方法は注目すべきである。以下により十分に記載されるように、これらの方法のすべては光の存在下での塩素との反応を伴う。

30

#### 【0016】

（塩素含有率の増加）

ハロゲン化炭化水素化合物または炭化水素化合物の塩素含有率を、光の存在下に前記化合物を塩素（ $\text{Cl}_2$ ）と反応させることによって増加させる方法が本発明に含まれる。

#### 【0017】

本発明の塩素化方法用の出発原料として好適なハロゲン化炭化水素化合物は飽和または不飽和であってもよい。本発明の塩素化方法に好適な飽和ハロゲン化炭化水素化合物には、一般式  $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$ （式中、 $n$  は 1 ~ 4 の整数であり、 $a$  は 1 ~ 9 の整数であり、 $b$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $c$  は 0 ~ 9 の整数であり、 $d$  は 0 ~ 9 の整数であり、 $b$ 、 $c$  および  $d$  の合計は少なくとも 1 であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、および  $d$  の合計は  $2n + 2$  に等しい）のものが含まれる。塩素化に好適な飽和炭化水素化合物は、式  $\text{C}_q\text{H}_r$ （ここで、 $q$  は 1 ~ 4 の整数であり、 $r$  は  $2q + 2$  である）を有するものである。本発明の塩素化方法に好適な不飽和ハロゲン化炭化水素化合物には、一般式  $\text{C}_p\text{H}_e\text{Br}_f\text{Cl}_g\text{F}_h$ （式中、 $p$  は 2 ~ 4 の整数であり、 $e$  は 0 ~ 7 の整数であり、 $f$  は 0 ~ 2 の整数であり、 $g$  は 0 ~ 8 の整数であり、 $h$  は 0 ~ 8 の整数であり、 $f$ 、 $g$  および  $h$  の合計は少なくとも 1 であり、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、および  $h$  の合計は  $2p$  に等しい）のものが含まれる。塩素化に好適な不飽和炭化水素化合物は、式  $\text{C}_i\text{H}_j$ （ここで、 $i$  は 2 ~ 4 の整数であり、 $j$  は  $2i$  である）を有す

40

50

るものである。式  $C_nH_aBr_bCl_cF_d$  および  $C_qH_r$  の飽和化合物および / または式  $C_pH_eBr_fCl_gF_h$  および  $C_iH_j$  の不飽和化合物の塩素含有率は、前記化合物を光の存在下に気相で  $Cl_2$  と反応させることによって増加してもよい。かかる方法は本明細書では光塩素化反応と言われる。

#### 【0018】

本発明の光塩素化は液相か気相かのどちらかで実施されてもよい。気相光塩素化については、出発原料と  $Cl_2$  との初期接触は、1つまたは複数の出発原料が気化し（場合により窒素、アルゴン、またはヘリウムなどの不活性キャリアガスの存在下に）、反応ゾーンで塩素蒸気と接触する連続プロセスであってもよい。好適な光塩素化反応ゾーンは、約 250 nm ~ 約 400 nm の波長を有する光が出発原料の少なくとも一部をより高い塩素含有率を有する1つまたは複数の化合物に転化するのに十分な時間反応成分を照射することができるものである。光源は、当該技術で公知の多数のアーキまたは白熱電球のいずれか一つであってもよい。所望の波長を有する光が多く的手段によって反応ゾーンへ導入されてもよい。例えば、光は、約 250 nm ~ 約 400 nm の波長を有する光を好適にも通す官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体から加工されたランプウェルまたは窓を通して反応ゾーンに入ってもよい。同様に、反応ゾーンの壁は、光塩素化のために用いられる光の少なくとも一部が壁を透過できるように、かかる材料から加工されてもよい。

#### 【0019】

あるいはまた、本発明の方法は、出発原料を含有する反応器に  $Cl_2$  を供給することによって液相で実施されてもよい。好適な液相反応器には、官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体から加工された容器が含まれ、その容器では外部ランプは好適な波長を有する光を導入するための官能化パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）から加工された1つまたは複数のウェルまたは窓を有する反応器および金属、ガラス内張り金属またはフルオロポリマー内張り金属反応器の方へ導かれる。好ましくは反応器は、塩素化の間ずっと放出される塩化水素（ $HCl$ ）を反応器から逃がしながら出発原料を液体状態に保つ冷却器または他の手段を備え付けられる。

#### 【0020】

幾つかの実施形態では、出発原料および / または塩素化生成物の1つまたは複数の溶解させることができる溶媒の存在下に光塩素化を行うことが有利であるかもしれない。好ましい溶媒には、容易に置換できる水素置換基を持たないものが含まれる。工程（a）に好適な溶媒の例には、四塩化炭素、1,1-ジクロロテトラフルオロエタン、1,2-ジクロロテトラフルオロエタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、およびジフルオロベンゼンが挙げられる。

#### 【0021】

該式の出発原料の光塩素化に好適な温度は典型的には約 -20 ~ 約 60 の範囲内である。好ましい温度は典型的には約 0 ~ 約 40 の範囲内である。液相実施形態では、反応温度を、出発原料が主として液相にあるように、すなわち、出発原料および生成物の沸点より下である温度に制御することが好都合である。

#### 【0022】

液相法での圧力は、液相が維持される限り決定的に重要であるわけではない。好適な圧力調整装置を用いて制御されない限り、システムの圧力は、塩素置換基による出発原料中の水素置換基の置換によって塩化水素が形成されるにつれて増加する。連続または半バッチ式プロセスでは、反応で製造された  $HCl$  が反応器から（場合により充填塔または凝縮器を通して）ガス抜きされるようなやり方で反応器の圧力を設定することが可能である。典型的な反応器圧力は約 14.7 psig (101.3 kPa) ~ 約 50 psig (344.6 kPa) である。

#### 【0023】

反応器に供給される塩素（ $Cl_2$ ）の量は、塩素化されるべき出発原料が飽和であるか

10

20

30

40

50

または不飽和であるか、および塩素で置換されるべき  $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 、 $C_qH_r$ 、 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 、および  $C_iH_j$  中の水素の数に基づく。1モルの  $Cl_2$  が炭素 - 炭素二重結合を飽和させるために必要とされ、1モルの  $Cl_2$  が塩素で置換されるべきあらゆる水素に対して必要とされる。化学量論量よりわずかに過剰の塩素が実用的な理由から必要であるかもしれないが、大過剰の塩素は生成物の完全な塩素化をもたらすであろう。 $Cl_2$  対ハロゲン化される炭素化合物の比は典型的には約 1 : 1 ~ 約 10 : 1 である。

#### 【0024】

本発明に従って実施されてもよい、一般式  $C_nH_aBr_bCl_cF_d$  の飽和ハロゲン化炭化水素化合物および一般式  $C_qH_r$  の飽和炭化水素化合物の光塩素化反応の具体的な例には、 $CH_2ClCCl_3$  を含有する混合物への  $C_2H_6$  の転化、 $CHCl_2CF_3$  を含有する混合物への  $CH_2ClCF_3$  の転化、 $CCl_3CCl_2CCl_3$  を含有する混合物への  $CCl_3CH_2CH_2Cl$ 、 $CCl_3CH_2CHCl_2$ 、 $CCl_3CHClCH_2CH_2Cl$  または  $CHCl_2CCl_2CH_2CH_2Cl$  の転化、 $CHCl_2CF_3$  および  $CCl_2F_2$  を含有する混合物への  $CH_2F_2$  の転化、 $CCl_3CCl_2F_2$  への  $CH_3CHF_2$  の転化、 $CF_3CCl_2CHF_2$  および  $CF_3CHFCCl_2$  を含有する混合物への  $CF_3CHFCHF_2$  の転化、ならびに  $CF_3CH_2CCl_2F_2$  への  $CF_3CH_2CHF_2$  の転化が挙げられる。

#### 【0025】

本発明に従って実施されてもよい一般式  $C_pH_eBr_fCl_gF_h$  の不飽和ハロゲン化炭化水素化合物および一般式  $C_iH_j$  の不飽和炭化水素化合物の光塩素化反応の具体的な例には、 $CH_2ClCH_2CH_2Cl$  を含有する混合物への  $C_2H_4$  の転化、 $CCl_3CCl_3$  を含有する混合物への  $C_2Cl_4$  の転化、 $CCl_3CCl_2CCl_3$  を含有する混合物への  $C_3H_6$  の転化、および  $CF_3CCl_2CCl_3$  を含有する混合物への  $CF_3CCl=CCl_2$  の転化が挙げられる。

#### 【0026】

本発明に従って光の存在下に気相での  $CH_3CF_3$  と  $Cl_2$  との反応による 2 - クロロ - 1, 1, 1 - トリフルオロエタン (すなわち、 $CH_2ClCF_3$  または  $HCFCl-133a$ ) を含有する混合物を製造するための光塩素化方法が注目される。式  $C_3Cl_{6-x}F_x$  (式中、 $x$  は 5 または 6 に等しい) の相当するヘキサハロプロペンの塩素化による 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (すなわち、 $CClF_2CCl_2CF_3$  または  $CFCl-215aa$ ) または 1, 2 - ジクロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン (すなわち、 $CClF_2CCl_2F_2CF_3$  または  $CFCl-216ba$ ) を含有する混合物を製造するための触媒的方法もまた注目すべきである。

#### 【0027】

0.1 ~ 60 秒の接触時間が典型的であり、1 ~ 30 秒の接触時間がしばしば好ましい。

#### 【0028】

飽和炭化水素化合物と飽和ハロゲン化炭化水素化合物との混合物および不飽和炭化水素化合物と不飽和ハロゲン化炭化水素化合物との混合物、ならびに飽和および不飽和化合物の両方を含む混合物が本発明に従って塩素化されてもよい。使用されてもよい飽和および不飽和炭化水素ならびにハロゲン化炭化水素の混合物の具体的な例には、 $CCl_2=CCl_2$  と  $CCl_2=CClCCl_3$  との混合物、 $CHCl_2CCl_2CH_2CH_2Cl$  と  $CCl_3CHClCH_2CH_2Cl$  との混合物、 $CHCl_2CH_2CCl_3$  と  $CCl_3CHClCH_2CH_2Cl$  との混合物、 $CHCl_2CHClCCl_3$ 、 $CCl_3CH_2CCl_3$  および  $CCl_3CCl_2CH_2CH_2Cl$  の混合物、 $CHF_2CH_2CF_3$  と  $CHCl=CHCF_3$  との混合物、ならびに  $CH_2=CH_2$  と  $CH_2=CHCH_3$  との混合物が挙げられる。

#### 【0029】

(フッ素含有率の増加)

ハロゲン化炭化水素化合物または炭化水素化合物についての、上記のように光の存在下に前記化合物を塩素 ( $Cl_2$ ) と反応させ、次に、製造されたハロゲン化炭化水素をフッ化水素と反応させることによる方法は本発明に含まれる。フッ素化反応は当該技術でよく

10

20

30

40

50

知られている。それらは両方とも様々なフッ素化触媒を用いて気相か液相かのどちらかで行うことができる。例えば、(非特許文献5)およびそれに引用された参考文献を参照されたい。フッ素化触媒の存在下での気相フッ素化が注目すべきである。好ましいフッ素化触媒には、クロム触媒(例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ それだけでまたは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 上のハロゲン化マグネシウムもしくはハロゲン化亜鉛などの他の金属と共に);カーボンに担持されたハロゲン化クロム(III);場合によりグラファイト上のクロムとマグネシウムとの混合物(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はじめとする);ならびに場合によりグラファイト、アルミナ、またはフッ化アルミニウムなどのハロゲン化アルミニウム上のクロムとコバルトとの混合物(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はじめとする)が含まれる。

10

#### 【0030】

クロムを含むフッ素化触媒は当該技術でよく知られている(例えば、米国特許公報(特許文献2)を参照されたい)。アルミナに担持されたクロムは、米国特許公報(特許文献3)に記載されているように調製することができる。カーボンに担持されたクロムは、米国特許公報(特許文献4)に記載されているように調製することができる。クロムおよびマグネシウムを含むフッ素化触媒は、(特許文献5)に記載されているように調製することができる。場合によりグラファイト上の他の金属およびマグネシウムは、後者特許に類似のやり方で調製することができる。

#### 【0031】

好ましいクロム・フッ素化触媒は三価クロムを含む。 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の熱分解によって調製された $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい表面積を有する $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の熱分解によって調製されたまたは約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい表面積を有する $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が注目すべきであり、それらの幾つかは商業的に入手可能である。

20

#### 【0032】

本発明のフッ素化に好適なハロゲン化炭化水素化合物には、一般式 $\text{C}_m\text{H}_w\text{Br}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ (式中、 $m$ は1~4の整数であり、 $w$ は0~9の整数であり、 $x$ は0~4の整数であり、 $y$ は1~10の整数であり、 $z$ は0~9の整数であり、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、および $z$ の合計は $2n+2$ に等しい)の飽和化合物が含まれる。

#### 【0033】

触媒の存在下に $\text{HF}$ と反応させられてもよい式 $\text{C}_m\text{H}_w\text{Br}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ の飽和化合物の例には、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{C}_2\text{BrCl}_5$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 、 $\text{C}_2\text{ClF}_5$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_5$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_4\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{HClF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{HBrF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClF}$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{HCl}_7$ 、 $\text{C}_3\text{HCl}_6\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{HCl}_5\text{F}_2$ 、 $\text{C}_3\text{HCl}_4\text{F}_3$ 、 $\text{C}_3\text{HCl}_3\text{F}_4$ 、 $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{BrCl}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_5\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClF}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{ClF}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$ 、 $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{Cl}_4$ 、 $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{Cl}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_5$ および $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_4\text{F}$ が挙げられる。

30

40

#### 【0034】

2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン(すなわち、 $\text{CHClFClF}_3$ または $\text{HClFC-124}$ )を製造するための1,1,1,2-テトラフルオロエタン(すなわち、 $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ または $\text{HFC-134a}$ )の光塩素化、および $\text{HFC-125}$ を製造するための $\text{HClFC-124}$ のフッ素化による1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン(すなわち、 $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ または $\text{HFC-125}$ )の製造方法は注目すべきである。 $\text{HFC-125}$ はまた、2-クロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン(すなわち、 $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$ または $\text{HClFC-124a}$ )を製造するための1,1,2,2-テトラフルオロエタン(すなわち、 $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ または $\text{HFC-134}$ )の光塩素化、および $\text{HFC-125}$ を製造するための $\text{HClFC-124a}$ のフッ素化によって製造されてもよ

50



い。3 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (すなわち、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$  または  $\text{HCFCl}_2\text{CF}_3$  a) を製造するための 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$  または  $\text{HFC} - 245\text{fa}$ ) の光塩素化、および  $\text{HFC} - 236\text{fa}$  を製造するための  $\text{HCFCl} - 235\text{fa}$  のフッ素化による 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$  または  $\text{HFC} - 236\text{fa}$ ) の製造方法もまた注目すべきである。フッ素化による  $\text{HFC} - 236\text{fa}$  の製造についてのさらなる議論は、2004年12月22日に出願された、参照により本明細書に援用される米国特許公報 (特許文献6) (整理番号第FL - 1105号) に提供されている。

#### 【0035】

本発明の一実施形態では、光塩素化およびさらなるフッ素化はその場で行われ、フッ素化生成物を回収することができる。第2実施形態では、光塩素化工程からの流出物はフッ素化のための第2反応器に供給されてもよい。光塩素化生成物混合物は、光塩素化反応器からの生成物の前分離ありまたはなしでフッ素化反応器に供給することができる。光塩素化生成物混合物が光塩素化反応器からの生成物の前分離なしにフッ素化反応器に直接供給される方法は注目すべきである。第3実施形態では、HFは塩素および他の光塩素化出発原料と一緒に光塩素化反応器に供給することができ、光塩素化反応器からの流出物は、場合によりフッ素化触媒を含有するフッ素化ゾーンに導くことができ、必要ならば、追加のHFをフッ素化ゾーンに供給することができる。

#### 【0036】

##### (オレフィンの製造)

ハロゲン化炭化水素化合物または炭化水素化合物から、前記化合物を上記のように光の存在下に塩素 ( $\text{Cl}_2$ ) と反応させ、次に光塩素化で製造されたハロゲン化炭化水素を脱ハロゲン化水素処理にかけることによってオレフィンを製造する方法は本発明に含まれる。脱ハロゲン化水素処理反応は当該技術でよく知られている。それらは、様々な触媒を用いて気相か液相かのどちらかで両方とも行うことができる。例えば、(非特許文献6) およびそれに引用された参考文献を参照されたい。触媒の存在下での気相脱ハロゲン化水素処理は注目すべきである。脱ハロゲン化水素処理に好適な触媒には、カーボン、金属 (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はじめとする) ; アルミナ; フッ素化アルミナ; フッ化アルミニウム; クロロフッ素化アルミニウム; アルミニウムに担持された金属; フッ化またはクロロフッ化アルミニウムに担持された金属; フッ化アルミニウムに担持されたフッ化マグネシウム; フッ素化アルミナに担持された金属; カーボンに担持されたアルミナ; カーボンに担持されたフッ化またはクロロフッ化アルミニウム; カーボンに担持されたフッ素化アルミナ; カーボンに担持された金属、ならびに金属、フッ化またはクロロフッ化アルミニウム、およびグラファイトの混合物が含まれる。触媒での (場合によりアルミナ、フッ化アルミニウム、クロロフッ化アルミニウム、フッ素化アルミナ、またはカーボン上の) 使用に好適な金属には、クロム、鉄、およびランタンが含まれる。好ましくは、担体上で使用されるとき、触媒の総金属含有率は約0.1~20重量パーセント、典型的には約0.1~10重量パーセントであろう。脱ハロゲン化水素処理用の好ましい触媒には、カーボン、アルミナ、およびフッ素化アルミナが含まれる。

#### 【0037】

本発明の脱ハロゲン化水素処理に好適なハロゲン化炭化水素化合物には、一般式  $\text{C}_m\text{H}_w\text{Br}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$  (式中、 $m$  は2~4の整数であり、 $w$  は1~9の整数であり、 $x$  は0~4の整数であり、 $y$  は1~9の整数であり、 $z$  は0~8の整数であり、 $w, x, y, z$  の合計は  $2n+2$  に等しい) の飽和化合物が含まれる。脱ハロゲン化水素処理を受ける化合物を製造するために光塩素化される化合物 (例えば、上記のような式  $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$  の飽和化合物または式  $\text{C}_q\text{H}_r$  の飽和化合物) は、少なくとも2個の炭素原子および2個の水素原子を含有するべきである (例えば、式  $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$  および  $\text{C}_q\text{H}_r$  の前記化合物については、 $w, n, a$  および  $q$  は少なくとも2であるべきである)。光塩素化される化合物がフッ素を含有するハロゲン化炭化水素である方法は注目すべきである。

## 【 0 0 3 8 】

1 - クロロ - 1 , 1 - ジフルオロエタン ( すなわち、 $\text{CClF}_2\text{CH}_3$  または  $\text{HCFCl}$  1 4 2 b ) を製造するための 1 , 1 - ジフルオロエタン ( すなわち、 $\text{CHF}_2\text{CH}_3$  または  $\text{HFC} - 152 \text{ a}$  ) の光塩素化、および 1 , 1 - ジフルオロエチレンを製造するための  $\text{HCFCl} - 142 \text{ b}$  の脱ハロゲン化水素処理による 1 , 1 - ジフルオロエチレン ( すなわち、 $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$  またはフッ化ビニリデン) の製造方法は注目すべきである。2 - クロロ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタン ( すなわち、 $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$  または  $\text{HCFCl} 124 \text{ a}$  ) を製造するための 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタン ( すなわち、 $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$  または  $\text{HFC} 134$  ) の光塩素化、およびテトラフルオロエチレンを製造するための  $\text{HCFCl} - 124 \text{ a}$  の脱ハロゲン化水素処理によるテトラフルオロエチレン ( すなわち、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  ) の製造方法もまた注目すべきである。1 - クロロ - 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン ( すなわち、 $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$  または  $\text{HCFCl} 226 \text{ e a}$  ) を製造するための 1 , 2 - ジヒドロヘキサフルオロプロパン ( すなわち、 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$  または  $\text{HFC} 236 \text{ e a}$  ) の光塩素化、およびヘキサフルオロプロピレンを製造するための  $\text{HCFCl} - 226 \text{ e a}$  の脱ハロゲン化水素処理によるヘキサフルオロプロピレン (  $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$  ) の製造方法もまた注目すべきである。

10

## 【 実施例 】

## 【 0 0 3 9 】

( 塩素化および生成物分析の一般的手順 )

光塩素化は、塩素化されるべき物質が通過するフルオロポリマーチュービング材料のコイルの入口端の第 1 回転の外側から ( 特に明記しない限り ) 0 . 5 インチ ( 1 . 3 c m ) の距離に置いた 110 ボルト / 275 ワット太陽灯を用いて実施した。以下の実施例に用いたフルオロポリマーチュービングは 18 インチ ( 45 . 7 c m ) 長さのナフィオン ( 登録商標 ) チューブ ( 0 . 065 インチ ( 0 . 17 c m ) O D × 0 . 055 インチ ( 0 . 14 c m ) I D ) であり、それは 3 インチ ( 7 . 6 c m ) の直径に巻かれ、好適な供給および出口ポートを含有した。有機供給物質および塩素を、標準流量測定装置を用いてチュービングへ供給した。内側のガス混合物を太陽灯により発生する光に露光させた。実験を周囲温度 ( 約 23 ) でおおよそ大気圧下に行った。チュービングに入る有機供給物質および光塩素化後の生成物を GC / MS を用いてオンライン分析した。結果はモル % で報告する。 $\text{HFC} - 114$  は  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$  であり、 $\text{HFC} - 114 \text{ a}$  は  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$  であり、 $\text{HFC} - 216 \text{ b a}$  は  $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$  であり、 $\text{HCFCl} - 226 \text{ b a}$  は  $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$  である。1 . 0 s c c m ( 標準立方センチメートル毎分 ) は約 1 . 7 ( 10 )  $^{-8}$  立方メートル毎秒に等しい。

20

30

## 【 0 0 4 0 】

( 実施例 1  $\text{HFC} - 134 \text{ a}$  の光塩素化 )

5 . 0 s c c m の流量の  $\text{HFC} - 134 \text{ a}$  および 2 . 5 s c c m の流量の塩素ガスからなる供給ガスをナフィオン ( 登録商標 ) チュービング中へ導入した。光への 1 時間露光後に、生成物を分析し、75 . 7 モル % の  $\text{HFC} - 134 \text{ a}$ 、19 . 8 モル % の  $\text{HCFCl} - 124$ 、3 . 7 モル % の  $\text{HFC} - 114 \text{ a}$  および 0 . 8 モル % の他の未同定化合物を含有することが分かった。 $\text{HFC} - 114 \text{ a}$  および  $\text{HCFCl} - 124$  の総量対比で  $\text{HFC} - 114 \text{ a}$  のモル収率は 15 . 7 % であった。

40

## 【 0 0 4 1 】

( 実施例 2  $\text{HFC} - 134$  の光塩素化 )

供給ガスは 5 . 0 s c c m の流量の  $\text{HFC} - 134$  および 2 . 5 s c c m の流量の塩素ガスよりなった。光への 1 時間露光後に、生成物を分析し、71 . 2 モル % の  $\text{HFC} - 134$ 、27 . 4 モル % の  $\text{HCFCl} - 124 \text{ a}$ 、1 . 1 モル % の  $\text{HFC} - 114$  および 0 . 3 モル % の他の未同定化合物を含有することが分かった。

## 【 0 0 4 2 】

( 実施例 3  $\text{HFC} - 236 \text{ e a}$  の光塩素化 )

供給ガスは 5 . 0 s c c m の流量の  $\text{HFC} - 236 \text{ e a}$  および 2 . 5 s c c m の流量の

50

塩素ガスよりなった。光への1時間露光後に、生成物を分析し、61.1モル%のHFC-236ea、5.6モル%のHFC-226ba、32.3モル%のHFC-226ea、0.7モル%のCFC-216baおよび0.3モル%の他の未同定化合物を含有することが分かった。

#### 【0043】

(実施例4 HFC-236eaの光塩素化)

供給ガスは5.0sccmの流量のHFC-236eaおよび7.5sccmの流量の塩素ガスよりなった。光への1時間露光後に、生成物を分析し、60.3モル%のHFC-236ea、5.7モル%のHFC-226ba、33.0モル%のHFC-226ea、0.7モル%のCFC-216baおよび0.3モル%の他の未同定化合物を含有することが分かった。

10

#### 【0044】

(実施例5 HFC-245faの光塩素化)

HFC-245faを塩素化前に分析し、99.8%の純度を有することが分かった。供給ガスは3.5sccmの流量のHFC-245faおよび3.5sccmの流量の塩素ガスよりなった。光への1時間露光後に、生成物を分析し、67.1モル%のHFC-245fa、31.7モル%のHFC-235fa、および1.2モル%の他の未同定化合物を含有することが分かった。

なお、本発明の好ましい態様としては以下のものを挙げることができる。

1. 反応器と光源からの光が反応器壁の一部を通して導かれるように置かれた光源とを含む光化学反応装置であって、

20

反応壁の前記部分が末端官能化パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)の官能化共重合体を含み、共重合体の官能基が $-SO_2F$ 、 $-SO_2Cl$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2R$ (式中、RはHまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルである)、 $-PO_3H_2$ 、およびそれらの塩からなる群から選択されることを特徴とする装置。

2. 官能化共重合体が少なくとも1つのパーフルオロ化アルキレンモノマーと末端官能化パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)との共重合体であることを特徴とする1に記載の光化学反応装置。

3. 官能化共重合体がテトラフルオロエチレンと末端官能化パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)との共重合体であることを特徴とする2に記載の光化学反応装置。

30

4. 官能化共重合体がテトラフルオロエチレンと

$FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、

$CH_3OC(O)CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、および

$CH_3OC(O)CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ からなる群から選択されたパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)モノマーとの共重合体であるか、またはそれらの酸もしくは塩の形態であることを特徴とする3に記載の光化学反応装置。

5. 官能化共重合体がテトラフルオロエチレンと $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ との共重合体であるか、またはその酸もしくは塩の形態であることを特徴とする4に記載の光化学反応装置。

6. 光源からの光が反応器壁を通して導かれて前記反応器中で反応体と相互作用する光化学的方法であって、

40

反応器壁を通して導かれる光が末端官能化パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)の官能化共重合体を通して導かれ、共重合体の官能基が $-SO_2F$ 、 $-SO_2Cl$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2R$ (式中、RはHまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルである)、 $-PO_3H_2$ 、およびそれらの塩からなる群から選択されることを特徴とする方法。

7. 官能化共重合体が少なくとも1つのパーフルオロ化アルキレンモノマーと末端官能化パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)との共重合体であることを特徴とする6に記載の光化学的方法。

8. 官能化共重合体がテトラフルオロエチレンと末端官能化パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)との共重合体であることを特徴とする7に記載の光化学的方法。

50

9. 官能化共重合体がテトラフルオロエチレンと

$\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、

$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、および

$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  からなる群から選択されたパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)モノマーとの共重合体であるか、またはそれらの酸もしくは塩の形態であることを特徴とする8に記載の光化学的方法。

10. 官能化共重合体がテトラフルオロエチレンと  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  との共重合体であるか、またはその酸もしくは塩の形態であることを特徴とする9に記載の光化学的方法。

11. 炭化水素およびハロ炭化水素から選択された少なくとも1つの化合物の塩素含有率が光の存在下での塩素との反応によって増加していることを特徴とする6に記載の光化学的方法。

12. 炭化水素およびハロ炭化水素から選択された少なくとも1つの化合物のフッ素含有率を増加させる方法であって、

(a) 前記少なくとも1つの化合物を11に記載の方法に従って光塩素化する工程と、

(b) (a)での光塩素化によって製造されたハロゲン化炭化水素をHFと反応させる工程と

を含むことを特徴とする方法。

13. (a)で  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$  が  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$  へ光塩素化され、そして(b)で  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$  がHFと反応して  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$  を製造することを特徴とする12に記載の方法。

14. (a)で  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  が  $\text{CF}_3\text{CHClF}$  へ光塩素化され、そして(b)で  $\text{CF}_3\text{CHClF}$  がHFと反応して  $\text{CF}_3\text{CHF}_2$  を製造することを特徴とする12に記載の方法。

15. (a)で  $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$  が  $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$  へ光塩素化され、そして(b)で  $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$  がHFと反応して  $\text{CF}_3\text{CHF}_2$  を製造することを特徴とする12に記載の方法。

16. (a) 少なくとも2個の炭素原子および少なくとも2個の水素原子を含有する炭化水素およびハロ炭化水素から選択された少なくとも1つの化合物を11に記載の方法に従って光塩素化して水素置換基および塩素置換基を隣接炭素原子上に含有するハロゲン化炭化水素を製造する工程と、

(b) (a)での光塩素化によって製造されたハロゲン化炭化水素を脱ハロゲン化水素処理にかける工程と

を含むことを特徴とするオレフィン化合物の製造方法。

17. (a)でフッ素を含有する化合物が光塩素化されることを特徴とする16に記載の方法。

18. (a)で  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  が光塩素化されて  $\text{CH}_3\text{CClF}_2$  を製造し、そして(b)で  $\text{CH}_3\text{CClF}_2$  が脱ハロゲン化水素処理されて  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  を製造することを特徴とする17に記載の方法。

19. (a)で  $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$  が光塩素化されて  $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$  を製造し、そして(b)で  $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$  が脱ハロゲン化水素処理されて  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  を製造することを特徴とする17に記載の方法。

20. (a)で  $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$  が光塩素化されて  $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$  を製造し、そして(b)で  $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$  が脱ハロゲン化水素処理されて  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  を製造することを特徴とする17に記載の方法。

10

20

30

40

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**C 0 7 C 21/185 (2006.01)** C 0 7 C 21/185  
**C 0 7 B 61/00 (2006.01)** C 0 7 B 61/00 D

(72)発明者 ベリユル ノット マリカルジュナ ラオ  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 9 デラウェア州 ウィルミントン ジョージタウン アベニュー 1  
 (72)発明者 アレン シー・シーベルト  
 アメリカ合衆国 2 1 9 2 1 メリーランド州 エルクトン レット レーン 2 1 5

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開昭 5 8 - 0 3 8 7 0 7 ( J P , A )  
 特開平 0 3 - 2 7 5 1 3 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 214/26  
 C07C 17/20  
 C07C 17/25  
 C07C 19/08  
 C07C 21/18  
 C07C 21/185