

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 21/18, 17/26, 19/08, 17/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/12454 (43) 国際公開日 1994年6月9日 (09.06.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01690 (22) 国際出願日 1993年11月18日 (18. 11. 93) (30) 優先権データ 特願平4/335315 1992年11月20日 (20. 11. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) [JP/JP] 〒530 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) 青山博一 (AOYAMA, Hirokazu) [JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一律屋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 弁理士 青山 保, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号1MPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING 1,1,1,4,4,4-HEXAFLUORO-2-BUTENE AND 1,1,1,4,4,4-HEXAFLUOROBUTANE (54) 発明の名称 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン及び1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタン製造方法 (57) Abstract 1,1,1-Trifluoro-2,2-dichloroethane is reacted with metallic copper and an amine to give 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene, which is further reacted with hydrogen to give 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane. This process facilitates the production of not only 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane which is used as a refrigerant, blowing agent or cleaning agent and contributes to the environmental protection, but also 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene which is useful as an intermediate for the above butane and as a monomer of a fluoropolymer in a high yield.		

(57) 要約

1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロエタンを金属銅及びアミンと反応させ、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを得、さらに1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを水素と反応させて1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンを製造する。

冷媒、発泡剤、洗浄剤として用いられ、かつ環境保全性のある1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンが容易に得られ、かつその中間体として、また含フッ素高分子化合物のモノマーなどとして有用である1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを容易に収率よく製造できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	DE ドイツ	KR 大韓民国	PL ポーランド
AU オーストラリア	DK デンマーク	KZ カザフスタン	PT ポルトガル
BB バルバドス	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	RO ルーマニア
BE ベルギー	FI フィンランド	LK スリランカ	RU ロシア連邦
BF ブルキナ・ファソ	FR フランス	LU ルクセンブルグ	SD スーダン
BG ブルガリア	GA ガボン	LV ラトヴィア	SE スウェーデン
BJ ベナン	GB イギリス	MC モナコ	SI スロヴェニア
BR ブラジル	GE ジョージア	MD モルドバ	SK スロヴァキア共和国
BY ベラルーシ	GN ギニア	MG マダガスカル	SN セネガル
CA カナダ	GR ギリシャ	ML マリ	TD チャード
CF 中央アフリカ共和国	HU ハンガリー	MN モンゴル	TG トーゴ
CG コンゴ	IE アイルランド	MR モーリタニア	TJ タジキスタン
CH スイス	IT イタリア	MW マラウイ	TT トリニダード・トバゴ
CI コート・ジボアール	JP 日本	NE ニジェール	UA ウクライナ
CM カメルーン	KE ケニア	NL オランダ	US 米国
CN 中国	KG キルギスタン	NO ノルウェー	UZ ウズベキスタン共和国
CS チェコスロヴァキア	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NZ ニュー・ジーランド	VN ヴィエトナム
CZ チェコ共和国			

明 細 書

1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン及び1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンの製造方法

産業上の利用分野

本発明は、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン及び1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンの製造方法に関する。

1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタン（以下、HFC-356mfと称する。）は、冷媒、発泡剤、洗浄剤としてこれまで用いられているクロロフルオロカーボン又はハイドロクロロフルオロカーボンに代替可能であってオゾン層を破壊するおそれのない有用な化合物の1つである。

1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（以下、HFC-1336と称する。）は、冷媒、発泡剤、洗浄剤としてこれまで用いられているクロロフルオロカーボン又はハイドロクロロフルオロカーボンに代替可能であってオゾン層を破壊するおそれのない化合物の製造中間体や、含フッ素高分子化合物のモノマーなどとして有用である。

従来の技術

近年、環境保全性が重要視され、冷媒、発泡剤、洗浄剤としてこれまで使用されているクロロフルオロカーボン又はハイドロクロロフルオロカーボンに代わり得る、オゾン層を破壊するおそれのないハイドロフルオロカーボンの検討、選択が進められている。これに伴い、そのような代替ハイドロフルオロカーボンまたはその製造中間体の容易な製造方法が求められている。

HFC-356mfは、一般にHFC-1336に水素を添加することにより容易に得ることができる。従って、中間体としてのHFC-13

36を容易かつ効率的に製造する方法が求められているが、HFC-1336を効果的に製造する方法は未だ提案されていないのが実情である。

1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロエタン(以下、HCFC-123と称する。)は安価でかつ入手容易な原料であるが、これを用いてHFC-1336を得る方法は、従来、まったく知られていない。

発明の概要

本発明の1つの目的は、HCFC-123を用いてHFC-1336を高収率で容易に製造する方法を提供することである。

本発明の別の目的は、上記の方法により製造されたHFC-1336を更に水素と反応させてHFC-356mffを製造する方法を提供することである。

本発明によれば、HCFC-123を銅、特に金属銅及びアミンと反応させることから成る、HFC-1336の製造方法が提供される。

更に、本発明によれば、上記方法により製造されたHFC-1336と水素とを反応させることから成るHFC-356mffの製造方法が提供される。

本発明の製造方法は、HCFC-123を金属銅、アミンと反応させると、意外にも、還元的なカップリング反応が進行して、HFC-1336が効率良くかつ容易に生成するという発見に基づく。

発明の詳細な説明

本発明の製造方法において、まず出発原料であるHCFC-123は、安価かつ容易に得られることは知られている。

本発明で使用する銅としては、金属の銅、つまり価数が0の銅を好適に用いることができる。反応の進行の速さを考慮した場合、銅の好ましい形状としては、鱗片状のもの、顆粒状のもの、粉末状のもの等を挙げるこ

ができる。

銅の使用量は特に限定されないが、原料であるH C F C - 1 2 3に対して等モル以上、特に1～5倍モルの使用が好ましい。

本発明で使用するアミンは、特に限定されず、広い範囲から選択し得るが、好ましい例としては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、オクチルアミン等の脂肪族第一アミンや、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジオクチルアミン等の脂肪族第二アミンや、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミンや、モルホリン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン等の環状アミン類、モノ-、ジ-及びトリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、アンモニア等が挙げられる。

これらの内、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、sec-ブチルアミン等の脂肪族第一アミンや、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の脂肪族第二アミンが特に好ましい。

本発明におけるアミン類の使用量は特に限定されないが、原料であるH C F C - 1 2 3に対して等モル以上、特に1～5倍モルの使用が好ましい。

本発明の製造方法において、反応はバッチ式または連続式のいずれでも行うことができるが、通常、次のような方法により行われる。

例えば、オートクレーブ等の攪拌装置付きの耐圧容器に所定量のH C F C - 1 2 3、金属銅、アミンを仕込み、反応させるといった方法や、還流器付きのガラス製の反応容器内に、所定量のH C F C - 1 2 3及び金属銅

を仕込んだ後に、アミンを滴下していくといった方法等である。

本発明において、反応の媒体として溶媒を用いることもできる。好ましい溶媒としては、非プロトン性の溶媒、たとえばエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、四塩化炭素、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。

本発明において、HFC-123を金属銅及びアミンと反応させる反応の温度は特に限定されないが、通常、10～120℃の範囲内である。

本発明によって製造されるHFC-1336に水素添加して、容易にHFC-356mffを得ることができる。このHFC-356mffはオゾン層をまったく破壊しない発泡剤、冷媒、洗浄剤として有用である。

HFC-356mffへの水素添加は、従来既知の方法により行うことができる。簡単に製造条件を説明する。気相での反応を行う場合には、HFC-1336と水素とのモル比は1：1～1：5、好ましくは1：1.5～1：3である。

反応温度は0～300℃、好ましくは20～200℃である。

触媒としては、白金、パラジウム、ルテニウム等の貴金属が用いられ、触媒は活性炭、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の担体に0.01～10重量%、好ましくは0.3～5重量%の担持濃度で担持されていてよい。

触媒には、銀、銅、亜鉛、等の金属を添加してもよい。

液相での水添反応は、HFC-1336に対し、1～30重量%、好ましくは3～20重量%の触媒を加圧反応容器に仕込み、系内を脱気後、水素を仕込む。水素の圧力は特に限定されないが、反応装置の経済性から考

えて5～30 kg/cm²Gが好ましい。水素は、反応の進行に伴い追加してもよい。水素はHFC-1336 1モルに対し1～1.5モルで充分である。反応温度は、0～200℃、特に0～100℃が好ましい。

溶媒を用いることもでき、溶媒としては上記の溶媒と同様のものやメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類を用いることができる。

実施例

以下、本発明を具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

実施例1

攪拌機付き200mlのステンレス製オートクレーブに銅粉末31.8g、ジエチルアミン36.5g、HFC-123 76.5gを仕込んだ。内容物を-60℃まで冷却した後、オートクレーブ内を真空引きし、窒素を導入した。この操作を3回繰り返す、系内を窒素置換した後、室温まで戻し、その後、攪拌しながら60℃に加熱した。

10時間反応させた後、室温まで冷却した。内容物を、減圧下で-70℃に冷却したトラップに捕集したところ、回収した液の重量は59gであった。

得られた回収液について、ガスクロマトグラフィーにて分析した結果を表1に示す。

表 1

	GC % ²⁾
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ¹⁾	43
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.5
CF_3CHCl_2	54.5
その他	2

注：1) この場合の $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFC-1336) は、シス体及びトランス体の混合物である。

2) ガスクロマトグラフィーによる選択率を表す。

実施例 2

実施例 1 において、仕込量を以下のように代えた以外は実施例 1 と同様に行った。トラップでの回収量は 13.2 g であった。

銅粉末 25.4 g

ジエチルアミン 29.2 g

HFC-123 30.6 g

分析は実施例 1 と同様に行なった。結果を下記の表 2 に示す。

表 2

	GC % ²⁾
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ¹⁾	92
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	2.5
CF_3CHCl_2	0.5
その他	5

注：1)、2) 表 1 と同様である。

実施例 3

-70℃に冷却したトラップに連結された 5℃のコンデンサー、温度計

及び滴下ロートを備え付けた200mlのガラス製反応容器に、銅粉末25.4g、HCF C-123 30.6gを仕込んだ。マグネティックスターラーにより攪拌しながら、滴下ロートよりジエチルアミン29.2gを約3時間かけて仕込んだ。この時、反応容器の内温が25～30℃に保たれるように外部より加熱又は必要に応じて冷却した。

滴下終了後、25～30℃で2時間攪拌後、反応液をトラップへ捕集した。回収した液の重量は58gであった。得られた回収液についてガスクロマトグラフィにて分析した。結果を表3に示す。

表3

	GC % ²⁾
CF ₃ CH=CHCF ₃ ¹⁾	41
CF ₃ CH ₂ Cl	0.8
CF ₃ CHCl ₂	55.7
その他	2.5

注：1）、2）表1と同様である。

実施例4

実施例1において、ジエチルアミンをn-ブチルアミンに代え、以下のような仕込み量で反応を実施例1と同様に行ったところ、トラップでの回収量は60gであった。

銅粉末	31.8g
n-ブチルアミン	36.5g
HCF C-123	76.5g

分析は実施例1と同様にして行った。結果を下記の表4に示す。

表 4

	GC % ²⁾
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ¹⁾	4.4
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.6
CF_3CHCl_2	54.0
その他	1.4

注：1)、2) 表1と同様である。

これらの結果から、HFC-123に対して銅及びアミンを反応させた場合、HFC-1336が収率よく得られることが分かる。

実施例 5

SUS=316製反応管（直径20mm）に0.5%パラジウム／活性炭を10cc充填する。系内をチッ素でパージ後、水素を40cc/mmで流通させる。その後20cc/mmでHFC-1336の流通を開始する。反応熱により発熱する為、反応管内温を50℃に保つように外部から冷却する。反応管出口ガスを水洗後ガスクロマトグラフィーにより分析したところ、原料のHFC-1336の転化率は100%であり、目的のHFC-356mffの選択率は99.7%であった。

実施例 6

SUS-316製200mlオートクレーブに3%Pd／カーボン粉末を5g仕込む。系内を減圧にした後、オートクレーブを-40℃まで冷却しHFC-1336 100gを仕込む。オートクレーブを室温にまで戻した後、攪拌しながら水素を15kg/cm²Gまで仕込む。反応熱により発熱するので外部より冷却し、内温を30℃に保つ。反応が進行するに従い圧力が低下するので、水素により15kg/cm²Gまで加圧する。この操作を繰り返し水素の圧力が低下しなくなるまで反応を続ける。オー

トクレーブを -20°C まで冷却し、水素をパージした後、オートクレーブの内容物を減圧下 -70°C のコールドトラップに捕集した。捕集した有機物の重量は、 98 g であり、ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、 $\text{HFC}-1336$ の転化率は 100% 、 $\text{HFC}-356\text{ m f f}$ の選択率は 98% であった。

発明の効果

本発明によれば、 $\text{HCFC}-123$ から、工業的に重要な化合物である $\text{HFC}-1336$ を、新規な方法によって容易に収率よく製造することができ、さらに $\text{HFC}-1336$ から $\text{HFC}-356\text{ m f f}$ を経済的に製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロエタンを銅及びアミンと反応させることから成る、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの製造方法。
2. 銅が価数0の金属銅であり、アミンが脂肪族アミンである請求項1に記載の製造方法。
3. 金属銅及びアミンの使用量が、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロエタンに対してそれぞれ等モル以上である、請求項1に記載の製造方法。
4. 1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロエタンを金属銅及びアミンと反応させる反応温度が10～120℃の範囲である請求項1に記載の製造方法。
5. 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法により製造された1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを水素と反応させることから成る、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C07C21/18, 17/26, 19/08, 17/00

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)

Int. Cl⁵ C07C21/18, 17/26, 19/08, 17/00, 17/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 4-264040 (Daikin Industries, Ltd.), September 18, 1992 (18. 09. 92), Example 1 & EP, A1, 499984	1-5
A	JP, A, 58-174334 (PCUK-Produito Chimiques Ugine Kuhlmann), October 13, 1983 (13. 10. 83) & US, A, 4613708	1-5
A	JP, A, 1-146831 (Bayer AG), June 8, 1989 (08. 06. 89), Lines 11 to 16, upper right column, page 2 & US, A, 4902839 & US, A, 4954666	5



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 document 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

February 2, 1994 (02. 02. 94)

Date of mailing of the international search report

February 22, 1994 (22. 02. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁵ C07C21/18, 17/26, 19/08, 17/00		
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 ⁵ C07C21/18, 17/26, 19/08, 17/00, 17/24		
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		
国際調査で使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)		
CAS ONLINE		
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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 4-264040 (ダイキン工業株式会社), 18. 9月. 1992 (18. 09. 92), 実施例 1 & EP, A1, 499984	1-5
A	JP, A, 58-174334 (ベ・セ・ユー・カ・プロデュイ・ シミック・ユージュヌ・クルマン), 13. 10月. 1983 (13. 10. 83) & US, A, 4613708	1-5
☒ 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」 先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日	
02. 02. 94	22. 02. 94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 佐 藤 修 印	4 H 9 2 8 0
電話番号 03-3581-1101 内線		3444

C (続き). 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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 1-146831 (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 8. 6月, 1989 (08. 06. 89), 第2頁, 右上欄, 第11-16行 &US, A, 4902839 &US, A, 4954666	5