

# 公告本

296369

申請日期	84.3.31
案 號	84103113
類 別	C19C17/a3

Int. Cl.

A4  
C4

296369

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	二氟甲基甲基醚之氯化反應
	英 文	CHLORINATION OF DIFLUOROMETHYL METHYL ETHER
二、發明 人創作	姓 名	1. 格瑞德 J·歐尼爾 (Gerald J. O'Neill) 2. 羅伯特 J·布爾克 (Robert J. Bulka)
	國 籍	1-2 皆屬美國
	住、居所	1. 美國麻塞諸塞州艾爾林頓瑞德街70號 2. 美國罕罕布夏州03054梅瑞曼克哈屈森9號
三、申請人	姓 名 (名稱)	罕布夏化學股份有限公司 Hampshire Chemical Corp.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國02173麻塞諸塞州賴克西林頓哈登街55號
	代 表 人 姓 名	羅傑 R·葛羅狄特 (Roger R. Gaudette)

裝 訂 線

200309

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6  
B6

本案已向：

美 國 ( 地區 ) 申請專利，申請日期： 1994年 4月 1日 案號： 08/221,498 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

## 二氟甲基甲基醚之氯化反應

本發明揭示分子式為  $CF_2HOCCl_xF_yH_{3-(x+y)}$ ，其中  $x$  為 0, 1 或 2； $y$  為 1, 2 或 3；又其中  $(x+y)$  為 1, 2 或 3, 的氟化二甲醚的合成作用。該方法涉及在一溶劑存在時，甲基二氟甲基醚之氯化作用，形成一氯化反應產物，分子式為  $CF_2HOCH_{3-z}Cl_z$ ，其中  $z$  為 1, 2 或 3。為了要抑制  $CF_2HOCCl_3$  之生成，此方法也可在氧存在時進行。然後在分離之前或之後，將此形成的化合物以 HF 氟化，得到一氟化反應產物，包括前述提到的氟化二甲醚。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：CHLORINATION OF DIFLUOROMETHYL METHYL ETHER)

ABSTRACT

The synthesis of fluorinated dimethyl ethers of the formula  $CF_2HOCCl_xF_yH_{3-(x+y)}$  wherein  $x$  is 0, 1 or 2;  $y$  is 1, 2 or 3; and wherein  $(x+y)$  is 1, 2 or 3. The process involves chlorination of methyl difluoromethyl ether in the presence of a solvent to form a chlorinated reaction product of the formula  $CF_2HOCH_{3-z}Cl_z$  wherein  $z$  is 1, 2 or 3. The process may also be carried out in the presence of oxygen in order to inhibit the formation of  $CF_2HOCCl_3$ . The resulting compound(s) is then fluorinated with HF before or after separation, to give a fluorinated reaction product including the aforementioned fluorinated dimethyl ethers.

訂

線

## 第五、發明說明(1)

大體而論，本發明係有關於氟化的二甲醚，且特別是有關於以甲基二氟甲基醚作為氟化二甲醚合成用的原料。此種氟化的二甲醚，包括雙(二氟甲基)醚( $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ )，有作為CFC替代物之實用性，特別是作為冷凍劑、發泡劑等用途。

雙(二氟甲基)醚以前曾藉二甲醚之氯化作用，接著再氟化雙(二氯甲基)醚及分離該醚而製備出。此氯化作用步驟形成一氯化二甲醚的複雜混合物，有一些是不穩定的，例如經由蒸餾，可從它分離出雙(二氯甲基)醚。尤有進者，氯甲基甲基醚及雙(氯甲基)醚是藉此反應產生的，且為致癌物。

較高度氯化的甲醚類也曾藉使用氯甲基甲基醚或雙(氯甲基)醚為起始物質製成。這兩種醚類的氯化作用，在蒸汽相或溶液中。遠不及二甲醚那樣活潑，可使反應較易控制。然而，這種研究方法也涉及相同的致癌醚類的使用。

另一研究甲基二氟甲基醚合成的方法曾被 Hine 及 Porter 揭示於極性反應中作為中間物之亞甲基衍生物 VII，二氟甲烷於氯二氟甲烷與甲氧化鈉之反應中 (Methylene derivatives as intermediates in polar reaction VII Difluoromethylene in the Reaction of Chlorodifluoromethane with Sodium Methoxide) 一文中，發表於美國化學學會期刊第 79 卷，5493-6 頁 (1957 年)。此論文說明一種反應機制，其中所要的二氟甲基-甲基-醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

頁

## 五、發明說明(2)

是在一批式反應中，在不斷迴流的情況下進料，其與副產品三甲基-原甲酸酯固定的比率合成的。然而，此反應不僅產生大量的三甲基原甲酸酯，而且此產物本身分解成三甲基原甲酸酯，導致所要的二氟甲基甲基醚產量減少。

美國專利第5,185,474號，該揭示內容以參考之方式併於本文，揭示藉使用甲基二氟甲基醚為起始物質，以避免此種致癌物及不穩定化合物的產生。將此甲基二氟甲基醚氯化，產生一反應混合物，包括至少一種分子式為 $CF_2HOCH_{3-z}Cl_z$ 的化合物，其中 $z$ 為1, 2或3，然後可將此混合物氟化，或將此氯化作用化合物中任一個先從混合物分離出，再個別地氟化。

然而，一種烷基之氯化會產生高反應熱，被反應物及產物依其比熱之函數而吸收，然後經作為傳熱劑的反應器壁傳遞。不穩定的反應物及/或產物，如 $CHF_2OCH_3$ 及其氯化衍生物，具有有限的熱穩定性，且會在此系統中由於溫度梯度及在反應混合中存在的熱點而有某種程度的分解。

因此，本發明的目的是要提供一種藉除去反應熱，而得的二氟甲基甲基醚氯化作用之改進方法。

### 發明概要

本發明已克服前藝之問題，提供一種二氟甲基甲基醚在一批式模式或連續模式中氯化作用之方法。更特殊地，本發明之方法包括除去反應熱及阻止熱不穩定之反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

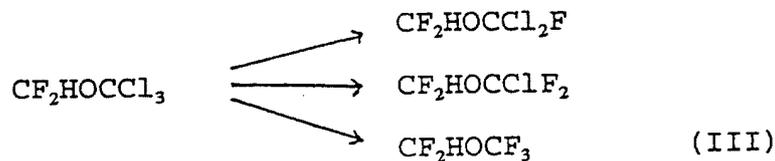
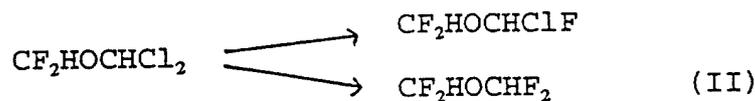
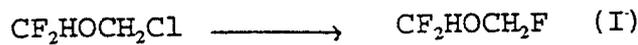
訂

## 五、發明說明 ( 3 )

物和產物過熱而爆炸之方法。

此外，根據前藝一種氯化醚類的不穩定複雜混合物，其中一些是致癌物，在本發明中，藉使用甲基二氟甲基醚為起始物質而避免了。將此甲基二氟甲基醚氯化產生一氯化反應混合物，包括至少一種分子式為

$CF_2HOCH_{3-z}Cl_z$  的化合物，其中  $z$  為 1, 2 或 3，該化合物可以迅速地從氯化反應混合物中分離出來。甲基二氟甲基醚的氯化作用通常只會形成三種衍生物，即， $z=1$ ， $z=2$ ，和  $z=3$  者。此二氯甲基二氟甲基醚 ( $z=2$ ) 可以迅速地從氯化反應混合物中分離出，然後不論在有或沒有分離的情形下都可進行氟化，形成雙 (二氟甲基醚)。  $CF_2HOCCl_2$  ( $z=3$ ) 之產生可被抑制，且任何生產出的也可從氯化反應產物中分離並氟化。另一替代方法為，氯化反應產品的本身 (未先分離) 可如下氟化：

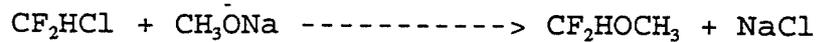


上面所有的都發現有用，可作為冷凍劑，尤其是 (I) 單氯甲基二氟甲基醚和 (II) 雙 (二氟甲基醚)，被認為可分別取代 R-11 及 R-114 冷凍劑。

## 五、發明說明(4)

本發明之詳細說明

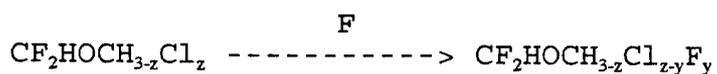
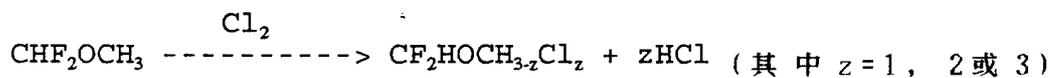
甲基二氟甲基醚被視為本發明方法用的起始物質，為一已知化合物，可由 Hine 及 Porter 於其前述發表於美國化學學會期刊論文中所討論的方法製備。特別地，二氟甲基甲基醚是藉由甲氧化鈉 (NaOMe) 與氯二氟甲烷 (CF<sub>2</sub>HCl) 反應製成的，其反應可表示如下：



簡言之，此方法涉及形成一甲氧化鈉之醇溶液及將氯二氟甲烷徐徐鼓泡，進入反應混合物中，以得到甲基二氟甲基醚，作為反應混合物中的殘餘物。有些產品被未反應之 CF<sub>2</sub>HCl 帶走，且在蒸餾操作中，可從其中分離出。

起始的醚 CHF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 也可藉由 NaOH 與 CH<sub>3</sub>OH 第一次反應，有效地製造出 CH<sub>3</sub>ONa，然後將它與 CF<sub>2</sub>HCl 反應而製備。然而，在 NaOH/CH<sub>3</sub>OH 反應中，也形成水。水在隨後形成 CHF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 反應中的作用，為減少 CHF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 之產率。

本發明的氯化及氟化步驟可表示如下：



(其中  $z=1, 2, \text{ 或 } 3, y=1, 2,$

或  $3, y \leq z$ )

當所欲時，在上述反應示意圖中的 CF<sub>2</sub>HOCH<sub>3-z</sub>Cl<sub>z</sub>，

## 五、發明說明 ( 5 )

其中  $z=3$ ，之形成可被抑制，甚或在添加氧氣源，較好是空氣，到反應介質中，就被消除。並不是同等地抑制三種氟化作用之產物，氧氣的添加優先抑制了  $CF_2HOCCl_3$  之形成。雖然本發明之發明者不被任何機制理論所限制，咸信抑制作用是氧與活化的氟分子形成一複合物的結果造成的，依反應動力學，此三氟衍生物被優先地抑制了。任何對所要化合物製造無害的氧氣源皆可用，包括含氧化合物其能就地釋放氧者。

存在的氧氣量對所要的抑制作用要有效。在使用空氣的情況下，添加的空氣量較好為總氣流的約 1.5 到約 12%。熟諳此藝者認為使用純氧，其量為空氣量的約 1/5。只要氟氣流動較好就將氧氣源添加在反應介質上。

根據本發明， $CHF_2OCH_3$  可藉與氟氣混合，並將此混合物飼入一含有為混合用的溶劑的反應器中而被適當地氟化。 $CHF_2OCH_3$  可被加入溶劑中成為蒸汽或液體。若加入後為液體形態，反應溫度低於其沸點較好，例如反應溫度為約  $-15^\circ C$  到約  $-20^\circ C$ ，以保持大部份的醚於溶液中，並因此而避免從冷凝器來的大量迴流。反應介質可被一種光源，如可見光，進行照射。或者，可使用其他光源，像紫外光或熱，一種催化劑或一種游離基起始劑，以便在反應中所有幫助。 $CHF_2OCH_3$  的氟化作用產物可在氟化作用之前迅速地分離出，或反應混合物可在不分離之下被氟化，以得到  $CF_2HOCCl_2F$ 、 $CF_2HO CF_2Cl$ 、 $CF_2HOCH_2F$ 、 $CF_2HO CFHCl$ 、 $CF_2HO CF_2H$  之混合物。

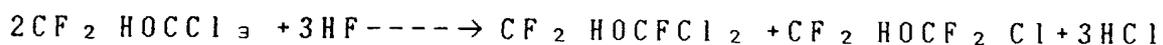
## 五、發明說明(7)

所有的分離可藉由分餾而達成。

對於反應所產生的熱而言，溶劑作用有如主要熱槽。在整個反應溶液中，溫度可被控制得更均勻並保持在一溫和的程度。在此情況下，反應物和生成物之熱分解可被保持在最小。當需要時，將空氣添加到氣流中，減少三氯衍生物之形成。

適當的溶劑包括芳香族和鹵化芳香族，像苯、氯苯、1,2-二氯苯及1,2,4-三氯苯；硝基苯；水；水性 $\text{FeCl}_3$  (2%)；鹽酸水溶液(37%)；二氯甲烷；氯仿；四氯化碳；四氯乙烷；五氯乙烷；七氯丙烷；和八氯丁烷。通常，任何高度氯化的烷烴，其融點低於約 $100^\circ\text{C}$ 者皆可使用。在較高溫度時，二氟甲基甲基醚及其氯化衍生物經歷熱降解。其他適當的鹵化溶劑包括液態氟碳化合物，含有鹵碳油( $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 之聚合物)全氟烷類和全氟脂環類，如全氟環己烷和全氟十氫萘；高度氟化的醚類和全氟化聚醚類；以及具適當液態範圍的全氟化胺類。其他適當的溶劑包括酸類，像冰醋酸、含水醋酸溶液和氫氟酸；以及二甲基甲醯胺。反應物應以適當的速率飼入溶劑中，部份視存在溶劑的容積而定，以提供一可接受的反應速率。

在較佳的氟化程序中，氯化的反應產物與無水氟化氫(HF)反應，其反應可表示如下：



利用上述與氟化氫之反應可造成高如78%的 $\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{Cl}$

## 五、發明說明(8)

與少量的  $CF_2HOCFCI_2$  之產量。這是意外的結果，因為 HF 本身不會正常地取代鹵素如氯，除非也許在極高溫的情況下會發生，但取而代之的由氟化劑，如  $SbCl_{5-y}F_y$ ，例如  $SbF_3$ ，或  $SbF_3Cl_2$ ，連續的再生作用，產生了氟化。很明顯地，二氟甲氧基在  $\alpha$ -碳原子上活化了氯，讓它迅速地與 HF 反應。

另一方法是，HF 可以任何溶劑稀釋，和這些溶劑它是可混合且不反應的，用有機溶劑較好，最好是雙極性非質子溶劑，像甲基吡咯烷酮，為的是要減少氟化物質的斷裂，俾使需要的產物有較高的產量而少有副產品產生。氟化步驟用的其他氟來源包括金屬氟化物，它可形成  $HF_2^-$  陰離子鹽類，如  $KHF_2$ 、 $NaHF_2$ 、 $LiHF_2$ 、 $NH_4HF_2$  等；吡啶、胺，和其他電子對予體鹼類其可形成通式為  $BH^+(HF)_x F^-$ （其中 B 為一予體鹼）的複合物；以及鹼金屬氟鹽，像在適當溶劑中的 NaF 和 KF。予體鹼的實例包括胺基甲酸及其酯類、醯胺、三烷基膦等。

所生成的氟化產物可藉蒸餾或如美國專利第 4,025,567 號，或美國專利第 3,887,439 號所教示的方法分離，此二方法全部以參考方式併於本文。

現在本發明將以下實例進一步說明。

## 實例 1

氟化裝置由一適當大小，通常是 500ml 容積，加護套的樹脂燒瓶加上一連接到一 Dewar 凝結器上，加護套的凝結器所組成的。個別的氣體都通過流量計，然後混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

及

## 五、發明說明( 9 )

並經一浸在溶劑中的噴流管，飼入反應燒瓶中。溶劑的容積為燒瓶容積的約  $2/3$ 。將熱偶經燒瓶頭中另一開口插入，以監測反應介質的溫度。將一經冷藏浴的冷卻劑經燒瓶的護套及垂直的凝結器循環。

將丙酮／乾冰放在 Dewar 凝結器中，以 150 瓦特白熱聚光燈照射。在反應完成時，除去溶劑並以氣體層析分析氣化產物。其結果示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1 二氟甲基甲基醚之氯化

實驗 次數	溶劑	流率 C1 <sub>2</sub> B-152a 毫升/分	空氣	摩耳數 C1 <sub>2</sub> B-152a	摩耳比 C1 <sub>2</sub> /B-152a	總氣流中 的空氣	溫度 ℃	總轉 變化 %	產物分布 單 二 三 % % %				
1	1,2-二氟苯	97.0	23.4	-	0.860	0.201	4.15	-	22	95.8	36.9	47.1	11.8
2	1,2-二氟苯	64.1	27.4	-	0.409	0.175	2.34	-	31	87.7	43.9	37.2	6.6
3	1,2-二氟苯	92.4	24.4	-	0.705	0.186	3.80	-	15	91.7	23.0	43.8	24.9
4	1,2-二氟苯	90.7	18.7	7	0.790	0.153	5.17	6.4	20	90.8	71.0	19.8	0
5	1,2-二氟苯	93.3	20.4	3	0.804	0.153	5.25	2.6	20	96.3	61.6	32.2	2.5
6	1,2,4-三氟苯	122.3	22.8	-	0.889	0.153	5.81	-	15-30	97.3	0	5.3	92
7	1,2,4-三氟苯	73.4	26.1	7	0.508	0.175	2.91	7.0	15-30	85.6	8.4	38.9	38.3
8	1,2,4-三氟苯	48.5	38.5	7	0.353	0.280	1.26	8.0	15-30	87.4	64.6	22.2	0.6
9	1,2,4-三氟苯	57.2	36.6	9	0.480	0.307	1.56	9.6	15-30	92.7	52.0	37.0	3.7
10	1,2,4-三氟苯	51.2	42.1	11	0.423	0.331	1.25	11.8	15-30	87.5	72.4	15.1	0
11	鹵碳油1.8	88.2	43.1	-	1.044	0.51	2.05	-	0-3	97.6	74.1	23.5	0
12	鹵碳油1.8	63.2	46.8	-	0.550	0.407	1.35	-	7-18	97.5	69.5	28.0	0
13	鹵碳油1.8	85.5	27.3	-	0.790	0.252	3.13	-	8-12	97.4	4.0	44.8	48.6
14	水	81.7	54.8	-	1.284	0.715	1.80	-	4-7	64.4	24.3	31.9	8.2
15	水+2%FeCl <sub>3</sub>	166.9	41.1	-	2.906	0.715	4.06	-	5-7	84.2	0	2.7	81.5
16	水性HCl(37%)	45.9	54.8	-	0.860	0.881	0.98	-	4	23.2	12.8	9.3	1.1
17	氯苯	84.4	29.5	-	0.550	0.175	3.14	-	22	40.3	40.3	0	0

註(1): B-152a為二氟甲基甲基醚, C1<sub>2</sub>HOOH<sub>3</sub>

五、發明說明(10)

296309

A7  
B7

## 五、發明說明 ( 11 )

此表說明各種變數改變的作用，如  $Cl_2 / CF_2 HOCH_3$  的摩耳比率，和在  $CF_2 HOCH_3$  全部轉變成氯化的醚類時，氣體混合物中空氣之添加量，以及在產品混合物中那些醚類的分佈。空氣添加量的各次實驗與空氣對  $CF_2 HOCCl_3$  的形成未顯示有抑制作用之比較。鹵碳油作為溶劑之使用不需添加空氣來抑制  $CF_2 HOCCl_3$  之形成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

實例 2  $CF_2HOCH_3 - x Cl_x$  ( $x = 1, 2, 3$ )之氟化

1. 以  $SbF_3$  (9.8克) 及  $CF_2HOCHCl_2$  (24.9克) 置於 50 毫升 3 頸圓底燒瓶，其裝備有與冷阱串聯之溫度計，磁性攪拌器及水冷凝器。周溫下攪拌 1/2 小時，而於  $57^\circ C$  下攪拌 15 分鐘。

自冷阱回收之物質之 GC 分析顯示其含 64.2%  $CF_2HOCHF_2H$ ，產率 62.5%。反應之另一產物  $CF_2HOCHFCl$  佔產物混合物之 26.5%。

2. 於類似實例 2.1 所述之裝置中將氯化醚， $CF_2HOCH_3 - x Cl_x$  (13.6克) 氟化。將  $SbF_3$  (7.4克) 及  $SbCl_5$  (0.75克) 置於反應燒瓶中並緩慢添加氯化醚於攪拌之混合物中，未加熱而使反應系統之溫度升至  $44^\circ C$ 。回收產物 (9.2克) 之 GC 顯示其由  $CF_2HOCHF_2H$  (27.0%)， $CF_2HOCHF_2Cl$  (38.4%) 及  $CF_2HOCHFCl_2$  (21.89%)。

3. 以 HF 將  $CF_2HOCHCl_2$  氟化

在添加無水 HF (30.0克) 前將不銹鋼瓶中含 46.1%  $CF_2HOCHCl_2$  之氯化  $CHF_2OCH_3$  (40.0克) 於冰中冷卻。以閥及壓力計關閉該瓶及而後將其置於  $60^\circ C$  水浴中 3 小時。而後使該瓶通過 NaOH 洗滌塔排氣及收集揮發產物至在  $-70^\circ C$  下冷卻之阱。自阱回收之產物重為 16.8 克。藉由 GC 分析測得含 71.8%  $CF_2HOCHF_2H$ ，對應至產率 83.8% 之  $CF_2HOCHF_2H$ 。

## 五、發明說明( )

大規模進行時(如5加侖),取得幾乎定量產率之83.8%  
 $\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{H}$ (以 $\text{CF}_2\text{HOCHCl}_2$ 計)。

4. 於DMF中以NaF將 $\text{CF}_2\text{HOCCl}_3$ 氟化

將DMF(30毫升)及NaF(7克)置於100毫升之3-頸圓底燒瓶中,該瓶裝備有與冷阱串聯之溫度計,滴液漏斗及水冷凝器。將燒瓶加熱至 $45^\circ\text{C}$ 。自滴液漏斗於30分鐘內緩慢加入氟化醚(30.0克)。使溫度升至 $65^\circ\text{C}$ 且保持 $2\frac{1}{2}$ 小時。分析收集之產物顯示其由11.0% $\text{CF}_2\text{HOCCl}_2$ 及77.2% $\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{Cl}$ 組成。

## 實例3

將含50% $\text{CF}_2\text{HOCCl}_3$ 之氟化二氟甲基醚混合物(25克)置於聚乙烯燒瓶中,該瓶裝備有氮氣(作為載體氣體)通入管,通至含NaOH溶液(10%)之第二聚乙烯燒瓶之出口管,乾燥管及於乾冰/MeOH下冷卻之阱。

將過量之無水氟化氫加入氟化醚中及以攪拌器攪拌。未加熱之情況下,使溫度保持於約 $20^\circ\text{C}$ 。若需要,加入更多之氟化氫直至所有有機物質反應。收集自冷阱之物質重為9.5克。

藉由GC分析回收之產物顯示其由84.3% $\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{Cl}$ 組成,產率78%(以氟化混合物之 $\text{CF}_2\text{HOCCl}_3$ 含量計)。亦存有少量之 $\text{CF}_2\text{HOCCl}_2$ 。

## 六、申請專利範圍

第 84103113 號「二氟甲基甲基醚之氯化反應」專利案  
(85 年 3 月修正)

### 六 申請專利範圍

1. 一種製備分子式為  $CF_2HOCCl_xF_yH_{3-(x+y)}$  的氟化二甲醚之方法，其中  $x$  為 0, 1 或 2 及  $y$  為 1, 2 或 3, 且其中  $x+y$  之和為 1, 2 或 3, 該方法包括：

藉由溶劑存在下使該  $CHF_2OCH_3$  與氯反應以氯化  $CHF_2OCH_3$  形成氯化的混合物，其含有至少一種化合物，其分子式為  $CF_2HOCH_{3-z}Cl_z$ ，其中  $z$  為 1, 2 或 3 者；

將分子式  $CF_2HOCH_{3-z}Cl_z$  的化合物之至少一種，與氟源進行氟化作用，此氟源係選自氟化氫，無水氟化氫， $HF$  之金屬鹽， $NaF$ ， $KF$ ，吡啶，胺和其他電子對予體鹼類其形成通式為  $BH^+(HF)_x F^-$  之複合物（其中  $B$  為一予體鹼）者所組成的群，在沒有催化劑的情形下得到一氟化的混合物，其含有至少一種化合物，其分子式為  $CF_2HOCH_{3-z}F_yCl_{z-y}$  者。

2. 如申請專利範圍第 1 項所方法，其中該氯化反應的步驟是在有氯存在的情況下進行的，為的是抑制  $CF_2HOCCl_3$  之形成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氟化氫係選自由無水氟化氫和在有機溶劑中的氟化氫所組成之群者。

## 六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一種分子式為  $CF_2HOCH_{3-z}Cl_z$  的化合物為  $CF_2HOCHCl_2$ ，而該氟化反應產物包括  $CF_2HOCHF_2H$  及  $CF_2HOCHFCl$ 。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一種分子式為  $CF_2HOCH_{3-z}Cl_z$  的化合物為  $CF_2HOCgCl_2$ ，而該至少一種分子式為  $CF_2HOCCl_xF_yH_{3-(x+y)}$  之化合物為  $CF_2HOCHF_2H$ ，且進一步包含從該氟化混合物中分離和復原該  $CF_2HOCHF_2H$ 。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中  $CHF_2OCH_3$  藉由使  $CHF_2Cl$  與一鹼金屬甲氧化物在溶劑溶液中反應取得。
7. 如申請專利範圍第2項之方法，其中空氣為該氧氣之來源。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該溶劑係選自由1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯和鹵碳油所組成的群。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中此方法是以一連續的模式進行。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該氟源係選自由在一適當溶劑中的  $NaF$  和在一適當溶劑中的  $KF$  組成的群。
11. 一種氟化  $CHF_2OCH_3$  之方法，包含將該  $CHF_2OCH_3$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

## 六、申請專利範圍

與氯在溶劑存在時反應，形成一氯化混合物，其含有至少一種分子式為  $CF_2HOCH_3-zCl_z$  之化合物，其中  $z$  為 1，2 或 3 者。

12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，進一步包含在一氧氣源存在時，反應該  $CHF_2OCH_3$ 。

13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該氧氣源為空氣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線