

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年1月19日(19.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/286752 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 17/35 (2006.01) *C07C 19/08* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *C07C 21/18* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)
C07C 17/354 (2006.01) *C09K 13/00* (2006.01)

LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027339

(22) 国際出願日: 2022年7月12日(12.07.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-117229 2021年7月15日(15.07.2021) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 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).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 江藤 友亮(ETOU, Yuusuke); 〒5308323 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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 中村 新吾(NAKAMURA, Shingo); 〒5308323 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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 松永 隆行(MATSUNAGA, Takayuki); 〒5308323 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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,

(54) Title: ALKENE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: アルケンの製造方法

(57) Abstract: The present disclosure addresses the problem of producing a hydrogenated alkene by way of hydrogen substitution. This alkene manufacturing method includes a step in which a hydrogenation reaction is conducted in the presence of an activated carbon catalyst supporting a precious metal or a noble metal.

(57) 要約: 本開示は、水素置換に依り、水素化されたアルケンを製造する事を課題とする。貴金属又は希少金属を担持した活性炭触媒の存在下で、水素化反応させる工程を含む、アルケンの製造方法。



WO 2023/286752 A1

明 細 書

発明の名称： アルケンの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、アルケンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、活性炭上に担持されたパラジウム又は白金から成る触媒の存在下で、クロロトリフルオロエチレンを水素と接触させる事を含む、トリフルオロエチレンを調製するための方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2013-534529公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、水素置換に依り、水素化されたアルケンを製造する事を課題とする。

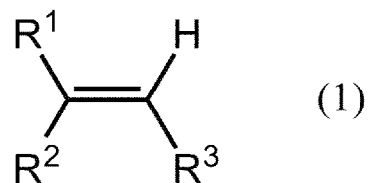
課題を解決するための手段

[0005] 本開示は、以下の構成を包含する。

[0006] 項1.

一般式(1)：

[0007] [化1]

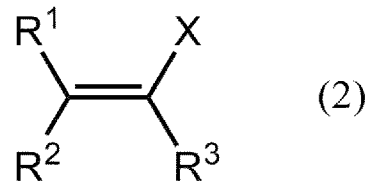


[0008] (式中、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。)

で表されるアルケンの製造方法であって、

一般式 (2) :

[0009] [化2]



[0010] (式中、Xは、ハロゲン原子であり、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。式中、Xが、塩素原子である時、R¹、R²、及びR³の何れか一つ以上は、パーフルオロアルキル基を示す。)

で表されるアルケンを、貴金属又は希少金属を担持した活性炭触媒の存在下で、水素化反応させる工程を含む、製造方法。

[0011] 項2.

前記水素化反応させる工程を、気相で行う、前記項1に記載の製造方法。

[0012] 項3.

前記貴金属又は希少金属は、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、及びマンガン (Mn) からなる群から選択される少なくとも1種の貴金属又は希少金属である、前記項1又は2に記載の製造方法。

[0013] 項4.

CF₃-CF=CH-CF₃;

CF₃-CFH-CFH-CF₃; 及び

CF₃-CFH-CFH-CF₂H; を含有する、組成物。

[0014] 項5.

エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、又はクリーニングガスとして用いられる、前記項4に記載の組成物。

発明の効果

[0015] 本開示に依れば、水素置換に依り、効率良く、水素化されたアルケンを製造する事が出来る。

発明を実施するための形態

[0016] 本明細書において、「含有」は、「含む (comprise)」、「実質的にのみからなる (consist essentially of)」、及び「のみからなる (consist of)」のいずれも包含する概念である。また、本明細書において、数値範囲を「A～B」で示す場合、A以上B以下を意味する。

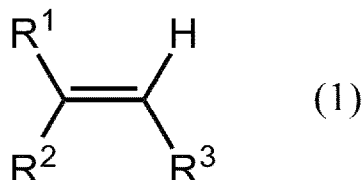
[0017] 本発明者等は、鋭意研究を行った結果、原料化合物であるアルケンを水素化反応させる工程を、パラジウム担持活性炭触媒の存在下で行う事に依り、効率良く、水素化反応を進める事が出来、水素化されたアルケン、高い転化率（収率）及び高い選択率で製造出来る事を見出した。

[0018] 本開示は、かかる知見に基づき、更に研究を重ねた結果完成されたものである。

[0019] 本開示は、以下の実施形態を含む。

[0020] 本開示の一般式（1）：

[0021] [化3]

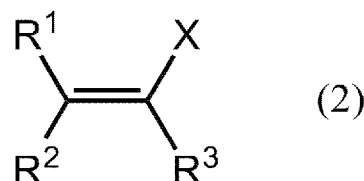


[0022] （式中、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。）

で表されるアルケンの製造方法は、

一般式（2）：

[0023] [化4]



[0024] （式中、Xは、ハロゲン原子であり、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。式中、Xが、塩素原子である時、

R¹、R²、及びR³の何れか一つ以上は、パーフルオロアルキル基を示す。)

で表されるアルケンを、貴金属又は希少金属を担持した活性炭触媒の存在下で、水素化反応させる工程を含む。

[0025] 本開示の製造方法は、好ましくは、前記水素化反応させる工程を、気相で行う。

[0026] 本開示の製造方法は、好ましくは、前記貴金属又は希少金属は、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、及びマンガン (Mn) からなる群から選択される少なくとも1種の貴金属又は希少金属である。

[0027] 本開示の組成物は、
 $\text{CF}_3\text{-CF=CH-CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{-CFH-CFH-CF}_3$; 及び
 $\text{CF}_3\text{-CFH-CFH-CF}_2\text{H}$; を含有する。

[0028] 本開示の組成物は、好ましくは、エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、又はクリーニングガスとして用いられる。

[0029] 本開示は、上記要件を満たす事に依り、効率良く、水素化反応が進み、水素化されたアルケンを、高い転化率（収率）及び高い選択率で製造出来る。

[0030] 本開示において、「転化率」とは、反応器に供給される原料化合物（ハロゲン原子を含むアルケン）のモル量に対する、反応器出口からの流出ガスに含まれる原料化合物以外の化合物（水素化したアルケン等）の合計モル量の割合（mol%）を意味する。

[0031] 本開示において、「選択率」とは、反応器出口からの流出ガスにおける原料化合物以外の化合物（水素化したアルケン等）の合計モル量に対する、当該流出ガスに含まれる目的化合物（水素化したアルケン）の合計モル量の割合（mol%）を意味する。

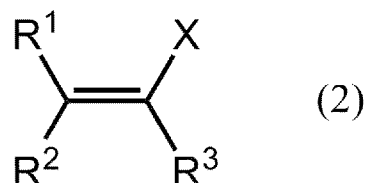
[0032] 本開示のアルケンの製造方法は、原料化合物であるハロゲン原子を含むアルケンを、効率良く、水素化反応を進める事が出来、水素化されたアルケン

を、高い転化率（収率）及び高い選択率で製造できる事が出来る。

[0033] (1) 原料化合物

本開示の原料化合物は、一般式（2）：

[0034] [化5]



[0035] （式中、Xは、ハロゲン原子であり、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。式中、Xが、塩素原子である時、R¹、R²、及びR³の何れか一つ以上は、パーフルオロアルキル基を示す。）
で表されるアルケンである。

[0036] アルケンの式（2）中、Xは、ハロゲン原子であり、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。

[0037] アルケンの式（2）中、Xが、塩素原子である時、R¹、R²、及びR³の何れか一つ以上は、パーフルオロアルキル基を示す。

[0038] ハロゲン原子は、好ましくは、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及び塩素原子である。

[0039] パーフルオロアルキル基は、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。パーフルオロアルキル基は、好ましくは、炭素数1～20、より好ましくは、炭素数1～12、更に好ましくは、炭素数1～6、特に好ましくは、炭素数1～4、最も好ましくは、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基である。

[0040] パーフルオロアルキル基は、好ましくは、直鎖状又は分枝鎖状のパーフルオロアルキル基である。パーフルオロアルキル基は、好ましくは、トリフルオロメチル基（CF₃-）、及びペンタフルオロエチル基（C₂F₅-）である。

[0041] 原料化合物の一般式（2）で表されるアルケンは、貴金属又は希少金属を担持した活性炭触媒の存在下で、効率良く、水素化反応が進み、水素化されたアルケンを、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で製造出来る点で、好

ましくは、炭素数が2～8であり、より好ましくは2～4であり、更に好ましくは4である。

[0042] 原料化合物の一般式 (2) で表されるアルケンは、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。

[0043] 原料化合物の一般式 (2) で表されるアルケンは、好ましくは、パーフルオロ-2-ブテン ($F_3C-CF=CF-CF_3$)、パーフルオロ-1-ブテン ($CF_3-CF_2-CF=CF_2$) 等である。

[0044] 原料化合物の一般式 (2) で表されるアルケンは、単独で用いる事も出来、2種以上を組合せて用いる事も出来る。市販品のアルケンを使用しても良い。

[0045] (2) 水素化反応

本開示の水素化反応させる工程は、触媒として、パラジウム担持活性炭を用いて、一般式 (2) で表されるアルケンを水素化反応する。

[0046] 水素化反応させる工程は、原料化合物である一般式 (2) で表されるアルケンは、水素化されたアルケンを、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で製造出来る点で、好ましくは、炭素数が2～8であり、より好ましくは2～4であり、更に好ましくは4である。

[0047] 水素化反応させる工程は、原料化合物の一般式 (2) で表されるアルケンは、アルケンを、パラジウム担持活性炭触媒の存在下で、効率良く、水素化反応が進み、水素化されたアルケンを、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で製造出来る点で、好ましくは、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。

[0048] 原料化合物の一般式 (2) で表されるアルケンは、好ましくは、パーフルオロ-2-ブテン ($CF_3-CF=CF-CF_3$) であり、水素化される目的化合物の一般式 (1) で表されるアルケンは、好ましくは、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン ($CF_3-CF=CH-CF_3$) ((Z/E)-1327myz) である。

[0049] 貴金属又は希少金属を担持した活性炭触媒

(活性炭に担持された貴金属又は希少金属触媒)

本開示の水素化反応させる工程は、触媒として、貴金属又は希少金属を担

持した活性炭触媒を用いて、原料化合物の、一般式 (2) で表されるアルケンを、水素化反応を行い、目的化合物の、水素化される一般式 (1) で表されるアルケン、好ましくは、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテンを製造する。

[0050] 水素化反応させる工程は、好ましくは、気相で行う。

[0051] 水素化触媒として、貴金属又は希少金属は、好ましくは、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、及びマンガン (Mn) からなる群から選択される少なくとも1種の貴金属又は希少金属である。

[0052] 水素化触媒として、より好ましくは、貴金属又は希少金属がパラジウム (Pd)、担体が活性炭である、パラジウム担持活性炭触媒を用いる事に依り、高い金属表面積を得る事が出来、水素化の反応速度が速いという効果が得られる。

[0053] 活性炭の担体の粒径は、好ましくは、0.1mm~100mm程度である。

[0054] 水素化反応させる工程で用いる触媒の全質量に対するパラジウムの担持量は、0.01質量%~20質量%程度が好ましく、0.1質量%~10質量%程度がより好ましい。

[0055] 触媒の調製方法は、公知の調製方法を広く使用出来る。例えば、活性炭担体上にパラジウム金属が担持された触媒は、活性炭担体を、パラジウム金属を含む溶液に浸漬する事に依り、この溶液を担体に含浸させ、この後、必要に応じて、中和及び焼成等を行う方法に依って得られる。この場合、溶液の濃度、含浸の時間等に依り、担体への貴金属又は希少金属の担持量を調節する。

[0056] 水素の使用量 (H_2 /アルケンモル比)

本開示の水素化反応させる工程は、水素化されるアルケンを、高い転化率、収率及び/又は高い選択率で製造する事が出来る点から、水素の使用量は、アルケン1モルに対して、好ましくは、0.1モル~10モル (H_2 /アルケンモル比: 0.1~10) であり、より好ましくは、1モル~5モル (H_2 /アルケンモル比: 1~5) であり、更に好ましくは、1モル~3モル (H_2 /アルケンモル比: 1~3)

)であり、特に好ましくは、1.1モル (H_2 /アルケンモル比:1.1)である。

[0057] 水素化反応の反応温度

本開示の水素化反応させる工程は、パラジウム担持活性炭触媒を使用し、反応温度の下限値は、原料化合物から、より効率的に水素化反応を進行させて、転化率をより向上させ、目的化合物を、より高い選択率で得る事が出来る観点から、好ましくは、100℃以上であり、より好ましくは、150℃以上であり、更に好ましくは、200℃以上である。

[0058] 水素化反応させる工程は、水素化反応の上限値は、水素化反応を、より効率的に進行させて、転化率をより向上させ、目的化合物を、より高い選択率で得る事が出来る観点、且つ反応生成物が分解又は重合する事による選択率の低下をより抑制する観点から、好ましくは、800℃以下であり、より好ましくは、600℃以下であり、更に好ましくは、500℃以下であり、特に好ましくは、400℃以下である。

[0059] 水素化反応の反応時間

本開示の水素化反応させる工程は、水素化反応させる反応時間は、例えば気相流通式を採用する場合には、原料化合物の触媒に対する接触時間 (W/F) [W : 金属触媒の重量 (g)、 F : 原料化合物の流量 (cc/sec)] は、水素化反応に依る転化率が特に高く、目的化合物を、より高収率及び高選択率に得る事が出来る観点から、好ましくは、 $1g \cdot sec./cc \sim 120g \cdot sec./cc$ であり、より好ましくは、 $3g \cdot sec./cc \sim 100g \cdot sec./cc$ であり、更に好ましくは、 $5g \cdot sec./cc \sim 80g \cdot sec./cc$ である。上記の W/F は特に気相流通式反応を採用した場合の反応時間を特定したものである。

[0060] バッチ式反応を採用する場合も、接触時間を適宜設定する事が出来る。

[0061] 上記接触時間は、原料化合物 (基質) 及び触媒が接触する時間を意味する。

[0062] 水素化反応の反応圧力

本開示の水素化反応させる工程は、水素化反応させる反応圧力は、水素化反応を、より効率的に進行させる点から、好ましくは、 $-0.05MPa \sim 2MPa$ であ

り、より好ましくは、 -0.01MPa ～ 1MPa であり、更に好ましくは、常圧～ 0.5MPa である。

[0063] 本開示において、圧力について特に表記が無い場合は、圧力はゲージ圧とする。

[0064] 水素化反応の反応容器

本開示の水素化反応させる工程は、原料化合物と触媒とを投入して、水素化反応させる反応器は、上記温度及び圧力に耐え得るものであれば、形状及び構造は特に限定されない。水素化反応させる反応器は、好ましくは、縦型反応器、横型反応器、多管型反応器等である。水素化反応させる反応器の材質は、好ましくは、ガラス、ステンレス、鉄、ニッケル、鉄ニッケル合金等である。

[0065] 気相反応

本開示の水素化反応させる工程は、好ましくは、気相反応に依り、反応器に原料化合物（基質）を連続的に仕込み、反応器から目的化合物を連続的に抜き出す流通式及びバッチ式のいずれの方式によっても実施する事が出来る。

[0066] 目的化合物が反応器に留まって反応が過剰に進行する事を抑制する理由から、好ましくは、流通式で実施する。

[0067] 気相連続流通式

本開示の水素化反応させる工程は、好ましくは、気相で行い、より好ましくは、固定床反応器を用いた気相連続流通式で行う。気相連続流通式で行う場合は、装置、操作等を簡略化できると共に、経済的に有利である。

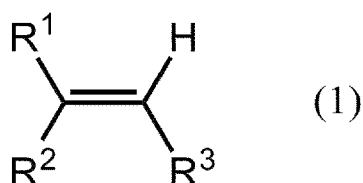
[0068] 水素化反応させる工程は、水素化反応を行う際の雰囲気は、触媒の劣化を抑制する点から、好ましくは、不活性ガス雰囲気下、フッ化水素ガス雰囲気下等である。不活性ガスは、好ましくは、窒素、ヘリウム、アルゴン等である。不活性ガスの中でも、コストを抑える観点から、好ましくは、窒素を用いる。不活性ガスの濃度は、好ましくは、反応器に導入される気体成分の0モル%～50モル%とする。

[0069] 水素化反応させる工程は、触媒の存在下、気相で行う際に、特に触媒に合わせて反応温度と反応時間（接触時間）とを適宜調整する事で、目的化合物をより高い選択率で得る事が出来る。

[0070] (3) 目的化合物

本開示の目的化合物は、一般式（1）：

[0071] [化6]



[0072] （式中、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。）

で表されるアルケン（水素化されたアルケン）である。

[0073] 水素化反応させる工程に依り、原料化合物の、原料化合物は、一般式（2）で表されるは、そのX（ハロゲン原子）が、水素置換されて、水素置換されたアルケンを製造する。

[0074] アルケンの式（1）中、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。

[0075] パーフルオロアルキル基は、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。パーフルオロアルキル基は、好ましくは、炭素数1～20、より好ましくは、炭素数1～12、更に好ましくは、炭素数1～6、特に好ましくは、炭素数1～4、最も好ましくは、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基である。

[0076] パーフルオロアルキル基は、好ましくは、直鎖状又は分枝鎖状のパーフルオロアルキル基である。パーフルオロアルキル基は、好ましくは、トリフルオロメチル基（CF₃-）、及びペンタフルオロエチル基（C₂F₅-）である。

[0077] 目的化合物の一般式（1）で表されるアルケンは、原料化合物の一般式（2）で表されるアルケン（ハロゲン原子）を、パラジウム担持活性炭触媒の存在下で、効率良く、水素化反応が進み、水素化されたアルケン、高い転化

率、収率及び／又は高い選択率で製造出来る点で、好ましくは、炭素数2化合物 (C_2 化合物) ～炭素数8化合物 (C_8 化合物) であり、より好ましくは、(C_2 化合物～ C_4 化合物) であり、更に好ましくは、 C_4 化合物である。

[0078] 目的化合物の一般式 (1) で表されるアルケンは、原料化合物の一般式 (2) で表されるアルケン (ハロゲン原子) を、アルケン、パラジウム担持活性炭触媒の存在下で、効率良く、水素化反応が進み、水素化されたアルケンを、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で製造出来る点で、好ましくは、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。

[0079] 目的化合物の一般式 (1) で表されるアルケンは、好ましくは、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテンである。

[0080] 原料化合物の一般式 (1) で表されるアルケンは、単独で用いる事も出来、2種以上を組合せて用いる事も出来る。市販品のアルケンを使用しても良い。

[0081] 好ましい水素化反応

本開示の水素化反応させる工程は、好ましくは、パラジウム担持活性炭触媒を使用し、原料化合物のアルケンとして、パーフルオロ-2-ブテンを、水素化し、目的化合物のアルケンとして、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテンを製造する。

[0082] 水素化反応終了後は、必要に応じて常法に従って、精製処理を行い、目的化合物を得ることができる。

[0083] (4) アルケンを含む組成物

本開示の組成物は、好ましい態様として、

$CF_3-CF=CH-CF_3$ (1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン) ;

$CF_3-CFH-CFH-CF_3$; 及び

$CF_3-CFH-CFH-CF_2H$; を含有する。

[0084] 組成物は、好ましくは、エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、又はクリーニングガスとして用いられる。

[0085] 本開示の製造方法に依り、一般式（1）で表されるアルケンを得る事が出来る。目的化合物の一般式（1）で表されるアルケンと、原料化合物の一般式（2）で表されるアルケンとを含有する組成物の形で得られる事もある。

[0086] 組成物が含む $\text{CF}_3\text{-CFH-CFH-CF}_3$ は、例えば、原料化合物のパーフルオロ-2-ブテン由来のアルカン化合物である。

[0087] 組成物が含む $\text{CF}_3\text{-CFH-CFH-CF}_2\text{H}$ は、例えば、3H体のアルカン化合物である。

[0088] 組成物においては、組成物の総量を100mol%として、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテンの含有量は、好ましくは、80mol%以上99.9mol%以下であり、より好ましくは、90mol%以上99.9mol%以下であり、更に好ましくは、95mol%以上99.9mol%以下であり、特に好ましくは、99mol%以上99.9mol%以下である。

[0089] 組成物は、組成物の総量を100mol%として、 $\text{CF}_3\text{-CF=CH-CF}_3$ の含有量は、好ましくは、80mol%以上であり、 $\text{CF}_3\text{-CFH-CFH-CF}_3$ 及び $\text{CF}_3\text{-CFH-CFH-CF}_2\text{H}$ の含有量は、好ましくは、20mol%以下である。

[0090] 本開示の製造方法に依れば、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン（水素化されたアルケン）を特に高い選択率で得る事が出来、その結果、組成物中の1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン以外の成分を少なくする事が可能である。その為、本開示の製造方法に依れば、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテンを得る為の精製を効率良く行う事が出来る。

[0091] 組成物は、好ましくは、半導体、液晶等の最先端の微細構造を形成する為のエッチングガス、冷媒、熱移動媒体等として用いられる。アルケンを含む組成物は、好ましくは、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、クリーニングガス等の各種用途に有効利用できる。

[0092] デポジットガスとは、エッチング耐性ポリマー層を堆積させるガスである。

[0093] 有機合成用ビルディングブロックとは、反応性が高い骨格を有する化合物の前駆体となり得る物質を意味する。1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテンを含む組成物と $\text{CF}_3\text{Si(CH}_3)_3$ 等の含フッ素有機ケイ素化合物とを反応させると

、 CF_3 基等のフルオロアルキル基を導入して、洗浄剤や含フッ素医薬中間体と成り得る物質に変換する事が可能である。

[0094] 以上、本開示の実施形態を説明した。

[0095] 本開示の実施態様は、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能である。

実施例

[0096] 以下に実施例を挙げ、本開示を具体的に説明する。

[0097] 本開示は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

[0098] 実施例

原料化合物：パーフルオロ-2-ブテン ($\text{F}_3\text{C}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$)

目的化合物：1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン ($\text{F}_3\text{C}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$)

((Z/E)-1327myz))

ガスクロマトグラフィー：島津製作所社製、製品名「GC-2014」

NMR：JEOL社製、製品名「400YH」

[0099] 反応管としてSUS配管（外径：1/2インチ）を用い、パラジウム担持活性炭触媒を充填した。窒素雰囲気下、200℃で3時間乾燥した後、400℃に昇温した。400℃に昇温した後、反応させる温度まで下げ、窒素で希釈した水素を流通させ、徐々に水素濃度を上げていき、最後は100%水素で触媒の水素化処理を行った。

[0100] 気相流通式反応を行い、圧力は常圧とし、パーフルオロ-2-ブテン（原料化合物）とパラジウム担持活性炭触媒（1%Pd/C）との接触時間（ W/F_0 ）を、 $8\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ （%）、 $17\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ （%）、 $38\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ （%）、 $60\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ （%）、又は $78\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ （%）と成る様に、反応器に原料化合物を流通させた。

[0101] 水素の使用量は、 H_2 /アルケンモル比：1.1とした。

[0102] (H_2 ：1.1モル、アルケンモル：1モル)

反応器を、200℃、300℃、又は400℃で加熱して、フッ素原子の水素化反応を開始した。水素化反応を開始してから、1時間後に、除害塔を通った留出分を集めた。

- [0103] その後、ガスクロマトグラフィーを用いてガスクロマトグラフィー／質量分析法（GC／MS）により質量分析を行い、NMRを用いてNMRスペクトルによる構造解析を行った。
- [0104] 反応終了後、質量分析及び構造解析の結果から、目的化合物として、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテンが生成した事が確認出来た。
- [0105] 原料化合物のパーフルオロ-2-ブテン（ $F_3C-FC=CF-CF_3$ ）由来のアルカン化合物： $CF_3-CFH-CFH-CF_3$ 、3H体のアルカン化合物： $CF_3-CFH-CFH-CF_2H$ が生成された。
- [0106] 各実施例の結果を以下の表1に示す。
- [0107] 表1において、接触時間（W／F）は、流通する原料ガスをどの程度の速度で流すか、即ち、触媒及び原料ガスが接触する時間を意味する。
- [0108] 実施例の結果（表1）から、原料化合物のパーフルオロ-2-ブテンを、パラジウム担持活性炭触媒の存在下、水素を添加して、水素化反応を行い、目的化合物として、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテンを製造する時には、効率良く水素化反応でき、水素化したアルケンを、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で製造することが出来た。パラジウム担持活性炭触媒を用いる事が、特に好ましい実施態様である。
- [0109]

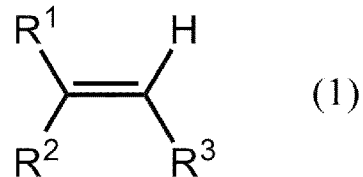
[表1]

表1		反応温度 (°C)	水素添加量 モル比 (H ₂ /パーフル オロ-2-ブテン)	接触時間 W/F (g・sec/cc)	原料化合物 パーフルオロ -2-ブテン からの転化率 (mol%)	目的化合物 1327myz の選択率 (mol%)	CF ₃ -CFH-CFH-CF ₃ の選択率 (mol%)	CF ₃ -CFH-CFH-CF ₂ H の選択率 (mol%)	その他の 生成物 (mol%)
実施例1	気相流 通反応	200	1.1	8	86.1	22.6	67.8	7.0	2.6
実施例2		300	1.1	38	97.8	27.3	58.7	13.9	0.1
実施例3		300	1.1	17	88.6	41.5	47.8	6.8	3.9
実施例4		300	1.1	8	88.5	40.6	46.5	7.6	5.3
実施例5		400	1.1	38	93.1	89.1	4.2	4.2	2.5
実施例6		400	1.1	17	85.9	89.9	6.2	1.0	2.9
実施例7		400	1.1	8	83.9	84.3	11.4	2.0	2.3
実施例8		400	1.1	78	95.9	81.2	15.5	1.1	2.2
実施例9		400	1.1	60	89.2	90.2	6.5	0.9	2.4

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1) :

[化1]

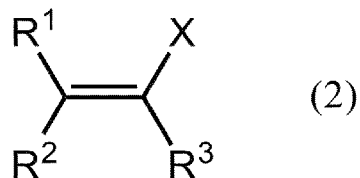


(式中、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。)

で表されるアルケンの製造方法であって、

一般式 (2) :

[化2]



(式中、Xは、ハロゲン原子であり、R¹、R²、及びR³は、同一又は異なって、フッ素、又はパーフルオロアルキル基を示す。式中、Xが、塩素原子である時、R¹、R²、及びR³の何れか一つ以上は、パーフルオロアルキル基を示す。)

で表されるアルケンを、貴金属又は希少金属を担持した活性炭触媒の存在下で、水素化反応させる工程を含む、製造方法。

[請求項2] 前記水素化反応させる工程を、気相で行う、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 前記貴金属又は希少金属は、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、及びマンガン (Mn) からなる群から選択される少なくとも1種の貴金属又は希少金属である、請求項1又は2に記載の製造方法。

[請求項4] $\text{CF}_3\text{-CF=CH-CF}_3$;

$\text{CF}_3\text{-CFH-CFH-CF}_3$; 及び

$\text{CF}_3\text{-CFH-CFH-CF}_2\text{H}$; を含有する、組成物。

[請求項5] エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、又はクリーニングガスとして用いられる、請求項4に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 17/35(2006.01)i; **B01J 23/44**(2006.01)i; **C07B 61/00**(2006.01)i; **C07C 17/354**(2006.01)i; **C07C 19/08**(2006.01)i;
C07C 21/18(2006.01)i; **C09K 5/04**(2006.01)i; **C09K 13/00**(2006.01)i
 FI: C07C17/35; C07C21/18; C07C19/08; C07C17/354; C09K13/00; C09K5/04 F; B01J23/44 Z; C07B61/00 300

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)

C07C17/35; B01J23/44; C07B61/00; C07C17/354; C07C19/08; C07C21/18; C09K5/04; C09K13/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-069943 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 March 1995 (1995-03-14) paragraphs [0025]-[0035], [0050], [0059], [0062], [0063]	1-3
Y		1-3
Y	WO 2010/007968 A1 (ZEON CORPORATION) 21 January 2010 (2010-01-21) paragraphs [0023], [0026], [0028], [0043]-[0065]	1-3
Y	JP 04-288028 A (ELF ATOCHEM SA) 13 October 1992 (1992-10-13) paragraphs [0011]-[0013], [0031], [0035]-[0037]	1-3
Y	WO 2015/125877 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 27 August 2015 (2015-08-27) paragraphs [0063]-[0067], [0084]-[0091]	1-3
Y	JP 2013-534529 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A) 05 September 2013 (2013-09-05) paragraphs [0033]-[0040]	1-3



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 application or patent 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

05 September 2022

Date of mailing of the international search report

20 September 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027339**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/170980 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 27 August 2020 (2020-08-27)	4, 5
Y	paragraphs [0002], [0070], examples 1-6	4, 5
X	JP 2011-516671 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 26 May 2011 (2011-05-26)	4, 5
	paragraphs [0017], [0020]-[0023], [0025]	
Y	JP 10-506889 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 07 July 1998	4, 5
	(1998-07-07) p. 5, lines 4-7, p. 6, lines 20-27, p. 8, lines 10-14, p. 28, lines 15-27, fig. 10	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/027339

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	07-069943	A	14 March 1995	US 5714654 A column 3, lines 6-63, example 3 EP 0703207 A1	
WO	2010/007968	A1	21 January 2010	US 2011/0060170 A1 paragraphs [0026], [0029], [0031], [0046]-[0080]	
JP	04-288028	A	13 October 1992	US 5315045 A column 2, lines 23-32, examples 2A, 3 EP 0485246 A1	
WO	2015/125877	A1	27 August 2015	US 2016/0347693 A1 paragraphs [0072]-[0077], [0095]-[0103] EP 3109225 A1	
JP	2013-534529	A	05 September 2013	US 2013/0131402 A1 paragraphs [0033]-[0037] EP 2588434 A1 WO 2012/000853 A1	
WO	2020/170980	A1	27 August 2020	(Family: none)	
JP	2011-516671	A	26 May 2011	US 2009-0302264 A1 paragraphs [0017], [0020]- [0023], [0025] EP 2285931 A1 WO 2009/146122 A1	
JP	10-506889	A	07 July 1998	US 5562855 A column 1, lines 3-10, column 2, lines 8-21, column 3, lines 2-8, column 16, lines 23-41, fig. 10 EP 0783554 A1 WO 1996/010061 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 17/35(2006.01)i; B01J 23/44(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 17/354(2006.01)i; C07C 19/08(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i; C09K 5/04(2006.01)i; C09K 13/00(2006.01)i FI: C07C17/35; C07C21/18; C07C19/08; C07C17/354; C09K13/00; C09K5/04 F; B01J23/44 Z; C07B61/00 300														
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）） C07C17/35; B01J23/44; C07B61/00; C07C17/354; C07C19/08; C07C21/18; C09K5/04; C09K13/00														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
国際調査で利用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） CAplus/REGISTRY (STN)														
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 請求項の番号												
X	JP 07-069943 A (ダイキン工業株式会社) 14.03.1995 (1995-03-14) [0025] ~ [0035]、[0050]、[0059]、[0062]、 [0063]	1-3												
Y		1-3												
Y	WO 2010/007968 A1 (日本ゼオン株式会社) 21.01.2010 (2010-01-21) [0023]、[0026]、[0028]、[0043] ~ [0065]	1-3												
Y	JP 04-288028 A (エルフ・アトケム・エス・アー) 13.10.1992 (1992-10-13) [0011] ~ [0013]、[0031]、[0035] ~ [0037]	1-3												
Y	WO 2015/125877 A1 (旭硝子株式会社) 27.08.2015 (2015-08-27) [0063] ~ [0067]、[0084] ~ [0091]	1-3												
Y	JP 2013-534529 A (ソルヴェイ・スペシャルティ・ポリマーズ・イタリー・エッセ・ ピ・ア) 05.09.2013 (2013-09-05) [0033] ~ [0040]	1-3												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 参考文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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													
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 05.09.2022	国際調査報告の発送日 20.09.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小森 潔 4H 3762 電話番号 03-3581-1101 内線 3443													

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 請求項の番号
X	WO 2020/170980 A1 (ダイキン工業株式会社) 27.08.2020 (2020 - 08 - 27) [0 0 0 2]、[0 0 7 0]、実施例 1 ～ 6	4, 5
Y		4, 5
X	JP 2011-516671 A (ダウ グローバル テクノロジーズ リミテッド ライアビリ ティ カンパニー) 26.05.2011 (2011 - 05 - 26) [0 0 1 7]、[0 0 2 0] ～ [0 0 2 3]、[0 0 2 5]	4, 5
Y	JP 10-506889 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 07.07.1998 (1998 - 07 - 07) 5 ページ 4 ～ 7 行目、6 ページ 2 0 ～ 2 7 行目、8 ページ 1 0 ～ 1 4 行目、2 8 ページ 1 5 ～ 2 7 行目、図 1 0	4, 5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/027339

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	07-069943	A	14.03.1995	US 5714654 A column 3 の 6 ～ 6 3 行目、Example 3 EP 0703207 A1	
WO	2010/007968	A1	21.01.2010	US 2011/0060170 A1 [0026],[0029],[0031], [0046]-[0080]	
JP	04-288028	A	13.10.1992	US 5315045 A column 2 の 23 ～ 32 行目、Example 2 A、Example 3 EP 0485246 A1	
WO	2015/125877	A1	27.08.2015	US 2016/0347693 A1 [0072]-[0077],[0095]- [0103] EP 3109225 A1	
JP	2013-534529	A	05.09.2013	US 2013/0131402 A1 [0033]-[0037] EP 2588434 A1 WO 2012/000853 A1	
WO	2020/170980	A1	27.08.2020	(ファミリーなし)	
JP	2011-516671	A	26.05.2011	US 2009-0302264 A1 [0017],[0020]-[0023], [0025] EP 2285931 A1 WO 2009/146122 A1	
JP	10-506889	A	07.07.1998	US 5562855 A column 1 の 3 ～ 1 0 行目、column 2 の 8 ～ 21 行目、column 3 の 2 ～ 8 行目、c olumn 16 の 23 ～ 41 行目、Fig. 10 EP 0783554 A1 WO 1996/010061 A1	