

(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
2020年6月25日(25.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/130036 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 19/08 (2006.01) C07C 17/354 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 17/35 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/049595

(22) 国際出願日: 2019年12月18日(18.12.2019)

(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 2018-237658 2018年12月19日(19.12.2018) 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).

(72) 発明者: 岩本 智行 (IWAMOTO, Tomoyuki); 〒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). 臼井 隆 (USUI, Takashi); 〒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). 茶木 勇博 (CHAKI, Takehiro); 〒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). 仲上 翼 (NAKAUE, Tsubasa); 〒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). 高橋 一博 (TAKAHASHI, Kazuhiro); 〒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: 特許業務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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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,

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR FLUORO-ETHANE AND PRODUCTION METHOD FOR FLUORO-OLEFIN

(54) 発明の名称: フルオロエタンの製造方法及びフルオロオレフィンの製造方法

(57) Abstract: Provided are a production method for a fluoro-olefin and a production method for fluoro-ethane having a high selectivity for a target fluoro-ethane product. The production method of the present disclosure includes a step for obtaining a product containing the fluoro-ethane from fluoroethylene through a reaction in the presence of a catalyst. A reactor in which the reaction occurs is filled with a catalyst having an elemental metal concentration of C1 mass% and a catalyst having an elemental metal concentration of C2 mass% with respect to the entire catalyst, said catalysts respectively forming an upstream portion and a downstream portion. Furthermore, C1 is less than C2. The reaction is conducted by bringing hydrogen gas and fluoro-ethylene, which is represented by formula (3), into contact in the order of the upstream portion and the downstream portion.

(57) 要約: 目的生成物であるフルオロエタンの選択率が高いフルオロエタンの製造方法及びフルオロオレフィンの製造方法を提供する。本開示の製造方法は、触媒の存在下での反応により、フルオロエチレンから前記フルオロエタンを含む生成物を得る工程を含む。前記触媒は、担体に貴金属が担持されて形成されており、前記反応が行われる反応器内には、前記触媒全体に対する貴金属の濃度がC1質量%である触媒と前記貴金属の濃度がC2質量%である触媒とを充填してそれぞれ上流部及び下流部を形成し、かつ、C1<C2である。前記反応は、前記式(3)で表されるフルオロエチレン及び水素ガスを、前記上流部及び前記下流部の順に接触させて行う。

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)）

明 細 書

発明の名称：

フルオロエタンの製造方法及びフルオロオレフィンの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、フルオロエタンの製造方法及びフルオロオレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 1, 1, 2-トリフルオロエタン（以下、「HFC-143」と表記）に代表されるフルオロエタンは、各種冷媒を製造するための原料として知られている。HFC-143等のフルオロエタンの製造方法としては種々の方法が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献1では、水素化触媒の存在下、クロロトリフルオロエチレン等の水素化反応により、HFC-143を製造する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平1-287044号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、例えば、特許文献1に開示される方法でHFC-143等のフルオロエタンを製造する場合、目的生成物の選択性が悪化するという問題があった。

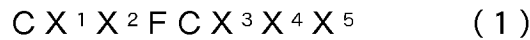
[0006] 本開示は、上記に鑑みてなされたものであり、目的生成物であるフルオロエタンの選択率が高いフルオロエタンの製造方法及びフルオロオレフィンの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示は、例えば、以下の項に記載の発明を包含する。

項 1

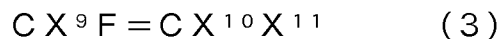
下記一般式 (1)



(式 (1) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 のうちの少なくとも一つは水素原子を示す)

で表されるフルオロエタンの製造方法であって、

触媒の存在下での反応により、下記一般式 (3)



(式 (3) 中、 X^9 、 X^{10} 及び X^{11} は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す)

で表されるフルオロエチレンから前記フルオロエタンを含む生成物を得る工

程を含み、前記触媒は、担体に貴金属が担持されて形成されており、

前記反応が行われる反応器内には、前記触媒全体に対する貴金属の濃度が C

1 質量%である触媒と前記触媒全体に対する貴金属の濃度が C 2 質量%であ

る触媒とを充填してそれぞれ上流部及び下流部を形成し、かつ、 $C 1 < C 2$

であり、

前記反応は、前記式 (3) で表されるフルオロエチレン及び水素ガスを、前

記上流部及び前記下流部の順に接触させて行う、フルオロエタンの製造方法

。

項 2

前記貴金属はパラジウムである、項 1 に記載のフルオロエタンの製造方法。

項 3

前記式 (3) で表されるフルオロエチレンは、クロロトリフルオロエチレン

を含む、項 1 又は 2 に記載のフルオロエタンの製造方法。

項 4

前記フルオロエタンは、1, 1, 2-トリフルオロエタンを含む、項 1～3

のいずれか 1 項に記載のフルオロエタンの製造方法。

項 5

前記生成物は、該生成物の全量を基準として 1, 1, 2-トリフルオロエタンを 60 モル%以上含む、項 4 に記載の製造方法。

項 6

前記生成物は、該生成物の全量を基準としてトリフルオロエチレンを 40 モル%以下含む、項 1～5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

項 7

項 1～6 のいずれか 1 項に記載された製造方法で得られたフルオロエタンの脱フッ化水素反応によりフルオロオレフィンを得る工程を備える、フルオロオレフィンの製造方法。

発明の効果

[0008] 本開示の製造方法によれば、目的生成物であるフルオロエタンを高い選択率で得ることができる。

発明を実施するための形態

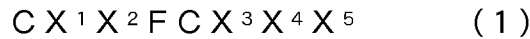
[0009] 本発明者らは、フルオロエタンの製造方法において、例えば、特許文献 1 に開示される方法に従って、HFC-143 (1, 1, 2-トリフルオロエタン) 等のフルオロエタンを製造したところ、多くの場合、目的生成物であるフルオロエタンの選択率が悪いことを突き止めた。しかも、特許文献 1 に開示される方法では、反応中に反応器の閉塞及び腐食が顕著に起こることも確認した。特に、反応器の容量を大きくした場合（つまり、大量生産用にスケールアップをした場合）、より顕著に選択率の低下、並びに、反応中の反応器の閉塞及び腐食が見られた。

[0010] そこで、本発明者らは、目的生成物であるフルオロエタンの選択率が高く、反応器の閉塞及び腐食が起こりにくい製造方法を提供するという目的を達成すべく鋭意研究を重ねた。その結果、担体に貴金属が担持された触媒において、貴金属の担持量の傾斜をもたせることにより、上記目的を達成できることを見出した。

[0011] 以下、本開示に含まれる実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書中において、「含有」及び「含む」なる表現については、「含有」、「含む」、「実質的にからなる」及び「のみからなる」という概念を含む。

[0012] 1. フルオロエタンの製造方法

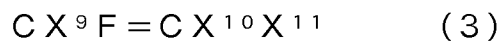
本開示の製造方法では、下記一般式（１）



（式（１）中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 のうちの少なくとも一つは水素原子を示す）

で表されるフルオロエタンを製造する。

[0013] 本開示の製造方法では、触媒の存在下での反応により、下記一般式（３）



（式（３）中、 X^9 、 X^{10} 及び X^{11} は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す）

で表されるフルオロエチレンから前記フルオロエタンを含む生成物を得る工程を含む。

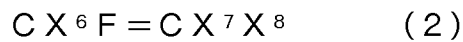
[0014] 以下、本明細書において、本開示のフルオロエタンの製造方法を「本開示の製造方法１」と表記する。

[0015] 特に本開示の製造方法１においては、前記触媒は、担体に貴金属が担持されて形成されている。また、前記水素化反応が行われる反応器内には、前記触媒全体に対する貴金属の濃度が $C1$ 質量％である触媒と前記触媒全体に対する貴金属の濃度が $C2$ 質量％である触媒とを充填してそれぞれ上流部及び下流部が形成され、かつ、 $C1 < C2$ とする。前記水素化反応は、前記式（３）で表されるフルオロエチレン及び水素ガスを、前記上流部及び前記下流部の順に接触させて行う。

[0016] 本開示の製造方法１では、目的生成物は、式（１）で表されるフルオロエタン（以下、単に「フルオロエタン」と称する）である。また、本開示の製造方法１では、前記フルオロエタンの他、副生成物も生成し得る。従って、

生成物は、目的生成物と、前記副生成物との混合ガスである場合もある。

[0017] 本開示の製造方法 1 において、副生成物としては、例えば、下記一般式 (2)



式 (2) 中、 X^6 、 X^7 及び X^8 は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 X^6 、 X^7 及び X^8 のうちの少なくとも一つは水素原子を示す) で表されるフルオロエチレンである。

[0018] 本開示の製造方法 1 では、目的生成物であるフルオロエタンを高い選択率で得ることができる。しかも、本開示の製造方法 1 では、水素化反応中の反応器の閉塞及び腐食を起こりにくくすることができる。

[0019] (生成物)

本開示の製造方法 1 において、生成物に含まれる前記フルオロエタンは、本開示の製造方法 1 の主生成物であって目的物である。ここでいう主生成物とは、生成物中に 50 モル%以上含まれる成分であることを意味する。

[0020] 前記フルオロエタンは前記式 (1) で表される化合物である限りは、特に限定されない。式 (1) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 のうちの少なくとも一つは水素原子を示し、例えば、 X^5 を水素原子とすることができる。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 のうちの少なくとも一つはフッ素原子であることが好ましい。

[0021] 前記フルオロエタンのさらなる具体例としては、1-クロロ-1-フルオロエタン (HCFCl)、フルオロエタン (HFC)、1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエタン (HCFCl)、2-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン (HCFCl)、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエタン (HCFCl)、1, 2-ジフルオロエタン (HFC)、1, 1-ジフルオロエタン (HFC)、2-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロエタン (HCFCl)、1-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロエタン (HCFCl)、1, 1, 2-トリフルオロエタン (HFC)、1, 1, 2-トリフルオロエ

タン（HFC-143）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134）及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）からなる群より選択される少なくとも1種が例示される。

[0022] 本開示の製造方法1では、1種又は2種以上の前記フルオロエタンが生成する。つまり、製造方法1において、生成物は、1種又は2種以上の前記フルオロエタンを含む。本開示の製造方法1の主生成物である前記フルオロエタンは、少なくとも1, 1, 2-トリフルオロエタン（HFC-143）を含むことがより好ましく、1, 1, 2-トリフルオロエタン（HFC-143）が主生成物であることが特に好ましい。1, 1, 2-トリフルオロエタン（HFC-143）が主生成物である場合、例えば、HFC-133及びHFC-133b等も同時に生成することがある。

[0023] また、本開示の製造方法1で生成する副生成物のうち、前記式（2）で表されるフルオロエチレンとしては、トリフルオロエチレン（HFO-1123）、1, 2-ジフルオロエチレン（HFO-1132）、1, 1-ジフルオロエチレン（HFO-1132a）、フルオロエチレン（HFO-1141）、1-クロロ-2-フルオロエチレン、1, 2-ジクロロフルオロエチレン（HCFE-1121）からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。これらのうち、前記式（2）で表されるフルオロエチレンは、トリフルオロエチレン（HFO-1123）を含むことが特に好ましい。本開示の製造方法1で生成する副生成物は1種又は2種以上である。

[0024] 製造方法1において、前記生成物は、該生成物の全量を基準として1, 1, 2-トリフルオロエタンを60モル%以上含むことが好ましく、70モル%以上含むことがより好ましく、80モル%以上含むことが特に好ましい。

[0025] 製造方法1において、前記生成物は、該生成物の全量を基準としてトリフルオロエチレンを40モル%以下含むことが好ましく、30モル%以下含むことがより好ましく、20モル%以下含むことが特に好ましい。

[0026] 製造方法1において、前記生成物は精製して目的化合物の純度を高めてもよいし、精製せずに得られた生成物を目的化合物として使用してもよい。ま

た、生成物中に未反応の原料を含む場合、原料を適宜の方法で分離することで、再度、反応用の原料として使用することができる。つまり、製造方法1において、粗生成物を原料のリサイクルに使用することができる。

[0027] (原料)

本開示の製造方法1において、式(3)で表されるフルオロエチレンは、目的の生成物を得るための原料であって、本開示の製造方法1で行う反応の原料である。式(3)で表されるフルオロエチレンは、目的とする前記フルオロエタンの構造式に応じて適宜選択することができる。

[0028] 例えば、前記式(3)で表されるフルオロエチレンとしては、フルオロエチレン(HFO-1141)、1,2-ジクロロ-1,2-ジフルオロエチレン(CFO-1112)、1,1-ジフルオロエチレン(HFO-1132a)、1,2-ジフルオロエチレン(HFO-1132)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE、CFO-1113)、トリフルオロエチレン(HFO-1123)、2-クロロ-1,1-ジフルオロエチレン(HCFO-1122)、1-クロロ-1,2-ジフルオロエチレン(HCFO-1122a)、テトラフルオロエチレン(FO-1114)からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらのうち、前記フルオロエチレンは、クロロトリフルオロエチレン(CTFE、CFO-1113)及びテトラフルオロエチレン(FO-1114)からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、クロロトリフルオロエチレン(CTFE、CFO-1113)を含むことが特に好ましい。

[0029] 式(3)で表されるフルオロエチレンは、1種単独で用いることができ、あるいは、2種以上を併用こともできる。式(3)で表されるフルオロエチレンを、1種単独で使用する場合は、当該フルオロエチレンには、例えば、不可避免的に存在し得る不純物、あるいはその他成分が含まれていてもよい。

[0030] (触媒)

本開示の製造方法1では、触媒の存在下で、式(3)で表されるフルオロエチレンを反応に付す。後述するが、当該反応は、例えば、水素化反応及び

それに同伴する脱塩化水素反応、並びに塩化水素付加反応である。

[0031] 本開示の製造方法 1 では、担体上に貴金属が担持されて形成される触媒を使用する限りは、特にその種類は限定されず、例えば、水素化反応で利用される公知の触媒を広く利用することができる。

[0032] 本開示の製造方法 1 で利用する触媒において、前記貴金属としては、例えば、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) 等を挙げるることができる。前記貴金属は、パラジウム、白金及びニッケルからなる群より選ばれる 1 種以上であることが好ましく、パラジウムを含むことが特に好ましい。

[0033] 本開示の製造方法 1 で利用する触媒において、前記担体としては、例えば、活性炭、ゼオライトに代表される多孔性アルミノシリケート、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、フッ化アルミニウム等を挙げるることができる。担体は 1 種のための材料で形成することができ、あるいは、2 種以上の材料で形成することもできる。

[0034] 本開示の製造方法 1 では特に、前記反応が行われる反応器内に、前記触媒の全質量に対する貴金属の濃度が C 1 質量%である触媒と、前記触媒の全質量に対する貴金属の濃度が C 2 質量%である触媒とを充填して、前者を上流部、後者を下流部として形成する。ここで、 $C 1 < C 2$ である。

[0035] このように上流部の触媒及び下流部の触媒をそれぞれ形成して、式 (3) で表されるフルオロエチレン及び水素ガスを、前記上流部及び前記下流部の順に接触させることで反応を行う。従って、本開示でいう上流部及び下流部とはそれぞれ、原料である式 (3) で表されるフルオロエチレンが投入される入口側及び出口側をいう。

[0036] 本開示の製造方法 1 において、反応器内に前記上流部及び下流部を設ける位置は特に限定されない。例えば、上流部及び下流部を隣接させて設けることができ、あるいは、上流部と下流部とを間隔をあけて設けることもできる。上流部と下流部との間には、さらに触媒を充填して中流部を形成することもできる。中流部は一層のみで形成することができ、あるいは、二層以上に

形成することもできる。中流部を形成する触媒において、該触媒の貴金属濃度を C^M 質量%と表すとき、 $C_1 < C^M < C_2$ とすることができる。

[0037] 前記上流部及び下流部の厚みも特に限定されず、反応器の大きさ、ガスの流量等に応じて適宜選択することができる。上流部及び下流部の厚みとは、原料が流れる方向に対する長さをいう。

[0038] 前記上流部において、触媒の全質量に対する貴金属の担持量、つまり、 C_1 （質量%）は、例えば、0.01～10質量%に調整することができ、0.1～3質量%に調整することが好ましい。

[0039] 前記下流部において、触媒の全質量に対する貴金属の担持量、つまり、 C_2 （質量%）は、例えば、1～15質量%に調整することができ、1～5質量%に調整することが好ましい。

[0040] 触媒の調製方法については特に限定はされず、公知の調製方法を広く使用することができる。例えば、担体上に貴金属が担持された触媒は、担体を、貴金属を含む溶液に浸漬することで該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よって得ることができる。この場合、溶液の濃度、含浸の時間等を調節することで、担体への貴金属の担持量を制御することができる。

[0041] 本開示の製造方法1において、触媒の使用量は特に限定されず、例えば、公知の水素化反応と同様とすることができる。例えば、反応器の大きさ、使用する原料の量及び生成させるフルオロエタンの使用量等に応じて適宜設定することができる。

[0042] （反応）

本開示の製造方法1において、反応は、例えば、水素化反応である。また、本開示の製造方法1において、反応は前記水素化反応に加え、脱塩化水素反応及び塩化水素付加反応の一方又は両方を含むこともある。

[0043] 本開示の製造方法1において、反応は、反応器内において、触媒の存在下、式（3）で表されるフルオロエチレンと水素ガスとを反応させることで行う。通常、当該反応は、気相で行う。また、本開示の製造方法1では、反応

は、連続式及びバッチ式のいずれの方式を採用できる。

[0044] 具体的に本開示の製造方法 1 では、触媒が充填された反応器内に式 (3) で表されるフルオロエチレン及び水素ガスを流入させ、触媒と接触させることで水素化反応が進行し、さらに当該水素化反応に伴伴する脱塩化水素反応及び塩化水素付加反応も進行し得る。このとき、フルオロエチレン及び水素ガスは、前記上流部の触媒及び前記下流部の触媒の順に接触しながら触媒を通過して反応器を流れ、その後、反応器外にて目的のフルオロエタンを含む生成物が例えば混合ガスとして捕集される。当該混合ガス中には、目的生成物であるフルオロエタンの他、前述の副生成物、例えば、式 (2) で表されるフルオロエチレンも含まれ得る。

[0045] 本開示の製造方法 1 において、水素化反応中、脱塩化水素反応及び塩化水素付加反応のいずれか一方又は両方の反応が副反応として進行する場合、目的生成物であるフルオロエタンの他、式 (2) で表されるフルオロエチレン等の副生成物を生成し得る。

[0046] 反応器は、例えば、管型の流通型反応器等を用いることができる。流通型反応器としては、例えば、断熱反応器及び熱媒体を用いて除冷した多管型反応器等を用いることができる。反応器は、ステンレス (SUS) 等の腐食作用に抵抗性がある材料によって形成されていることが好ましく、特に、ハステロイ (HASTALLOY)、インコネル (INCONEL)、モネル (MONEL) 等で形成されていることが好ましい。

[0047] 反応器は、反応器内の温度を調節するためのジャケットを備えることもでき、ジャケット内には、例えば、熱媒等を流通させることができる。これにより、反応器内のガス (例えば、原料であるフルオロエチレン及び水素) の温度を調節することができる。

[0048] 本開示の製造方法 1 において、反応は、減圧下、大気圧下及び加圧下のいずれで行ってもよい。例えば、本開示の製造方法 1 において、反応性の観点から、反応時の圧力は、2 MPa G 以下であることが好ましく、1 MPa G 以下であることがより好ましく、0.3 MPa G 以下であることが特に好ま

しい。なお、「MP a G」のGはゲージ圧であることを意味し、大気圧を基準（つまり、大気圧を0 MP a G）とした圧力計の表示値を示す。また、反応は、不活性ガスの存在下及び空気の存在下のいずれの存在下で行うこともできる。

[0049] 本開示の製造方法1において、上流部における反応温度（原料が上流部に接触するときの雰囲気温度）は、100～500℃とすることができ、200～400℃とすることが好ましい。また、本開示の製造方法1において、下流部における反応温度（原料が上流部に接触するときの雰囲気温度）は、目的とする生成物の種類に応じて下流部の温度を適宜調整することができ、例えば、100～400℃とすることができ、150～300℃とすることが好ましい。なお、上流部は原料であるフルオロエチレンの重合、爆発及び触媒劣化などを防ぐ観点からも、400℃以下であることが好ましく、必要に応じて冷却して温度調節を行うことができる。

[0050] 本開示の製造方法1において、反応で使用する水素ガスの使用量は特に限定されず、例えば、公知の水素化反応と同様とすることができ。例えば、原料である式(3)で表されるフルオロエチレン1モルに対して、水素ガスが1～25モルとなるように両者の量を調節することができる。式(3)で表されるフルオロエチレン1モルに対して、水素ガスを1～15モルとすることが好ましく、1～10モルとすることが更に好ましい。

[0051] 本開示の製造方法1において、水素化反応の反応時間は特に限定されない。例えば、反応器内の触媒の充填量をW(g)と、反応器に流入させるフルオロエチレン及び水素ガスの全流量をF_oとの比率：W/F_oで表される接触時間を1～100 g・sec/ccとすることができる。

[0052] 本開示の製造方法1は、前記フルオロエタンを得る工程の他、必要に応じて他の工程を具備することもできる。

[0053] 本開示の製造方法1において、反応器内に充填される触媒が上流部及び下流部を形成していることで、式(3)で表されるフルオロエチレン及び水素ガスは、活性の低い触媒を先に通過し、その後、上流部よりも活性の高い下

流部の触媒を通過する。これにより、従来の方法において副反応として起こっていたフルオロエチレンの重合反応がより抑制されやすくなり、結果として、反応器内の過度の温度上昇及びフルオロエチレンの重合物の生成量が顕著に抑制される。また、最終的に得られるフルオロエタン中における、水素化反応の中間生成物及び副生成物の混入量が顕著に抑制され得る。従って、本開示の製造方法 1 では、生成物の選択率及び収率を下流部の触媒と反応温度とで制御できる。また、反応条件の調節により、フルオロエチレンとフルオロエタンの混合物を高転化率及び高選択率で得ることもできる。

[0054] また、従来（例えば、特許文献 1 に開示される方法の場合）、目的生成物の選択性が悪いという問題に加えて、反応器の閉塞及び腐食を引き起こすという問題も有していた。しかし、本開示の製造方法 1 では、フルオロエチレンの重合反応が抑制されやすいことから、重合物の生成に起因する反応器の閉塞及び腐食の発生が起こりにくいという利点もある。

[0055] 本開示の製造方法 1 において、水素化反応の中間生成物とは、例えば、原料としてクロロトリフルオロエチレンを使用した場合は、トリフルオロエチレンである。本開示の製造方法 1 において、水素化反応の副生成物は、例えば、原料としてクロロトリフルオロエチレンを使用した場合は、1-クロロ-1-フルオロエタン（HFC-151）、フルオロエタン（HFC-161）、クロロ-1,2-ジフルオロエタン（HFC-142）、1,2-ジフルオロエタン（HFC-152）、1,1-ジフルオロエタン（HFC-152a）、2-クロロ-1,1,2-トリフルオロエタン（HFC-133）、1-クロロ-1,1,2-トリフルオロエタン（HFC-133b）、1,1,1-トリフルオロエタン（HFC-143a）、トリフルオロエチレン（HFO-1123）、1,1-ジフルオロエチレン（HFO-1132a）、1,2-ジフルオロエチレン（HFO-1132）、エチレン及びクロロエタン等から選ばれる 1 種以上である。

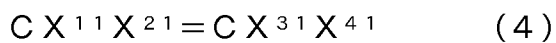
[0056] 本開示の製造方法 1 ではフルオロエタンを高い選択率で製造することから、ポスト R32 冷媒として有望である 1,2-ジフルオロエチ

レン（H F O－1 1 3 2）を製造するための原料として用いられるH F C－1 4 3の製造方法として特に有用である。

[0057] 2. フルオロオレフィンの製造方法

本開示のフルオロオレフィンの製造方法は、前述のフルオロエタンの製造方法（製造方法1）で得られたフルオロエタンの脱フッ化水素反応によりフルオロオレフィンを得る工程を備える。以下、当該工程を「脱フッ化水素工程」と略記し、本開示のフルオロオレフィンの製造方法を「本開示の製造方法2」と表記する。

[0058] 本開示の製造方法2によれば、例えば、下記一般式（4）



（式（4）中、 X^{11} 、 X^{21} 、 X^{31} 及び X^{41} は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 X^{11} 、 X^{21} 、 X^{31} 及び X^{41} のうちの少なくとも一つは水素原子を示し、 X^{11} 、 X^{21} 、 X^{31} 及び X^{41} のうちの少なくとも一つはフッ素原子を示す）

で表されるフルオロオレフィンを得ることができる。

[0059] 脱フッ化水素工程において、脱フッ化水素反応の方法は特に限定されず、例えば、公知の脱フッ化水素反応と同様の条件で行うことができる。例えば、脱フッ化水素反応は、脱フッ化水素用触媒の存在下、気相で行うことができる。

[0060] 本開示の製造方法2において、フルオロエタンとして、1, 1, 2－トリフルオロエタン（H F C－1 4 3）を用いた場合の脱フッ化水素反応は以下の反応式に従う。



[0061] 前記脱フッ化水素用触媒は、特に限定されず、公知の触媒を広く使用することができ、例えば、酸化クロム、フッ化酸化クロム、酸化アルミニウム、フッ化酸化アルミニウム等を挙げることができる。

[0062] 前記脱フッ化水素用触媒は、担体に担持されていることが好ましい。担体としては、例えば、炭素、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）

、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2) 等が挙げられる。炭素としては、活性炭、不定形炭素、グラファイト、ダイヤモンド等を用いることができる。

[0063] 本開示の製造方法 2 において、脱フッ化水素反応は、酸化剤の存在下で行うこともできる。酸化剤としては、例えば、酸素、塩素、臭素又はヨウ素等を挙げることができ、酸素が特に好ましい。酸化剤の濃度は特に限定されず、例えば公知の脱フッ化水素反応と同様とすることができる。

[0064] 脱フッ化水素反応の反応温度も特に限定されず、公知の脱フッ化水素反応と同様とすることができる、例えば、 300°C 以上とすることができる、好ましくは 320°C 以上、さらに好ましくは 340°C 以上、特に好ましくは 350°C 以上とすることができる。また、脱フッ化水素反応の反応温度は、 600°C 以下とすることができる、好ましくは 550°C 以下、さらに好ましくは 500°C 以下、特に好ましくは 450°C 以下とすることができる。

[0065] 脱フッ化水素反応の反応時間、反応時の圧力も特に限定されず、公知の条件を広く採用できる。脱フッ化水素反応は、不活性ガスの存在下及び空気存在下のいずれの存在下で行うこともできる。脱フッ化水素反応は、連続及びバッチ式のいずれの方式を採用してもよい。

[0066] 本開示の製造方法 2 は、脱フッ化水素工程の他、必要に応じて他の工程を具備することもできる。なお、製造方法 2 においても、製造方法 2 で得られた粗生成物から原料を分離してリサイクルすることができる。

[0067] 脱フッ化水素工程によって、目的物であるフルオロオレフィン、例えば、一般式 (4) で表される化合物が得られる。脱フッ化水素工程で生成する目的物のフルオロオレフィンは 1 種又は 2 種以上である。

[0068] 得られるフルオロオレフィンは、脱フッ化水素工程で使用するフルオロエタンによって決まり得る。フルオロオレフィンとしては、1, 2-ジフルオロエチレン ($\text{HFO}-1132$)、1, 1-ジフルオロエチレン ($\text{HFO}-1132a$) 及びトリフルオロエチレン ($\text{HFO}-1123$) 等が例示される。

[0069] 本開示の製造方法2において、フルオロエタンとしてHFC-143を用いた場合、得られるフルオロオレフィンはHFO-1132である。本開示の製造方法2において、フルオロエタンとしてHFC-143aを用いた場合、得られるフルオロオレフィンHFO-1132aである。本開示の製造方法2において、フルオロエタンとしてHFC-134を用いた場合、得られるフルオロオレフィンHFO-1123である。HFO-1132には、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン[(E)-HFO-1132]、シス-1, 2-ジフルオロエチレン[(Z)-HFO-1132]が含まれ得る。

[0070] 以上の本開示の製造方法2によってフルオロオレフィンを得る場合、前述した本開示の製造方法1と、本開示の製造方法2とを連続的行ってもよいし、あるいは、それぞれ独立に行ってもよい。

実施例

[0071] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。

[0072] (実施例1)

50A反応管を1個準備し、この反応管に670gの触媒を充填した。触媒は、活性炭を担体とし、貴金属をパラジウムとして形成した。反応管に触媒を充填するにあたっては、パラジウムの担持量が触媒全質量に対して0.3質量%である触媒を上流部として、パラジウムの担持量が触媒全質量に対して3質量%である触媒を下流部として形成した。このように触媒を充填した反応管の原料供給口から、クロロトリフルオロエチレン(以下、CTFE)を500NmI/minの流量で、水素を1800NmI/minの流量で供給し、上流部及び下流部の順に触媒を通過させた。このとき、上流部の温度は320℃、下流部の温度は230℃とした。以上の反応では、反応管内の触媒の充填量をW(g)、反応管に流入させるフルオロエチレン及び水素ガスの全流量をF_oとして、W/F_oで表される接触時間を17g・sec/ccとした。

[0073] (実施例2)

50A反応管を1個準備し、この反応管に670gの触媒を充填した。触媒は、活性炭を担体とし、貴金属をパラジウムとして形成した。反応管に触媒を充填するにあたっては、パラジウムの担持量が触媒全質量に対して0.3質量%である触媒を上流部として、パラジウムの担持量が触媒全質量に対して3質量%である触媒を下流部として形成した。このように触媒を充填した反応管の原料供給口から、クロロトリフルオロエチレン（以下、CTFE）を500NmI/minの流量で、水素を1800NmI/minの流量で供給し、上流部及び下流部の順に触媒を通過させた。このとき、上流部の温度は250℃、下流部の温度は160℃とした。以上の反応では、反応管内の触媒の充填量をW（g）、反応管に流入させるフルオロエチレン及び水素ガスの全流量をF_oとして、 W/F_o で表される接触時間を17g・sec/ccとした。

[0074] (比較例1)

25L容量の反応管を1個準備し、この反応管に810gの触媒を充填した。触媒は、活性炭を担体とし、貴金属をパラジウムとして形成し、パラジウムの担持量は、触媒全質量に対して0.6質量%とした。この反応管の原料供給口からCTFEを555NmI/minの流量で、水素を1945NmI/minの流量で供給し、触媒を通過させた。以上の反応では、反応管内の触媒の充填量をW（g）、反応管に流入させるフルオロエチレン及び水素ガスの全流量をF_oとして、 W/F_o で表される接触時間を19g・sec/ccとした。

[0075]

[表1]

検出成分	検出量 (mol%)	
	実施例1	実施例2
HFC-143	93.0	61.4
HFO-1123	0.9	28.7
HCFC-133b	1.2	4.6
HCFC-133	0.8	1.4
CTFE	0.0	0.0
反応ガス温度 (最高温度)	438	335

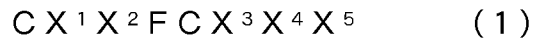
[0076] 表1に実施例及び比較例におけるガスクロマトグラフィーの結果を示している。

[0077] 表1から、実施例1のように、反応管内に上流部及び下流部を設けて行った水素化反応では、目的物であるHFC-143の選択率が高く、中間生成物であるフルオロエチレン（HFO-1123）の混入量が少ないことがわかった。さらに、実施例1では、その他の不純物の混入も抑制され、400時間の運転後でも反応管の腐食、重合物による閉塞は見られなかった。これに対し、比較例1では、重合物が生成して、反応途中に反応管の著しい閉塞が生じた。実施例2では、実施例1から反応温度を変更したものであり、これにより、生成物中に含まれるHFC-143及びHFO-1123を任意の比率で調整できることもわかった。実施例2においても、反応管の腐食、重合物による閉塞は見られなかった。

請求の範囲

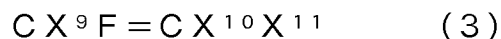
[請求項1]

下記一般式（1）



（式（1）中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 のうちの少なくとも一つは水素原子を示す）

で表されるフルオロエタンの製造方法であって、
触媒の存在下での反応により、下記一般式（3）



（式（3）中、 X^9 、 X^{10} 及び X^{11} は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す）

で表されるフルオロエチレンから前記フルオロエタンを含む生成物を得る工程を含み、前記触媒は、担体に貴金属が担持されて形成されており、

前記反応が行われる反応器内には、前記触媒全体に対する貴金属の濃度がC 1 質量％である触媒と前記触媒全体に対する貴金属の濃度がC 2 質量％である触媒とを充填してそれぞれ上流部及び下流部を形成し、かつ、 $C 1 < C 2$ であり、

前記反応は、前記式（3）で表されるフルオロエチレン及び水素ガスを、前記上流部及び前記下流部の順に接触させて行う、フルオロエタンの製造方法。

[請求項2]

前記貴金属はパラジウムである、請求項 1 に記載のフルオロエタンの製造方法。

[請求項3]

前記式（3）で表されるフルオロエチレンは、クロロトリフルオロエチレンを含む、請求項 1 又は 2 に記載のフルオロエタンの製造方法。

[請求項4]

前記フルオロエタンは、1, 1, 2-トリフルオロエタンを含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のフルオロエタンの製造方法。

[請求項5]

前記生成物は、該生成物の全量を基準として1, 1, 2-トリフルオ

ロエタンを60モル%以上含む、請求項4に記載の製造方法。

[請求項6] 前記生成物は、該生成物の全量を基準としてトリフルオロエチレンを40モル%以下含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載された製造方法で得られたフルオロエタンの脱フッ化水素反応によりフルオロオレフィンを得る工程を備える、フルオロオレフィンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/049595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 19/08(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i; C07C 17/35(2006.01)i; C07C 17/354(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)n

FI: C07C17/354; C07C19/08; C07C17/35; C07C21/18; 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)

C07C19/08; C07C21/18; C07C17/35; C07C17/354; C07B61/00

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN); CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/104828 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.)	7
Y	22.06.2017 (2017-06-22) paragraphs [0014]-[0018],	7
A	[0020], examples, claims	1-6
X	JP 62-169737 A (PENNWALT CORPORATION) 25.07.1987	7
Y	(1987-07-25) claims, examples	7
A		1-6
X	JP 2010-533151 A (SOLVAY FLUOR GMBH) 21.10.2010	7
Y	(2010-10-21) claims, examples	7
A		1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒ See patent family annex.
--	--

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
02 March 2020 (02.03.2020)

Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/049595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-537131 A (ARKEMA FRANCE) 14.12.2017 (2017-	7
Y	12-14) claims, examples	7
A		1-6
X	WO 2011/122157 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)	1-6
Y	06.10.2011 (2011-10-06) paragraphs [0002], [0028],	7
	[0032], examples, claims	
A	JP 7-149678 A (HOECHST AG.) 13.06.1995 (1995-06-	1-7
	13) claims, examples	
A	JP 7-76535 A (A G TECHNOL KK) 20.03.1995 (1995-03-	1-7
	20) claims, examples	
A	CN 1583692 A (DING, Niancheng) 23.02.2005 (2005-	1-7
	02-23) claims, examples	
P, X	WO 2019/216175 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)	7
	14.11.2019 (2019-11-14) examples, claims	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/049595

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/104828 A1	22 Jun. 2017	CN 108368011 A	
JP 62-169737 A	25 Jul. 1987	EP 234002 A1	
		examples	
JP 2010-533151 A	21 Oct. 2010	US 2010/0191024 A1	
		claim 8	
		WO 2009/010472 A1	
		EP 2170788 A1	
		KR 10-2010-0043234 A	
		CN 101801894 A	
JP 2017-537131 A	14 Dec. 2017	US 2017/0327442 A1	
		claim 17	
		WO 2016/092340 A1	
		EP 3230240 A1	
		CN 107001196 A	
WO 2011/122157 A1	06 Oct. 2011	JP 2011-225523 A	
		US 2013/0006022 A1	
		claims	
		EP 2554531 A1	
		CN 102858726 A	
		KR 10-2012-0128718 A	
JP 7-149678 A	13 Jun. 1995	US 5847245 A	
		examples	
JP 7-76535 A	20 Mar. 1995	EP 634383 A1	
CN 1583692 A	23 Feb. 2005	(Family: none)	
WO 2019/216175 A1	14 Nov. 2019	(Family: none)	
		(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 19/08(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i; C07C 17/35(2006.01)i; C07C 17/354(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)n FI: C07C17/354; C07C19/08; C07C17/35; C07C21/18; 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）） C07C19/08; C07C21/18; C07C17/35; C07C17/354; C07B61/00		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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); CASREACT (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	WO 2017/104828 A1 (旭硝子株式会社) 22.06.2017 (2017-06-22) [0014]~[0018]、[0020]、実施例、請求の範囲	7
Y		7
A		1-6
X	JP 62-169737 A (ペンウォルト・コーポレーション) 25.07.1987 (1987-07-25) 特許請求の範囲、実施例	7
Y		7
A		1-6
X	JP 2010-533151 A (ゾルファイ フルーオル ゲゼルシャフト ミット ベシュレン クテル ハフツング) 21.10.2010 (2010-10-21) 特許請求の範囲、実施例	7
Y		7
A		1-6
☒ 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、一般的な技術水準を示すもの “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 “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 “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 02.03.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020
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） 西澤 龍彦 4H 5376 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	JP 2017-537131 A (アルケマ フランス) 14, 12, 2017 (2017 - 12 - 14)	7
Y	特許請求の範囲、実施例	7
A		1-6
X	WO 2011/122157 A1 (ダイキン工業株式会社) 06, 10, 2011 (2011 - 10 - 06)	1-6
Y	[0002]、[0028]、[0032]、実施例、請求の範囲	7
A	JP 7-149678 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 13, 06, 1995 (1995 - 06 - 13)	1-7
	特許請求の範囲、実施例	
A	JP 7-76535 A (エイ・ジー・テクノロジー株式会社) 20, 03, 1995 (1995 - 03 - 20)	1-7
	特許請求の範囲、実施例	
A	CN 1583692 A (丁念承) 23, 02, 2005 (2005 - 02 - 23)	1-7
	請求の範囲、実施例	
P, X	WO 2019/216175 A1 (ダイキン工業株式会社) 14, 11, 2019 (2019 - 11 - 14)	7
	実施例、請求の範囲	

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/JP2019/049595

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/104828	A1	22.06.2017	CN	108368011	A	
JP	62-169737	A	25.07.1987	EP	234002	A1	
example							
JP	2010-533151	A	21.10.2010	US	2010/0191024	A1	
				Claim 8			
				WO	2009/010472	A1	
				EP	2170788	A1	
				KR	10-2010-0043234	A	
				CN	101801894	A	
JP	2017-537131	A	14.12.2017	US	2017/0327442	A1	
				Claim 17			
				WO	2016/092340	A1	
				EP	3230240	A1	
				CN	107001196	A	
WO	2011/122157	A1	06.10.2011	JP	2011-225523	A	
				US	2013/0006022	A1	
				Claims			
				EP	2554531	A1	
				CN	102858726	A	
				KR	10-2012-0128718	A	
JP	7-149678	A	13.06.1995	US	5847245	A	
				EXAMPLES			
				EP	634383	A1	
JP	7-76535	A	20.03.1995	(ファミリーなし)			
CN	1583692	A	23.02.2005	(ファミリーなし)			
WO	2019/216175	A1	14.11.2019	(ファミリーなし)			