(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
2011 年 12 月 29 日(29.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/162336 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 17/25 (2006.01) *C07C 21/18* (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/064422

(22) 国際出願日: 2011 年 6 月 23 日(23.06.2011)

(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 2010-142279 2010 年 6 月 23 日(23.06.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 関 隆司(SEKI, Ryuji) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 秀一(OKAMOTO, Hidekazu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 高木 洋一(TAKAGI, Hirokazu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 河口 聡史(KAWAGUCHI, Satoshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地 ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

WO 2011/162336 A1

(54) **Title**: PRODUCTION METHOD FOR 1,1-DICHLORO-2,3,3,3-TETRA-FLUOROPROPENE AND 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE

(54) 発明の名称 : １，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの製造方法

[図1]

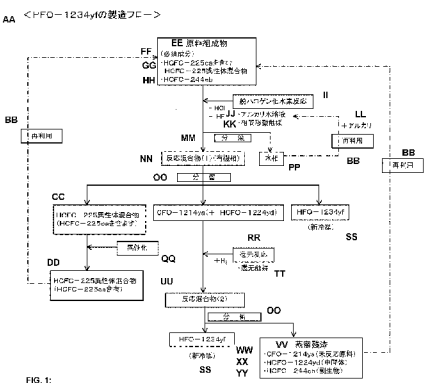


FIG. 1:
AA HFO-1234yf production flowchart
BB Reuse
CC HCFC-225 isomer mixture (not including HCFC-225ca)
DD HCFC-225 isomer mixture (including HCFC-225ca)
EE Raw material composition
FF (required components)
GG ・HCFC-225 isomer mixture that includes HCFC-225ca
HH ・HCFC-244eb
II Dehydrohalogenation reaction
JJ ・Aqueous alkali solution
KK ・Phase transfer catalyst
LL Alkaline
MM Liquid separation
NN Reaction mixture (1) (organic phase)
OO Fractionation
PP Aqueous phase
QQ Isomerization
RR Reduction reaction
SS New refrigerant
TT ・Reduction catalyst
UU Reaction mixture (2)
VV Distillation residue
WW ・CFO-1214ya (unreacted raw material)
XX ・HCFO-1224yd (intermediate)
YY ・HCFC-244cb (byproduct)

(57) **Abstract**: Disclosed is a method for easily and economically producing 1,1-dichloro-2,3,3,3-tetra-fluoropropene (CFO-1214ya) that does not require the purification of a raw material component that has been prepared as an isomer mixture, i.e 1,1-dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane (HCFC-225ca) from dichloropenta-fluoropropane (HCFC-225) which contains HCFC-225ca. Also disclosed is a method for easily and economically producing 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf) from 1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene (HCFC-244eb). CFO-1214ya is produced from HCFC-225ca and HFO-1234yf is produced from HCFC-224eb, by bringing a raw material composition that includes HCFC-244eb and HCFC-225, which contains HCFC-225ca, into contact with an aqueous alkali solution in the presence of a phase transfer catalyst.

(57) 要約: 異性体混合物として得られる原料成分、すなわち１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５ｃａ）を含むジクロロペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５）からのＨＣＦＣ－２２５ｃａの精製を必要とせずに、簡便で経済的に１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）を製造するとともに、１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ）から２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）を簡便で経済的に製造する方法を提供する。 ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５とＨＣＦＣ－２４４ｅｂとを含む原料組成物を、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させることにより、ＨＣＦＣ－２２５ｃａからＣＦＯ－１２１４ｙａを製造するとともに、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂからＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造する。

(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] １，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）は、温室効果ガスである１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）に代わる新冷媒として、近年期待されている２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）の合成原料として有用な化合物である。なお、本明細書においてハロゲン化炭化水素については化合物名の後の括弧内にその化合物の略称を記すが、本明細書では必要に応じて化合物名に替えてその略称を用いることもある。

[0003] このようなＣＦＯ－１２１４ｙａを製造する方法としては、これまでに、１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５ｃａ）を製造原料として、これを相間移動触媒存在下にアルカリ水溶液で、または、クロム、鉄、銅、活性炭等の触媒存在下に気相反応で、脱フッ化水素させる方法が知られている（特許文献１参照）。

[0004] ここで、上記方法で製造原料として用いられるＨＣＦＣ－２２５ｃａは、通常１，３－ジクロロ－１，２，２，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５ｃｂ）や、２，２－ジクロロ－１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５ａａ）、その他の異性体との混合物として製造される（特許文献２、非特許文献１参照）ため、この異性体混合物から分離精製されたものが上記製造方法に原料として用いられていた。

[0005] しかしながら、上記ジクロロペンタフルオロプロパンの異性体混合物にお

いてはそれぞれの沸点が近いことから、通常の分離精製技術（蒸留等）では分離精製が困難であり、純度の高いＨＣＦＣ－２２５ｃａを工業的な規模で製造するには多段の蒸留等が必要とされている。

[0006] このように、製造原料の調製等を含めて製造を総合的に捉えると、上記従来のＣＦＯ－１２１４ｙａの製造方法は、簡便で経済的な製造方法とは言い難かった。

[0007] 一方、これらの方法で得られたＣＦＯ－１２１４ｙａは、触媒存在下、水素を用いて還元することで、ＨＦＯ－１２３４ｙｆに変換することができる。

[0008] この還元反応において、還元反応器の出口ガスには、目的物のＨＦＯ－１２３４ｙｆ以外に、未反応原料のＣＦＯ－１２１４ｙａ、中間生成物の１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ）および副生物の１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ）等が含まれている。

[0009] ここで、未反応原料のＣＦＯ－１２１４ｙａと中間生成物のＨＣＦＯ－１２２４ｙｄは、目的物のＨＦＯ－１２３４ｙｆと蒸留分離した後、還元反応器に戻すことでリサイクルによる有効利用ができる。

[0010] しかしながら、副生物のＨＣＦＣ－２４４ｅｂは、ＣＦＯ－１２１４ｙａやＨＣＦＯ－１２２４ｙｄと沸点が近いため、これらの化合物と蒸留分離できない。ＨＣＦＣ－２４４ｅｂは、ＣＦＯ－１２１４ｙａやＨＣＦＯ－１２２４ｙｄとともに還元反応器に戻されるが、還元反応で不活性な化合物であるため、還元反応器に戻す操作が繰り返されることで還元反応器内で濃縮され、ＨＦＯ－１２３４ｙｆの生産効率を低下させるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第３７７８２９８号公報

特許文献2：米国特許第５１５７１７１号明細書

非特許文献

[0012] 非特許文献1：「Fluorine Chemistry Reviews, Vol. 8」、P39-71、Paul Tarrant編、MARCEL DEKKER, INC.出版、1967年発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記観点からなされたものであり、異性体混合物として得られる原料成分、すなわちＨＣＦＣ－２２５ｃａの精製を必要とせずに、簡便で経済的にＣＦＯ－１２１４ｙａを製造するとともに、有用性が低いと考えられていたＨＣＦＣ－２４４ｅｂから新冷媒として有用なＨＦＯ－１２３４ｙｆを簡便で経済的に製造する方法を提供することを目的とする。

[0014] 本発明はまた、上記で得られるＣＦＯ－１２１４ｙａから新冷媒として有用なＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造する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

[0015] 本発明のテトラフルオロプロペン類の製造方法は、１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５ｃａ）とその異性体の少なくとも１種とを含むジクロロペンタフルオロプロパンおよび１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ）を含む原料組成物を、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させて、前記１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５ｃａ）から１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）を製造するとともに前記１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ）から２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）を製造することを特徴とする。

[0016] また、本発明の２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）の製造方法は、前記テトラフルオロプロペン類の製造方法により得られる反応生成物から１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）と２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）とをそれぞれ分離するとともに、分離され

た１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）を、触媒存在下、水素と反応させて２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）を製造することを特徴とする。

[0017] さらに、本発明は、下記工程の組み合わせを特徴とする２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）の製造方法である。

１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）を、触媒存在下、水素と反応させて２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）を製造して反応生成物から分離するとともに、未反応の１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）と、中間生成物である１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ）と、副生物である１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ）とを含む混合物を得る水素化工程、

１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５ｃａ）とその異性体の少なくとも１種とを含むジクロロペンタフルオロプロパンおよび前記水素化工程で得られた前記混合物を混合して１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５ｃａ）と１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ）とを含む原料組成物とする混合工程、および、

前記原料組成物を、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させて、前記１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５ｃａ）から１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）を製造するとともに前記１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ）から２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）を製造し、反応生成物から１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）と２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）とをそれぞれ分離する脱ハロゲン化水素工程

、とを含み、

前記脱ハロゲン化水素工程で分離された１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）を、前記水素化工程における１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）の少なくとも一部として使用することを特徴とする２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明の製造方法によれば、異性体混合物として得られる原料成分を使用して、すなわちＨＣＦＣ－２２５ｃａの精製を必要とせずに、簡便で経済的にＣＦＯ－１２１４ｙａを製造できるとともに、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂから新冷媒として有用なＨＦＯ－１２３４ｙｆを簡便で経済的に製造することができる。

[0019] また、この方法で得られたＣＦＯ－１２１４ｙａを用いることで、新冷媒として有用なＨＦＯ－１２３４ｙｆを経済的に製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の製造方法を利用したＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造フローの一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の実施の形態を説明する。

本発明において、「ジクロロペンタフルオロプロパン」（ＨＣＦＣ－２２５ともいう）とは$C_3HCl_2F_5$で表わされる化合物の１種であるか、またはその２種以上からなる混合物（互いに異性体である化合物の混合物）をいう。

また、$C_3HCl_2F_5$で表わされるある特定の化合物Ｘのみからなるか、または化合物Ｘとその異性体である化合物の少なくとも１種とからなる混合物を、「化合物Ｘを含む」ジクロロペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５）という。ただし、本明細書においては、特に言及しない限り、「化合物

Ｘを含むジクロロペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５）」とは化合物Ｘとその異性体の少なくとも１種を含む混合物を意味する。

＜テトラフルオロプロペン類の製造方法＞

本発明は、原料成分として、ＨＣＦＣ－２２５ｃａとその異性体の少なくとも１種とを含むＨＣＦＣ－２２５（以下、「ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５」という）およびＨＣＦＣ－２４４ｅｂを含む原料組成物を用い、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させることにより、前記ＨＣＦＣ－２２５ｃａを脱フッ化水素させてＣＦＯ－１２１４ｙａを得るとともに、前記ＨＣＦＣ－２４４ｅｂを脱塩化水素させてＨＦＯ－１２３４ｙｆを得ることを特徴とするテトラフルオロプロペン類の製造方法を提供する。この製造方法はＣＦＯ－１２１４ｙａとＨＦＯ－１２３４ｙｆを並行して製造する方法であり、以下、必要に応じて「本発明の併産方法」ということもある。

[0022] （１）原料組成物

本発明の併産方法に用いる原料組成物は、ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５と、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂとを含有する。

[0023] （１－１）ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５

本発明に用いる前記ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５は、ＨＣＦＣ－２２５ｃａとその異性体の少なくとも１種とを含む、ＨＣＦＣ－２２５である。

[0024] 上記ＨＣＦＣ－２２５ｃａの異性体としては、特に制限されるものではないが、具体的には、１，３－ジクロロ－１，２，２，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＣＨＣｌＦＣＦ$_2$ＣＣｌＦ$_2$、ＨＣＦＣ－２２５ｃｂ）、２，２－ジクロロ－１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＣＨＦ$_2$ＣＣｌ$_2$ＣＦ$_3$、ＨＣＦＣ－２２５ａａ）、１，２－ジクロロ－１，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＣＨＣｌＦＣＣｌＦＣＦ$_3$、ＨＣＦＣ－２２５ｂａ）および２，３－ジクロロ－１，１，２，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＣＨＦ$_2$ＣＣｌＦＣＣｌＦ$_2$、ＨＣＦＣ－２２５ｂｂ）等を挙げることが

できる。本発明に用いられるＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５は、これらの１種以上と、ＨＣＦＣ－２２５ｃａとで構成されるものである。

[0025] 本発明に用いるＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５中の、ＨＣＦＣ－２２５ｃａの含有割合は、特に制限されるものではないが、反応器効率の観点から１０モル％以上であることが好ましい。より好ましくは、３０モル％以上であり、５０モル％以上が特に好ましい。一方、ＨＣＦＣ－２２５の工業製品から、ＨＣＦＣ－２２５ｃａを分離精製する効率を鑑みると、前記ＨＣＦＣ－２２５中の、ＨＣＦＣ－２２５ｃａの含有割合は９９．５モル％以下であることが好ましい。より好ましくは、９０モル％以下である。

[0026] さらに、本発明の併産方法に用いる原料組成物における、上記ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５の含有量は、反応器効率の観点から、原料組成物全量に対して１０～９９．５質量％であることが好ましく、４０～９５質量％であることがより好ましい。

[0027] また、本発明に用いる原料組成物が含有する、上記ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５として、以下のようにして得られるＨＣＦＣ－２２５を用いることが可能である。

[0028] まず、ジクロロペンタフルオロプロパン（ＨＣＦＣ－２２５）は、通常、以下の反応式（１）に示す通り、テトラフルオロエチレンとジクロロフルオロメタンを触媒の存在下で反応させることにより製造されるが、この反応で得られるＨＣＦＣ－２２５は、単一の構造を有する化合物として生成されることはなく、互いに異性体の関係にある２種以上の化合物の混合物として生成される。

[0029] ［ＨＣＦＣ－２２５の生成反応］

$CF_2=CF_2 + CHCl_2F \rightarrow C_3HCl_2F_5$（ＨＣＦＣ－２２５）…（１）

[0030] 上記反応式（１）で示される反応で得られるＨＣＦＣ－２２５について、これを構成する互いに異性体の関係にある化合物の種類や割合は、反応条件

、特に用いる触媒の種類によって異なるが、該ＨＣＦＣ－２２５は、殆どの場合、ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むものであり、本発明の製造方法に用いることが可能なＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５である。

[0031] より具体的には、例えば、上記反応式（１）で示される反応のうち、一般に広く行われている塩化アルミニウムを触媒として用いる反応では、得られるＨＣＦＣ－２２５は、主にＨＣＦＣ－２２５ｃａとＨＣＦＣ－２２５ｃｂを反応生成物として含有するものである。このＨＣＦＣ－２２５にはこの他に、ＨＣＦＣ－２２５ａａ、ＨＣＦＣ－２２５ｂｂ等が少量含まれることもある。

[0032] 本発明の併産方法において、原料組成物に配合するＨＣＦＣ－２２５としては、ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５であれば、上記反応式（１）に示される以外の反応経路で得られるＨＣＦＣ－２２５を用いることも可能である。

[0033] このようにして、上記原料組成物に配合するＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５が生成されるが、本発明においては、上記各方法において得られる反応組成物から、ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５を分離精製して用いることが好ましい。

[0034] ＨＣＦＣ－２２５として、市販されているものとしては、アサヒクリンＡＫ－２２５（旭硝子社製、商品名、ＨＣＦＣ－２２５ｃａを４８モル％およびＨＣＦＣ－２２５ｃｂを５２モル％含有）等が挙げられる。

[0035] （１－２）ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ

本発明の併産方法の原料組成物は、上記ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５とともにＨＣＦＣ－２４４ｅｂを含有する。

[0036] 本発明の併産方法においては、原料組成物中のＨＣＦＣ－２２５ｃａからＣＦＯ－１２１４ｙａが製造され、これと並行してＨＣＦＣ－２４４ｅｂからＨＦＯ－１２３４ｙｆが製造される。原料組成物における上記ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５とＨＣＦＣ－２４４ｅｂの含有割合については、本製造方法によってＣＦＯ－１２１４ｙａおよびＨＦＯ－１２３４

ｙｆを製造する際に、各反応を阻害しない含有割合であれば特に制限されず、上記ＨＣＦＣ－２２５の１００質量部に対するＨＣＦＣ－２４４ｅｂの量として、０．０１～２０質量部であることが好ましく、０．１～１０質量部がより好ましい。

[0037] 上記原料組成物に配合するＨＣＦＣ－２４４ｅｂは、例えば、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ単独の状態で配合されても、本発明の効果を損なわない他の成分との混合物の状態で配合されてもよい。本発明の併産方法の有用性からすると、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂは、ＨＦＯ－１２３４ｙｆに変換されて取り出されることが好ましい。

[0038] 本発明においては、このようなＨＣＦＣ－２４４ｅｂを含有する混合物を、他の反応系から得られるものとして持ち込んでもよいが、上記背景技術で説明したＣＦＯ－１２１４ｙａからＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造する反応系で副生物として得られるＨＣＦＣ－２４４ｅｂを含有する混合物を用いることが好ましい。ＨＣＦＣ－２４４ｅｂを含有する混合物は、具体的には、ＣＦＯ－１２１４ｙａを、触媒存在下、水素と反応させて得られる反応混合物からＨＦＯ－１２３４ｙｆを蒸留分離した、蒸留残渣であることが好ましい。

[0039] 上記蒸留残渣には、一般的には、副生物であるＨＣＦＣ－２４４ｅｂの他に、未反応原料のＣＦＯ－１２１４ｙａ、中間生成物のＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ等が含まれる。ＣＦＯ－１２１４ｙａおよびＨＣＦＯ－１２２４ｙｄは、含まれる量にもよるが、本発明の併産方法の反応を阻害するものではないので、上記蒸留残渣をそのまま原料組成物に配合することができる。

[0040] さらに、上記蒸留残渣には、上記各化合物に加えて、ＨＣＦＣ－２２５ｃａ、ＨＣＦＣ－２２５ｃｂ、ＨＣＦＣ－２２５ａａ等の１種以上を含むＨＣＦＣ－２２５が含まれる場合もあるが、その場合にも該蒸留残渣をそのまま原料組成物に配合することができる。なお、その場合には、該蒸留残渣に含まれるＨＣＦＣ－２２５を、上記原料組成物に含まれるＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５と合わせて、原料組成物全体の組成を計算する。

[0041] なお、上記蒸留残渣として、本発明の併産方法で得られたＣＦＯ－１２１４ｙａを出発原料として、後述する方法により、触媒存在下、水素と反応させて得られる反応混合物からＨＦＯ－１２３４ｙｆを蒸留分離した、蒸留残渣を用いれば、ＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造する一連の反応系において、原材料化合物および副生物の有効なリサイクル利用が可能となり好ましい。

[0042] ここで、本発明の併産方法において、上記原料組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の有機化合物を含有してもよい。上記原料組成物が含有していてもよい有機化合物として具体的には、クロロホルム、クロロジフルオロメタン、トリフルオロメタン、１，１，３－トリクロロ－２，２，３，３－テトラフルオロプロパン等が挙げられ、その含有量は原料組成物全量に対して１０質量％未満であることが好ましい。

[0043] （２）ＣＦＯ－１２１４ｙａおよびＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造

本発明の併産方法は、上記原料組成物を、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させることにより、下記反応式（２）に示されるように、原料組成物中のＨＣＦＣ－２２５ｃａを脱フッ化水素させてＣＦＯ－１２１４ｙａを得るとともに、下記反応式（３）に示されるように、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂを脱塩化水素させてＨＦＯ－１２３４ｙｆを得ることを特徴とするものである。

[0044] ［ＣＦＯ－１２１４ｙａの生成反応］

$CF_2CF_2CHCl_2$（ＨＣＦＣ－２２５ｃａ）＋ｎＨＣＦＣ－２２５Ｘ

→$CF_3CF=CCl_2$（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）＋ＨＦ＋ｎＨＣＦＣ－２２５Ｘ

…（２）

[0045] （ただし、反応式（２）中、ＨＣＦＣ－２２５Ｘは、ＨＣＦＣ－２２５ｃａ以外のＨＣＦＣ－２２５を表す。ｎは、原料ＨＣＦＣ－２２５中のＨＣＦＣ－２２５ｃａ１モルに対するＨＣＦＣ－２２５Ｘのモル数を示し、０より大きい数字である。ｎは好ましくは０．００５～９である。

[0046] ［ＨＦＯ－１２３４ｙｆの生成反応］

CF_3CFHCH_2Cl（ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ）

→$CF_3CF=CH_2$（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）＋　ＨＣｌ　…　（３）

[0047] なお、ＨＣＦＣ－２２５ｃａが選択的に脱フッ化水素される、上記反応式（２）に示される反応においては、ＨＣＦＣ－２２５ｃａが脱フッ化水素される反応量と比較して微量であれば、ＨＣＦＣ－２２５Ｘが脱フッ化水素反応を起こしてＣＦＯ－１２１４ｙａの異性体（$C_3Cl_2F_4$で表される化合物のうちＣＦＯ－１２１４ｙａ以外の化合物）を生成する反応を含んでいてもよく、以下、本明細書においては、このような微量のＨＣＦＣ－２２５Ｘが脱フッ化水素する反応を、反応式（２）の反応が含むものとして、説明するものである。なお、上記「微量」とは、例えば、原料ＨＣＦＣ－２２５異性体混合物中のＨＣＦＣ－２２５Ｘの１モルについて、脱フッ化水素する反応量が概ね０．０１モル未満の場合をいい、好ましくは、反応量は０モルであるが、実際はＨＣＦＣ－２２５中に含まれるＨＣＦＣ－２２５Ｘの存在割合によって決まる。

[0048] 本発明の併産方法においては、原料組成物を、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させるという操作により、上記反応式（２）に示される脱フッ化水素反応と、上記反応式（３）に示される脱塩化水素反応とが同じ反応器内で同時に進行するものである。以下、これらの反応をまとめて、反応式（２）・（３）に示される脱ハロゲン化水素反応という。

[0049] （２－１）アルカリ水溶液

上記反応式（２）・（３）に示される脱ハロゲン化水素反応に用いるアルカリ水溶液としては、上記脱ハロゲン化水素反応が実行可能な塩基性化合物（アルカリ）の水溶液であれば、特に限定されない。具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物等の無機の塩基性化合物や、アミン等の有機の塩基性化合物、アルカリ金属アルコキサイド等の水溶液により実施可能である。経済性の点から無機の塩基性化合物の水溶液を用いることが好ましく、反応活性、選択性の点から水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液

を用いることがより好ましい。

[0050] 上記脱ハロゲン化水素反応に用いるアルカリ水溶液のアルカリ濃度は、原料組成物中のＨＣＦＣ－２２５異性体混合物からＨＣＦＣ－２２５ｃａをより選択的に脱フッ化水素反応させるとともにＨＣＦＣ－２４４ｅｂの脱塩化水素反応が促進される点から、０．５～４０質量％とすることが好ましく、さらには５～４０質量％とし、特には２０～４０質量％とすることが好ましい。

[0051] また、上記反応式（２）・（３）に示される脱ハロゲン化水素反応に用いるアルカリ水溶液の量は、上記脱ハロゲン化水素反応が実行可能な量であれば特に制限されないが、原料組成物中の反応に係る成分、すなわちＨＣＦＣ－２２５ｃａおよびＨＣＦＣ－２４４ｅｂの合計量に対して、０．５～１．５モル当量のアルカリ量となるように調整されることが好ましく、より好ましくは１．０～１．３モル当量のアルカリ量である。

[0052] 上記反応式（２）・（３）に示される脱ハロゲン化水素反応においては、反応に係る原料組成物とこれに作用する上記アルカリ水溶液は相溶性がないため、両者の接触を効率的に実施するために本発明の製造方法においては、水にも非水溶性の有機溶媒にも可溶な相間移動触媒を用いて反応を行うものである。

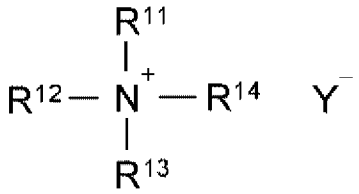
[0053] （２－２）相間移動触媒

本発明において上記反応式（２）・（３）で示す脱ハロゲン化水素反応に用いる、相間移動触媒としては、一般的に用いられる相間移動触媒を特に制限なく挙げることができる。具体的には、第４級アンモニウム塩、第４級ホスホニウム塩、第４級アルソニウム塩、スルホニウム塩、クラウンエーテル等が挙げられるが、なかでも第４級アンモニウム塩または第４級ホスホニウム塩が好ましい。

[0054] 上記第４級アンモニウム塩として、具体的には、下記一般式（ｉ）で表される化合物（以下、必要に応じて、化合物（ｉ）という。）が挙げられる。

[0055]

[化1]



（ｉ）

（ただし、一般式（ｉ）中、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、Ｙ$^{-}$は、陰イオンを表す。）

[0056] なお、上記一般式（ｉ）において、炭化水素基を表すＲ^{11}～Ｒ^{14}は、より具体的には、以下の特性を有する基である。

[0057] Ｒ^{11}～Ｒ^{14}としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基等が挙げられ、アルキル基、アリール基が好ましい。

[0058] Ｒ^{11}～Ｒ^{14}の炭素数は、Ｒ^{11}Ｒ^{12}Ｒ^{13}Ｒ^{14}Ｎ$^{+}$の１分子あたりの合計炭素数として、４～１００が好ましい。

Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、それぞれ同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

[0059] Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、反応条件下に不活性な官能基で置換されていてもよい。該不活性な官能基としては、反応条件に応じて異なるが、ハロゲン原子、エステル基、ニトリル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシル基等が挙げられる。

[0060] Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、互いに連結して、含窒素複素環等の複素環を形成していてもよい。

Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は、高分子化合物の一部であってもよい。

[0061] このようなＲ^{11}～Ｒ^{14}を有する第４級アンモニウムイオンＲ^{11}Ｒ^{12}Ｒ^{13}Ｒ^{14}Ｎ$^{+}$として具体的には、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラーｎープロピルアンモニウムイオン、テトラーｎーブチルアンモニウムイオン、トリーｎーオクチルメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウ

ムイオン、ベンジルトリエチルアンモニウムイオン、セチルベンジルジメチルアンモニウムイオン、セチルピリジニウムイオン、ｎ－ドデシルピリジニウムイオン、フェニルトリメチルアンモニウムイオン、フェニルトリエチルアンモニウムイオン、Ｎ－ベンジルピコリニウムイオン、ペンタメトニウムイオン、ヘキサメトニウムイオン等が挙げられる。

[0062] また、上記一般式（ｉ）において、陰イオンを表すＹ$^-$として具体的には、塩素イオン、フッ素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、硫酸水素イオン、水酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ｐ－トルエンスルホン酸イオン等が挙げられ、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸水素イオンまたは水酸イオンが好ましい。

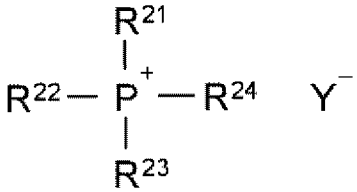
[0063] ここで、化合物（ｉ）としては、化合物（ｉ）の汎用性および反応性の点から、下記$R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}N^+$と、下記Ｙ$^-$との組み合わせが好ましい。

[0064] $R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}N^+$：テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラ－ｎ－プロピルアンモニウムイオン、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムイオンまたはトリ－ｎ－オクチルメチルアンモニウムイオン。

Ｙ$^-$：フッ素イオン、塩素イオンまたは臭素イオン。

[0065] 上記第４級ホスホニウム塩として、具体的には、下記一般式（ｉｉ）で表される化合物（以下、必要に応じて、化合物（ｉｉ）という。）が挙げられる。

[0066] [化2]



（ii）

（ただし、一般式（ｉｉ）中、R^{21}～R^{24}は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、Ｙ$^-$は、陰イオンを表す。）

[0067] なお、上記一般式（ｉｉ）において、炭化水素基を表すR^{21}～R^{24}は、よ

り具体的には、以下の特性を有する基である。

[0068] R^{21}～R^{24}としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基等が挙げられ、アルキル基、アリール基が好ましい。

R^{21}～R^{24}の炭素数は、$R^{21}R^{22}R^{23}R^{24}P^{+}$の１分子あたりの合計炭素数として、４～１００が好ましい。

[0069] R^{21}～R^{24}は、それぞれ同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

R^{21}～R^{24}は、反応条件下に不活性な官能基で置換されていてもよい。該不活性な官能基としては、反応条件に応じて異なるが、ハロゲン原子、エステル基、ニトリル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシル基等が挙げられる。

[0070] このようなR^{21}～R^{24}を有する第４級ホスホニウムイオン$R^{21}R^{22}R^{23}R^{24}P^{+}$として具体的には、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラーｎーブチルホスホニウムイオン、トリーｎーオクチルエチルホスホニウムイオン、セチルトリエチルホスホニウムイオン、セチルトリーｎーブチルホスホニウムイオン、ｎーブチルトリフェニルホスホニウムイオン、ｎーアミルトリフェニルホスホニウムイオン、メチルトリフェニルホスホニウムイオン、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン等が挙げられる。

[0071] また、上記一般式（ｉｉ）において、陰イオンを表すY^{-}として具体的には、塩素イオン、フッ素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、硫酸水素イオン、水酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ｐートルエンスルホン酸イオン等が挙げられ、フッ素イオン、塩素イオンまたは臭素イオンが好ましい。

[0072] 相間移動触媒の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラーｎープロピルアンモニウムブロ

ミド、テトラーｎ－ブチルアンモニウムブロミド、トリーｎ－オクチルメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられるが、なかでも経済性、安全性の観点からテトラーｎ－ブチルアンモニウムブロミドが好ましい。

[0073] 上記相間移動触媒の量は、用いる原料組成物中の反応に係る成分、すなわちＨＣＦＣ－２２５ｃａおよびＨＣＦＣ－２４４ｅｂの合計１００質量部に対して、０．００１～１質量部となる量が好ましく、より好ましくは０．０１～１質量部である。

[0074] （２－３）脱ハロゲン化水素反応

上記反応式（２）・（３）に示す脱ハロゲン化水素反応は具体的には、前記原料組成物と、上記説明したアルカリ水溶液と、相間移動触媒を上記に説明した割合で反応器に導入し、これらが十分に接触するように一般的な手段によって撹拌等を行うことで実施される。

[0075] 上記脱ハロゲン化水素反応における反応温度は特に限定されないが、反応活性および目的物の選択性の観点から、０～８０℃が好ましい。なお、反応温度は反応時の反応容器の圧力状態により適宜調節される。例えば、常圧で上記脱ハロゲン化水素反応を実施する場合には、０～６０℃の範囲で実施することが好ましく、ＨＣＦＣ－２２５ｃａをより選択的に脱フッ化水素する観点からは、０～２０℃の範囲で実施されることがより好ましい。また、上記脱ハロゲン化水素反応を加圧反応容器中で実施することも可能であり、その場合は、反応速度の観点での好ましい条件として９８，０００～２０，０００Ｐａ、５０～８０℃が挙げられる。

[0076] 一方、原料組成物に上述したＨＣＦＣ－２２５中のＨＣＦＣ－２２５Ｘの脱フッ化水素反応により副生する化合物の生成を抑制する観点からは、０～２０℃の温度領域で反応を実施することが好ましい。

[0077] 上記反応式（２）・（３）に示される反応は、バッチ式、連続流通式のどちらでも可能であり、反応時間は各様式により一般的な方法で適宜調整することができる。また、この反応が実施される反応器の材質としては、通常の

もの、例えば、ガラス、鉄、ニッケルあるいはこれらを主成分とする合金等を挙げることができる。

[0078] 本発明の製造方法によれば、上記反応式（２）・（３）による脱ハロゲン化水素反応の終了後、反応液は、放置することで自然に有機相と水相に分離する。この有機相には、ＣＦＯ－１２１４ｙａとＨＦＯ－１２３４ｙｆの他に、脱フッ化水素反応に供しなかったＨＣＦＣ－２２５ｃａ以外のＨＣＦＣ－２２５の１種以上が含まれ得る。また、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂとして、ＣＦＯ－１２１４ｙａからＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造する際に得られた蒸留残渣を用いた場合には、この蒸留残渣に通常含まれる、未反応原料のＣＦＯ－１２１４ｙａ、中間生成物のＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ等が含まれ得る。

[0079] また、前述したとおり反応条件等によっては、ＨＣＦＣ－２２５ｃａ以外のＨＣＦＣ－２２５が僅かに脱フッ化水素反応した、微量のＣＦＯ－１２１４ｙａの異性体、例えば、ＨＣＦＣ－２２５ｃｂ（１，３－ジクロロ－１，２，２，３，３－ペンタフルオロプロパン、$CHClFCF_2CClF_2$）が脱フッ化水素反応した１，３－ジクロロ－１，２，３，３－テトラフルオロプロペン（$CClF_2CF=CClF$）等が上記有機相に含まれる場合がある。

[0080] この有機相に僅かに存在するＣＦＯ－１２１４ｙａの異性体の量は、上記説明したとおりの微量であり、ＣＦＯ－１２１４ｙａを使用したＨＦＯ－１２３４ｙｆへの変換反応および返還後の冷媒としての使用等に影響を与えない程度の量といえる。なお、有機相が含有するこのＣＦＯ－１２１４ｙａの異性体の量は、ＣＦＯ－１２１４ｙａを水素還元してＨＦＯ－１２３４ｙｆを合成する工程における反応条件等により影響を受けるが、ＣＦＯ－１２１４ｙａに対する量として１０００ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0081] ここで、前記有機相中のＣＦＯ－１２１４ｙａ、ＨＦＯ－１２３４ｙｆ、ＨＣＦＣ－２２５ｃａ以外のＨＣＦＣ－２２５は、それぞれ適当な沸点差を有しており、例えばＣＦＯ－１２１４ｙａとＨＣＦＣ－２２５ｃａ以外のＨＣＦＣ－２２５との沸点差は約１０℃であり、一般的な蒸留等による分離精

製が可能な範囲である。したがって、上記有機相中のＣＦＯ－１２１４ｙａおよびＨＦＯ－１２３４ｙｆは、通常の方法で容易に分離精製されて、各種用途に使用可能となる。

[0082] なお、有機相中に上記ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄが含まれる場合には、一般的な蒸留操作では、ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄは、ＣＦＯ－１２１４ｙａの蒸留画分に含まれるかたちで分離されるが、ＣＦＯ－１２１４ｙａの蒸留画分を以下のＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造の出発原料として用いる場合には、ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄがＣＦＯ－１２１４ｙａからＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造する際の中間生成物であることから、問題なく使用可能である。

[0083] また、上記有機相から得られる脱フッ化水素反応に供しなかったＨＣＦＣ－２２５ｃａ以外のＨＣＦＣ－２２５（１種類の化合物のみであってもよい）を、ＨＣＦＣ－２２５の種類にもよるが、例えば、上記に触れた通り触媒反応により異性化する（米国特許第５１５７１７１号明細書参照）ことで、ＨＣＦＣ－２２５ｃａを含むＨＣＦＣ－２２５とすることができれば、これを上記本発明の併産方法における原料の一部として用いることが可能である。

[0084] 一方、上記反応式（２）・（３）による脱ハロゲン化水素反応の終了後、上記有機相と分離した水相は、これだけ取り出して再度適当な濃度となるようにアルカリを加えれば、再利用が可能である。

[0085] ＜ＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造方法＞

本発明はまた、上記本発明の併産方法により得られる反応生成物からＣＦＯ－１２１４ｙａとＨＦＯ－１２３４ｙｆとをそれぞれ分離するとともに、分離されたＣＦＯ－１２１４ｙａを、触媒存在下、水素と反応させてＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造することを特徴とするＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造方法である。すなわち、上記本発明の併産方法により得られた一方の化合物であるＣＦＯ－１２１４ｙａを出発物質としてＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造し、上記本発明の併産方法により得られたもう一方の化合物であるＨＦＯ－１２３４ｙｆとともに、ＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造する方法である。以下に

、本発明のＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造方法について説明する。

[0086] なお、本製造方法においては、出発物質として上記本発明の併産方法により得られたＣＦＯ－１２１４ｙａを使用するが、反応原料組成物として、以下に説明するＣＦＯ－１２１４ｙａの還元反応を阻害しない範囲で、ＣＦＯ－１２１４ｙａ以外の有機化合物を含んでいてもよい。このような有機化合物として、例えば、上記ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ等が挙げられる。

[0087] 上記で得られたＣＦＯ－１２１４ｙａを用いてＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造するには、下記反応式（４）に示すように、触媒の存在下でＣＦＯ－１２１４ｙａに水素を反応させればよい。

[0088] ［ＨＦＯ－１２３４ｙｆの生成反応］

$CF_3CF=CCl_2$（ＣＦＯ－１２１４ｙａ） ＋ $2H_2$

→ $CF_3CF=CH_2$（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ） ＋ ２ＨＣｌ … （４）

[0089] 上記反応式（４）で示されるＨＦＯ－１２３４ｙｆの生成反応に用いられる水素の量として、具体的には、ＣＦＯ－１２１４ｙａの１モルに対して、通常０．５～１０モル、好ましくは０．５～５モル、さらに好ましくは０．５～３モルが挙げられる。水素の量がＣＦＯ－１２１４ｙａの１モルに対して０．５モル以上である場合は特に収率が高く、触媒劣化も起こりにくい。また、３モル以下である場合は、目的物の還元や水素添加反応などの副反応が起こりにくいため、より収率が高い。

[0090] また、上記反応式（４）で示されるＨＦＯ－１２３４ｙｆの生成反応に用いる触媒としては、パラジウム触媒または、パラジウムを主成分とし、これにパラジウム以外の第１０族元素、第８族元素、第９族元素および金から選ばれる少なくとも１種を添加した金属混合物触媒が挙げられる。上記パラジウム以外の第１０族元素、第８族元素および第９族元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、または白金が挙げられる。また、パラジウム以外の金属の量としては、パラジウム１００重量部に対して、０．０１～５０重量部が好ましい。なお、パラジウ

ムに他の金属を添加した複合触媒は、パラジウム単独のものよりも触媒耐久性が高くなる効果がある。

[0091] 上記パラジウムまたはこれを主成分とする金属混合物は担体に担持して使用される。触媒を担持させる担体としては、活性炭や、アルミナ、ジルコニア、シリカなどの金属酸化物等を用いることができる。これらのうちでも、活性、耐久性、反応選択性の観点から活性炭が好ましく用いられる。活性炭としては、木材、木炭、果実ガラ、ヤシガラ、泥炭、亜炭、石炭などの原料から調製したものを使用しうるが、鉱物質原料よりも植物原料から得られたものが好ましく、特にヤシガラ活性炭が最適である。担体形状としては、長さ２～５ｍｍ程度の成形炭、約４～５０メッシュ程度の破砕炭、粒状炭等を用いることができるが、４～２０メッシュの破砕炭、または成形炭が好ましい。

[0092] 上記反応式（４）で示されるＨＦＯ－１２３４ｙｆの生成反応は、１３０～２５０℃の温度、好ましくは１５０～２００℃の温度下で、触媒担持担体を充填した反応器中に、加熱しガス状にしたＣＦＯ－１２１４ｙａと水素とを通過させて、触媒と接触させることで実施する気相還元法が好ましい。また、副生物の生成を抑制するためにはさらに低温で反応させる気相還元法がより好ましい。例えば、ＣＦＯ－１２１４ｙａと水素を含む原料混合ガスを使用し、触媒担持担体を充填した反応器中の触媒層の温度を該原料混合ガスの露点以上とし、反応で上昇する触媒層部分の温度を１３０℃未満に維持しながら、原料混合ガスを触媒層に通過させて、反応させることが好ましい。この場合の触媒層の温度は５０℃未満であってもよいが、５０℃以上が好ましい。より好ましくは６０℃以上である。また、反応により温度が上昇する部分の触媒層の温度は１００℃以下が好ましい。

反応圧力は通常、常圧または自圧で十分進行する。触媒に対する接触時間は通常４～６０秒、好ましくは８～４０秒の範囲で設定すればよい。また、過剰の温度上昇を制御するために、反応を窒素等の不活性ガスで希釈して実施してもよい。

[0093] 不活性ガスの導入量は、具体的には、ＣＦＯ－１２１４ｙａの１モルに対して、通常、０．１モル以上、好ましくは、０．５モル以上である。不活性ガスの量がＣＦＯ－１２１４ｙａの１モルに対して０．５モル以上の場合は、発熱を抑えるとともに副生物の発生が抑制され、特に高収率とすることができ、触媒の劣化もの抑制できる。また、上限は特に限定されないが、回収率の観点から、不活性ガスの導入量は１０モル以下が好ましく、特には４モル以下が好ましい。

[0094] 上記ＨＦＯ－１２３４ｙｆの生成反応に用いる反応器の材質としては、通常のもの、例えば、ガラス、鉄、ニッケルあるいはこれらを主成分とする合金等を挙げることができる。

[0095] 反応生成物であるＨＦＯ－１２３４ｙｆの回収および未反応物の分離は通常の方法、例えば、分留等の一般的な方法が採用できる。

[0096] ここで、上記ＣＦＯ－１２１４ｙａを還元反応させて得られる反応混合物からＨＦＯ－１２３４ｙｆを蒸留分離した後に残る蒸留残渣には、上述したように、未反応原料のＣＦＯ－１２１４ｙａ、中間生成物のＨＣＦＯ－１２２４ｙｄおよび副生物であるＨＣＦＣ－２４４ｅｂ等が含まれる。この蒸留残渣は、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂの存在によりＣＦＯ－１２１４ｙａの還元反応にリサイクル使用することは困難であるが、上記本発明の併産方法における原料組成物に用いることは可能であり、それにより有効なリサイクルが可能となる。

[0097] 図１に上記本発明の製造方法を利用したＨＣＦＣ－２２５ｃａからＣＦＯ－１２１４ｙａを経てＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造する製造フローの一例を示す。この図から分かるように本発明の製造方法を利用することにより、新冷媒として有用なＨＦＯ－１２３４ｙｆが、原料化合物や副生物が十分にリサイクルされた経済的な方法で製造可能である。

[0098] 本発明はまた、図１に示した各工程を組み合わせてＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造する方法である。すなわち、本発明はまた以下のＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造方法である。

ＣＦＯ－１２１４ｙａを、触媒存在下、水素と反応させてＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造して反応生成物から分離するとともに、未反応のＣＦＯ－１２１４ｙａと、中間生成物であるＨＣＦＯ－１２２４ｙｄと、副生物であるＨＣＦＣ－２４４ｅｂとを含む混合物を得る水素化工程、

ＨＣＦＣ－２２５ｃａとその異性体の少なくとも１種とを含むジクロロペンタフルオロプロパンおよび前記水素化工程で得られた混合物を混合してＨＣＦＣ－２２５ｃａとＨＣＦＣ－２４４ｅｂとを含む原料組成物とする混合工程、および、

前記原料組成物を、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させて、前記ＨＣＦＣ－２２５ｃａからＣＦＯ－１２１４ｙａを製造するとともに前記ＨＣＦＣ－２４４ｅｂからＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造し、反応生成物からＣＦＯ－１２１４ｙａとＨＦＯ－１２３４ｙｆとをそれぞれ分離する脱ハロゲン化水素工程、とを含み、

前記脱ハロゲン化水素工程で分離されたＣＦＯ－１２１４ｙａを、前記水素化工程におけるＣＦＯ－１２１４ｙａの少なくとも一部として使用することを特徴とするＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造方法。

[0099] 上記ＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造方法においては、また、ＨＣＦＣ－２２５ｃａ以外の少なくとも１種のＨＣＦＣ－２２５をＨＣＦＣ－２２５ｃａに異性化する異性化工程を組み合わせることが好ましい。

すなわち、上記ＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造方法において、さらに、ＨＣＦＣ－２２５ｃａ以外のＨＣＦＣ－２２５の少なくとも１種をＨＣＦＣ－２２５ｃａに異性化する異性化工程を含み、

前記脱ハロゲン化水素工程において、反応生成物からＣＦＯ－１２１４ｙａとＨＦＯ－１２３４ｙｆとをそれぞれ分離するとともに、ＨＣＦＣ－２２５ｃａ以外のジクロロペンタフルオロプロパンの少なくとも１種を含むジクロロペンタフルオロプロパンを分離し、

分離された前記ジクロロペンタフルオロプロパンを前記異性化工程によりＨＣＦＣ－２２５ｃａとその異性体の少なくとも１種とを含むジクロロペン

タフルオロプロパンとし、

前記異性化工程で得られたジクロロペンタフルオロプロパンを前記混合工程におけるジクロロペンタフルオロプロパンの少なくとも一部として使用する、ＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造方法である。

実施例

[0100] 以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0101] ［実施例１］ＣＦＯ－１２１４ｙａおよびＨＦＯ－１２３４ｙｆの並行製造例１

０℃に冷却したジムロート、滴下ロートおよび撹拌機を設置した内容積１０Ｌのガラス反応器に、相間移動触媒としてテトラ－ｎ－ブチルアンモニウムブロマイド（ＴＢＡＢ）の３．８８ｇと、ＨＣＦＣ－２２５ｃａ：５０．４１質量％、ＨＣＦＣ－２２５ｃｂ：５．１４質量％、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ：０．５２質量％、ＣＦＯ－１２１４ｙａ：３８．８９質量％、ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ：４．９質量％からなる原料組成物の７７５０ｇを仕込み、約１０℃の反応温度を保持できるように滴下速度を調節しながら滴下ロートより４０質量％水酸化カリウム水溶液の２８８５ｇを約３時間かけて滴下した。

[0102] 約３時間の滴下の後、さらに２時間反応を続けた。その後、有機相を一部サンプリングしガスクロマトグラフィ（ＧＣ）により分析を行ったところ、ＨＣＦＣ－２２５ｃａおよびＨＣＦＣ－２４４ｅｂの反応率は１００％および５４％であり、ＣＦＯ－１２１４ｙａおよびＨＦＯ－１２３４ｙｆが生成していた。

[0103] さらに反応を１５時間継続した結果、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂの反応率は８０％まで向上した。この反応においてＨＣＦＣ－２２５ｃｂおよびＨＣＦＯ－１２２４ｙｄからの反応生成物は認められなかった。

[0104] ［実施例２］ＨＦＯ－１２３４ｙｆの製造例

活性炭（商品名：白鷺Ｃ２Ｘ、武田薬品工業社製）に１．８質量％のパラ

ジウムと０．２質量％の金を担持した触媒担持担体を内径２．５４ｃｍ、長さ１００ｃｍのインコネル（登録商標）６００製反応管に充填し、塩浴中に浸漬した。

[0105] 上記実施例１で得られたＣＦＯ－１２１４ｙａを用いて、表１の上欄に示した反応条件で還元反応を実施し、ＨＦＯ－１２３４ｙｆを製造した。

[0106] 反応生成物の確認は、反応器からの出口ガスをガスクロマトグラフィで分析し粗ガスモル組成を計算することで行った。結果を表１の下欄に示す。

[0107] [表1]

反応条件	反応温度	180℃
	原料供給比 CFO－1214ya／H_2／N_2	1／2／3．4（モル比）
	接触時間	60秒
粗ガス組成	$CF_3CF=CCl_2$（CFO－1214ya）	30質量％
	$CF_3CF=CH_2$（HFO－1234yf）	42質量％
	HCFO－1224yd	10質量％
	HCFC－244eb	0．4質量％

[0108] ［実施例３］ＣＦＯ－１２１４ｙａおよびＨＦＯ－１２３４ｙｆの並行製造例２

０℃に冷却したジムロート、滴下ロートおよび撹拌機を設置した内容積１Ｌのガラス反応器に相間移動触媒としてテトラーｎ－ブチルアンモニウムブロマイド（ＴＢＡＢ）の０．３６ｇと、ＨＣＦＣ－２２５ｃａ：８０．４３質量％、ＨＣＦＣ－２２５ｃｂ：８．４５質量％、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂ：０．２６質量％、ＣＦＯ－１２１４ｙａ：１０．７６質量％、ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ：０．０８質量％からなる原料組成物の７００ｇを仕込み、約１５℃から２０℃の反応温度で滴下ロートより４０質量％水酸化カリウム水溶液の４１３ｇを約３時間かけて滴下した。

[0109] なお、上記原料組成物は、実施例２で得られた粗生成物を蒸留精製し、Ｈ

ＦＯ－１２３４ｙｆを留出、除去した蒸留残渣に、ＨＣＦＣ－２２５ｃｂおよびＨＣＦＣ－２２５ｃａを加えて調整したものである。

[0110] 約３時間の滴下の後、さらに１時間反応を続け、有機相をガスクロ分析したところ、ＨＣＦＣ－２２５ｃａおよびＨＣＦＣ－２４４ｅｂの反応率は１００％および８０％であり、ＣＦＯ－１２１４ｙａおよびＨＦＯ－１２３４ｙｆが生成していた。

[0111] さらに反応を１９時間継続した結果、ＨＣＦＣ－２４４ｅｂの反応率は９６％まで進行していた。この反応においてＨＣＦＣ－２２５ｃｂおよびＨＣＦＯ－１２２４ｙｄからの反応生成物は認められなかった。

産業上の利用可能性

[0112] 本発明の製造方法によれば、異性体混合物として得られる原料成分、すなわちＨＣＦＣ－２２５ｃａの精製を必要とせずに、簡便で経済的にＣＦＯ－１２１４ｙａが製造できるとともに、有用性の低いＨＣＦＣ－２４４ｅｂから新冷媒として有用なＨＦＯ－１２３４ｙｆを簡便で経済的に製造することができる。

[0113] また、この方法で得られたＣＦＯ－１２１４ｙａを用いることで、新冷媒として有用なＨＦＯ－１２３４ｙｆを経済的に製造することが可能となる。

なお、２０１０年６月２３日に出願された日本特許出願２０１０－１４２２７９号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] １，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンとその異性体の少なくとも１種とを含むジクロロペンタフルオロプロパンおよび１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパンを含む原料組成物を、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させて、前記１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンから１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを製造するとともに前記１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパンから２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを製造することを特徴とするテトラフルオロプロペン類の製造方法。

[請求項2] 前記１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンの異性体が、１，３－ジクロロ－１，２，２，３，３－ペンタフルオロプロパン、２，２－ジクロロ－１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロパン、１，２－ジクロロ－１，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンおよび２，３－ジクロロ－１，１，２，３，３－ペンタフルオロプロパンである、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記原料組成物において、ジクロロペンタフルオロプロパンにおける１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンの割合が９９．５モル％以下である、請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記原料組成物における１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパンが、１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを水素化して２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを製造する反応で副生した１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパンである、請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記原料組成物において、ジクロロペンタフルオロプロパンの１００質量部に対する前記１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパンの量が０．０１～２０質量部である、請求項１～４のいずれ

か１項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記原料組成物を相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させる温度が、０～２０℃である、請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記アルカリ水溶液のアルカリ濃度が０．５～４０質量％である、請求項１～６のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の製造方法により得られる反応生成物からジクロロペンタフルオロプロパンを分離し、分離されたジクロロペンタフルオロプロパン中の１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン以外の異性体の少なくとも１種を１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンに異性化し、次いで前記異性化反応により得られた１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンを含むジクロロペンタフルオロプロパンを前記原料組成物におけるジクロロペンタフルオロプロパンの少なくとも一部として使用する、請求項１～７のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の製造方法により得られる反応生成物から１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと２，３，３，３－テトラフルオロプロペンとをそれぞれ分離するとともに、分離された１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを、触媒存在下、水素と反応させて２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを製造することを特徴とする２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの製造方法。

[請求項10] 前記水素化反応生成物から、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを分離するとともに、未反応の１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと、中間生成物である１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと、副生物である１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパンとを含む混合物を分離し、

分離された該混合物を請求項１～８のいずれか１項に記載の製造方法における原料組成物の一部として使用する、請求項９に記載の２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの製造方法。

［請求項11］ １，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを、触媒存在下、水素と反応させて２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを製造して反応生成物から分離するとともに、未反応の１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと、中間生成物である１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと、副生物である１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパンとを含む混合物を得る水素化工程、

１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンとその異性体の少なくとも１種とを含むジクロロペンタフルオロプロパンおよび前記水素化工程で得られた前記混合物を混合して１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンと１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパンとを含む原料組成物とする混合工程、および、

前記原料組成物を、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させて、前記１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンから１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを製造するとともに前記１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロパンから２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを製造し、反応生成物から１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと２，３，３，３－テトラフルオロプロペンとをそれぞれ分離する脱ハロゲン化水素工程、とを含み、

前記脱ハロゲン化水素工程で分離された１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを、前記水素化工程における１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの少なくとも一部として使用することを特徴とする２，３，３，３－テトラフル

オロプロペンの製造方法。

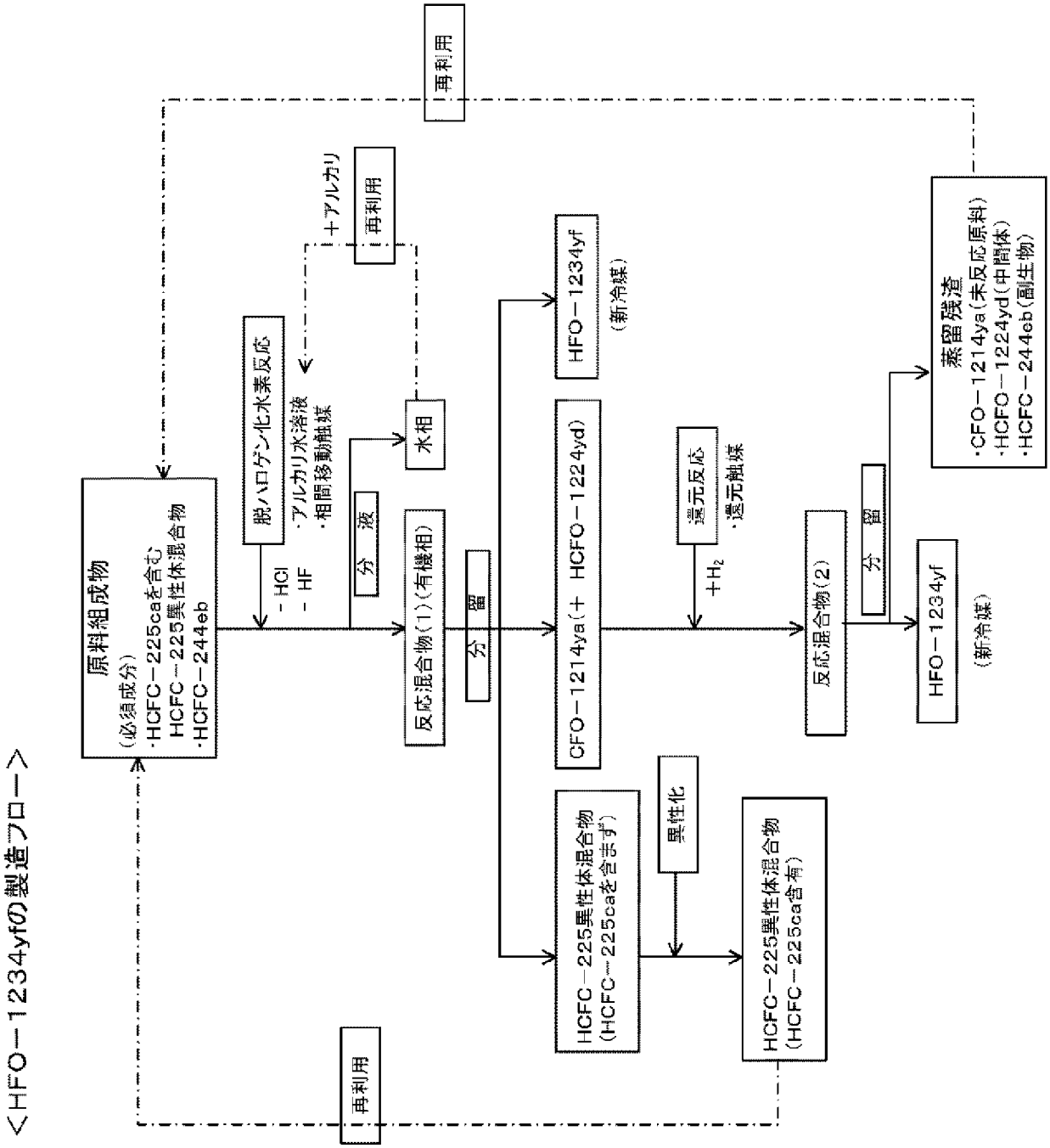
[請求項12] さらに、１，１－ジクロロー２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン以外のジクロロペンタフルオロプロパンの少なくとも１種を１，１－ジクロロー２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンに異性化する異性化工程を含み、

前記脱ハロゲン化水素工程において、反応生成物から１，１－ジクロロー２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと２，３，３，３－テトラフルオロプロペンとをそれぞれ分離するとともに、１，１－ジクロロー２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン以外のジクロロペンタフルオロプロパンの少なくとも１種を含むジクロロペンタフルオロプロパンを分離し、

分離された前記ジクロロペンタフルオロプロパンを前記異性化工程により１，１－ジクロロー２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパンとその異性体の少なくとも１種とを含むジクロロペンタフルオロプロパンとし、

前記異性化工程で得られたジクロロペンタフルオロプロパンを前記混合工程におけるジクロロペンタフルオロプロパンの少なくとも一部として使用する、請求項１１に記載の２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの製造方法。

[図1]


<HFO−1234yfの製造フロー>
原料組成物
(必須成分)
・HCFC−225caを含む
HCFC−225異性体混合物
・HCFC−244eb
脱ハロゲン化水素反応
− HCl
− HF
・アルカリ水溶液
・相間移動触媒
+アルカリ
再利用
分液
水相
反応混合物(1)(有機相)
分留
CFO−1214ya(+ HCFO−1224yd)
HFO−1234yf
(新冷媒)
還元反応
・還元触媒
+H2
反応混合物(2)
分留
HFO−1234yf
(新冷媒)
蒸留残渣
・CFO−1214ya(未反応原料)
・HCFO−1224yd(中間体)
・HCFC−244eb(副生物)
HCFC−225異性体混合物
(HCFC−225caを含まず)
異性化
HCFC−225異性体混合物
(HCFC−225ca含有)
再利用
再利用

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/064422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C17/25(2006.01)i, *C07C17/383*(2006.01)i, *C07C21/18*(2006.01)i

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)
C07C17/25, C07C17/383, C07C21/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 8-169850 A (Daikin Industries, Ltd.), 02 July 1996 (02.07.1996), claims; paragraphs [0046] to [0050], [0057] to [0062] (Family: none)	1-12
A	JP 2010-513437 A (Ineos Fluor Holdings Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claim 19; paragraphs [0024], [0069] & US 2010/0145111 A1 & EP 2121548 A1	1-12
A	WO 2009/125201 A2 (Ineos Fluor Holdings Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; page 2, lines 1 to 6; page 6, line 34 to page 7, line 9 & EP 2294040 A1	1-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26 August, 2011 (26.08.11)	06 September, 2011 (06.09.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/064422

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/013576 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), example 1 (Family: none)	1-12
A	JP 2010-510221 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 02 April 2010 (02.04.2010), claims; examples & US 2010/0022808 A1 & WO 2008/060614 A2	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６４４２２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C17/25(2006.01)i, C07C17/383(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i

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.　C07C17/25, C07C17/383, C07C21/18

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使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
A	JP 8-169850 A（ダイキン工業株式会社）1996.07.02, 特許請求の範囲、段落【００４６】～【００５０】、【００５７】～【００６２】（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2010-513437 A（イネオス、フラウアー、ホールディングス、リミテッド）2010.04.30, 請求項１９、段落【００２４】、【００６９】& US 2010/0145111 A1 & EP 2121548 A1	1-12
A	WO 2009/125201 A2（イネオス、フラウアー、ホールディングス、リ	1-12

☑　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」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 ２６．０８．２０１１	国際調査報告の発送日 ０６．０９．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｈ　３５５４ 品川　陽子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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	関連する請求項の番号
	ミテッド）2009.10.15，特許請求の範囲、第２頁第１行～第６行、第６頁第３４行～第７頁第９行 & EP 2294040 A1	
A	WO 2010/013576 A1（ダイキン工業株式会社）2010.02.04，実施例１（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2010-510221 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー）2010.04.02，特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0022808 A1 & WO 2008/060614 A2	1-12