(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6月22日(22.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/112433 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 17/25 (2006.01) *C07C 21/18* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/037013

(22) 国際出願日： 2022年10月3日(03.10.2022)

(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 2021-202874 2021年12月14日(14.12.2021) JP

(71) 出願人: ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [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: 岩崎 耀 (**IWASAKI, Hikaru**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 山田 拓 (**YAMADA, Taku**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 秀一 (**OKAMOTO, Hidekazu**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

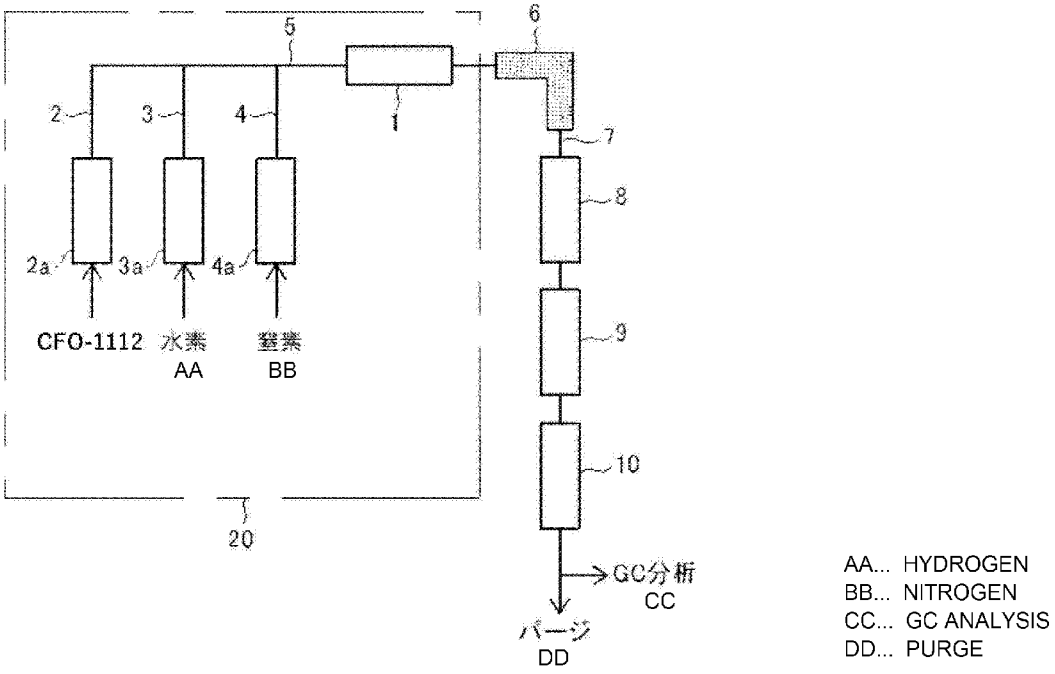
(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN SUBSTITUTION PRODUCT OF 1,2-DICHLORO-1,2-DIFLUOROETHYLENE

(54) 発明の名称： １，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** A method for producing a hydrogen substitution product of 1,2-dichloro-1,2-difluoroethylene, the method comprising causing 1,2-dichloro-1,2-difluoroethylene to react with hydrogen in the presence of a metal catalyst mixture containing a first catalyst including at least one platinum group metal selected from the group consisting of palladium, platinum, nickel, iridium, rhodium, and ruthenium, and a second catalyst containing at least one second metal selected from the group consisting of copper, silver, gold, zinc, chromium, and cobalt.

WO 2023/112433 A1

［続葉有］

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.

(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, ME, 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))

(57) 要約:パラジウム、白金、ニッケル、イリジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される1種以上の白金族金属を含む第一触媒及び銅、銀、金、亜鉛、クロム及びコバルトからなる群より選択される1種以上の第二金属を含む第二触媒を含有する金属混合触媒の存在下、1,2-ジクロロ-1,2-ジフルオロエチレンを水素と反応させる、1,2-ジクロロ-1,2-ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

明　細　書

発明の名称 ：

１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、冷凍機用冷媒、空調機器用冷媒、発電システム（廃熱回収発電等）用作動媒体、潜熱輸送装置（ヒートパイプ等）用作動媒体及び二次冷却媒体等の熱サイクルシステム用の作動媒体としては、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン（以下、「ＣＦＣ」とも記す。）、クロロジフルオロメタン等のヒドロクロロフルオロカーボン（以下、「ＨＣＦＣ」とも記す。）が用いられてきた。しかし、ＣＦＣ及びＨＣＦＣは、成層圏のオゾン層への影響が指摘され、現在、規制の対象となっている。

[0003]　このような経緯から、熱サイクル用作動媒体としては、ＣＦＣ及びＨＣＦＣに代えて、オゾン層への影響が少ない、ジフルオロメタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン等のヒドロフルオロカーボン（以下、「ＨＦＣ」とも記す。）が用いられるようになった。しかし、ＨＦＣは、地球温暖化の原因となる可能性が指摘されている。

[0004]　近年、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が小さいことから、ＨＦＣに代えて、１，２－ジフルオロエチレン（以下、「ＨＦＯ－１１３２」とも記す。）等のヒドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）の使用が検討されている。

ＨＦＯ－１１３２は、１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレン（以下、「ＣＦＯ－１１１２」とも記す。）を、Ｐｄ触媒等の水素化触媒の存在下で水素と反応させ、水素置換体とすることにより製造できる（特開２０１３－２３７６２４号公報等参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 今般、本発明者らは、Ｐｄ触媒等を用いてＣＦＯ－１１１２と水素との反応を行うと、二重結合に水素が付加した水添体、フッ素原子が水素原子に置換された過還元体等の副生成物が製造される場合があり、製造されるＨＦＯ－１１３２及びその前駆体である１，２－ジフルオロエチレン及び１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン（以下、「ＨＣＦＯ－１１２２ａ」とも記す。）の選択性には改善の余地があるとの知見を得た。

本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、副生成物の生成を抑制でき、且つＨＦＯ－１１３２及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（以下、ＨＦＯ－１１３２及びＨＣＦＯ－１１２２ａをまとめて、「ＣＦＯ－１１１２の水素置換体」とも記す。）を選択的に製造できる、１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための手段は、以下の態様を含む。

＜１＞ パラジウム、白金、ニッケル、イリジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される１種以上の白金族金属を含む第一触媒及び銅、銀、金、亜鉛、クロム及びコバルトからなる群より選択される１種以上の第二金属を含む第二触媒を含有する金属混

合触媒の存在下、１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンを水素と反応させる、１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

＜２＞ 前記金属混合触媒において、前記第二金属の質量に対する前記白金族金属の質量の比が、１／１以下である、前記＜１＞に記載の１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

＜３＞ 前記金属混合触媒が、担体により担持されており、且つ

前記担体１００質量部に対する前記担体に担持される前記白金族金属及び前記第二金属の合計担持量が、１～２０質量部である、前記＜１＞又は＜２

＞に記載の１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

＜４＞　前記担体が、活性炭を含む、前記＜３＞に記載の１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

＜５＞　前記１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンと前記水素とを反応させる温度が、１５０～４００℃である、前記＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

＜６＞　前記１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの使用量に対する、前記水素の使用量のモル比が、１～５０である、前記＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

＜７＞　前記白金族金属が、白金及びニッケルからなる群より選択される１種以上の金属である、前記＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

＜８＞　前記第二金属が、銅及び銀からなる群より選択される１種以上の金属である、前記＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

＜９＞　前記１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体が、１，２－ジフルオロエチレン及び１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンの少なくとも一方を含む、前記＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

＜１０＞　前記１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体が、１，２－ジフルオロエチレン及び１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを含み、且つ

前記１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを回収し、前記金属混合触媒の存在下、前記１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを水素と反応させる、前記＜１＞～＜９＞のいずれか１つに記載の１，２－ジクロロ－１，

２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、副生成物の生成を抑制でき、且つＣＦＯ－１１１２の水素置換体を選択的に製造できる、１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、本開示の１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法において使用できる反応装置の一実施形態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施形態を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本開示の実施形態は以下の実施形態に限定されない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示の実施形態を制限するものではない。

[0010] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値
がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に記載しない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

[0011] ＣＦＯ－１１１２、ＨＦＯ－１１３２、及びＨＣＦＯ－１１２２ａは、二重結合上の置換基の位置により、幾何異性体であるＺ体とＥ体とが存在する。

本開示において、特に断らずに化合物名や化合物の略称を用いた場合には、Ｚ体及びＥ体からなる群から選ばれる少なくとも１種を示し、より具体的には、Ｚ体若しくはＥ体、又は、Ｚ体とＥ体との任意の割合の混合物を示す

。

化合物名又は化合物の略称の後ろに（Ｅ）又は（Ｚ）を付した場合には、それぞれの化合物の（Ｅ）体又は（Ｚ）体を示す。例えば、ＣＦＯ－１１１２（Ｚ）はＺ体を示し、ＣＦＯ－１１１２（Ｅ）はＥ体を示す。

[0012] 本開示のＣＦＯ－１１１２の水素置換体の製造方法（以下、単に「本開示の製造方法」とも記す。）は、パラジウム、白金、ニッケル、イリジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される１種以上の白金族金属を含む第一触媒及び銅、銀、金、亜鉛、クロム及びコバルトからなる群より選択される１種以上の第二金属を含む第二触媒を含有する金属混合触媒の存在下、ＣＦＯ－１１１２を水素と反応させる。

本開示の製造方法によれば、副生成物の製造を抑制でき、且つＣＦＯ－１１１２の水素置換体を選択的に製造できる。その作用機構は定かではないが、概ね以下のように推定している。

Ｐｄ触媒等の１種の金属触媒の存在下でＣＦＯ－１１１２を水素と反応させた場合、Ｐｄ原子の結合間に水素分子が取り込まれ、取り込まれた水素分子が、ＣＦＯ－１１１２が有する塩素原子のみならず、ＣＦＯ－１１１２の二重結合にも反応し、水添体及び過還元体等の副生成物が製造される場合がある。

本開示の製造方法においては、パラジウム、白金、ニッケル、イリジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される、１種以上の白金族金属を含む第一触媒と、銅、銀、金、亜鉛、クロム及びコバルトからなる群より選択される１種以上の第二金属を含む第二触媒とを含有する金属混合触媒を使用している。すなわち、金属混合触媒は、水素との親和性の高い白金族金属を含む第一触媒に加えて、水素との親和性の低い第二金属を含む第二触媒を含有しており、ＣＦＯ－１１１２の二重結合への水素の反応が抑制され、

副生成物の製造を抑制でき、且つＣＦＯ－１１１２の水素置換体が選択的に製造されると推測される。

[0013] 本開示の製造方法により製造されるＣＦＯ－１１１２は、ＨＦＯ－１１３２及びＨＣＦＯ－１１２２ａの少なくとも一方を含んでもよい。

[0014] ＣＦＯ－１１１２の水素置換体が、ＨＣＦＯ－１１２２ａを含む場合、本開示の製造方法は、蒸留等の従来公知の方法により、回収し、金属混合触媒の存在下、１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを水素と反応させてもよい。

これにより、ＨＣＦＯ－１１２２ａの水素置換体であるＨＦＯ－１１３２が得られる。

[0015] 本開示の製造方法において使用する金属混合触媒は、上記白金族金属を含む第一触媒及
び上記第二金属を含む第二触媒を含有する。

副生成物の製造を抑制する観点から、前記金属混合触媒において、第二金属の質量に対する白金族金属の質量の比は、１／１以下が好ましく、１／２０以下がより好ましく、１／６０以下がさらに好ましく、１／８０以下が特に好ましく、１／１００以下が最も好ましい。

ＣＦＯ－１１１２と水素との反応性を向上する観点から、上記比は、１／６００以上が好ましく、１／５００以上がより好ましく、１／３００以上がさらに好ましい。

[0016] 第一触媒は、パラジウム、白金、ニッケル、イリジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される１種以上の白金族金属を含む。

第一触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、これらの酸化物、及びこれらのハロゲン化物が挙げられ、ＣＦＯ－１１１２と水素との反応性を向上する観点から、白金及びニッケルからなる群より選択される１種以上の金属を含むことが好ましい。

白金族金属の価数は、特に限定されるものではないが、ＣＦＯ－１１１２と水素との反応性を向上する観点から、２価又は４価が好ましく、２価がより好ましい。

[0017] 第二触媒は、銅、銀、金、亜鉛、クロム及びコバルトからなる群より選択

される１種以上の第二金属を含む。

第二触媒としては、銅、銀、金、亜鉛、クロム、コバルト、これらの酸化物、およびこれらのハロゲン化物が挙げられ、副生成物の製造を抑制する観点から、銅及び銀からなる群より選択される１種以上の金属を含むことが好ましい。

上記ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物等が挙げられるが、副生成物の製造を抑制する観点から、塩化物が好ましい。

[0018] 特に好ましい態様において、金属混合触媒は、白金及び白金のハロゲン化物からなる群より選択される第一触媒と、銅及び銅のハロゲン化物からなる群より選択される第二触媒とを含有する。

[0019] 金属混合触媒は、担体により担持されるものであってもよい。

金属混合触媒が担体により担持される場合、金属混合触媒の比表面積を向上し、ＣＦＯ－１１１２と水素との反応性を向上する観点から、担体１００質量部に対する担体に担持される白金族金属及び前記第二金属の合計担持量は、１～２０質量部が好ましく、２～１５質量部がより好ましく、３～１０質量部がさらに好ましい。

[0020] 担体としては、活性炭、アルミナ、クロミア、シリカ、ジルコニア、アルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含む担体が挙げられ、金属を担持するための表面積が大きいという理由から、活性炭が好ましい。

担体は、触媒を担持する機能を高めるために、酸洗浄などの処理が施されてもよい。

担体に担持された金属混合触媒の調製方法は、従来公知の方法を採用でき、例えば、Ｓａｔｔｅｒｆｉｅｌｄ著、「ＨｅｔｅｒｏｇｅｎｅｏｕｓＣａｔａｌｙｓｔｓｉｎＩｎｄｕｓｔｒｉａｌＰｒａｃｔｉｃｅ」、２ｎｄｅｄ．（ＭｃＧｒａｗ－Ｈｉｌｌ、ＮｅｗＹｏｒｋ、１９９１）、ｐｐ．８７～１１２に記載された通りに、析出

法及び含浸法のいずれかの方法によって調製できる。

[0021] ＣＦＯ－１１１２と水素との反応は、反応器内において行ってもよい。反応器の形状及び構造は特に限定されるものではなく、例えば、気相反応により、ＣＦＯ－１１１２と水素との反応を行う場合、反応器の内部に触媒を充填できる円筒状の縦型反応器が挙げられる。反応器の材質としては、ガラス、鉄、ニッケル、ステンレス鋼、鉄、ニッケル、これらの合金等が挙げられる。

反応器は、電気ヒータ等の加熱部を内部に備えていてもよい。反応器は、内部の温度を測定するための温度計が挿入される、さや管を有していてもよい。

[0022] ＣＦＯ－１１１２と水素との反応性を向上する観点から、ＣＦＯ－１１１２と水素とを反応させる温度（以下、「反応温度」とも記す。）は、１５０～４００℃が好ましく、２００～３８０℃がより好ましく、２７０～３７０℃がさらに好ましい。

本開示において、反応温度とは、ＣＦＯ－１１１２と水素とが反応する環境の温度を指し、該反応を反応器内で行う場合は、反応器内の温度が反応温度に該当する。

[0023] ＣＦＯ－１１１２と水素との反応性を向上する観点から、ＣＦＯ－１１１２の使用量に対する、水素の使用量のモル比（水素の使用量／ＣＦＯ－１１１２の使用量）は、１～５０が好ましく、２～３０がより好ましく、２～２０がさらに好ましく２～１０が特に好ましい。

[0024] ＣＦＯ－１１１２と水素との反応は、液相反応及び気相反応のいずれでもよく、ＣＦＯ－１１１２と水素との反応性を向上する観点から、気相反応が好ましい。

液相反応とは、液体状態のＣＦＯ－１１１２と水素との反応を意味し、気相反応とは、気体状態のＣＦＯ－１１１２と水素との反応を意味する。

上記反応は、バッチ式、半連続式及び連続流通式のいずれの方式で行なってもよい。

[0025] 気相反応について詳細に説明する。

ＣＦＯ－１１１２と水素との気相反応は、ガス状態のＣＦＯ－１１１２と水素とを別々に反応器内に連続的に供給して、反応器に充填された金属混合触媒の存在下、ガス状態のＣＦＯ－１１１２及び水素とを接触させることにより行える。

流量の調整、副生物の抑制、触媒失活の抑制等に有効である点から、上記反応に不活性なガス（希釈ガス）を反応器に供給してもよい。希釈ガスとしては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

[0026] ＣＦＯ－１１１２と水素との反応性を向上する観点から、ＣＦＯ－１１１２と水素とを気相反応させる時間（以下、「気相反応時間」とも記す。）は、１秒間～１０００秒間が好ましく、５秒間～８００秒間がより好ましく、１０秒間～５００秒間がさらに好ましい。

ＣＦＯ－１１１２と水素との反応を反応器内において行う場合、反応時間は、反応器内におけるＣＦＯ－１１１２及び水素の滞留時間を意味する。

[0027] 気相反応における反応系の圧力（反応器内の圧力）は、０～２．０ＭＰａが好ましく、０～０．５ＭＰａがより好ましい。なお、反応器内の圧力は、陰圧でもよい。反応器内の圧力は、取り扱い性の点から、常圧（大気圧）が特に好ましい。本開示において、特に断らない限り、圧力はゲージ圧を示す。

[0028] 液相反応について詳細に説明する。

ＣＦＯ－１１１２と水素との液相反応は、ＣＦＯ－１１１２と金属混合触媒との混合物が液体状態として存在する反応器内に、連続的又は非連続的に水素を供給することにより行える。また、反応によって生成するＣＦＯ－１１１２の水素置換体を反応器内から連続的又は非連続的に抜き出せる。

ＣＦＯ－１１１２と水素との反応性を向上する観点から、ＣＦＯ－１１１２と水素とを液相反応させる時間（以下、「液相反応時間」とも記す。）は、０．１時間～１００時間が好ましく、０．５時間～５０時間がより好ましく、１時間～２０時間が更に好ましい。

液相反応は、必要に応じて、溶媒の存在下にて実施してもよい。溶媒としては、例えば$CF_3(CF_2)_nCF_3$（ただし、式中ｎは、３～６の整数を表す。）で表される炭素
数５～８の直鎖パーフルオロアルキル化合物等が挙げられる。

[0029] 次に、ＣＦＯ－１１１２と水素との気相反応の一態様を、図１を参照し、より詳細に説明する。

図１において、気相反応に使用する反応装置を符号２０で示す。なお、符号２０で示す反応装置は、一実施形態であり、これに限定されるものではない。

反応装置２０は、反応器１を備える。反応器１には、ＣＦＯ－１１１２の供給ライン２と、水素の供給ライン３と、希釈ガスの供給ライン４とが接続されている。反応器１は、電気ヒータ等の加熱部を備える（図示せず）。

図１においては、供給ライン２及び供給ライン３は、反応器１の手前で連結されて反応器１に接続される態様を示したが、これに限定されるものではなく、それぞれ別々に反応器１に接続されてもよい。

図１においては、供給ライン２、供給ライン３及び供給ライン４が、反応器の手前で連結され、ＣＦＯ－１１１２、水素及び希釈ガスの混合物が、混合物供給ライン５を経由して、反応器１に供給される。

[0030] 図１に示す反応装置２０においては、供給ライン２、供給ライン３及び供給ライン４には、それぞれ、電気ヒータ等を備えた予熱器（プレヒータ）２ａ、３ａ及び４ａが設けられている。

反応器１に供給されるＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素は、それぞれ、予熱器２ａ、３ａ及び４ａによって所定の温度に予熱されてから反応器１に供給されることが好ましい。これにより、ＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素を、反応器１の内部で所定の反応温度まで効率よく昇温できる。予熱器２ａ、３ａ及び４ａは、必須ではないが、設置されることが好ましい。

[0031] 図１に示す反応装置２０においては、反応器１の出口に、熱交換器などの冷却部６を介して、出口ライン７が接続される。

出口ライン７には、更に、水蒸気及び酸性液の回収槽８、アルカリ洗浄装置９、並びに、脱水塔１０が順に接続されている。

反応器１から取り出された反応混合物は、出口ライン７以降の処理によって、塩化水素、フッ化水素等の酸性物質、水蒸気及び水が除去される。こうして得られたガスを、以下、「出口ガス」という。出口ガス中の各成分が、ガスクロマトグラフィ（ＧＣ）等の分析装置１１により分析及び定量される。

[0032] 出口ガスは、ＨＦＯ－１１３２及びＨＣＦＯ－１１２２ａの少なくとも一方を含む。出口ガスに含まれるＨＦＯ－１１３２及びＨＣＦＯ－１１２２ａ以外の化合物としては、ＣＦＯ－１１１２、水、水素、塩化水素、フッ化水素等が挙げられる。

[0033] 出口ガスに含まれるＨＦＯ－１１３２以外の化合物は、蒸留等の従来公知の方法により除去回収できる。例えば、ＨＣＦＯ－１１２２ａは、沸点が－１５～１５℃であるのに対し、ＨＦＯ－１１３２の沸点は－４４～－２８℃と、沸点に大きな差があるため、蒸留による回収が可能である。

回収したＨＣＦＯ－１１２２ａは、原料の一部として、反応器に戻してもよく、これにより、ＨＦＯ－１１３２の生産効率を向上できる。

[0034] 本開示の１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造用金属混合触媒は、パラジウム、白金、ニッケル、イリジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される１種以上の白金族金属を含む第一触媒及び銅、銀、金、亜鉛、クロム及びコバルトからなる群より選択される１種以上の第二金属を含む第二触媒を含有する。

第二金属の質量に対する白金族金属の質量の比等の好ましい態様については、上記した
通りのため、ここでは記載を省略する。

実施例

[0035] 以下、実施例によって本開示の実施形態を詳細に説明するが、本開示の実施形態はこれらに限定されない。

本開示において、例１～例１０が実施例であり、例１１が比較例である。

[0036]（金属混合触媒Ａを担持する活性炭の調製）

塩化銅（Ｉ）（１５ｇ、ナカライテスク株式会社製）、塩化白金（ＩＩ）（０．１４ｇ、純正化学社製）、３５質量％塩酸（３２０ｇ、ナカライテスク株式会社製）及び活性炭（１５０ｇ、大阪ガスケミカル株式会社製、ヤシ殻原料、４～６メッシュの粒状成型体（ペレット状）、ＢＥＴ比表面積１３３６m^2／ｇ、活性炭に対する前処理は実施せず）をフラスコ内で混合し、１２時間静置した後、エバポレーターを用いて６０℃にて塩化水素、水を減圧留去した。

担持触媒の質量に対する水の割合（含水率）が３０質量％以下になった段階でフラスコ内の担持触媒を、反応管に移した後、反応管を２００℃に保ち、窒素ガスを１６．７ｍＬ／秒で１６時間供給して乾燥した。これにより、塩化銅（Ｉ）及び塩化白金（ＩＩ）を含有する金属混合触媒Ａ（表１においては、ＣｕＣｌ－ＰｔＣl_2触媒と記す。）を担持する活性炭を得た。

金属混合触媒Ａにおいて、活性炭に担持されるＣｕの質量に対するＰｔの質量の比（Ｐｔ／Ｃｕ）は、１／１００であった。

活性炭の１００質量部に対する活性炭に担持されるＣｕ及びＰｔの合計担持量は、６質量部であった。

[0037]（金属混合触媒Ｂを担持する活性炭の調製）

上記塩化銅（Ｉ）（１５ｇ）、塩化パラジウム（ＩＩ）（０．１６ｇ、純正化学株式会社製）、イオン交換水（３００ｇ）、上記３５質量％塩酸（４１ｇ）及び上記活性炭（１５０ｇ）をフラスコ内で混合し、１８時間静置した後、エバポレーターを用いて６０℃にて塩化水素、水を減圧留去した。

担持触媒の質量に対する水の割合（含水率）が３０質量％以下になった段階でフラスコ内の担持触媒を、反応管に移した後、反応管を２００℃に保ち、窒素ガスを１６．７ｍＬ／秒で１６時間供給して乾燥した。これにより、塩化銅（Ｉ）及び塩化パラジウムを含有する金属混合触媒Ｂ（表１においては、ＣｕＣｌ－ＰｄＣl_2と記す。）を担持する活性炭を得た。

金属混合触媒Ｂにおいて、活性炭に担持されるＣｕの質量に対するＰｄの質量の比（Ｐｄ／Ｃｕ）は、１／１００であった。

活性炭の１００質量部に対する活性炭に担持されるＣｕ及びＰｄの合計担持量は、６質量部であった。

[0038]（金属混合触媒Ｃを担持する活性炭の調製）

上記塩化銅（Ｉ）（１５ｇ）、塩化ニッケル（ＩＩ）（０．２１ｇ、純正化学株式会社製）、イオン交換水（７５ｇ）、上記３５質量％塩酸（１８８ｇ）及び上記活性炭（１５０ｇ）をフラスコ内で混合し、１８時間静置した後、エバポレーターを用いて６０℃にて塩化水素、水を減圧留去した。

担持触媒の質量に対する水の割合（含水率）が３０質量％以下になった段階でフラスコ内の担持触媒を、反応管に移した後、反応管を２００℃に保ち、窒素ガスを１６．７ｍＬ／秒で１６時間供給して乾燥した。これにより、塩化銅（Ｉ）及び塩化ニッケル（ＩＩ）を含有する金属混合触媒Ｃ（表１においては、ＣｕＣｌ－ＮｉＣｌ$_2$と記す。）を担持する活性炭を得た。

金属混合触媒Ｃにおいて、活性炭に担持されるＣｕの質量に対するＮｉの質量の比（Ｎ

ｉ／Ｃｕ）は、１／１００であった。

活性炭の１００質量部に対する活性炭に担持されるＣｕ及びＮｉの合計担持量は、６質量部であった。

[0039]（触媒Ｘを担持する活性炭の調製）

塩化パラジウム（ＩＩ）（１．２５ｇ、純正化学社製）、上記３５質量％塩酸（３２０ｇ）及び上記活性炭（３７．５ｇ）をフラスコ内で混合し、１２時間静置した後、エバポレーターを用いて６０℃にて塩化水素、水を減圧留去した。

担持触媒の質量に対する水の割合（含水率）が３０質量％以下になった段階でフラスコ内の担持触媒を、反応管に移した後、反応管を２００℃に保ち、窒素ガスを１６．７ｍＬ／秒で１６時間供給して乾燥した。これにより、塩化パラジウム（ＩＩ）を含有する触媒Ｘ（表１においては、Ｐｄ／Ｃ触媒

と記す。）を担持する活性炭を得た。

活性炭の１００質量部に対する活性炭に担持されるＰｄの担持量は、０．５質量部であった。

[0040] ［例１］

上述した図１に示す反応装置２０を用意した。反応器１として、電気炉内に設置した反応管（ＳＵＳ３０４製、内径３５．３ｍｍ）を使用した。また、反応管のさや管には、内部の温度を測定するための温度計を挿入した。

反応管に、金属混合触媒Ａを担持する活性炭を５０ｃｍの長さで充填した。反応管内の温度は２４９℃に管理した。

反応器１に、ステンレス鋼製チューブである供給ライン２～４から、それぞれ、ＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素を連続的に供給した。なお、供給するＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素のモル比が、１：２：０．１となるように制御して反応器１に供給した。

また、反応器１の内部における混合ガス（ＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素）の滞留時間が２３秒間となるように、混合ガスの流量（単位時間当たりの供給量）を制御した。反応器１の内部の圧力は、大気圧と同一とした。

なお、予熱器２ａ～４ａとしては、炉内温度２００℃に設定した電気炉を用いた。

[0041] 得られた出口ガスの組成分析は、ガスクロマトグラフィ（ＧＣ）を用いて行なった。ＧＣにおいて、カラムはＤＢ－１３０１（長さ６０ｍ×内径２５０μｍ×厚み１μｍ、アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いた。

反応器に供給したＣＦＯ－１１１２のモル量に対する、出口ガス中のＨＦＯ－１１３２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ、ジクロロジフルオロエタン（以下、「ＨＣＦＣ－１３２」とも記す。）、ジフルオロエタン（以下、「ＨＦＣ－１５２」とも記す。）、フルオロエタン（以下、「ＨＦＣ－１６１」とも記す。）それぞれのモル量の割合（単位：％）を求めた。

そして、ＣＦＯ－１１１２の転化量に対するＨＦＯ－１１３２のモル量の割合及びＨＣＦＯ－１１２２ａのモル量の割合を、それぞれ、「ＨＦＯ－１

１３２選択率」及び「ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率」として、表１にまとめた。

同様に、「ＨＣＦＣ－１３２選択率」、「ＨＦＣ－１５２選択率」、「ＨＦＣ－１６１選択率」を、表１にまとめた。

また、転化率及びＨＦＯ－１１３２に含まれるＺ体の質量に対するＥ体の質量の比（Ｅ体の質量／Ｚ体の質量）を求め、表１にまとめた（表１においては、「Ｅ／Ｚ」と記載する。）。以降の例においても同様にＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0042] ［例２］

反応管内の温度を２６９℃に変更し、且つ滞留時間を２２．１秒に変更した以外は、例１と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率、転化率
及びＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0043] ［例３］

反応器１へ供給するＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素のモル比を、１：３：０．１に変更し、且つ滞留時間を１６．７秒に変更した以外は、例１と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率、転化率及びＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0044] ［例４］

反応管内の温度を３０１℃に変更し、滞留時間を３３．９秒に変更し、且つ反応器１へ供給するＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素のモル比を、１：１：０．１に変更した以外は例１と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率、転化率及びＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0045] ［例５］

反応管内の温度を３０１℃に変更し、且つ滞留時間を２１．０秒に変更した以外は例１と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率、転化率及びＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0046] ［例６］

反応管内の温度を３０１℃に変更し、滞留時間を１７．４秒に変更し、且つ反応器１へ供給するＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素のモル比を、１：３：０．１に変更した以外は例１と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率、転化率及びＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0047] ［例７］

金属混合触媒Ａを担持する活性炭のＰｔとＣｕの質量比を１／２０に変更した活性炭を使用し、反応管内の温度を３０３℃に変更し、滞留時間を１６．１秒に変更し、且つ反応器１へ供給するＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素のモル比を、１：２：０．１に変更した以外は例１と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率、転化率及びＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0048] ［例８］

金属混合触媒Ａを担持する活性炭に代えて金属混合触媒Ｂを担持する長さ３０ｃｍの活性炭を使用し、反応管内の温度を２００℃に変更し、滞留時間を２８．９秒に変更し、且つ反応器１へ供給するＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素のモル比を、１：１：０．１に変更した以外は例１と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率、転化率及びＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0049] ［例９］

反応管内の温度を２８１℃に変更し、且つ滞留時間を２４．７秒に変更した以外は例７と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率、転化率及びＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0050] [例１０]

金属混合触媒Ａを担持する活性炭に代えて金属混合触媒Ｃを担持する長さ３０ｃｍの活性炭を使用し、反応管内の温度を３５２℃に変更し、滞留時間を１４．８秒に変更し、且つ反応器１へ供給するＣＦＯ－１１１２、水素及び窒素のモル比を、１：２：０．１に変更した以外は例１と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率、転化率及びＥ／Ｚを求め、表１にまとめた。

[0051] ［例１１］

金属混合触媒Ａを担持する活性炭に代えて触媒Ｘを使用し、反応管内の温度を８０℃に変更し、滞留時間を３５．５秒に変更し、反応器１は窒素を供給せず、且つ反応器１へ供給するＣＦＯ－１１１２及び水素のモル比を、１：２に変更した以外は、例１と同様にして、出口ガスを得た後、ＨＦＯ－１１３２選択率、ＨＣＦＯ－１１２２ａ選択率、ＨＣＦＣ－１３２選択率、ＨＦＣ－１５２選択率、ＨＦＣ－１６１選択率及び転化率を求め、表１にまとめた。

[0052]

[表1]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11
触媒	種類	CuCl-$PtCl_2$	CuCl-$PtCl_2$	CuCl-$PtCl_2$	CuCl-$PtCl_2$	CuCl-$PtCl_2$	CuCl-$PtCl_2$	CuCl-$PtCl_2$	CuCl-$PdCl_2$	CuCl-$PdCl_2$	CuCl-NiCl2	Pd
	Pt/Cu	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100	1/20	-	-	-	-
	Pd/Cu	-	-	-	-	-	-	-	1/98	1/98	-	-
	Ni/Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1/98	-
反応条件	反応温度（℃）	249	269	269	301	301	301	303	200	281	352	80
	反応時間（秒）	23.0	22.1	16.7	33.9	21.0	17.4	16.1	28.9	24.7	14.8	35.5
	R1112、水素及び窒素のモル比	1:2:0.1	1:2:0.1	1:3:0.1	1:1:0.1	1:2:0.1	1:3:0.1	1:2:0.1	1:1:0.1	1:1:0.1	1:2:0.1	1:2
HFO-1132選択率(%)		2.0	4.2	3.5	7.9	14.7	16.7	8.4	0.5	10.0	2.3	52.7
HCFO-1122a選択率(%)		94.3	94.6	94.3	87.1	78.3	75.3	84.3	89.4	61.4	92.1	11.3
CFO-1112の水素置換体の選択率合計（%）		96.3	98.8	97.8	95.0	93.0	92.0	92.7	89.9	71.4	94.4	64.0
HCFC-132選択率(%)		0	0	0	0	0	0	0	0	7.3	0	0
HFC-152選択率(%)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	28.0
HFC-161収率(%)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.2
副生成物の選択率合計（%）		0	0	0	0	0	0	0	0	7.3	0.0	31.2
E/Z		0.46	0.46	0.70	0.75	0.80	0.80	0.74	0.23	0.46	0.44	-
転化率（%）		31.8	39.5	34.5	75.8	93.5	93.7	85.4	29.2	52.5	46.3	95.3

[0053] 表１より、パラジウム、白金、ニッケル、イリジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される１種以上の白金族金属を含む第一触媒及び銅、銀、金、亜鉛、クロム及びコバルトからなる群より選択される１種以上の第二金属を含む第二触媒を含有する金属混合触媒の存在下、ＣＦＯ－１１１２を水素と反応させることにより、副生成物の生成を抑制でき、且つＨＦＯ－１１３２及びＨＣＦＯ－１１２２ａが高い選択性で合成されており、ＣＦＯ－１１１２の水素置換体が選択的に製造できることが分かる。

[0054] ２０２１年１２月１４日に出願された日本国特許出願２０２１－２０２８７４号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記載された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] パラジウム、白金、ニッケル、イリジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される１種以上の白金族金属を含む第一触媒及び銅、銀、金、亜鉛、クロム及びコバルトからなる群より選択される１種以上の第二金属を含む第二触媒を含有する金属混合触媒の存在下、１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンを水素と反応させる、１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

[請求項2] 前記金属混合触媒において、前記第二金属の質量に対する前記白金族金属の質量の比が、１／１以下である、請求項１に記載の１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

[請求項3] 前記金属混合触媒が、担体により担持されており、且つ

前記担体１００質量部に対する前記担体に担持される前記白金族金属及び前記第二金属の合計担持量が、１～２０質量部である、請求項１又は請求項２に記載の１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

[請求項4] 前記担体が、活性炭を含む、請求項３に記載の１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

[請求項5] 前記１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンと前記水素とを反応させる温度が、１５０～４００℃である、請求項１～請求項４のいずれか一項に記載の１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

[請求項6] 前記１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの使用量に対する、前記水素の使用量のモル比が、１～５０である、請求項１～請求項５のいずれか一項に記載の１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

[請求項7] 前記白金族金属が、白金及びニッケルからなる群より選択される１種以上の金属である、請求項１～請求項６のいずれか一項に記載の１

，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

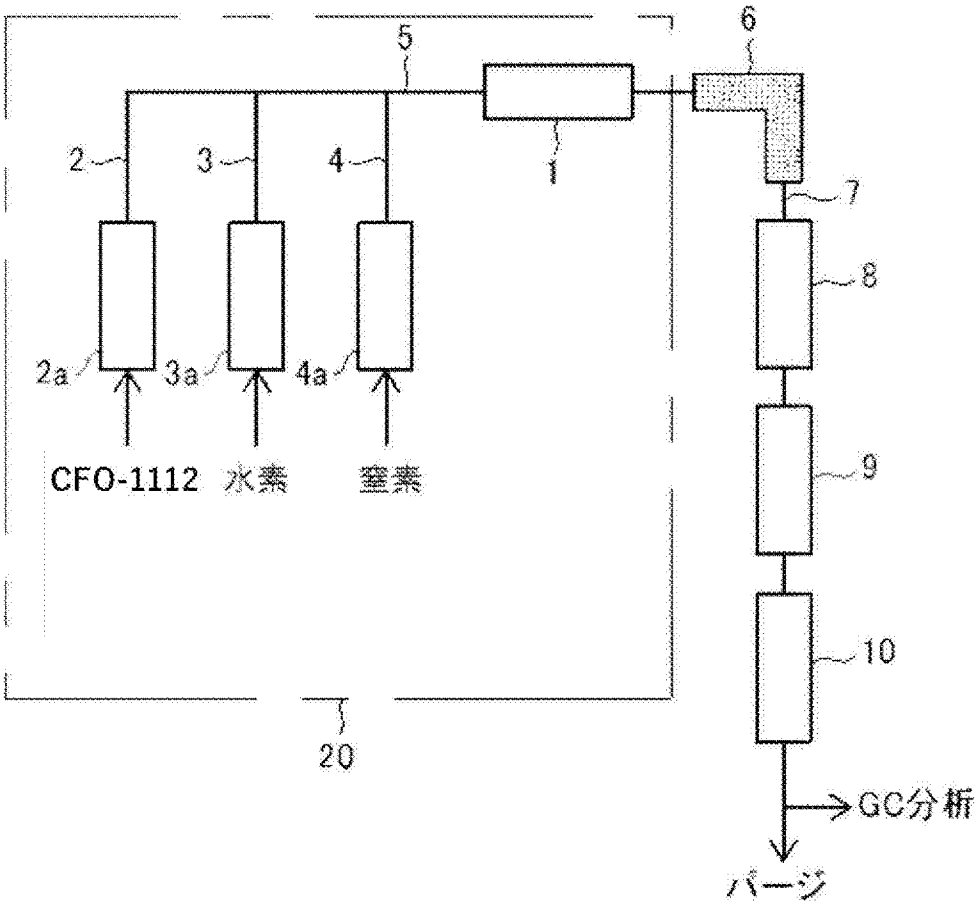
[請求項8] 前記第二金属が、銅及び銀からなる群より選択される１種以上の金属である、請求項１～請求項７のいずれか一項に記載の１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

[請求項9] 前記１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体が、１，２－ジフルオロエチレン及び１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンの少なくとも一方を含む、請求項１～請求項８のいずれか一項に記載の１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

[請求項10] 前記１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体が、１，２－ジフルオロエチレン及び１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを含み、且つ

前記１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを回収し、前記金属混合触媒の存在下、前記１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを水素と反応させる、請求項１～請求項９のいずれか一項に記載の１，２－ジクロロー１，２－ジフルオロエチレンの水素置換体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/037013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 17/25(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07C 21/18***(2006.01)i
FI: C07C17/25; 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)

C07C17/25; C07B61/00; C07C21/18

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-030730 A (AUSIMONT SPA) 09 February 1987 (1987-02-09) claims 1-10, p. 2, upper left column, line 7 to p. 4, upper left column, line 5	1, 3-10
Y		1-10
X	JP 2013-237624 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 28 November 2013 (2013-11-28) claim 4, paragraphs [0001], [0002], [0017]-[0023], [0030]	1, 3-10
Y		1-10
Y	JP 04-288028 A (ELF ATOCHEM SA) 13 October 1992 (1992-10-13) claims 1-10, paragraphs [0001]-[0068]	1-10
Y	WO 2016/031777 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 03 March 2016 (2016-03-03) claims 1-14, paragraphs [0001]-[0092]	1-10
A	JP 01-287044 A (AUSIMONT SRL) 17 November 1989 (1989-11-17)	1-10
A	WO 2020/105608 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 28 May 2020 (2020-05-28)	1-10
A	JP 2016-056132 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 21 April 2016 (2016-04-21)	1-10

☑ 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
05 December 2022	**20 December 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/JP2022/037013

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-126197 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 16 May 1995 (1995-05-16)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/037013

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 62-030730 A	09 February 1987	US 5118888 A claims 1-5, description, 1st to 4th row	
JP 2013-237624 A	28 November 2013	(Family: none)	
JP 04-288028 A	13 October 1992	US 5315045 A claims 1-10, description, 1st to 9th row EP 485246 A1	
WO 2016/031777 A1	03 March 2016	US 2017/0158587 A1 claims 1-14, paragraphs [0001]-[0159] EP 3187477 A1	
JP 01-287044 A	17 November 1989	US 5059729 A EP 324478 A1	
WO 2020/105608 A1	28 May 2020	JP 2020-83794 A US 2022/0017438 A1 EP 3885333 A1 CN 113166005 A	
JP 2016-056132 A	21 April 2016	(Family: none)	
JP 07-126197 A	16 May 1995	US 5756869 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/037013

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 17/25(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i
FI: C07C17/25; 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））

C07C17/25; C07B61/00; 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	１９７１－２０２２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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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 62-030730 A (アウシモント・ソチエタ・ペル・アツイオニ) 09.02.1987 (1987-02-09) 請求項1-10,公報第2頁左上欄7行-第4頁左上欄5行	1,3-10
Y		1-10
X	JP 2013-237624 A (旭硝子株式会社) 28.11.2013 (2013-11-28) 請求項4,段落[0001]-[0002],[0017]-[0023],[0030]	1,3-10
Y		1-10
Y	JP 04-288028 A (エルフ・アトケム・エス・アー) 13.10.1992 (1992-10-13) 請求項1-10,段落[0001]-[0068]	1-10
Y	WO 2016/031777 A1 (旭硝子株式会社) 03.03.2016 (2016-03-03) 請求項1-14,段落[0001]-[0092]	1-10
A	JP 01-287044 A (アウシモント・エッセ・エルレ・エルレ) 17.11.1989 (1989-11-17)	1-10
A	WO 2020/105608 A1 (ダイキン工業株式会社) 28.05.2020 (2020-05-28)	1-10

☑ 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	国際調査報告の発送日
05.12.2022	20.12.2022

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）
宮田　透 4H 4863
電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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 2016-056132 A (旭硝子株式会社) 21.04.2016 (2016-04-21)	1-10
A	JP 07-126197 A (セントラル硝子株式会社) 16.05.1995 (1995-05-16)	1-10

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/JP2022/037013

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 62-030730 A	09.02.1987	US 5118888 A 請求項1-5,明細書第1-4列	
JP 2013-237624 A	28.11.2013	（ファミリーなし）	
JP 04-288028 A	13.10.1992	US 5315045 A 請求項1-10,明細書第1-9列 EP 485246 A1	
WO 2016/031777 A1	03.03.2016	US 2017/0158587 A1 請求項1-14,段落[0001]-[0159] EP 3187477 A1	
JP 01-287044 A	17.11.1989	US 5059729 A EP 324478 A1	
WO 2020/105608 A1	28.05.2020	JP 2020-83794 A US 2022/0017438 A1 EP 3885333 A1 CN 113166005 A	
JP 2016-056132 A	21.04.2016	（ファミリーなし）	
JP 07-126197 A	16.05.1995	US 5756869 A	