

(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  
2022年1月13日(13.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/009985 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 19/12 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
C07C 17/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025945
- (22) 国際出願日: 2021年7月9日(09.07.2021)
- (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 2020-119061 2020年7月10日(10.07.2020) 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: 串田 恵 (KUSHIDA, Megumi); 〒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). 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).
- (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, IT, 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, 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING 2-CHLORO-1,1-DIFLUOROETHANE (HCFC-142), 1,1,2-TRIFLUOROETHANE (HFC-143), AND (E)-1,2-DIFLUOROETHYLENE (HFO-1132 (E)) AND/OR (Z)-1,2-DIFLUOROETHYLENE (HFO-1132 (Z))

(54) 発明の名称: 2-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン (HCFC-142)、1, 1, 2-トリフルオロエタン (HFC-143)、及び (E)-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (E)) 及び/又は (Z)-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (Z)) の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for preventing the decomposition of HCC-140, HCO-1130, and the like, which are source materials, and manufacturing HCFC-142, which is a target product, efficiently and with a high yield. This method for manufacturing HCFC-142 includes a step for carrying out one or more fluorination reactions by causing a chlorine-containing compound to come into contact with hydrogen fluoride in the presence of a stabilizing agent, and by said method, a reaction gas including HCFC-142, hydrogen chloride, and hydrogen fluoride is obtained.

(57) 要約: 原料であるHCC-140、HCO-1130等の分解を防ぎ、目的生成物であるHCFC-142を収率良く、効率的に製造する方法を提供する。HCFC-142の製造方法であって、含塩素化合物を、安定剤の存在下、フッ化水素と接触させることにより1以上のフッ素化反応を行う工程を含み、HCFC-142、塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る、HCFC-142の製造方法。



WO 2022/009985 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：

2-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン (HCFC-142)、1, 1, 2-トリフルオロエタン (HFC-143)、及び(E)-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (E)) 及び/又は(Z)-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (Z)) の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、2-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142)、1,1,2-トリフルオロエタン (HFC-143)、及び(E)-1,2-ジフルオロエチレン (HFO-1132(E)) 及び/又は(Z)-1,2-ジフルオロエチレン (HFO-1132(Z)) の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] HCFC-142等のフルオロエタンの製造方法としては、従来種々の方法が提案されている。

[0003] 特許文献1には、1,1,2-トリクロロエタン (HCC-140) 及び/又は1,2-ジクロロエチレン (HCO-1130) からHCFC-142を製造する方法が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、ヨードカーボン、及びヨードカーボンを分解に対して安定化する為のジエンベース化合物を含む熱伝達組成物が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特表2017-501992号公報  
特許文献2：特表2008-524433号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示は、原料であるHCC-140、HCO-1130等の分解を抑制し、目的生成物で

あるHCFC-142を収率良く、効率的に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

[0007] 本開示は、以下の項に記載の発明を包含する。

[0008] 項1.

2-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142) の製造方法であって、  
1,1,2-トリクロロエタン (HCC-140)、(E)-1,2-ジクロロエチレン (HCO-1130(E))、(Z)-1,2-ジクロロエチレン (HCO-1130(Z))、1,2-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141)、(E)-1-クロロ-2-フルオロエチレン (HCF0-1131(E))、及び(Z)-1-クロロ-2-フルオロエチレン (HCF0-1131(Z)) からなる群から選択される少なくとも一種の含塩素化合物を、安定剤の存在下、フッ化水素と接触させることにより1以上のフッ素化反応を行う工程を含み、HCFC-142、塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る、  
HCFC-142の製造方法。

[0009] 項2.

前記安定剤は、ヒドロキノン系安定剤、不飽和アルコール系安定剤、ニトロ系安定剤、アミン系安定剤、フェノール系安定剤、及びエポキシ系安定剤からなる群から選択される少なくとも1種の安定剤である、前記項1に記載の製造方法。

[0010] 項3.

前記フッ素化反応における前記含塩素化合物に対する前記フッ化水素のモル比は、1以上である、前記項1又は2に記載の製造方法。

[0011] 項4.

前記フッ素化反応は、触媒存在下で行う、請求項1~3のいずれかに記載の製造方法。

[0012] 項5.

前記触媒は、少なくとも一部がクロムを含む触媒である、前記項4に記載の製造方法。

[0013] 項 6.

前記フッ素化反応は、0 MPaG~2 MPaGの圧力条件で行う、前記項1~5のいずれかに記載の製造方法。

[0014] 項 7.

前記フッ素化反応は、150°C~600°Cの温度条件で行う、前記項6に記載の製造方法。

[0015] 項 8.

前記フッ素化反応は、気相で行い、前記含塩素化合物と前記フッ化水素との接触時間 $W/F_0$ は、 $0.1\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ ~ $100\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ である、前記項1~7のいずれかに記載の製造方法。

[0016] 項 9.

1,1,2-トリフルオロエタン (HFC-143) の製造方法であって、  
前記項1~8のいずれかに記載の製造方法により得た前記反応ガスに含まれるHCFC-142を、更に、フッ化水素と接触させることによりフッ素化反応を行う工程を含み、HFC-143、  
塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る、  
HFC-143の製造方法。

[0017] 項 10.

(E)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(E)) 及び/又は(Z)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(Z)) の製造方法であって、  
前記項9に記載の製造方法により得た前記反応ガスに含まれるHFC-143を、  
脱フッ化水素反応に供する工程を含む、HF0-1132(E)及び/又はHF0-1132(Z)の製造方法。

[0018] 本明細書では、次の通り記す。

[0019] 1,1,2-トリクロロエタン : HCC-140

(E)及び/又は(Z)-1,2-ジクロロエチレン : HCO-1130(E/Z)

(E)-1,2-ジクロロエチレン : HCO-1130(E)

(Z)-1,2-ジクロロエチレン : HCO-1130(Z)

1,2-ジクロロ-1-フルオロエタン : HCFC-141  
(E)及び/又は(Z)-1-クロロ-2-フルオロエチレン : HCF0-1131(E/Z)  
(E)-1-クロロ-2-フルオロエチレン : HCF0-1131(E)  
(Z)-1-クロロ-2-フルオロエチレン : HCF0-1131(Z)  
2-クロロ-1,1-ジフルオロエタン : HCFC-142  
1,1,2-トリフルオロエタン : HFC-143  
(E)及び/又は(Z)-1,2-ジフルオロエチレン : HF0-1132(E/Z)  
(E)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(E))  
(Z)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(Z))

前記「(E/Z)」は、E体（トランス体）及び/又はZ体（シス体）を含むことを意味する。

[0020] 本開示では、断りが無ければ、圧力はゲージ圧とする。

### 発明の効果

[0021] 本開示のHCFC-142の製造方法によれば、原料であるHCC-140、HCO-1130等の分解を抑制し、収率良く、効率的にHCFC-142を製造することができる。

### 発明を実施するための形態

[0022] 従来、HCFC-142を製造する為の原料となる、HCC-140 ( $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ ) や、HCO-1130(E/Z) ( $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ ) は、分解を起こし易く、分解によって、塩化水素 (HCl) が発生することが知られている。この為、HCC-140やHCO-1130(E/Z)の原料の取り扱いには注意が必要であった。

[0023] 本発明者等は、その様なHCC-140、HCO-1130(E/Z)等の分解が、HCFC-142を製造する際の転化率や選択率に影響するという課題を見出した。

[0024] 本開示の2-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142) の製造方法は、1,1,2-トリクロロエタン (HCC-140)、(E)-1,2-ジクロロエチレン (HCO-1130(E))、(Z)-1,2-ジクロロエチレン (HCO-1130(Z))、1,2-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141)、(E)-1-クロロ-2-フルオロエチレン (HCF0-1131(E))、及び(Z)-1-クロロ-2-フルオロエチレン (HCF0-1131(Z)) からなる群から選択される少なくとも一種の含塩素化合物を、安定剤の存在下、フッ化水素と接

触させることにより1以上のフッ素化反応を行う工程を含み、HCFC-142、塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る、ことを特徴とする。

[0025] 上記特徴を有する本開示のHCFC-142の製造方法によれば、原料であるHCC-140、HCO-1130等の分解を防ぎ、触媒を使用する時は触媒寿命を延ばし、副産物の生成を防ぎ、収率良く、効率的にHCFC-142を製造することができる。

[0026] (1) 原料化合物

本開示の製造方法では、原料化合物として、HCC-140、HCO-1130(E/Z)、HCF C-141、及びHCF0-1131(E/Z)からなる群から選択される少なくとも一種の含塩素化合物を用いる。

[0027] 前記「(E/Z)」は、E体（トランス体）及び／又はZ体（シス体）を含むことを意味する。

[0028] これらの含塩素化合物は、いずれも安価に入手可能である為、HCFC-142の製造方法を低コスト化できる。

[0029] これらの含塩素化合物の中でも、原料コストの観点から、好ましくは、HCC-140及びHCO-1130(E/Z)の少なくとも一種であり、より好ましくは、HCO-1130(E/Z)である。

[0030] (2) 安定剤

本開示の製造方法では、上記含塩素化合物を、安定剤の存在下、フッ化水素と接触させる。安定剤を用いることで、原料であるHCC-140、HCO-1130(E/Z)等の含塩素化合物の分解を防ぎ、触媒を使用する時は触媒寿命を延ばし、副産物の生成を抑制し、収率良く、効率的にHCFC-142を製造することができる。

[0031] 前記安定剤は、好ましくは、ヒドロキノン系安定剤、不飽和アルコール系安定剤、ニトロ系安定剤、アミン系安定剤、フェノール系安定剤、エポキシ系安定剤、及びその他からなる群より選ばれる少なくとも1種の安定剤を用いる。

[0032] ヒドロキノン系安定剤として、好ましくは、ヒドロキノンモノメチルエーテル（MEHQ）、メトキシヒドロキノン、及びメチルヒドロキノンからなる群

から選択される少なくとも1種のヒドロキノン系安定剤を用いる。

[0033] 不飽和アルコール系安定剤として、好ましくは、3-ブテン-2-オール、2-ブテン-1-オール、4-プロペン-1-オール、1-プロペン-3-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、3-メチル-3-ブテン-2-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-ヘキセン-1-オール、2,4-ヘキサジエン-1-オール、及びオレイルアルコールからなる群から選択される少なくとも1種の不飽和アルコール系安定剤を用いる。

[0034] ニトロ系安定剤として、好ましくは、ニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン等の脂肪族ニトロ化合物；ニトロベンゼン、*o*-、*m*-又は*p*-ジニトロベンゼン、*o*-、*m*-又は*p*-ニトロトルエン、ジメチルニトロベンゼン、*m*-ニトロアセトフェノン、*o*-、*m*-又は*p*-ニトロフェノール、*o*-ニトロアニソール、*m*-ニトロアニソール、及び*p*-ニトロアニソール等の芳香族ニトロ化合物からなる群から選択される少なくとも1種のニトロ系安定剤を用いる。

[0035] アミン系安定剤として、好ましくは、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジアリルアミン、*N*-メチルアニリン、ピリジン、モルホリン、*N*-メチルモルホリン、トリアリルアミン、アリルアミン、 $\alpha$ -メチルベンジルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジベンチルアミン、トリベンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジエチルアニリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、及びジエチルヒドロキシルアミンからなる群から選択される少なくとも1種のアミン系安定剤を用いる。

[0036] フェノール系安定剤として、好ましくは、2,6-ジターシャリーブチル-4-メ

チルフェノール、3-クレゾール、フェノール、1,2-ベンゼンジオール、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、及び2-メトキシフェノールからなる群から選択される少なくとも1種のフェノール系安定剤を用いる。

[0037] エポキシ系安定剤としては、好ましくは、ブチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、及び1,2-エポキシ-3-フェノキシプロパンからなる群から選択される少なくとも1種のエポキシ系安定剤を用いる。

[0038] その他の安定剤として、好ましくは、ブチルヒドロキシルエン、ブチルヒドロキシアニソール、2-プロパノール、及び $\alpha$ -ピネンからなる群から選択される少なくとも1種の安定剤を用いる。

[0039] 前記安定剤は、好ましくは、ヒドロキノン系安定剤、不飽和アルコール系安定剤、ニトロ系安定剤、アミン系安定剤、フェノール系安定剤、及びエポキシ系安定剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の安定剤であり、より好ましくは、ヒドロキノンモノメチルエーテル (MEHQ)、メトキシヒドロキノン、及びメチルヒドロキノンからなる群から選択される少なくとも1種のヒドロキノン系安定剤であり、更に好ましくは、ヒドロキノンモノメチルエーテル (MEHQ) である。

[0040] 前記安定剤の使用量 (含有量) は、上記含塩素化合物 (原料化合物) に対する安定剤の重量比として、好ましくは、10 ppm~50,000 ppm程度であり、より好ましくは、20 ppm~1,000 ppm程度であり、更に好ましくは、30 ppm~500 ppm程度であり、特に好ましくは、80 ppm~115 ppm程度で使用する。

[0041] 安定剤を前記範囲で用いることで、原料であるHCC-140、HCO-1130(E/Z)等の含塩素化合物の分解を防ぎ、触媒を使用する時は触媒寿命を延ばし、副産物の生成を防ぎ、収率良く、効率的にHCFC-142を製造することができる。

[0042] (3) フッ素化反応

本開示の製造方法は、上記含塩素化合物を、フッ化水素と接触させることにより、1以上のフッ素化反応を行う工程を含み、HCFC-142、塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る、ことを特徴とする。

[0043] フッ化水素によるフッ素化反応は、気相反応であっても良いし、液相反応であっても良い。また、HCFC-142を得るまでに要するフッ素化反応は、使用する含塩素化合物に応じて1つであっても良いし、2つ以上であってもよい。

[0044] 本開示では、断りが無ければ、圧力はゲージ圧とする。

[0045] (3-1) 気相反応

本開示の製造方法では、前記フッ素化反応は、好ましくは、気相で行う。

[0046] 気相反応の場合、後述する反応温度領域において、含塩素化合物とフッ化水素とが気体状態で接触できれば良く、含塩素化合物の供給時には、含塩素化合物が液体状態であってもよい。

[0047] 例えば、含塩素化合物が常温、常圧で液状である場合には、含塩素化合物を、気化器を用いて気化させてから予熱領域を通過させ、フッ化水素と接触させる混合領域に供給することによって、気相状態で反応を行うことができる。また、含塩素化合物を液体状態で反応装置に供給し、フッ化水素との反応領域に達した時に気化させて反応させても良い。

[0048] また、フッ化水素としては、反応器の腐食や触媒の劣化を抑制できるという理由から、好ましくは、無水フッ化水素を使用する。

[0049] 含塩素化合物を反応領域で気化させる方法については特に限定はなく、公知の方法を広く採用することが可能である。例えば、ニッケルビーズ、ハステロイ片等の熱伝導性が良好で、フッ素化反応における触媒活性が無く、且つ、フッ化水素に対して安定な材料を反応管内に充填して、反応管内の温度分布を均一にし、含塩素化合物の気化温度以上に加熱し、ここに液体状態の含塩素化合物を供給して気化させ、気相状態としても良い。

[0050] フッ化水素を反応器に供給する方法としては特に限定はなく、例えば、含塩素化合物と共に、気相状態で反応器に供給する方法を挙げることができる。

[0051] 含塩素化合物に対するフッ化水素のモル比

本開示の製造方法では、前記フッ素化反応における前記含塩素化合物に対する前記フッ化水素のモル比は、好ましくは、含塩素化合物（1モル）に対す

るフッ化水素のモル比が1以上であり、より好ましくは、5以上であり、更に好ましくは、10以上である。当該モル比の上限は限定的ではないが、エネルギーコストや生産性の観点から、好ましくは、60程度とする。

[0052] 上記モル比に設定することにより、含塩素化合物の転化率、及び／又はHCF C-142の選択率を、従来法よりも効率的な（良好な）範囲内に維持することができる。

[0053] 本明細書において、「転化率」とは、反応器に供給される含塩素化合物（原料化合物）のモル量に対する、反応器出口からの流出ガス（＝反応ガス）に含まれる、前記（含塩素化合物（原料化合物））以外の化合物の合計モル量の割合（モル%）を意味する。

[0054] 本明細書において、「選択率」とは、反応器出口からの流出ガス（＝反応ガス）に含まれる、前記（含塩素化合物（原料化合物））以外の化合物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（HCFC-142）のモル量の割合（モル%）を意味する。

[0055] 気相フッ素化反応では原料化合物としての含塩素化合物は反応器にそのまま供給してもよく、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスで希釈して供給してもよい。

[0056] 触媒

本開示の製造方法では、前記フッ素化反応は、好ましくは、触媒存在下で行う。

[0057] フッ素化反応を触媒存在下、気相で行う場合には、公知の気相フッ素化触媒を、広く採用することができ、特に限定はない。例えば、クロム、アルミニウム、コバルト、マンガン、ニッケル、及び鉄の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、ハロゲン酸化物、無機塩及びこれらの混合物が挙げられる。

[0058] 触媒は、これらの中でも、好ましくは、含塩素化合物の転化率を向上させる為に、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeCl}_3/\text{C}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等のクロム系触媒を使用する。

[0059] 酸化クロム／酸化アルミニウム系触媒は、米国特許第5155082号明細書に記

載されているもの、つまり、酸化クロム／酸化アルミニウム触媒（例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）や、これにコバルト、ニッケル、マンガン、ロジウム、及びルテニウムのハロゲン化物を複合したもの等を好適に使用できる。

[0060] 触媒は、一部又は全てが結晶化したものを用いても良く、非晶質を用いても良く、結晶性は適宜選択することができる。例えば、酸化クロムは、様々な粒子径のものを商業的に入手可能である。また、粒子径や結晶性を制御する為、硝酸クロムとアンモニアから水酸化クロムの沈降させた後、焼成させることで調製しても良い。

[0061] 上記触媒は単独で使用しても良く、その混合物を用いても良い。混合品として、例えば、購入品、調製品等の触媒に、調製方法や組成が異なる触媒を混合したものを使用しても良い。

[0062] また、担体として、種々の活性炭、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、アルミナ等を使用できる。

[0063] 例えば、上記クロム系触媒を使用する時は、クロム系触媒を、フッ素化反応に使用する前に無水フッ酸、含フッ素化合物等を用いてフッ素化処理に供して良く、特に無水フッ酸でフッ素化処理することが好ましい。

[0064] 気相フッ素化反応の反応温度

本開示の製造方法では、気相フッ素化反応における反応温度は、反応器中の温度として、好ましくは、 $150^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 程度であり、より好ましくは、 $200^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 程度であり、更に好ましくは、 $230^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 程度である。反応温度を $150^\circ\text{C}$ 程度以上に設定することにより、目的物の選択率を向上させることができる。また、反応温度を $600^\circ\text{C}$ 程度以下とすることにより、反応により炭化物が生成し、該炭化物が反応管壁や充填剤に付着及び／又は堆積することにより反応器を徐々に閉塞してしまうリスクを低減することができる。

[0065] なお、かかるリスクが想定される場合には、反応系中に酸素を同伴するか、あるいは一旦、反応を停止して酸素あるいは空気を流通させることにより、反応管内に残存する炭化物を燃焼除去することができる。

[0066] 気相フッ素化反応の酸素濃度

本開示の製造方法では、フッ素化反応における酸素濃度は、前記原料化合物の含塩素化合物に対して、好ましくは、0.1mol%~30mol%程度であり、好ましくは、0.5mol%~20mol%程度であり、更に好ましくは、1mol%~15mol%程度である。

[0067] 気相フッ素化反応の反応圧力

気相フッ素化反応における反応圧力については、含塩素化合物とフッ化水素とが気相状態で存在できる圧力であれば特に限定されるものではなく、常圧下、加圧下、減圧下のいずれでも良い。例えば、減圧下又は大気圧(0MPaG)下で実施することができ、原料が液体状態にならない程度の加圧下で実施することもできる。通常、圧力条件として、好ましくは、0 MPaG~2 MPaG程度の範囲であり、より好ましくは、0.2 MPaG~1 MPaG程度の範囲である。

[0068] 気相フッ素化反応の反応時間

本開示の製造方法では、気相フッ素化反応における反応時間は、特に限定的ではないが、通常、反応系に流す原料ガスの全流量 $F_0$  (0°C、0 MPaGでの流量: cc/sec) に対する触媒充填量 $W$  (g) の比率:  $W/F_0$  で表される接触時間を、好ましくは、0.1 g·sec/cc~100 g·sec/cc程度、より好ましくは、5 g·sec/cc~50 g·sec/cc程度とする。

[0069] なお、この場合の原料ガスの全流量とは、原料とする含塩素化合物とフッ化水素との合計流量に、更に不活性ガス、酸素等を用いる場合には、これらの流量を加えた量である。

[0070] (3-2) 液相反応

本開示の製造方法では、フッ素化反応を触媒存在下、液相で行う場合には、公知の液相フッ素化触媒を、採用することができ、特に限定はない。具体的には、ルイス酸、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属酸化物、IVb属の金属ハロゲン化物、及びVb属の金属ハロゲン化物からなる群より選択される1種以上を使用することができる。

[0071] 液相で行う場合、触媒は、好ましくは、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化錫、ハロゲン化タンタル、ハロゲン化チタン、ハロゲン化ニオブ、ハロゲ

ン化モリブデン、ハロゲン化鉄、フッ化クロムハロゲン化物、及びフッ化クロム酸化物からなる群より選択される1種以上を使用する。

[0072] 液相で行う場合、触媒は、より好ましくは、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{MoCl}_6$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、及び塩化物塩とフッ化水素から調製された $\text{SbCl}_{(5-y)}\text{F}_y$ 、 $\text{SbCl}_{(3-y)}\text{F}_y$ 、 $\text{SnCl}_{(4-y)}\text{F}_y$ 、 $\text{TaCl}_{(5-y)}\text{F}_y$ 、 $\text{TiCl}_{(4-y)}\text{F}_y$ 、 $\text{NbCl}_{(5-y)}\text{F}_y$ 、 $\text{MoCl}_{(6-y)}\text{F}_y$ 、 $\text{FeCl}_{(3-y)}\text{F}_y$ （ここで、 $y$ は、下限として0.1以上、上限としては、夫々の元素の価数以下である。）等の触媒である。

[0073] これらの触媒は、1種を単独で使用しても良いし、複数種を混合して使用しても良い。

[0074] これらの中でも、好ましくは、アンチモン系触媒を含み、より好ましくは、五塩化アンチモンを含む。

[0075] これらの触媒は、不活性になった場合には、公知の手法によって容易に再生可能である。触媒を再生する方法としては、塩素を触媒と接触させる方法が採用できる。例えば、液相フッ素化触媒100g当たり、約0.15 g/hr~25 g/hrの塩素を液相反応に加えることができる。

#### [0076] 液相フッ素化反応の反応温度

本開示の製造方法では、液相フッ素化反応における反応温度は、反応系中の温度として、好ましくは、50°C~200°C程度であり、より好ましくは、80°C~150°C程度である。反応温度を50°C以上に設定することにより、目的物の選択率及び生産性を向上させることができる。

#### [0077] 液相フッ素化反応の圧力

本開示の製造方法では、液相フッ素化反応における圧力は、気相反応の場合と同様に、好ましくは、0 MPaG~2 MPaG程度の範囲であり、より好ましくは、0.2 MPaG~1 MPaG程度の範囲である。

#### [0078] (3-3) 反応器

本開示の製造方法では、使用する反応器の形態は、特に限定されるものではなく、公知の反応器を広く使用することが可能である。例えば、触媒を充填した管型の流通型反応器を用いることができる。また、触媒の不存在下に

反応を行う場合には、例えば、空塔の断熱反応器や、フッ化水素と出発物質との気相混合状態を向上させる為の多孔質又は非多孔質の金属や媒体を充填した断熱反応器等を用いても良い。それ以外にも、熱媒体を用いて除熱及び／又は反応器内の温度分布を均一化した多管型反応器等を用いることも好ましい。

[0079] 空塔の反応器を使用する場合、内径の小さい反応管を用いて伝熱効率を良くする方法では、例えば、含塩素化合物の流量と、反応管の内径の関係は、線速度が大きく、且つ伝熱面積が大きくなるようにすることが好ましい。

[0080] 気相でのフッ素化反応及び液相でのフッ素化反応共に、反応器として、公知のものを広く使用することが可能であり、特に限定はない。反応器として、好ましくは、具体的に、ハステロイ (HASTALLOY)、インコネル (INCONEL)、モネル (MONEL)、インコロイ (INCOLLOY) 等のフッ化水素の腐食作用に抵抗性がある材料によって構成されるものを用いる。

[0081] (4) リサイクルする工程

本開示の製造方法によりHCFC-142、塩化水素及びフッ化水素を含む反応ガスを得た後は公知の各種の分離方法によりHCFC-142を得ることができる。フッ化水素は、フッ素化反応にリサイクルすることもできる。

[0082] 本開示では、HCFC-142 (目的化合物) の含有割合がより高められた組成物を回収する為に、前記HCC-140、HCO-1130(E/Z)、HCFC-141、及びHCF0-1131(E/Z)からなる群から選択される少なくとも一種の含塩素化合物 (原料化合物) を、安定剤の存在下、フッ化水素と接触させることにより1以上のフッ素化反応を行う工程の後、前記含塩素化合物 (原料化合物) を回収し、前記反応にリサイクルすることができる。

[0083] 本開示では、前記含塩素化合物 (原料化合物) を、安定剤の存在下、フッ化水素 (HF) と接触させる工程の後、好ましくは、反応ガスから、先ず、反応後に生じた塩化水素 (HCl) を主成分とするストリームを分離し、次に、前記含塩素化合物 (原料化合物) を主成分 (安定剤を含むことが有る) とするストリームを分離し、次に、HCFC-142 (目的化合物) を主成分とするストリ

ームを分離して、HCFC-142を回収する工程を含む。

[0084] 本開示では、好ましくは、次に、分離された前記含塩素化合物（原料化合物）を主成分とするストリーム（安定剤を含むことが有る）の少なくとも一部を、前記反応にリサイクルして、再び、安定剤の存在下（必要に応じて安定剤を添加することもできる）、フッ化水素（HF）と接触させる工程を含む。本開示では、好ましくは、繰り返し、HCFC-142（目的化合物）を回収することで、目的化合物の含有割合がより高められた組成物を得ることができる。

[0085] HCO-1130(E)からHCFC-142を製造する方法でリサイクルする工程を含む方法  
本開示のHCFC-142の製造方法は、HCO-1130(E)（含塩素化合物）を、安定剤の存在下、フッ化水素と接触させることにより1以上のフッ素化反応を行う工程を含み、HCFC-142、塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る。

[0086] 本開示のHCFC-142の製造方法は、好ましくは、前記反応後、反応ガスから、先ず、反応後に生じた塩化水素（HCl）を主成分とするストリームを分離し、次に、HCO-1130(E)（原料化合物の含塩素化合物）を主成分（安定剤を含むことが有る）とするストリームを分離し、次に、HCFC-142（目的化合物）を主成分とするストリームを分離して、HCFC-142を回収する工程を含む。

[0087] 本開示のHCFC-142の製造方法は、好ましくは、HCO-1130(E)（原料化合物の含塩素化合物）を主成分として含むストリーム（安定剤を含むことが有る）の少なくとも一部を、前記反応にリサイクルして、再び、安定剤の存在下（必要に応じて安定剤を添加する）、フッ化水素と接触させることにより1以上のフッ素化反応を行う工程を含み、HCFC-142、塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得ることを含む。

[0088] (5) 目的化合物

本開示のHCFC-142の製造方法は、上記含塩素化合物を、安定剤の存在下、フッ化水素と接触させることにより1以上のフッ素化反応を行う工程を含み、HCFC-142、塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る。得られたHCFC-142は、必要に応じて、精製処理を施した後に各種用途に用いることができる

- 。
- [0089] 本開示のHCFC-142の製造方法は、安定剤を用いることで、原料であるHCC-140、HC0-1130等の含塩素化合物の分解を防ぎ、触媒を使用する時は触媒寿命を延ばし、副産物の生成を抑制し、収率良く、効率的にHCFC-142を製造することができる。
- [0090] HCFC-142は、各種冷媒を製造する為の原料として、好ましく使用することができる。また、HCFC-142は、例えば、HFC-143やHF0-1132(E/Z)の原料として、好ましく使用することができる。
- [0091] 本開示は、更に、以下のHFC-143の製造方法及びHF0-1132(E)及び／又はHF0-1132(Z) (HF0-1132(E/Z)) の製造方法を包含する。
- [0092] 本開示のHFC-143の製造方法は、上記記載の製造方法により得た前記反応ガスに含まれるHCFC-142を、更に、フッ化水素と接触させることによりフッ素化反応を行う工程を含み、HFC-143、塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る、ことを特徴とする。
- [0093] 前記HFC-143の製造方法については、特に限定はなく、公知の方法を広く採用することが可能である。
- [0094] 本開示のHF0-1132(E)及び／又はHF0-1132(Z) (HF0-1132(E/Z)) の製造方法は、上記製造方法により得た前記反応ガスに含まれるHFC-143を、脱フッ化水素反応に供する工程を含み、HF0-1132(E/Z)を得る、ことを特徴とする。
- [0095] 前記HF0-1132(E/Z)の製造方法については、特に限定はなく、公知の方法を広く採用することが可能である。
- [0096] 本開示の各種製造方法は、安定剤を用いることで、原料であるHCC-140、HC0-1130等の含塩素化合物の分解を防ぎ、触媒を使用する時は触媒寿命を延ばし、副産物の生成を防ぎ、収率良く、効率的にHCFC-142を製造することができ、更には、収率良く、効率的にHFC-143、HF0-1132(E/Z)を製造することに繋がる。
- [0097] 以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示はこれらの例に何ら限定されるものではなく、本開示の要旨を逸脱しない範囲において、種々な

る形態で実施し得ることは勿論である。

## 実施例

[0098] 以下、実施例に基づき、本開示の実施形態をより具体的に説明する。但し、本開示は実施例の範囲に限定されるものではない。

### [0099] (1) 酸化フッ化クロム触媒の調製

酸化フッ化クロム触媒を、下記手順により調製した。

[0100] 先ず、特開平5-146680号公報に記載されている方法に沿って、 $Cr_xO_y$ で示される酸化クロムを調製した。詳細には、5.7%硝酸クロム水溶液765gに、10%アンモニア水を加え、これにより生じた沈殿を、ろ過により回収して洗浄した後、空气中で120℃、12時間乾燥させて水酸化クロムを得た。この水酸化クロムを、直径3.0mm、高さ3.0mmのペレット状に成形した。このペレットを、窒素気流中、400℃で2時間焼成して、酸化クロムを得た。得られた酸化クロムの比表面積（BET法による）は約200m<sup>2</sup>/gであった。

[0101] 次に、この酸化クロムにフッ素化処理を施して酸化フッ化クロム触媒を得た。

[0102] 詳細には、酸化クロムに、フッ化水素を含むガスを流通させて、200℃～360℃まで段階的に温度を上げながら加熱し、360℃に到達した後、フッ化水素により2時間フッ素化して酸化フッ化クロム触媒( $Cr_2O_3$ )を得た。

[0103] 得られた酸化フッ化クロム触媒( $Cr_2O_3$ )12gを、内径15mm、長さ1mの管状ハステロイ製反応器に充填した。

[0104] 上記反応器を、圧力0.6MPaG（ゲージ圧）下で、280℃に維持し、無水フッ化水素（HF）ガスを、9.3mL/min（0℃、0.6MPaGでの流量）の流速で、反応器に供給して、1時間維持した。

### [0105] (2) HCO-1130(E)からHCFC-142の製造

<気相フッ素化反応>

原料化合物：(E)-1,2-ジクロロエチレン（HCO-1130(E)）

目的化合物：2-クロロ-1,1-ジフルオロエタン（HCFC-142）

[0106] (実施例1) 安定剤：MEHQ有り

上記触媒を充填した反応器において、その後、安定剤のヒドロキノンモノメチルエーテル (MEHQ : Hydroquinone Monomethyl Ether) を80ppm (原料化合物 (含塩素化合物) のHC0-1130(E)に対する重量比) を含む、 $\text{CHCl}=\text{CHCl}$  (HC0-1130(E)) を0.92mL/min (0°C、0.6MPaGでのガス流量) の流速で供給した。

[0107] 供給時、HF : HC0-1130(E)のモル比を10 : 1とした。また、酸素 ( $\text{O}_2$ ) 濃度は、原料化合物 (含塩素化合物) のHC0-1130(E)に対して、10mol%含むガスとした。

[0108] 接触時間を $W/F_0$  10g · sec/cc (g · sec · mL<sup>-1</sup>) とした。

[0109] 反応開始から50時間後、HC0-1130(E)の転化率は16%であり、HCFC-142の選択率は83%であり、HFC-143の選択率は5.8%であった。

[0110] 反応開始から100時間後、HC0-1130(E)の転化率は13%であり、HCFC-142の選択率は82%であり、HFC-143の選択率は4.3%であった。

[0111] 表1に、その他の成分の結果も合わせて表す。

[0112] (実施例2) 安定剤 : ジエチルアミン有り

安定剤としてジエチルアミンを用い、原料化合物 (含塩素化合物) のHC0-1130(E)に対する重量比として、ジエチルアミンを10ppm含む反応条件としたこと以外は、上記実施例1と同じ条件で気相フッ素化反応を行った。

[0113] 反応開始から50時間後、HC0-1130(E)の転化率は16%であり、HCFC-142の選択率は81%であり、HFC-143の選択率は5.5%であった。

[0114] 反応開始から100時間後、HC0-1130(E)の転化率は12%であり、HCFC-142の選択率は80%であり、HFC-143の選択率は3.9%であった。

[0115] 表1には、その他の成分の結果も合わせて表す。

[0116] (比較例1) 安定剤無し

安定剤を用いない反応条件としたこと以外は、上記実施例1と同じ条件で気相フッ素化反応を行った。

[0117] 反応開始から50時間後、HC0-1130(E)の転化率は15%であり、HCFC-142の選択率は71%であり、HFC-143の選択率は1.3%であった。

[0118] 反応開始から100時間後、HCO-1130(E)の転化率は9%であり、HCFC-142の選択率は60%であり、HFC-143の選択率は0.7%であった。

[0119] 表1には、その他の成分の結果も合わせて表す。

[0120] [表1]

	気相フッ素化 反応		原料化合物 HCO-1130(E) 転化率[%]	HCFC-141 選択率[%]	HCFO-1131(E) 選択率[%]	HCFC-142 選択率[%]	HFC-143 選択率[%]
	安定剤有り MEHQ	50hr後 100hr後					
実施例 1	安定剤有り MEHQ	50hr後	16	2.1	7.4	83	5.8
		100hr後	13	3.7	8.0	82	4.3
実施例 2	安定剤有り ジエチルアミン	50hr後	16	2.3	7.5	81	5.5
		100hr後	12	4.0	8.2	80	3.9
比較例 1	安定剤無し	50hr後	15	3.3	7.5	71	1.3
		100hr後	9	5.0	8.5	60	0.7

[0121] (3) HCC-140からHCFC-142の製造

<気相フッ素化反応>

原料化合物：1,1,2-トリクロロエタン (HCC-140)

目的化合物：2-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142)

[0122] (実施例3) 安定剤：2-プロパノール有り

上記触媒を充填した反応器において、その後、安定剤の2-プロパノールを200ppm（原料化合物（含塩素化合物）のHCC-140に対する重量比）を含む、 $\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-140) を0.92mL/min (0°C、0.6MPaGでのガス流量) の流速で供給した。

[0123] 供給時、HF：HCC-140のモル比を10：1とした。また、酸素 ( $\text{O}_2$ ) 濃度は、原料化合物（含塩素化合物）のHCC-140に対して、10mol%含むガスとした。

[0124] 接触時間を $W/F_0$  10g・sec/cc ( $\text{g} \cdot \text{sec} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) とした。

[0125] 反応開始から50時間後、HCC-140の転化率は95%であり、HCFC-142の選択率は22%であり、HFC-143の選択率は0.2%であった。

[0126] 反応開始から100時間後、HCC-140の転化率は90%であり、HCFC-142の選択率は20%であり、HFC-143の選択率は0.2%であった。

[0127] 表2に、その他の成分の結果も合わせて表す。

[0128] (実施例4) 安定剤：1,2-ブチレンオキシド有り

安定剤として1,2-ブチレンオキシドを用い、原料化合物（含塩素化合物）のHCC-140に対する重量比として、1,2-ブチレンオキシドを500ppm含む反応条件としたこと以外は、上記実施例3と同じ条件で気相フッ素化反応を行った。

[0129] 反応開始から50時間後、HCC-140の転化率は93%であり、HCFC-142の選択率は21%であり、HFC-143の選択率は0.2%であった。

[0130] 反応開始から100時間後、HCC-140の転化率は88%であり、HCFC-142の選択率は18%であり、HFC-143の選択率は0.2%であった。

[0131] 表2には、その他の成分の結果も合わせて表す。

[0132] （比較例2）安定剤無し

安定剤を用いない反応条件としたこと以外は、上記実施例3と同じ条件で気相フッ素化反応を行った。

[0133] 反応開始から50時間後、HCC-140の転化率は88%であり、HCFC-142の選択率は17%であり、HFC-143の選択率は0.2%であった。

[0134] 反応開始から100時間後、HCC-140の転化率は76%であり、HCFC-142の選択率は13%であり、HFC-143の選択率は0.2%であった。

[0135] 表2には、その他の成分の結果も合わせて表す。

[0136] [表2]

表2							
	気相フッ素化	反応	原料化合物	HCFC-141	HCFO-1131 (E)	HCFC-142	HFC-143
			HCC-140 転化率[%]	選択率[%]	選択率[%]	選択率[%]	選択率[%]
実施例 3	安定剤有り 2-プロパノール	50hr後	95	5.8	1.7	22	0.2
		100hr後	90	7.6	1.8	20	0.2
実施例 4	安定剤有り 1,2-ブチレンオキシド	50hr後	93	5.9	1.8	21	0.2
		100hr後	88	7.9	1.8	18	0.2
比較例 2	安定剤無し	50hr後	88	9.0	1.7	17	0.2
		100hr後	76	11	1.8	13	0.2

[0137] （4）結果の考察

実施例の結果と比較例の結果とを比較すると、原料化合物のHCO-1130(E)又はHCC-140に、安定剤を添加して、フッ素化反応を行うことで、HCO-1130(E)又はHCC-140の転化率は向上し、HCFC-142及びHFC-143の選択率（収率）も向上すると評価できる。

- [0138] この結果から、HCO-1130(E)又はHCC-140に、安定剤を添加することで、触媒の劣化を抑えられ、触媒活性の低下を抑えることができると評価できる。
- [0139] また、HCO-1130(E)又はHCC-140（原料化合物）に、安定剤を添加することで、HCO-1130(E)又はHCC-140の分解を防ぐことにより、反応系中のHCl量を減らし、HCFC-142（目的化合物）及びHFC-143（次の目的化合物）の選択率が向上すると評価できる。
- [0140] 更に、反応系中のHCl量を減らすことにより、反応の平衡がフッ素化側に偏り、つまり、HCO-1130(E)又はHCC-140、或は途中生成物のHCFC-141から、HFC-142が生成する方向に進み易くなるので、目的化合物であるHCFC-142の選択率が向上すると評価できる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 2-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142) の製造方法であって、
- 1,1,2-トリクロロエタン (HCC-140)、(E)-1,2-ジクロロエチレン (HCO-1130(E))、(Z)-1,2-ジクロロエチレン (HCO-1130(Z))、1,2-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141)、(E)-1-クロロ-2-フルオロエチレン (HCFO-1131(E))、及び(Z)-1-クロロ-2-フルオロエチレン (HCFO-1131(Z)) からなる群から選択される少なくとも一種の含塩素化合物を、安定剤の存在下、フッ化水素と接触させることにより1以上のフッ素化反応を行う工程を含み、HCFC-142、塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る、
- HCFC-142の製造方法。
- [請求項2] 前記安定剤は、ヒドロキノン系安定剤、不飽和アルコール系安定剤、ニトロ系安定剤、アミン系安定剤、フェノール系安定剤、及びエポキシ系安定剤からなる群から選択される少なくとも1種の安定剤である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記フッ素化反応における前記含塩素化合物に対する前記フッ化水素のモル比は、1以上である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記フッ素化反応は、触媒存在下で行う、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記触媒は、少なくとも一部がクロムを含む触媒である、請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記フッ素化反応は、0 MPaG～2 MPaGの圧力条件で行う、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 前記フッ素化反応は、150℃～600℃の温度条件で行う、請求項6に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記フッ素化反応は、気相で行い、前記含塩素化合物と前記フッ化水素との接触時間 $W/F_0$ は、 $0.1\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc} \sim 100\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ である、

請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9]

1,1,2-トリフルオロエタン (HFC-143) の製造方法であって、

請求項1～8のいずれかに記載の製造方法により得た前記反応ガスに含まれるHCFC-142を、更に、フッ化水素と接触させることによりフッ素化反応を行う工程を含み、HFC-143、

塩化水素、及びフッ化水素を含む反応ガスを得る、

HFC-143の製造方法。

[請求項10]

(E)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(E)) 及び／又は(Z)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(Z)) の製造方法であって、

請求項9に記載の製造方法により得た前記反応ガスに含まれるHFC-143を、脱フッ化水素反応に供する工程を含む、HF0-1132(E)及び／又はHF0-1132(Z)の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025945

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C07C 19/12</i> (2006.01)i; <i>C07C 17/20</i> (2006.01)i; <i>C07B 61/00</i> (2006.01)i FI: C07C17/20; C07C19/12; C07B61/00 300		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C19/12; C07C17/20; 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-534899 A (BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH) 25 December 2014 (2014-12-25) claims, paragraphs [0015], [0025]	1-10
Y	US 2002/0183569 A1 (BOLMER, Michael S.) 05 December 2002 (2002-12-05) claims, paragraph [0006]	1-10
Y	JP 2010-534680 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 11 November 2010 (2010-11-11) claims, paragraph [0013]	1-10
Y	US 5569794 A (ALLIEDSIGNAL INC.) 29 October 1996 (1996-10-29) claims, column 3, lines 1-19	1-10
Y	JP 2019-196312 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 November 2019 (2019-11-14) claims, paragraphs [0060], [0061]	9-10
A	WO 2009/078234 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 25 June 2009 (2009-06-25) claims	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>16 September 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>28 September 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/025945**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-534899	A	25 December 2014	US 2014/0330051 A1 claims, paragraphs [0014], [0025] WO 2013/053800 A2 EP 2766117 A1 CN 103842075 A KR 10-2014-0077941 A	
US	2002/0183569	A1	05 December 2002	EP 1008575 A1	
JP	2010-534680	A	11 November 2010	US 2009/0030244 A1 claims, paragraphs [0014], [0015] WO 2009/015317 A1 EP 2170786 A KR 10-2010-0039352 A CN 101874009 A	
US	5569794	A	29 October 1996	(Family: none)	
JP	2019-196312	A	14 November 2019	(Family: none)	
WO	2009/078234	A1	25 June 2009	US 2010/0268002 A1 claims CN 101896447 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 19/12(2006.01)i; C07C 17/20(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i FI: C07C17/20; C07C19/12; 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）） C07C19/12; C07C17/20; 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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）		
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
Y	JP 2014-534899 A (パイエル・インテレクトユアル・プロパティイー・ゲー・エム・ ペー・ハー) 25.12.2014 (2014-12-25) 特許請求の範囲, [0015], [0025]	1-10
Y	US 2002/0183569 A1 (BOLMER MICHAEL S.) 05.12.2002 (2002-12-05) 特許請求の範囲, [0006]	1-10
Y	JP 2010-534680 A (ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド) 11.11.2010 (2010-11-11) 特許請求の範囲, [0013]	1-10
Y	US 5569794 A (ALLIEDSIGNAL INC.) 29.10.1996 (1996-10-29) 特許請求の範囲, 第3欄1-19行目	1-10
Y	JP 2019-196312 A (ダイキン工業株式会社) 14.11.2019 (2019-11-14) 特許請求の範囲, [0060], [0061]	9-10
A	WO 2009/078234 A1 (ダイキン工業株式会社) 25.06.2009 (2009-06-25) 請求の範囲	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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  16.09.2021	国際調査報告の発送日  28.09.2021	
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）  佐溝 茂良 4H 5275  電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

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/JP2021/025945

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-534899 A	25.12.2014	US 2014/0330051 A1 特許請求の範囲, [0014], [0025] WO 2013/053800 A2 EP 2766117 A1 CN 103842075 A KR 10-2014-0077941 A	
US 2002/0183569 A1	05.12.2002	EP 1008575 A1	
JP 2010-534680 A	11.11.2010	US 2009/0030244 A1 特許請求の範囲, [0014], [0015] WO 2009/015317 A1 EP 2170786 A KR 10-2010-0039352 A CN 101874009 A	
US 5569794 A	29.10.1996	(ファミリーなし)	
JP 2019-196312 A	14.11.2019	(ファミリーなし)	
WO 2009/078234 A1	25.06.2009	US 2010/0268002 A1 特許請求の範囲 CN 101896447 A	