

(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
2013年9月19日(19.09.2013)



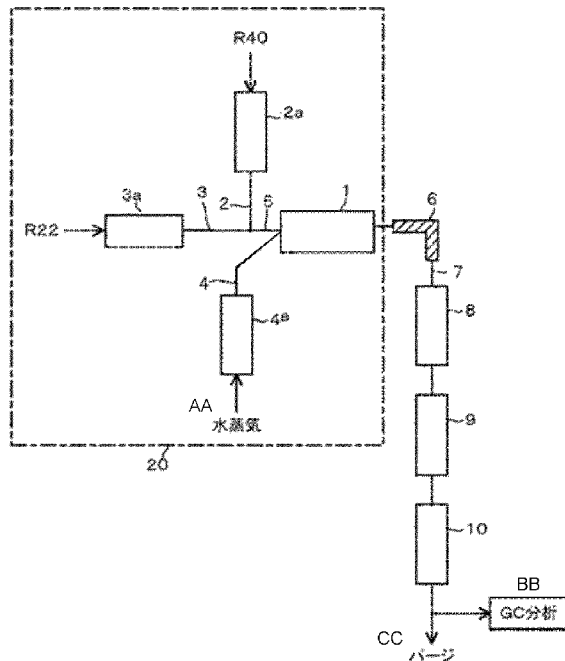
(10) 国際公開番号
WO 2013/137408 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/269 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057257
- (22) 国際出願日: 2013年3月14日(14.03.2013)
- (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 2012-057568 2012年3月14日(14.03.2012) JP
特願 2012-169497 2012年7月31日(31.07.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 古田 昇二(FURUTA, Shoji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 優(TAKEUCHI, Yu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5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 S I A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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR 2,3,3,3-TETRA-FLUOROPROPENE

(54) 発明の名称: 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法



AA Water vapor
BB GC analysis
CC Purge

(57) Abstract: Provided is an economic method for efficiently producing, in a sufficiently controlled state and in one reaction involving thermal decomposition, industrially useful HFO-1234yf, using readily procurable raw materials. Provided is a method for producing 2,3,3,3-tetra-fluoropropene from a raw material composition including chlorodifluoromethane and chloromethane, using a synthesizing reaction involving thermal decomposition, said method characterized by having: a step (a) in which chloromethane is pre-mixed with chlorodifluoromethane at a ratio of 0.01-3.0 mols chloromethane to 1 mol of chlorodifluoromethane and supplied to a reaction vessel, or same are supplied separately thereto; a step (b) in which a heat medium is supplied to the reaction vessel; and a step in which the heat medium is brought in contact with the chlorodifluoromethane and the chloromethane inside the reaction vessel, and 2,3,3,3-tetra-fluoropropene is generated.

(57) 要約: 調達容易な原料を使用し、熱分解を伴う1回の反応で、工業的に有用なHFO-1234yfを、十分に制御された状態かつ効率よく製造する経済的に有利な方法を提供する。クロロジフルオロメタンとクロロメタンを含む原料組成物から、熱分解を伴う合成反応により2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを製造する方法であって、(a)前記クロロジフルオロメタンの1モルに対して前記クロロメタンを0.01~3.0モルの割合で両者を予め混合し、または別々に反応器に供給する工程と、(b)熱媒体を前記反応器に供給する工程と、該反応器内でクロロ

ジフルオロメタンとクロロメタンに熱媒体を接触させて2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを生成する工程とを有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を提供する。

WO 2013/137408 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

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、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法に係り、特に、原料であるクロロジフルオロメタンとクロロメタンから、1回の反応で2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) 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) に代わる新しい冷媒として、近年大きな期待が寄せられている。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代えてその略称を用いる。

[0003] HFO-1234yfの製造方法としては、例えば、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HCFC-225ca) を相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液で脱フッ化水素させて得られる1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (CFO-1214ya) を合成原料とし、水素により還元して製造する方法が知られている。

[0004] しかし、このような方法では、多段階の反応を経るため設備コストが高くなる、中間生成物や最終生成物における蒸留・精製が難しい、などの問題がある。

[0005] 特許文献1には、異なる種類のハイドロクロロ炭素化合物（例えば、クロロメタンとクロロジフルオロメタン）を組み合わせ、水蒸気の共存下に84.5±5℃に加熱し、脱塩化水素・縮合させることによりHFO-1234yfや1, 1-ジフルオロエチレン (VdF) のようなフッ素原子含有オレ

フィン類が生成したことが提示されている。

また、特許文献2には、クロロメタンと、クロロジフルオロメタンまたはテトラフルオロエチレンとの混合物を、反応器内で電気ヒータのような通常の加熱手段により700～950℃の温度に加熱・分解して、HFO-1234yfを得る方法が提示されている。

[0006] しかしながら、特許文献2に示された方法では滞留時間の増加に伴い、副生成物である高沸物の生成・原料のカーボン化が起こり反応器が閉塞するおそれがあり、また副生する酸分の影響から、特殊な耐腐食装置（プラチナでライニングされた反応管等）が必要であり、工業的な製造を考えた場合、全く現実的でない。

特許文献1に記載された方法では、原料成分が十分に反応に供されておらず、たとえば、クロロメタンの転化率は17%と効率的な反応が達成されてはいなかった。また、得られる生成物中のVdFの割合が高く、必ずしもHFO-1234yfを効率よく製造しているとは言い難かった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公昭40-2132号公報（実施例4）

特許文献2：米国特許第2931840号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記観点からなされたものであり、調達の容易な原料を使用し、熱分解を伴う1回の反応で、工業的に有用なHFO-1234yfを、十分に制御された状態かつ効率よく製造する経済的に有利な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

[0009] 本発明は、クロロジフルオロメタン（R22）とクロロメタン（R40）から、2，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）

を製造する方法であって、(a) 前記R 2 2の1モルに対して前記R 4 0が0.01～3モルの割合となる量の前記R 2 2と前記R 4 0とを、予め混合し、または別々に反応器に供給する工程と、(b) 熱媒体を前記反応器に供給する工程と、(c) 前記反応器内で前記R 2 2および前記R 4 0に前記熱媒体を接触させて前記H F O - 1 2 3 4 y fを生成する工程とを有することを特徴とするH F O - 1 2 3 4 y fの製造方法を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明の製造方法によれば、調達が容易なR 2 2とR 4 0を原料として、中間生成物を反応系から取り出すことなく、そのまま反応させ、工業的に有用なH F O - 1 2 3 4 y fを効率よく製造することができる。したがって、従来公知のH F O - 1 2 3 4 y fを製造する方法に比べて、原料および製造設備に要するコストを大幅に低減することができる。

[0011] また、本発明の製造方法によれば、製造(反応)条件の制御が容易であり、よって定量的なH F O - 1 2 3 4 y fの製造が可能となり経済的なメリットが大きい。具体的には、R 2 2とR 4 0を原料とする熱分解を伴う合成反応において、反応混合物中に占めるH F O - 1 2 3 4 y fの割合を、反応混合物においてその含有割合が高くなりがちなV d Fとの相対関係において、一定値以上とできる点で経済的に有利である。またさらに、副生物のリサイクルも可能であり、経済的な効果が大きい。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の製造方法に使用する反応装置の一例を示す図である。

[図2]本発明の製造方法に使用する反応装置の他の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明は、原料として、クロロジフルオロメタン(R 2 2)とクロロメタン(R 4 0)を用い、熱媒体の存在下で、熱分解を伴う合成反応により、H F O - 1 2 3 4 y fを製造する方法を提供する。そして、この製造方法は、

(a) 前記R 2 2の1モルに対して前記R 4 0を0.01～3モルの割合

となる量の前記R 2 2と前記R 4 0とを、予め混合し、または別々に反応器に供給する工程と、

(b) 熱媒体を前記反応器に供給する工程と、

(c) 前記反応器内で前記R 2 2および前記R 4 0に前記熱媒体を接触させる工程とを有する。

[0014] 本発明の製造方法は、連続式の製造方法であっても、バッチ式の製造方法であってもよい。連続式の製造方法において、上記割合のR 2 2およびR 4 0の反応器への供給と熱媒体の反応器への供給、およびH F O - 1 2 3 4 y fを含む反応混合物の前記反応器からの取り出しは、いずれも連続的に行われる。バッチ式の製造では、(a) 工程におけるR 2 2とR 4 0の供給と(b) 工程における熱媒体の供給とは、どちらが先であっても、あるいは同時であってもよい。すなわち、原料と熱媒体のいずれか一方の供給の際に、反応器内に他方が供給されていない場合でも、先に供給された原料または熱媒体の滞留中に、後から供給される成分が供給され、原料と熱媒体とが反応器内で所定の時間接触すればよい。

本発明の製造方法は、製造効率の点で連続式の方法であるのが好ましい。以下、本発明の方法を連続式の製造に適用する実施形態について説明するが、これに限定されない。

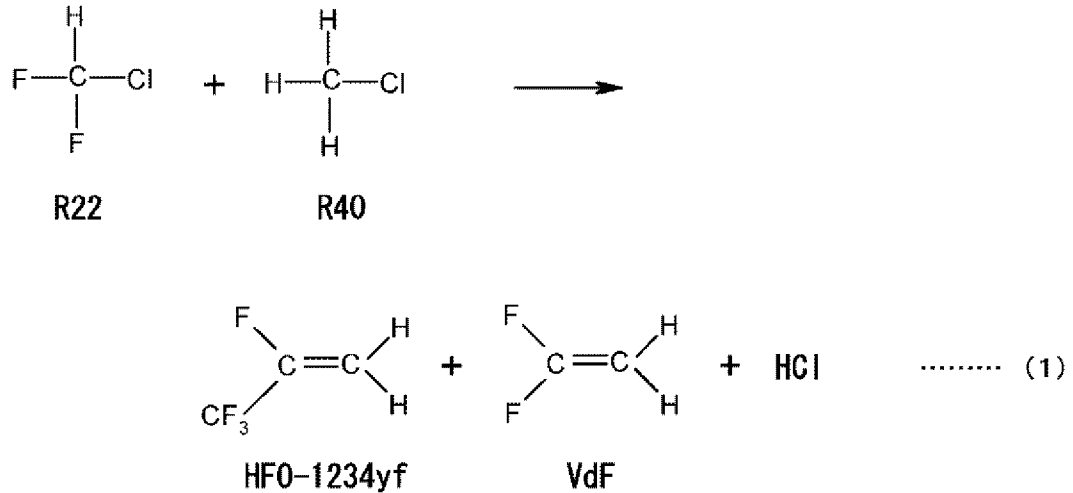
なお、前記反応器からH F O - 1 2 3 4 y fを含む反応混合物を取り出す工程を、以下、工程(d)という。したがって、上記連続的な製造方法においては、上記工程(a)、工程(b)および工程(d)はすべて同時に行われる。

[0015] <R 2 2およびR 4 0による合成反応>

本発明の製造方法において、反応器内の主な反応を下記式(1)に示す。

[0016]

[化1]



[0017] 原料であるR22およびR40は、反応器内で熱分解および脱塩化水素反応によりジフルオロカルベン（F₂C：）とR40とを含む混合物を生成し、さらにこれらは、直接付加反応して、あるいは1種以上の中間体を経て、テトラフルオロプロペン、特にHF0-1234yfへと転化されると考えられる。本発明においては、これら熱分解反応からHF0-1234yfの生成反応までを、熱分解を伴う合成反応という。

また、反応器内では、上記式（1）に示すとおり副生物として主にVdFが生成する。なお、反応条件によっては、VdF以外にもある程度の量で、後述するような他の副生物が生成する場合があるが、式（1）においては最も典型的な副生物であるVdFのみを記載している。

[0018] <原料>

本発明のHF0-1234yfの製造方法は、R22とR40を原料として用いる。

反応器に供給するR22の供給量に対するR40の供給量のモル比（R22の供給モル量、R40の供給モル量をそれぞれR22、R40で表した場合のR40/R22）は、0.01～3である。なお、原料および熱媒体を、反応器内を連続的に流通させて反応を行わせる本実施形態において、原料各成分および熱媒体の供給量は、単位時間当たりの供給量を示すものとする

。なお、モル比R40/R22は、0.1～3の範囲がより好ましく、0.1～1.5の範囲が特に好ましい。

[0019] モル比R40/R22を上記範囲とすることで、原料成分の転化率、特にR40の転化率を高くすることができる。また、反応器から取り出される反応混合物における、HFO-1234yfの割合をVdFとの相対的な割合として高くすることができる。具体的には、反応器から取り出される反応混合物におけるHFO-1234yfとVdFの含有割合をモル比で、HFO-1234yfのモル量/VdFのモル量（以下、「HFO-1234yf/VdF」と示す）として0.14以上とすることができる。モル比HFO-1234yf/VdFは、好ましくは0.17以上であり、さらに好ましくは0.20以上である。モル比HFO-1234yf/VdFの値が0.14以上であれば、HFO-1234yfの製造方法として経済的に優位性があるといえる。

[0020] 原料としては、これら2成分に加えて、反応器内で熱分解してF₂C₂を発生しうる含フッ素化合物（R22以外）、例えば、VdF、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロペン（HFP）、オクタフルオロシクロブタン（RC318）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンオキサイド（HFPO）を使用することができる。原料成分としてさらにこのような反応器内で熱分解してF₂C₂を発生しうる含フッ素化合物を用いる場合には、新たに用意した含フッ素化合物を用いてもよいが、前記熱分解を伴う合成反応において副生する含フッ素化合物、例えば、VdF、TFE、HFP、RC318、CTFE、トリフルオロエチレン等から選ばれる1種以上を用いることが、リサイクルの観点から好ましい。

以下、R22以外の、反応器内で熱分解してF₂C₂を発生しうる含フッ素化合物を、VdF等という。

[0021] 本発明の製造方法において、反応器の出口から取り出される反応混合物には未反応原料成分、反応生成物、副生物および熱媒体等が含まれる。これら

から、熱媒体および目的生成物であるHFO-1234yfを分離し、さらに、VdF等以外の副生物を除去することで、未反応原料のR22およびR40とVdF等とから主として構成される混合物が得られる。この混合物を、新たなR22とR40とともに反応器に供給することで、VdF等のリサイクルが可能となり、経済的に有利である。

[0022] 各原料成分は、常温のまま反応器に導入してもよいが、反応器内での反応性を向上させるために、反応器に導入する際の温度を加熱等により調整してもよい。ただし、R22などのF₂C₂を発生しうる含フッ素化合物とR40とは、反応性を向上させるのに好適な温度範囲が異なるので、温度調整を別々に行うことが好ましい。

[0023] 反応器に供給するR22の温度、および反応器に供給するVdF等の温度は、反応性がある程度高いが、カーボン化はしにくい温度とするという観点から0~600℃とするのが好ましい。

より反応性を高めるという観点からは、R22およびVdF等を、反応器に導入する前に常温(25℃)以上600℃以下に加熱することが好ましく、100~500℃に加熱することがより好ましい。

また、反応器に供給するR40の温度は、反応性の観点から0~1200℃とするのが好ましい。より反応性を高めるという観点からは、R40を反応器に導入する前に常温以上1200℃以下に加熱することが好ましく、100~800℃に加熱することがより好ましい。

ただし、反応器に供給する上記各原料成分の温度はそれぞれ、以下に説明する工程(c)における反応器内の温度以下に設定される。

[0024] R22およびR40、さらに必要に応じて用いられるVdF等、の各原料成分の反応器への供給は、別々であってもよいし、各成分を混合してから供給してもよい。各成分を混合してから供給する場合には、原料成分をグループに分けて、例えば、R22およびVdF等とそれ以外に分けて、各グループでそれぞれ各成分を混合し反応器に別々に供給してもよいし、全原料成分を混合してから供給してもよい。上記温度条件の違いを考慮すれば、R22

および必要に応じて用いられる V d F 等を混合し上記好ましい温度条件に調整して反応器に供給し、これとは別に R 4 0 を上記好ましい温度条件に調整して反応器に供給することが好ましい。

[0025] なお、R 2 2 および R 4 0、さらに必要に応じて用いられる V d F 等、の各原料成分を予め混合してから、反応器に供給する場合は、反応器の手前で反応・分解が進行してしまうことを防ぐという観点から、反応器に導入する際の温度は 6 0 0 °C 未満にすることが好ましく、特に 5 0 0 °C 未満にすることが好ましい。

[0026] <熱媒体>

本発明における熱媒体は、前記原料と反応器内で一定の時間接触するように、反応器に供給される。熱媒体は、反応器内の温度で熱分解が生じない媒体であり、具体的には 1 0 0 ~ 1 2 0 0 °C の温度で熱分解しない媒体であるのが好ましい。熱媒体としては、水蒸気、窒素および二酸化炭素から選ばれる 1 種以上の気体が挙げられ、水蒸気を 5 0 体積%以上含み、残部が窒素および／または二酸化炭素である気体の使用が好ましい。上記式 (1) の熱分解反応で生成する H C l を塩酸にして除くため、熱媒体における水蒸気の含有割合は 5 0 体積%以上が好ましく、実質的に水蒸気のみ (1 0 0 体積%) からなる気体の使用が特に好ましい。

[0027] 熱媒体の供給量は、熱媒体および原料の供給量の合計の 2 0 ~ 9 8 体積%となる割合が好ましく、5 0 ~ 9 5 体積%がより好ましい。熱媒体および原料の供給量の合計に対する熱媒体の供給量の割合を 2 0 体積%以上とすることで、高沸物の生成や原料のカーボン化を抑制しながら上記式 (1) の熱分解反応を進行させて、H F O - 1 2 3 4 y f を効率よく製造できるようになる。また、上記割合が 9 8 体積%を超えると、生産性が著しく低下するため、工業的に現実的でない。

また、反応器に供給する熱媒体の温度は、その熱分解と原料成分の反応性の観点から 1 0 0 ~ 1 2 0 0 °C とするのが好ましい。原料成分の反応性をより高めるという観点からは、反応器に導入する熱媒体の温度を 6 0 0 ~ 9 0

0℃とすることがより好ましく、700～900℃とするのが特に好ましい。

[0028] このように供給される熱媒体と上記原料との反応器内での接触時間は、0.01～10秒間とするのが好ましく、0.2～3.0秒間とするのがより好ましい。接触時間を0.01～10秒間とすることで、HFO-1234yfの生成反応を十分に進行させ、かつ副生物の生成を抑えることができる。なお、熱媒体と原料との接触時間は、原料の反応器内での滞留時間に相当し、原料の反応器への供給量（流量）を調節することで制御できる。

[0029] <反応器>

反応器としては、後述する反応器内温度および圧力に耐えるものであれば、特に形状は限定されず、例えば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、または鉄、ニッケルを主成分とする合金等が挙げられる。

[0030] 工程（c）における反応器内の温度は、反応器に供給される原料を構成する各成分、すなわちR40、R22および必要に応じて用いられるVdF等の温度以上の温度とし、かつ400～1200℃とすることが好ましく、600～900℃の範囲がさらに好ましく、710～900℃の範囲が特に好ましく、710～830℃の範囲が最も好ましい。反応器内の温度を400～1200℃の範囲とすることで、上記式（1）で示される熱分解を伴う生成反応の反応率を高め、HFO-1234yfを効率よく得ることができる。

[0031] 反応器内の温度は、反応器に供給される前記熱媒体の温度および圧力を調整することで制御することができる。また、前記反応器内の温度が最も好ましい温度範囲（710～830℃）になるように、電気ヒータ等により反応器内を補助的に加熱することもできる。

[0032] 反応器内の圧力は、ゲージ圧で0～2.0MPaとすることが好ましく、0～0.5MPaの範囲がさらに好ましい。

[0033] <反応装置>

本発明において、H F O - 1 2 3 4 y f の製造に使用される反応装置の一例を、図 1 および図 2 に示す。

反応装置 2 0 は、電気ヒータ等の加熱手段を備えた反応器 1 を有する。反応器 1 には、第 1 の原料成分である R 4 0 の供給ライン 2、第 2 の原料成分である R 2 2 の供給ライン 3、および熱媒体としての水蒸気の供給ライン 4 が、以下に示すように接続されている。なお、反応器 1 における加熱手段の設置は必須ではない。

[0034] R 4 0 の供給ライン 2 および R 2 2 の供給ライン 3 には、それぞれ電気ヒータ等を備えた予熱器（プレヒータ） 2 a、3 a が設置されており、供給される各原料成分が所定の温度に予熱されてから反応器 1 に供給される。また、水蒸気の供給ライン 4 には、過熱水蒸気発生器 4 a が設置されており、供給される水蒸気の温度および圧力が調整される。

[0035] これらの供給ライン 2、3、4 はそれぞれ別々に反応器 1 に接続されていてもよいが、一部または全部の供給ラインは反応器 1 の手前で連結されて反応器 1 に接続されていてもよい。

たとえば、図 1 に示すように、それぞれの予熱器 2 a、3 a を経た後の供給ライン 2、3 を連結することで、全ての原料成分が混合された原料混合物が、原料混合供給ライン 5 から反応器 1 に供給され、水蒸気は、原料混合供給ライン 5 とは別に、水蒸気供給ライン 4 から反応器 1 に供給されるように構成してもよい。

また、図 2 に示すように、R 4 0 の供給ライン 2、R 2 2 の供給ライン 3、水蒸気の供給ライン 4 はそれぞれ別々に反応器 1 に接続され、R 4 0、R 2 2 および水蒸気が別個に反応器 1 に供給されて反応器 1 の入り口付近でこれらが一体に混合されるように構成することもできる。

[0036] 反応器 1 の出口には、水冷器のような冷却手段 6 が設置された出口ライン 7 が接続されている。出口ライン 7 には、さらに、水蒸気および酸性液回収槽 8、アルカリ洗浄装置 9 および脱水塔 1 0 が順に設置されている。そして、脱水塔 1 0 により脱水された後、得られたガスの各成分がガスクロマトグ

ラフィ（GC）のような分析装置により分析・定量されるようになっている。

なお、HFO-1234yfを含有する反応混合物が反応器1から取り出され、上記のように出口ライン7以降の処理によって塩化水素などの酸性物質、水蒸気、水などが除去されて得られたガスを以下出口ガスという。

[0037] <出口ガス成分>

本発明の製造方法においては、HFO-1234yfを上記出口ガスの成分として得ることができる。出口ガスが含有するHFO-1234yf以外の化合物としては、メタン、エチレン、VdF、TFE、HFP、CTFE、トリフルオロエチレン、RC318、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze）、1,2-ジフルオロエチレン等が挙げられる。

[0038] これらの成分のうちで、メチレン基（=CH₂）またはメチル基（-CH₃）を有するメタンおよびエチレンは、原料成分のR40に由来する化合物であり、フッ素原子を有するVdF、TFE、HFP、CTFE、トリフルオロエチレン、RC318、HFO-1234ze、1,2-ジフルオロエチレンは、いずれも原料成分のR22に由来する化合物である。なお、HFO-1234yfおよびVdF、さらにHFO-1234ze、1,2-ジフルオロエチレンは、R22に由来する化合物であるとともに、R40に由来する化合物でもある。

[0039] 出口ガスに含まれるHFO-1234yf以外の上記成分は、蒸留等の既知の手段により、望まれる程度に除去することができる。そして、分離されたVdF、TFE、HFP、CTFE、トリフルオロエチレン、およびRC318は、F₂C：を発生し得る化合物であり、原料の一部としてリサイクルが可能である。なお、得られるVdF、TFE、HFP、CTFE等は、必要に応じて、PVdF（VdF重合体）、PTFE（TFE重合体）、FEP（TFE-HFP共重合体）、VdF-HFP共重合体、PCTFE（CTFE重合体）、ECTFE（エチレン-CTFE共重合体）等のフッ素樹

脂の原料として使用することもできる。

[0040] 本発明の製造方法によれば、R 2 2 と R 4 0 を原料として、1 回の反応で、地球温暖化係数 (GWP) が 4 と小さい、新冷媒として有用な H F O - 1 2 3 4 y f を効率よく製造することができる。例えば、本発明の製造方法は、H C F C - 2 2 5 c a を原料として C F O - 1 2 1 4 y a を経由して H F O - 1 2 3 4 y f を製造する多段階反応が必要な方法に比べて、原料および製造設備に要するコストを低減することができるばかりでなく、製造に必要なエネルギーを圧倒的に低減することができる。

[0041] また、本発明の製造方法によれば、熱媒体を用いることで、製造 (反応) 条件の制御、特に温度条件の制御が容易であり、よって定量的な H F O - 1 2 3 4 y f の製造が可能となり経済的なメリットが大きい。具体的には、R 2 2 と R 4 0 を原料とする熱分解を伴う合成反応において、反応混合物中に占める H F O - 1 2 3 4 y f の割合を、反応混合物においてその含有割合が高くなりがちな V d F との相対関係において、一定値以上、例えば、反応混合物における H F O - 1 2 3 4 y f と V d F の含有割合をモル比で、 $H F O - 1 2 3 4 y f / V d F$ として 0. 1 4 以上、とすることができる点で経済的に有利である。またさらに、 $F_2C :$ を発生し得る副生物をリサイクルして原料成分として使用することも可能であり、経済的な効果が大きい。

実施例

[0042] 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。

[0043] [実施例 1]

図 1 に示す反応装置を用い、R 2 2 と R 4 0 とからなる原料ガスから、以下に示すようにして粗 H F O - 1 2 3 4 y f を得た。

[0044] 炉内温度 5 0 0 °C に設定した電気炉内のステンレス製チューブの予熱器 2 a に、R 4 0 を連続的に導入し、R 4 0 を 5 0 0 °C に加熱した。また、炉内温度 5 0 0 °C に設定した電気炉内のステンレス製チューブの予熱器 3 a に、R 2 2 を連続的に導入し、R 2 2 を 5 0 0 °C に加熱した。

[0045] 炉内温度 850°C に設定した電気炉である加熱蒸気発生器 4 a によって加熱されたスチーム（水蒸気）を、0.04 MPa で内温 850°C に管理された反応器 1 に供給した。さらに、予め加熱されて上記温度に調整された原料ガス成分（R 40 および R 22）を、原料成分の供給量のモル比が、 $R 40 / R 22 = 1.5$ となり、かつ、ガス供給量全体に対する水蒸気の供給割合（水蒸気 / (R 40 + R 22 + 水蒸気) なる体積比で表される割合）が 87 体積% となるようにして反応器 1 に供給した。なお、反応器 1 は、内圧（ゲージ圧）0.04 MPa で内温 850°C で管理した。以下、圧力はいずれもゲージ圧とする。

[0046] こうして、反応器内の原料ガスの滞留時間が 1 秒間となるように、原料ガスの流量（単位時間当たりの供給量）を制御し、反応混合物のガスを反応器の出口より取り出した。反応器内温度の実測値は 850°C であり、反応器内圧力の実測値は 0.042 MPa であった。なお、反応器の出口より取り出された反応混合物のガスには、反応により生成または副生したガスの他に、未反応の原料ガスも含まれる。

[0047] 次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、100°C 以下に冷却し、蒸気および酸性液の回収とアルカリ洗浄を順に行ってから脱水処理した後、得られた出口ガスをガスクロマトグラフィで分析して、出口ガスに含まれるガス成分のモル組成を計算した。これらの結果を、反応の条件とともに表 1 に示す。

なお、R 40 および R 22 のプレヒート温度は、プレヒート用の各電気炉における設定温度であり、水蒸気温度は、水蒸気加熱用の電気炉における設定温度である。また、水蒸気圧力は設定圧力である。

[0048] また、ガスクロマトグラフィでの分析で得られた出口ガスのモル組成を基にして、出口ガスにおける、HFO-1234yf と VdF のモル比、 $HFO-1234yf / VdF$ を算出した。さらに、R 40 の収率と転化率（反応率）、R 40 由来の各成分の収率と選択率、R 22 の収率と転化率（反応率）、R 22 由来の各成分の収率と選択率をそれぞれ求めた。これらの結果

を表 1 の下欄に示す。

[0049] なお、上記値は、それぞれ以下のことを意味するものである。

(R 4 0 収率)

出口ガス中の R 4 0 由来成分 (メチレン基またはメチル基を持つ成分) のうちで、R 4 0 が占める割合 (モル%) をいう。

(R 4 0 転化率 (反応率))

出口ガス中の R 4 0 由来成分のうちで、R 4 0 の占める割合 (R 4 0 収率) が X% であるとき、(100 - X) % を R 4 0 の転化率 (反応率) という。反応した R 4 0 の割合 (モル%) を意味する。

(R 4 0 由来の各成分の収率)

出口ガス中の R 4 0 由来成分のうち R 4 0 以外の各化合物の占める割合 (モル%) 。

(R 4 0 由来の各成分の選択率)

反応した R 4 0 のうちで、R 4 0 以外の各成分に転化したのは各々何%かをいう。各成分の選択率は、「R 4 0 由来の各成分の収率」 / 「R 4 0 の転化率 (反応率)」で求められる。

[0050] (R 2 2 収率)

出口ガス中の R 2 2 由来成分 (フッ素原子を持つ成分) のうちで、R 2 2 の占める割合 (モル%) をいう。

(R 2 2 転化率 (反応率))

出口ガス中の R 2 2 由来成分のうちで、R 2 2 の占める割合 (R 2 2 収率) が X% であるとき、(100 - X) % を R 2 2 の転化率 (反応率) という。反応した R 2 2 の割合 (モル%) を意味する。

(R 2 2 由来の各成分の収率)

出口ガス中の R 2 2 由来成分のうち R 2 2 以外の各化合物の占める割合 (モル%) 。

(R 2 2 由来の各成分の選択率)

反応した R 2 2 のうちで、R 2 2 以外の各成分に転化したのは各々何%か

をいう。各成分の選択率は、「R 2 2 由来の各成分の収率」 / 「R 2 2 の転化率（反応率）」で求められる。

[0051] (H F O - 1 2 3 4 y f / V d F)

出口ガス中のV d Fに対するH F O - 1 2 3 4 y fの割合（モル比）である。

「出口ガス中のH F O - 1 2 3 4 y fのモル%」 / 「出口ガス中のV d Fのモル%」で求められる。出口ガス中にH F O - 1 2 3 4 y fがV d Fに対してどのくらいの割合（モル比）で存在しているかを表す。

[0052] [実施例 2 ~ 4]

R 2 2 の供給量に対するR 4 0 の供給量のモル比（R 4 0 / R 2 2）を、表 1 に示す通りに変更した以外は実施例 1 と同様な条件で反応を行なわせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例 1 と同様に処理した後、得られた出口ガスを実施例 1 と同様に分析した。結果を反応の条件とともに表 1 に示す。

[0053] [比較例 1、2]

R 2 2 の供給量に対するR 4 0 の供給量のモル比（R 4 0 / R 2 2）を4（比較例 1）、または5（比較例 2）に変更した以外は実施例 1 と同様な条件で反応を行なわせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例 1 と同様に処理した後、得られた出口ガスを実施例 1 と同様に分析した。結果を反応の条件とともに表 1 に示す。

[0054]

[表1]

実施例番号		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	
製造条件	反応器内温度(°C)	850	850	850	850	850	850	
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
	滞留時間(s)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	R40/R22(モル比)	1.5	0.5	0.25	0.1	4.0	5.0	
	R40温度(°C)	500	500	500	500	500	500	
	R22温度(°C)	500	500	500	500	500	500	
	熱媒体(水蒸気)/(R40+R22+水蒸気)×100(体積%)	87	87	87	87	87	87	
	熱媒体温度(°C)	850	850	850	850	850	850	
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
反応ガス分析結果	出口ガスモル組成(モル%)	TFE	0.23	2.24	6.05	8.91	0.08	1.36
		VdF	49.29	59.08	40.42	22.26	26.38	22.96
		HFP	0.27	1.55	4.93	10.67	0.08	0.09
		トリフルオロエチレン	0.79	3.81	6.50	9.43	0.27	0.23
		RC318	0.01	0.00	0.00	0.00	0.08	0.03
		HFO-1234yf	6.88	10.48	9.08	5.08	3.10	2.64
		R22	0.25	1.80	4.05	6.17	0.07	0.35
		CTFE	0.32	1.10	2.07	3.08	0.08	0.08
		R40	33.99	8.30	4.40	3.77	61.36	64.78
		その他	7.96	11.63	22.51	30.65	8.51	7.48
		合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	HFO-1234yf/VdF	0.140	0.177	0.225	0.228	0.117	0.115	
	R40収率(%)	35.23	9.85	6.74	8.78	61.69	66.56	
	R40転化率(=R40反応率)(%)	64.77	90.15	93.26	91.22	38.31	33.44	
	R40由来収率(%)	HFO-1234yf	7.13	12.44	13.90	11.84	3.11	2.71
		VdF	51.09	70.14	61.92	51.89	26.52	23.58
		その他	6.55	7.57	17.45	27.50	8.68	7.15
	R40由来選択率(%)	HFO-1234yf	11.01	13.80	14.91	12.98	8.12	8.12
		VdF	78.88	77.80	66.39	56.88	69.22	70.51
		その他	10.11	8.39	18.71	30.15	22.66	21.37
	R22収率(%)	0.33	1.47	2.67	3.44	0.17	0.93	
	R22転化率(=R22反応率)(%)	99.67	98.53	97.33	96.56	99.83	99.07	
	R22由来収率(%)	TFE	0.61	3.68	7.97	9.95	0.38	7.28
		HFO-1234yf	18.07	17.17	11.97	5.67	15.50	14.13
		VdF	64.74	48.40	26.66	12.44	66.06	61.37
		HFP	1.08	3.81	9.75	17.88	0.59	0.74
		トリフルオロエチレン	2.08	6.25	8.57	10.53	1.36	1.24
CTFE		0.83	1.81	2.73	3.44	0.38	0.40	
RC318		0.04	0.00	0.00	0.00	0.78	0.28	
その他		12.23	17.41	29.67	36.65	14.78	13.63	
R22由来選択率(%)	TFE	0.61	3.73	8.19	10.31	0.38	7.35	
	HFO-1234yf	18.13	17.43	12.30	5.88	15.53	14.26	
	VdF	64.95	49.12	27.39	12.88	66.17	61.95	
	HFP	1.08	3.87	10.02	18.52	0.59	0.75	
	トリフルオロエチレン	2.08	6.34	8.81	10.91	1.37	1.25	
	CTFE	0.83	1.83	2.80	3.56	0.38	0.41	
	RC318	0.04	0.00	0.00	0.00	0.78	0.28	
	その他	12.27	17.67	30.49	37.95	14.80	13.76	

[0055] [実施例5]

実施例1と同様に、図2に示す反応装置を用い、R22とR40とからな

る原料ガスから、以下に示すようにして粗HFO-1234yfを得た。

[0056] 炉内温度600℃に設定した電気炉内のステンレス製チューブに、R40を連続的に導入し、R40を600℃に加熱した。また、炉内温度300℃に設定した電気炉内のステンレス製チューブに、R22を連続的に導入し、R22を300℃に加熱した。

予め加熱されて上記温度に調整されたこれらの原料ガス成分（R40およびR22）と、炉内温度750℃に設定した電気炉によって加熱されたスチーム（水蒸気）とを、原料成分の供給量のモル比が、 $R40/R22=3$ となり、かつガス供給量全体に対する水蒸気の供給割合（水蒸気/ $(R40+R22+水蒸気)$ なる体積比で表される割合）が90体積%となるようにして、内圧0.04MPaで内温800℃に管理された反応器に供給した。

[0057] こうして、反応器内の原料ガスの滞留時間が0.5秒間となるように、原料ガスの流量（単位時間当たりの供給量）を制御し、反応混合物のガスを反応器の出口より取り出した。反応器内温度の実測値は800℃であり、反応器内圧力の実測値（ゲージ圧）は0.042MPaであった。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、得られた出口ガスを実施例1と同様に分析した。結果を反応条件とともに表2に示す。

[0058] [実施例6～11]

R22の供給量に対するR40の供給量のモル比（ $R40/R22$ ）を表2に示す通りに変更した以外は実施例5と同様な条件で反応を行なわせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、得られた出口ガスを実施例1と同様に分析した。結果を反応条件とともに表2に示す。

[0059] [比較例3]

R22の供給量に対するR40の供給量のモル比（ $R40/R22$ ）を10に変更した以外は実施例5と同様な条件で反応を行なわせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した

後、得られた出口ガスを実施例1と同様に分析した。結果を反応の条件とともに表2に示す。

[0060] [表2]

実施例番号		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例3	
製造条件	反応器内温度(°C)	800	800	800	800	800	800	800	800	
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
	滞留時間(s)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	R40/R22(モル比)	3.0	2.0	1.3	0.5	0.4	0.3	0.1	10.0	
	R40温度(°C)	600	600	600	600	600	600	600	600	
	R22温度(°C)	300	300	300	300	300	300	300	300	
	熱媒体(水蒸気)/(R40+R22+水蒸気)×100(体積%)	90	90	90	90	90	90	90	90	
	熱媒体温度(°C)	750	750	750	750	750	750	750	750	
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
	反応ガス分析結果	出口ガスマル組成(モル%)	TFE	8.146	11.94	16.47	31.68	31.50	39.22	52.64
VdF			12.245	16.08	18.05	16.02	17.62	15.85	10.50	6.69
HFP			0.136	0.22	0.30	0.62	0.69	0.79	1.38	0.00
トリフルオロエチレン			0.298	0.29	0.26	0.20	0.26	0.25	0.32	0.09
RC318			0.063	0.12	0.20	0.59	0.61	0.79	1.29	0.01
HFO-1234yf			2.523	3.54	4.32	4.80	5.06	4.93	3.42	0.86
R22			0.869	1.89	2.60	4.00	3.28	6.11	7.39	1.69
CTFE			0.127	0.22	0.30	0.52	0.58	0.63	0.81	0.04
R40			65.076	58.85	53.12	39.63	37.97	29.25	19.86	82.54
その他			10.516	6.84	4.36	1.93	2.43	2.19	2.40	5.63
合計		100.000	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
HFO-1234yf/VdF		0.206	0.220	0.240	0.299	0.287	0.311	0.326	0.128	
R40収率(%)		71.93	69.43	67.06	64.58	61.25	57.38	57.46	86.31	
R40転化率(=R40反応率)(%)		28.07	30.57	32.94	35.42	38.75	42.62	42.54	13.69	
R40由来収率(%)		HFO-1234yf	2.79	4.18	5.46	7.82	8.16	9.66	9.90	0.90
		VdF	13.53	18.97	22.78	26.12	28.42	31.08	30.38	7.00
		その他	11.75	7.42	4.69	1.48	2.17	1.88	2.26	5.79
R40由来選択率(%)		HFO-1234yf	9.93	13.66	16.58	22.09	21.07	22.66	23.27	6.57
	VdF	48.21	62.07	69.18	73.74	73.34	72.93	71.42	51.12	
	その他	41.86	24.26	14.25	4.17	5.59	4.41	5.31	42.32	
R22収率(%)	2.35	3.58	3.85	3.95	3.17	5.03	5.05	10.10		
R22転化率(=R22反応率)(%)	97.65	96.42	96.15	96.05	96.83	94.97	94.95	89.90		
R22由来収率(%)	TFE	44.15	45.06	48.81	62.47	60.95	64.62	71.99	29.23	
	HFO-1234yf	13.67	13.36	12.82	9.46	9.79	8.12	4.68	10.25	
	VdF	33.18	30.35	26.75	15.80	17.04	13.06	7.18	39.90	
	HFP	1.11	1.24	1.35	1.82	2.01	1.96	2.83	0.00	
	トリフルオロエチレン	1.61	1.11	0.76	0.39	0.51	0.41	0.43	1.09	
	CTFE	0.69	0.82	0.90	1.03	1.11	1.03	1.11	0.42	
	RC318	0.69	0.90	1.21	2.34	2.37	2.61	3.52	0.17	
	その他	2.55	3.58	3.54	2.74	3.03	3.17	3.20	8.83	
R22由来選択率(%)	TFE	45.21	46.73	50.77	65.04	62.95	68.04	75.82	32.51	
	HFO-1234yf	14.00	13.86	13.33	9.85	10.11	8.55	4.93	11.40	
	VdF	33.98	31.48	27.82	16.45	17.60	13.75	7.56	44.39	
	HFP	1.13	1.29	1.41	1.90	2.07	2.07	2.98	0.00	
	トリフルオロエチレン	1.65	1.15	0.79	0.40	0.53	0.43	0.46	1.21	
	CTFE	0.71	0.85	0.94	1.08	1.15	1.09	1.17	0.47	
	RC318	0.70	0.94	1.26	2.44	2.45	2.75	3.71	0.19	
	その他	2.61	3.71	3.68	2.85	3.13	3.34	3.37	9.82	

[0061] [実施例12~16]

反応器内の原料ガスのモル比(R40/R22)、滞留時間およびR40のガス温度を表3に示す通りに変更した以外は実施例5と同様な条件で反応

を行なわせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例 1 と同様に処理した後、得られた出口ガスを実施例 1 と同様に分析した。結果を反応条件とともに表 3 に示す。

[0062]

[表3]

実施例番号		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	
製造条件	反応器内温度(°C)	800	800	800	800	800	
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
	滞留時間(s)	3.0	1.5	1.0	0.75	0.3	
	R40/R22(モル比)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	R40温度(°C)	600	600	600	600	300	
	R22温度(°C)	300	300	300	300	300	
	熱媒体(水蒸気)/(R40+R22+水蒸気)×100(体積%)	90	90	90	90	90	
	熱媒体温度(°C)	750	750	750	750	800	
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
反応ガス分析結果	出口ガスモル組成(モル%)	TFE	10.03	13.98	19.35	25.58	39.56
		VdF	42.64	38.56	34.09	27.65	10.36
		HFP	1.25	1.20	1.14	0.97	0.40
		トリフルオロエチレン	0.69	0.60	0.47	0.35	0.15
		RC318	0.16	0.24	0.37	0.50	0.49
		HFO-1234yf	11.40	10.51	9.48	7.80	2.84
		R22	5.29	5.72	6.21	6.91	9.20
		CTFE	1.00	1.03	0.99	0.86	0.30
		R40	23.15	23.46	23.98	26.28	35.27
		その他	4.38	4.70	3.93	3.09	1.44
		合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	HFO-1234yf/VdF	0.267	0.273	0.278	0.282	0.274	
	R40収率(%)	29.33	31.49	34.72	41.72	71.79	
	R40転化率(=R40反応率)(%)	70.67	68.51	65.28	58.28	28.21	
	R40由来収率(%)	HFO-1234yf	14.45	14.11	13.73	12.38	5.79
		VdF	54.02	51.76	49.35	43.89	21.10
		その他	2.21	2.65	2.21	2.00	1.33
	R40由来選択率(%)	HFO-1234yf	20.44	20.59	21.03	21.24	20.52
		VdF	76.44	75.55	75.59	75.32	74.78
		その他	3.12	3.86	3.38	3.44	4.70
	R22収率(%)	4.99	5.22	5.49	6.05	8.29	
	R22転化率(=R22反応率)(%)	95.01	94.78	94.51	93.95	91.71	
	R22由来収率(%)	TFE	18.89	25.52	34.25	44.77	71.33
		HFO-1234yf	21.48	19.18	16.79	13.65	5.13
		VdF	40.16	35.19	30.17	24.20	9.35
		HFP	3.52	3.28	3.02	2.54	1.09
		トリフルオロエチレン	1.30	1.09	0.83	0.61	0.26
CTFE		1.89	1.87	1.76	1.51	0.53	
RC318		0.59	0.88	1.29	1.74	1.76	
その他		7.17	7.78	6.40	4.92	2.26	
R22由来選択率(%)	TFE	19.89	26.92	36.24	47.66	77.78	
	HFO-1234yf	22.61	20.24	17.76	14.53	5.59	
	VdF	42.27	37.12	31.93	25.76	10.19	
	HFP	3.71	3.46	3.19	2.70	1.19	
	トリフルオロエチレン	1.37	1.16	0.88	0.65	0.29	
	CTFE	1.99	1.97	1.86	1.61	0.58	
	RC318	0.62	0.92	1.37	1.86	1.92	
	その他	7.55	8.21	6.77	5.24	2.46	

[0063] [実施例 17～22]

R40およびR22のモル比（R40／R22）、ガス温度を表4に示す通りに変更した以外は実施例5と同様な条件で反応を行なわせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、得られた出口ガスを実施例1と同様に分析した。結果を反応条件とともに表4に示す。

[0064]

[表4]

実施例番号		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	
製造条件	反応器内温度(°C)	800	800	800	800	800	800	
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
	滞留時間(s)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	R40/R22(モル比)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	R40温度(°C)	10	300	500	600	700	800	
	R22温度(°C)	10	300	300	300	300	300	
	熱媒体(水蒸気)/(R40+R22+水蒸気)×100(体積%)	90	90	90	90	90	90	
	熱媒体温度(°C)	800	800	800	800	800	800	
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
反応ガス分析結果	出口ガスモル組成(モル%)	TFE	36.05	33.74	33.52	32.82	32.86	31.03
		VdF	19.40	20.75	21.03	21.44	22.34	25.73
		HFP	0.77	0.77	0.79	0.77	0.79	0.87
		トリフルオロエチレン	0.25	0.28	0.27	0.28	0.29	0.50
		RC318	0.66	0.61	0.60	0.59	0.59	0.54
		HFO-1234yf	5.61	5.81	5.83	5.90	6.17	6.63
		R22	6.88	6.23	6.71	7.32	7.33	7.69
		CTFE	0.66	0.67	0.69	0.70	0.73	0.76
		R40	27.15	28.71	28.06	27.46	25.68	20.62
		その他	2.55	2.44	2.51	2.72	3.21	5.63
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	HFO-1234yf/VdF	0.289	0.280	0.277	0.275	0.276	0.258	
	R40収率(%)	50.97	50.88	49.99	48.89	45.93	36.56	
	R40転化率(=R40反応率)(%)	49.03	49.12	50.01	51.11	54.07	63.44	
	R40由来収率(%)	HFO-1234yf	10.53	10.29	10.39	10.51	11.04	11.76
		VdF	36.43	36.78	37.47	38.16	39.96	45.63
		その他	2.07	2.05	2.15	2.44	3.07	6.05
	R40由来選択率(%)	HFO-1234yf	21.48	20.95	20.78	20.56	20.41	18.54
		VdF	74.29	74.88	74.92	74.67	73.91	71.92
		その他	4.23	4.17	4.30	4.77	5.68	9.54
	R22収率(%)	5.70	5.32	5.71	6.24	6.14	6.23	
	R22転化率(=R22反応率)(%)	94.30	94.68	94.29	93.76	93.86	93.77	
	R22由来収率(%)	TFE	59.76	57.68	57.06	55.92	55.01	50.29
		HFO-1234yf	9.30	9.93	9.93	10.06	10.33	10.75
		VdF	16.08	17.73	17.90	18.26	18.70	20.86
		HFP	1.91	1.98	2.02	1.97	1.99	2.11
		トリフルオロエチレン	0.42	0.47	0.46	0.47	0.49	0.81
CTFE		1.10	1.15	1.17	1.19	1.21	1.23	
RC318		2.20	2.07	2.05	2.01	1.97	1.76	
その他		3.51	3.67	3.71	3.89	4.16	5.96	
R22由来選択率(%)	TFE	63.38	60.92	60.51	59.64	58.60	53.63	
	HFO-1234yf	9.86	10.48	10.53	10.73	11.00	11.47	
	VdF	17.06	18.73	18.98	19.48	19.92	22.24	
	HFP	2.03	2.09	2.14	2.10	2.12	2.25	
	トリフルオロエチレン	0.44	0.50	0.48	0.50	0.53	0.86	
	CTFE	1.17	1.22	1.24	1.27	1.29	1.31	
	RC318	2.34	2.19	2.17	2.14	2.10	1.88	
	その他	3.72	3.88	3.93	4.15	4.43	6.36	

[0065] [実施例23~30]

反応器内の温度、原料ガスの滞留時間、R40/R22のモル比、およびR40のガス温度を表5に示す通りに変更した以外は実施例5と同様な条件で反応を行なわせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、得られた出口ガスを実施例1と同様に分析した。結果を反応条件とともに表5に示す。

[0066] [表5]

実施例番号		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	
製造条件	反応器内温度(°C)	860	860	830	830	770	770	740	710	
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
	滞留時間(s)	0.3	0.5	0.25	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	
	R40/R22(モル比)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	R40温度(°C)	600	600	300	300	600	300	300	300	
	R22温度(°C)	300	300	300	300	300	300	300	300	
	熱媒体(水蒸気)/(R40+R22+水蒸気)×100(体積%)	90	90	90	90	90	90	90	90	
	熱媒体温度(°C)	880	880	750	750	750	750	750	750	
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
反応ガス分析結果	出口ガスモル組成(モル%)	TFE	23.23	7.83	39.36	10.66	44.32	43.27	44.15	38.25
		VdF	35.85	56.97	14.22	45.89	9.92	8.93	4.32	2.53
		HFP	1.50	1.35	0.62	1.57	0.47	0.43	0.24	0.12
		トリフルオロエチレン	0.75	1.35	0.32	1.45	0.16	0.13	0.07	0.04
		RC318	0.21	0.01	0.55	0.11	0.86	0.83	0.65	0.34
		HFO-1234yf	5.87	8.34	3.75	9.96	3.45	3.20	1.45	0.74
		R22	6.58	3.79	3.04	2.23	7.45	7.68	12.07	21.28
		CTFE	1.01	1.39	0.21	0.67	0.34	0.32	0.14	0.04
		R40	20.27	13.09	36.15	21.96	30.91	33.68	35.86	35.88
		その他	4.73	5.87	1.79	5.50	2.13	1.52	1.04	0.79
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	HFO-1234yf/VdF	0.164	0.146	0.263	0.217	0.347	0.358	0.336	0.291	
	R40収率(%)	31.51	16.08	65.67	27.4	68.16	72.47	85.1	90.8	
	R40転化率(=R40反応率)(%)	68.49	83.92	34.33	72.6	31.84	27.53	14.9	9.2	
	R40由来収率(%)	HFO-1234yf	9.13	10.24	6.81	12.4	7.60	6.88	3.4	1.9
		VdF	55.72	69.97	25.84	57.2	21.87	19.22	10.3	6.4
		その他	3.65	3.70	1.68	3.0	2.38	1.43	1.2	0.9
R40由来選択率(%)	HFO-1234yf	13.33	12.21	19.83	17.1	23.86	24.98	23.2	20.3	
	VdF	81.35	83.38	75.26	78.8	68.68	69.83	69.0	69.8	
	その他	5.33	4.41	4.91	4.1	7.46	5.19	7.8	9.9	
R22収率(%)	5.58	3.35	2.72	2.1	6.12	6.53	10.7	20.3		
R22転化率(=R22反応率)(%)	94.42	96.65	97.28	97.9	93.88	93.47	89.3	79.7		
R22由来収率(%)	TFE	39.43	13.86	70.45	19.6	72.86	73.60	78.1	72.9	
	HFO-1234yf	9.97	14.76	6.71	18.3	5.66	5.44	2.6	1.4	
	VdF	30.43	50.41	12.73	42.1	8.15	7.60	3.8	2.4	
	HFP	3.81	3.57	1.67	4.3	1.17	1.10	0.6	0.3	
	トリフルオロエチレン	1.26	2.39	0.57	2.7	0.27	0.22	0.1	0.1	
	CTFE	1.72	2.45	0.37	1.2	0.56	0.55	0.2	0.1	
	RC318	0.72	0.05	1.98	0.4	2.82	2.84	2.3	1.3	
	その他	7.08	9.15	2.82	9.3	2.39	2.13	1.5	1.2	
R22由来選択率(%)	TFE	41.76	14.34	72.42	20.0	77.61	78.74	87.5	91.5	
	HFO-1234yf	10.56	15.27	6.89	18.7	6.03	5.82	2.9	1.8	
	VdF	32.23	52.16	13.08	43.0	8.68	8.13	4.3	3.0	
	HFP	4.03	3.70	1.72	4.4	1.24	1.18	0.7	0.4	
	トリフルオロエチレン	1.34	2.47	0.58	2.7	0.29	0.24	0.1	0.1	
	CTFE	1.82	2.54	0.38	1.2	0.60	0.59	0.3	0.1	
	RC318	0.76	0.05	2.03	0.4	3.00	3.04	2.6	1.6	
その他	7.50	9.47	2.90	9.5	2.55	2.27	1.6	1.5		

[0067] [実施例 3 1 ~ 3 6]

R 4 0 のガス温度、R 4 0 / R 2 2 のモル比、およびガス供給量全体に対する水蒸気の供給割合（水蒸気 / (R 4 0 + R 2 2 + 水蒸気) なる体積比で表される割合）を体積%で表 6 に示す通りに変更した以外は実施例 5 と同様な条件で反応を行なわせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例 1 と同様に処理した後、得られた出口ガスを実施例 1 と同様に分析した。結果を反応条件とともに表 6 に示す。

[0068]

[表6]

実施例番号		実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	
製造条件	反応器内温度(°C)	800	800	800	800	800	800	
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
	滞留時間(s)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	R40/R22(モル比)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	R40温度(°C)	300	300	300	300	300	300	
	R22温度(°C)	300	300	300	300	300	300	
	熱媒体(水蒸気)/(R40+R22+水蒸気)×100(体積%)	88	83	80	75	67	50	
	熱媒体温度(°C)	750	750	750	750	800	800	
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
反応ガス分析結果	出口ガスモル組成(モル%)	TFE	33.93	31.90	28.83	26.67	25.56	21.18
		VdF	18.87	17.08	18.38	21.49	19.72	19.76
		HFP	0.74	0.88	1.11	1.23	1.19	1.23
		トリフルオロエチレン	0.25	0.25	0.27	0.34	0.33	0.35
		RC318	0.77	0.88	0.93	1.01	1.15	1.22
		HFO-1234yf	6.02	6.10	6.73	7.63	7.35	7.48
		R22	8.61	9.77	10.20	10.33	11.87	14.60
		CTFE	0.62	0.56	0.60	0.70	0.63	0.59
		R40	27.52	28.92	28.72	24.18	25.18	24.22
		その他	2.69	3.67	4.21	6.40	7.02	9.37
		合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	HFO-1234yf/VdF	0.319	0.357	0.366	0.355	0.373	0.378	
	R40収率(%)	51.3	54.0	51.5	42.9	45.3	43.1	
	R40転化率(=R40反応率)(%)	48.7	46.0	48.5	57.1	54.7	56.9	
	R40由来収率(%)	HFO-1234yf	11.2	11.4	12.1	13.5	13.2	13.3
		VdF	35.2	31.9	33.0	38.2	35.4	35.2
		その他	2.3	2.8	3.4	5.4	6.1	8.5
	R40由来選択率(%)	HFO-1234yf	23.0	24.7	24.9	23.7	24.1	23.4
		VdF	72.3	69.2	68.0	66.8	64.7	61.8
		その他	4.7	6.1	7.0	9.4	11.1	14.9
	R22収率(%)	7.2	8.3	8.8	8.4	9.8	12.2	
	R22転化率(=R22反応率)(%)	92.8	91.7	91.2	91.6	90.2	87.8	
	R22由来収率(%)	TFE	56.9	54.3	49.5	43.6	42.3	35.3
		HFO-1234yf	10.1	10.4	11.6	12.5	12.2	12.5
		VdF	15.8	14.5	15.8	17.6	16.3	16.5
		HFP	1.8	2.2	2.9	3.0	3.0	3.1
		トリフルオロエチレン	0.4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.6
CTFE		1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	
RC318		2.6	3.0	3.2	3.3	3.8	4.1	
その他		4.1	5.9	6.8	9.9	11.0	14.9	
R22由来選択率(%)	TFE	61.3	59.2	54.3	47.6	46.9	40.2	
	HFO-1234yf	10.9	11.3	12.7	13.6	13.5	14.2	
	VdF	17.0	15.9	17.3	19.2	18.1	18.8	
	HFP	2.0	2.4	3.1	3.3	3.3	3.5	
	トリフルオロエチレン	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7	
	CTFE	1.1	1.0	1.1	1.2	1.2	1.1	
	RC318	2.8	3.3	3.5	3.6	4.2	4.6	
	その他	4.5	6.4	7.5	10.8	12.2	16.9	

[0069] [実施例37~39]

R 4 0 のガス温度、R 4 0 / R 2 2 のモル比および反応器内の圧力を表 7 に示す通りに変更した以外は実施例 5 と同様な条件で反応を行なわせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例 1 と同様に処理した後、得られた出口ガスを実施例 1 と同様に分析した。結果を反応条件とともに表 7 に示す。

[0070]

[表7]

実施例番号		実施例37	実施例38	実施例39	
製造条件	反応器内温度(°C)	800	800	800	
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.009	0.068	0.098	
	滞留時間(s)	0.5	0.5	0.5	
	R40/R22(モル比)	0.5	0.5	0.5	
	R40温度(°C)	300	300	300	
	R22温度(°C)	300	300	300	
	熱媒体(水蒸気)/(R40+R22+水蒸気)×100(体積%)	90	90	90	
	熱媒体温度(°C)	750	750	750	
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.009	0.068	0.098	
反応ガス分析結果	出口ガスモル組成(モル%)	TFE	38.82	30.82	26.60
		VdF	15.84	23.42	27.00
		HFP	0.61	0.88	0.99
		トリフルオロエチレン	0.21	0.35	0.42
		RC318	0.49	0.67	0.68
		HFO-1234yf	3.94	6.97	8.23
		R22	6.37	7.49	7.66
		CTFE	0.52	0.79	0.89
		R40	30.59	24.73	23.02
		その他	2.61	3.86	4.50
		合計	100.0	100.0	100.0
	HFO-1234yf/VdF	0.249	0.298	0.305	
	R40収率(%)	58.9	43.4	38.1	
	R40転化率(=R40反応率)(%)	41.1	56.6	61.9	
	R40由来収率(%)	HFO-1234yf	7.6	12.2	13.6
		VdF	30.5	41.1	44.7
		その他	3.0	3.3	3.6
	R40由来選択率(%)	HFO-1234yf	18.5	21.6	22.0
		VdF	74.2	72.5	72.2
		その他	7.3	5.9	5.8
	R22収率(%)	5.4	6.2	6.3	
	R22転化率(=R22反応率)(%)	94.6	93.8	93.7	
	R22由来収率(%)	TFE	66.0	50.9	44.0
		HFO-1234yf	6.7	11.5	13.6
		VdF	13.5	19.3	22.4
		HFP	1.5	2.2	2.5
		トリフルオロエチレン	0.4	0.6	0.7
		CTFE	0.9	1.3	1.5
		RC318	1.7	2.2	2.2
		その他	4.0	5.8	6.7
R22由来選択率(%)	TFE	69.8	54.2	47.0	
	HFO-1234yf	7.1	12.3	14.6	
	VdF	14.2	20.6	23.9	
	HFP	1.6	2.3	2.6	
	トリフルオロエチレン	0.4	0.6	0.7	
	CTFE	0.9	1.4	1.6	
	RC318	1.8	2.4	2.4	
	その他	4.2	6.2	7.2	

[0071] 表1～表7からわかるように、実施例1～39ではいずれも、出口ガス中

のHFO-1234yf/VdFの値が0.14以上であり、また、R40由来のHFO-1234yfの選択率(%)が、R40/R22が本発明の範囲外である比較例1~3におけるそれらと比べて格段に高い。特に、出口ガス中のHFO-1234yf/VdFの値は、実施例2~22、25~39では0.17以上であり、さらに実施例3~22、25~39では0.20以上である。

これらの結果から、本発明の製造方法によれば、効率よくHFO-1234yfが得られると言える。

なお、上記反応条件の各実施例において、同一条件での反応においては再現性よくほぼ同一の結果が得られることを確認した。これにより、本発明の製造方法によれば、反応条件の制御が容易であり、よって定量的なHFO-1234yfの製造が可能と言える。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の製造方法によれば、調達が容易なR22とR40を原料として、中間生成物を反応系から取り出すことなく、そのまま反応させ、工業的に有用なHFO-1234yfを効率よく製造することができる。したがって、従来公知の方法に比べて、原料および製造設備に要するコストを大幅に低減することができる。

[0073] また、本発明の製造方法によれば、製造(反応)条件の制御が容易であり、よって定量的なHFO-1234yfの製造が可能となり経済的なメリットが大きい。具体的には、R22とR40を原料とする熱分解を伴う合成反応において、反応混合物中に占めるHFO-1234yfの割合を、反応混合物においてその含有割合が高くなりがちなVdFとの相対関係において、一定値以上とできる点で経済的に有利である。またさらに、副生物のリサイクルも可能であり、経済的な効果が大きい。

なお、2012年3月14日に出願された日本特許出願2012-057568号および2012年7月31日に出願された日本特許出願2012-169497号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をこ

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。

符号の説明

[0074] 1…反応器、2…R 4 0の供給ライン、3…R 2 2の供給ライン、4…水蒸気の供給ライン、2 a, 3 a…予熱器（プレヒータ）、4 a…過熱水蒸気発生器、6…冷却手段、7…出口ライン、8…蒸気および酸性液回収槽、9…アルカリ洗浄装置、1 0…脱水塔、2 0…反応装置。

請求の範囲

- [請求項1] クロロジフルオロメタンとクロロメタンから、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを製造する方法であって、
- (a) 前記クロロジフルオロメタンの1モルに対して前記クロロメタンが0.01~3モルの割合となる量の前記クロロジフルオロメタンと前記クロロメタンとを、予め混合し、または別々に反応器に供給する工程と、
- (b) 熱媒体を前記反応器に供給する工程と、
- (c) 前記反応器内で前記クロロジフルオロメタンおよび前記クロロメタンに前記熱媒体を接触させて前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを生成する工程と、
- を有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2] 前記クロロジフルオロメタンの1モルに対するクロロメタンの量が0.01~1.5モルである、請求項1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3] 前記工程(c)において、さらに1, 1-ジフルオロエチレンが生成され、生成した前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと前記1, 1-ジフルオロエチレンとのモル比(2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン/1, 1-ジフルオロエチレン)が0.14以上である、請求項1または2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4] 工程(c)における前記反応器内の温度を400~1200℃に調整する、請求項1~3のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。
- [請求項5] 前記反応器内の温度を600~900℃に調整する、請求項4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6] 前記反応器内の温度を710~830℃に調整する、請求項4に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

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7] 前記反応器に供給する前記クロロメタンの温度が0~1200℃である、請求項1~6のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

[請求項8] 前記反応器に供給する前記クロロメタンの温度が100~600℃である、請求項7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9] 前記反応器に供給する前記クロロジフルオロメタンの温度が0~600℃である、請求項1~8のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

[請求項10] 前記反応器に供給する前記クロロジフルオロメタンの温度が100~500℃である、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] 前記熱媒体が、水蒸気、窒素および二酸化炭素から選ばれる1種以上からなる、請求項1~10のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

[請求項12] 前記反応器に供給する前記熱媒体の温度が100~1200℃である、請求項1~11のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

[請求項13] 前記反応器に供給する前記熱媒体の供給量が、前記反応器に供給する全気体中の20~98体積%である、請求項1~12のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

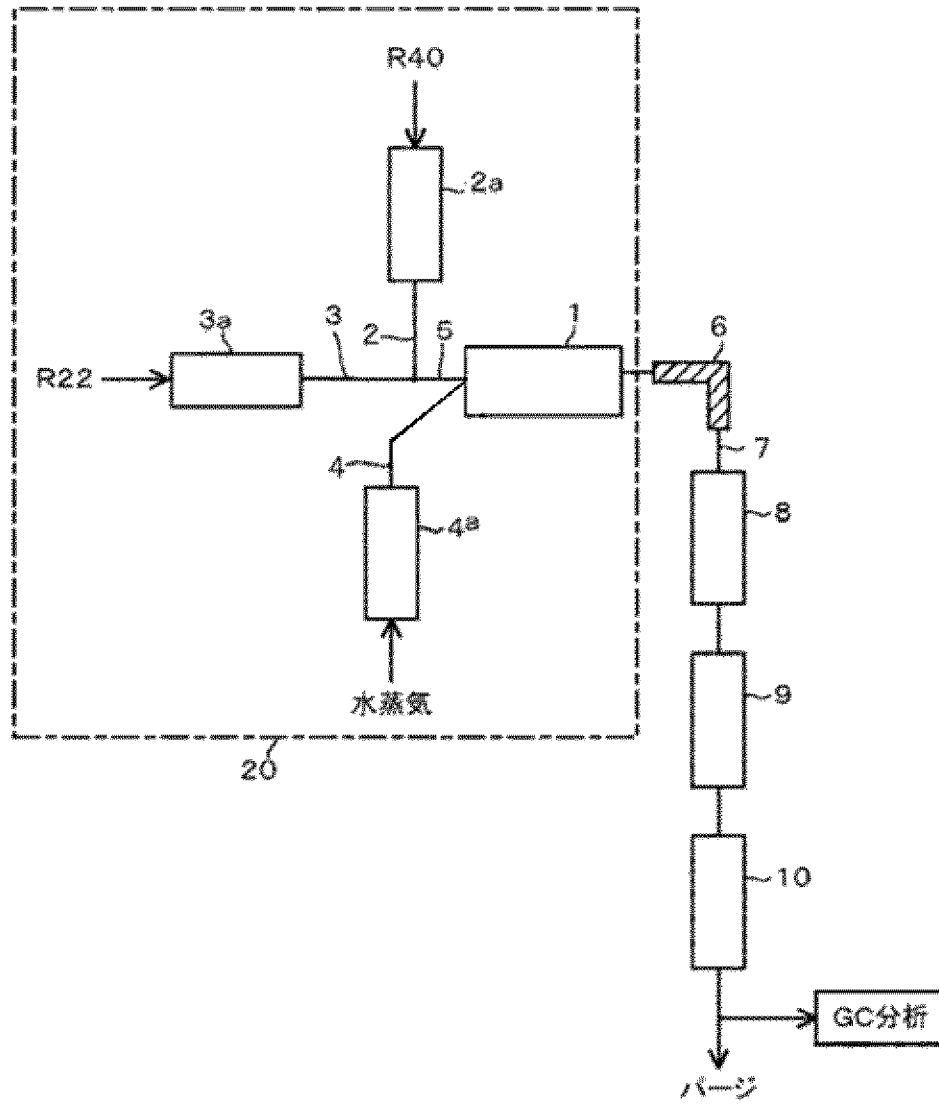
[請求項14] 工程(c)における前記反応器に供給された前記クロロジフルオロメタンおよび前記クロロメタンと前記熱媒体との接触時間が0.01~10秒間である、請求項1~13のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

[請求項15] さらに前記工程(c)の後に、下記工程(d)を行い、前記工程(a)における前記クロロジフルオロメタンと前記クロロメタンの前記

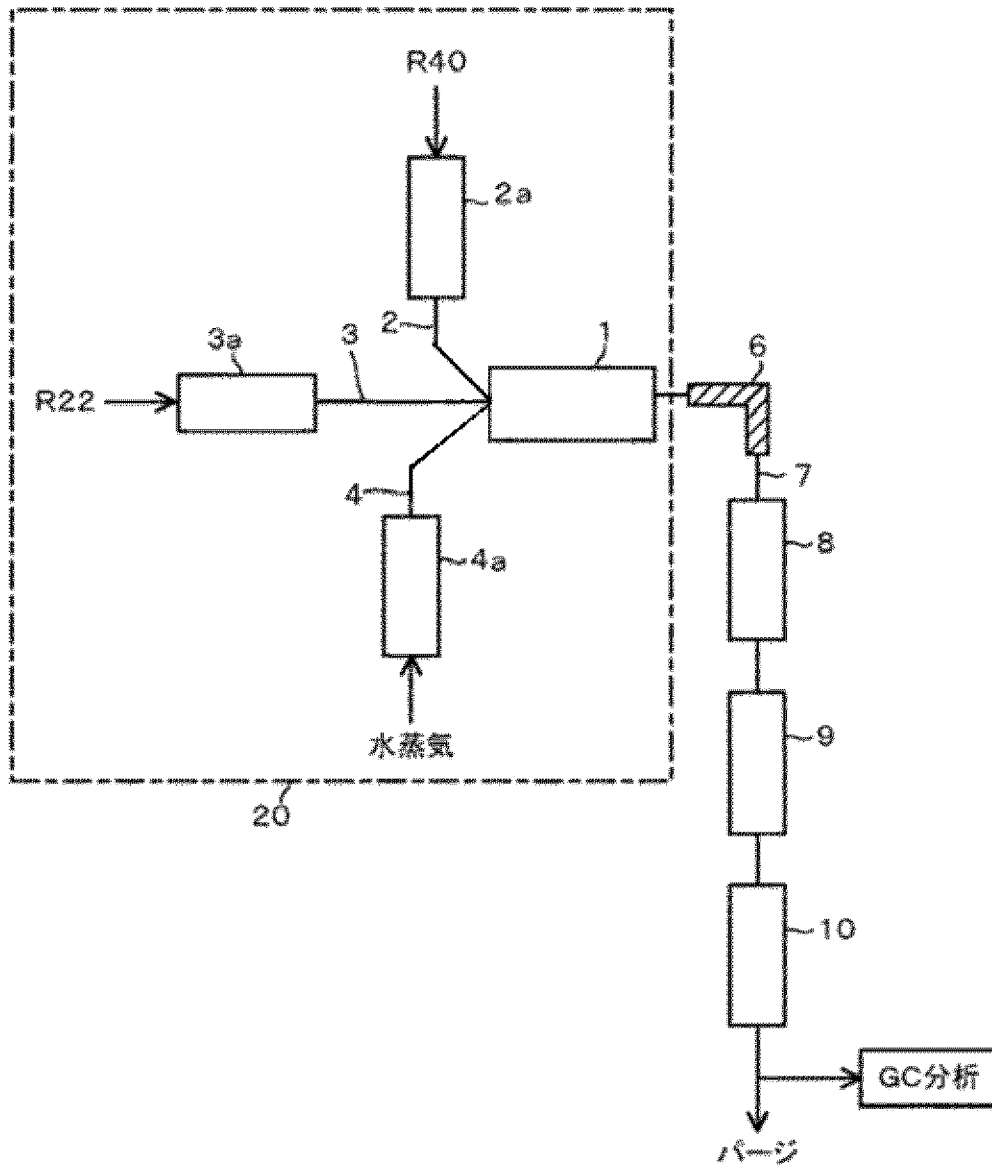
反応器への供給と、前記工程（b）における前記熱媒体の前記反応器への供給と、下記工程（d）における前記反応器からの反応混合物の取り出しとを連続的に行う、請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

（d）前記反応器内で生成した 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを含む反応混合物を該反応器から取り出す工程。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/269(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)

C07C17/269, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
P, X	CN 102675038 A (SHANDONG DONGYUE POLYMER MATERIAL CO., LTD.), 19 September 2012 (19.09.2012), claims; examples (Family: none)	1-15
A	US 2931840 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 05 April 1960 (05.04.1960), claims; examples I, II (Family: none)	1-15
A	GB 904022 A (FARBWERKE HOECHST AG), 22 August 1962 (22.08.1962), claims; page 2, left column, lines 20 to 34 & US 2994723 A & FR 1241770 A	1-15

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
03 June, 2013 (03.06.13)

Date of mailing of the international search report
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057257

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-514747 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraph [0018] & US 2005/0137430 A1 & EP 1694618 A2 & WO 2005/058780 A2 & CN 1894181 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C17/269(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. C07C17/269, 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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
P, X	CN 102675038 A (SHANDONG DONGYUE POLYMER MATERIAL CO., LTD) 2012.09.19, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-15
A	US 2931840 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1960.04.05, Claims, Example I, II (ファミリーなし)	1-15
A	GB 904022 A (FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1962.08.22, Claims, 第2頁左欄第20行~第34行 & US 2994723 A & FR 1241770 A	1-15

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 03.06.2013	国際調査報告の発送日 18.06.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 高橋 直子 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
A	JP 2007-514747 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2007.06.07, 特許請求の範囲、【0018】等 & US 2005/0137430 A1 & EP 1694618 A2 & WO 2005/058780 A2 & CN 1894181 A	1-15