

(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
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/046251 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/25 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
B01J 27/20 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075541
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 20 日(20.09.2013)
- (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 2012-207929 2012 年 9 月 21 日(21.09.2012) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 西口 祥雄(NISHIGUCHI Yoshio); 〒3501151 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 岡本 寛(OKAMOTO Satoru); 〒3501151 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 佐久 冬彦(SAKYU Fuyuhiko); 〒3501151 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ(TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER

PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京都大田区蒲田 5-24-2 損保ジャパン蒲田ビル 9 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, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR 1,2-DICHLORO-3,3,3-TRIFLUOROPROPENE

(54) 発明の名称: 1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法

(57) Abstract: Provided is a production method for 1,2-dichloro-3,3,3-trifluoropropene that is characterized by 1,2-dichloro-3,3,3-trifluoropropane being brought into contact with an active carbon catalyst in a gaseous phase. The production method uses 1,2-dichloro-1-halogeno-3,3,3-trifluoropropane that can be inexpensively obtained as a starting material, and makes it possible to produce a good yield of 1,2-dichloro-3,3,3-trifluoropropene on an industrial scale.

(57) 要約: 1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンに、気相中にて活性炭触媒と接触させることを特徴とする 1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法。安価に入手できる 1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを原料とし、工業的規模で、収率良く、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを製造できる。



WO 2014/046251 A1

明 細 書

発明の名称：

1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法

技術分野

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

背景技術

[0002] 1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンは、不飽和結合を有し、大気中でより分解し易いフロン（HCFC: Hydrochlorofluorocarbon）として、洗浄剤や冷媒としての機能が期待されている。

[0003] 1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法としては種々の方法が知られている。例えば、非特許文献1では、1, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロペンを三フッ化アンチモンと液相反応させる方法が開示されている。

[0004] また、非特許文献2では、五塩化アンチモンを添加し、1, 1, 2, 3, 3-ペンタクロロプロペンを三フッ化アンチモンと液相中で反応させる方法が開示されている。非特許文献3では、液体の1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンに固体状態の水酸化カリウムを加えて、加熱しながら還流操作を行うことで製造する方法が開示されている。

[0005] 気相反応として、特許文献1には、含塩素化合物を原料として用い、フッ素化反応と脱ハロゲン化反応によって、一般式： $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHZ}$ （ZはCl又はFである。）で表される含フッ素プロペンの製造方法が開示されており、実施例4には、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン（240fa）のフッ素化反応と脱ハロゲン化反応の副生成物として、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンが生成することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-20992号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：A. L. Henne et al., J. Am. Chem. Soc., 1941, p. 3478-3479

非特許文献2：A. M. Whaley et al., J. Am. Chem. Soc., 1948, p. 1026-1027

非特許文献3：R. N. Haszeldine et al., J. Chem. Soc., 1951, p. 2495-2504

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 非特許文献3に記載の製造方法は、液体状態の1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンに粉末状の水酸化カリウムを分散させて反応を行っているが、収率が低く（48%）、不均一反応であるため、工業的な製造方法という点で、効率的とはいえないものであった。

[0009] また、特許文献1に記載のように、気相中において、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン等の含塩素化合物のフッ素化反応と脱ハロゲン化反応によって、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンが生成することは知られているが、工業的に十分な量の1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを得ることは難しい。

[0010] 上述の様に、本発明の目的物である1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを工業的規模で、実施が容易な製造する方法の確立が望まれていた。

[0011] そこで本発明は、気相反応において、工業的規模で実施が容易な1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを、気相中にて活性炭触媒と接触させることにより、目的とする1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを高い収率で得ることができることを見出した。

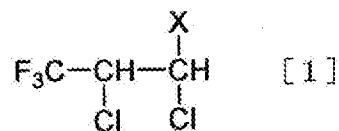
[0013] すなわち、本発明は、以下の〔発明1〕～〔発明4〕を含む。

[0014] 〔発明1〕

以下の式〔1〕で表される1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを、気相中にて活性炭触媒と接触させることを特徴とする、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンの製造方法。

[化1]

式〔1〕:



(式中、Xはフッ素、塩素、又は臭素を表す。)

[0015] 発明1の構成要件によれば、副反応生成物の生成を抑制しながら、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを選択的に生成し、高収率で1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを得ることが可能となる。

[0016] 〔発明2〕

活性炭触媒が、金属を担持しない活性炭である、発明1の製造方法。尚、ここで、金属を担持しないとは、活性炭触媒における金属の含有量が少なくとも0.01質量%以下であり、ゼロ(0)を含む。

[0017] 発明2の構成要件によれば、より高収率で1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを得ることが可能となる。

[0018] 〔発明3〕

1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを活性炭触媒と接触させる時間が、1秒以上、300秒以下であり、かつ、活性炭触媒と接触させる温度が、200℃以上、350℃以下である、発明1または発明2に記載の製造方法。

[0019] 発明3の構成要件によれば、より高収率で1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを得ることが可能となる。

[0020] [発明4]

1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンが、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンである、請求項1から3の何れかに記載の製造方法。

[0021] 発明4の構成要件によれば、より高収率で1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを得ることが可能となる。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、安価に入手できる1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを原料として、工業的規模で、収率良く、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを製造することができる。

[0023] また、本発明によれば、目的物となる1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパン以外の副生物が非常に少ない。さらに、目的物と沸点の近接した副生物が生成しないことから、得られた生成物の精製も、蒸留等の操作によって容易に行うことができ、経済的に有利な環境負荷の小さいプロセスである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明について詳細に説明する。本発明の反応は、1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを、気相中にて活性炭触媒と接触させ、脱塩化水素させることによりなる。具体的には、反応管に活性炭触媒を充填し、所定の温度にて1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを気相中にて活性炭触媒と接触させるこ

とにより、実施することができる。気相反応の方式としては、固定床型気相反応、流動床型気相反応などの方式をとることができる。当業者が容易に調節しうる程度の反応条件の変更を妨げるものではない。

[0025] 本発明の出発原料である、1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンにおける式[1]中のXは、具体的にはフッ素、塩素または臭素が挙げられる。1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンの具体的な化合物としては、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンまたは1, 2-ジクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン、1-ブロモ-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンが挙げられる。これらの中でも、入手の容易さや、得られる化合物の有用性などから、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンが好ましく用いられる。

[0026] 活性炭触媒は、木材、木炭、椰子殻炭、パーム核炭、素灰等を原料とする植物系、泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭等を原料とする石炭系、石油残滓、オイルカーボン等を原料とする石油系または炭化ポリ塩化ビニリデン等の合成樹脂系がある。本発明に用いる活性炭触媒は、これら市販の活性炭から選択し使用することができる。例えば、ガス精製用、触媒・触媒担体用椰子殻炭（日本エンバイロケミカルズ製粒状白鷺GX、SX、CX、XRC、東洋カルゴン製PCB、太平洋化学産業株式会社製ヤシコール、クラレコールGG、GC）等が好適に用いられてもよい。本発明は、活性炭触媒として、金属が担持された活性炭を用いてもよく、金属を担持しない活性炭を用いてもよい。金属を担持しない活性炭を触媒として用いる場合、コスト的な観点、廃棄物の観点からも有利である。なお、本発明において、金属を担持しない活性炭とは、活性炭触媒における金属の含有量が少なくとも0以上、0.01質量%以下である活性炭触媒を示す。

[0027] 金属が担持された活性炭を使用する場合、担持される金属としては、アルミニウム、クロム、チタン、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト、銅、マグネシウム、ジルコニウム、モリブデン、亜鉛、スズ、ランタンおよびアンチ

モンなどが挙げられる。これらの金属はフッ化物、塩化物、フッ化塩化物、オキシフッ化物、オキシ塩化物、オキシフッ化塩化物等として担持され、2種以上の金属化合物を併せて担持させてもよい。

[0028] 使用する活性炭触媒は、通常粒状で用いられるが、反応器に適合すれば、球状、繊維状、粉体状、ハニカム状等、通常の設定条件範囲の中で使用することができる。活性炭の比表面積ならびに細孔容積は、市販品の規格の範囲で十分であるが、比表面積は $400\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいことが望ましく、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。また、細孔容積は $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ より大きいことが望ましく、 $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、 $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0029] 本反応を実施する際の反応温度は、通常 200°C 以上、 350°C 以下であり、 220°C 以上、 320°C 以下が更に好ましい。 200°C 未満では反応がほとんど進行しないか、反応が極めて遅く好ましくない。また、 350°C 以上では分解反応等が進行し、副生成物が多く混入する場合があります、好ましくない。

[0030] 以下、本明細書では「接触時間」を次のように定義する。すなわち「充填剤（活性炭）の容積をAと表記する。一方、「毎秒あたり、反応管に導入される原料気体の容積」をBと表記する。Bの値は、原料気体を理想気体と考え、毎秒あたりに導入される原料及び窒素のモル数と圧力、温度から算出する。この時、AをBで割った値（ $=A/B$ ）を「接触時間」とする。反応管中では、HClの副生や、他のガスの副生があり、モル数の変化が起こるが、これらは「接触時間」の計算に際しては考慮しないものとする。

[0031] 接触時間に関しては、反応管の温度（反応温度）、形状、充填材に依存するため、設定した温度、反応管の形状と充填材の種類ごとに、原料の供給速度（接触時間）

適宜調節し、最適の値を決定することが望ましい。通常は、未反応原料の回収、再利用の観点から25%以上の原料転化率が得られる接触時間の採用が好ましく、更に好ましくは50%以上の転化率となるように接触時間が最適

される。

[0032] 好適な一例として、上述のように200℃以上、350℃以下の範囲に反応温度を維持する場合には、接触時間は1秒以上、300秒以下が好ましく、20秒以上、150秒以下がさらに好ましい。一方、接触時間が300秒を超えると副反応が生じやすく、接触時間が1秒を下回ると転化率が低く、好ましくない。1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを200℃以上、350℃以下に加熱された活性炭を充填した反応管に、接触時間が1秒以上、300秒以下で通過させることは、好ましい態様の一つである。

[0033] 反応圧力は、大気圧より低い場合、大気下、または大気圧より高い場合でも良いが、一般に大気圧下が好ましい。また、反応は、窒素やアルゴンのような反応条件下で安定な不活性ガスの存在下でも、行なうことができる。

[0034] 本発明の脱塩化水素反応は、一般的な化学工学装置を使用して気相中で実行することができる。反応管、関連する原料導入系、流出系および関連するユニットは、塩化水素に対して強い材料から造られる。材質として典型的なものには、特にオーステナイトタイプの様なステンレス鋼材、またはモネル(TM)、ハステロイ(TM)、およびインコネル(TM)のような高ニッケル合金および銅クラッド鋼を例示できるが、これに限定されない。

[0035] また、本発明の方法で得られた1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンは、常温・常圧で液体として存在する。反応後に得られた気体を、冷却したコンデンサーに流通させて凝縮させた後、さらに精密蒸留することで高純度の1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを得ることができる。なお、生成する1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンは、シス体およびトランス体の立体異性体の混合物として得られるが、精密蒸留により高純度のシス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンおよびトランス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを得ることができる。

[0036] シス体およびトランス体の各異性体は、異性化反応によって相互に変換で

きる。異性化方法としては特に限定されないが、フッ素化アルミナ、フッ素化クロミア、フッ素化チタニア、フッ素化ジルコニアなどの固体酸触媒を用いた公知の気相反応によって実施することができる。

[0037] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されるわけではない。ここで、組成分析値の「%」とは、反応混合物を直接ガスクロマトグラフィー（特に記述のない場合、検出器はFID）によって測定して得られた組成の「面積%」を表す。

[0038] [実施例1]

金属を担持していない活性炭を触媒に用いて、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの合成を行った、実施例1を以下に示す。表1には1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの合成結果を示す。

[0039] (1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの合成)

粒状活性炭（白鷺G2x：日本エンバイロケミカル株式会社製、比表面積=1200m²/g、細孔容積=0.86cm³/g）50mlを充填した金属製電気ヒーターを備えた円筒形反応管からなる気相反応装置（SUS304製、内径25mm、長さ300mm）に窒素を10ml/minの速度で流しながら、徐々に昇温し、反応管の温度が250℃に達したところで、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを気化させ、約0.25g/minの流量で3時間かけて44.5gを供給した（接触時間107秒）。この間の反応管内の温度は、240℃以上、250℃以下であった。反応器から流出する生成ガスを氷水浴中で冷却した水入りのフッ素樹脂製ガス洗浄瓶に通し、塩化水素の吸収および反応生成物の捕集を行った。捕集された33.4gの有機物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、組成は、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンが97.82%（内訳、シス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン92.74%、トランス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン5.08%）であった。1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの収

率は、91.4%であった。

[0040] [表1]

	触媒	反応温度 (°C)	接触時間 (s)	生成物組成(GC 面積%)		
				1223xd (Z)	1223xd (E)	233da
実施例 1	活性炭	250	107	92.74	5.08	0.02

1223xd(Z) : シス-1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン

1223xd(E) : トランス-1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン

233da : 1,1,2-トリクロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン

[0041] 上述した特許文献1に記載されているように、気相中且つ触媒不在下において、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン等の含塩素化合物のフッ素化反応と脱ハロゲン化反応によって、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1223xd) が生成することは知られている。しかしながら、気相中且つ触媒不在下における1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン等の含塩素化合物のフッ素化反応と脱ハロゲン化反応によって得られる1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1223xd) は極めて微量であり、工業的に十分な量の1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを得ることができなかった。実施例1の結果を参照すると、特許文献1に記載されているような公知の方法と比べると、本発明の1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法では、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの転化率が優れていることが分かる。

産業上の利用可能性

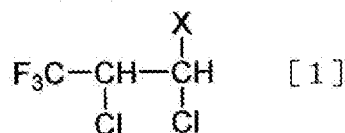
[0042] 本発明で対象とする1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンは、ヒートポンプサイクルまたはランキンサイクルに用いる熱伝達媒体、洗浄剤等の機能材料又は生理活性物質、機能性材料の中間体、高分子化合物のモノマーとして利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 式 [1] で表される 1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを、気相中にて活性炭触媒と接触させることを特徴とする、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンの製造方法。

[化1]

式 [1]:



(式中、Xはフッ素、塩素、又は臭素を表す。)

[請求項2] 前記活性炭触媒が、金属を担持しない活性炭である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 前記1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを前記活性炭触媒と接触させる時間が、1秒以上、300秒以下であり、かつ、前記活性炭触媒と接触させる温度が、200℃以上、350℃以下である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項4] 前記1, 2-ジクロロ-1-ハロゲノ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンが、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンである、請求項1に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/25(2006.01)i, B01J27/20(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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, B01J27/20, C07C21/18, C07B61/00

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.
Y	JP 2008-110980 A (Honeywell International Inc.), 15 May 2008 (15.05.2008), claims 1, 21; example 1; paragraphs [0035] to [0038] & US 2005/0090698 A1 & US 2005/0020862 A1 & EP 1678106 A2 & EP 1716216 A2 & WO 2005/042451 A2 & WO 2005/012212 A2 & DE 4817444 T & CA 2608327 A & KR 10-2008-0038075 A & CN 101260021 A & ES 2321795 T	1-4

☒ 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
21 October, 2013 (21.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-509803 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 24 July 2001 (24.07.2001), claim 1; page 8, lines 1 to 6; catalyst I & US 6369284 B1 & EP 958265 A1 & WO 1998/033755 A1 & DE 69812901 D	1-4
Y	JP 2006-193437 A (Central Glass Co., Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), claims; paragraphs [0021] to [0024] (Family: none)	1-4
Y	JP 2006-525339 A (Central Glass Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), claims 19, 20; paragraphs [0056], [0061]; example 3 & US 2005/0119512 A1 & EP 1618083 A2 & WO 2004/096737 A2	1-4
Y	JP 9-67281 A (Daikin Industries, Ltd.), 11 March 1997 (11.03.1997), claims (Family: none)	1-4
Y	Haszeldine et al, Reactions of Fluorocarbon radicals. Part V. Alternative syntheses for trifluoromethylacetylene (3:3:3-trifluoropropyne) and the influence of polyfluoro-groups on adjacent hydrogen and halogen atoms, Journal of the Chemical Society, 1951, p.2495-2504, page 2498, formulae 5c, 6c	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C17/25(2006.01)i, B01J27/20(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C07C17/25, B01J27/20, C07C21/18, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y	JP 2008-110980 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）2008.05.15, 請求項 1, 2 1, 実施例 1, 【0035】～【0038】 & US 2005/0090698 A1 & US 2005/0020862 A1 & EP 1678106 A2 & EP 1716216 A2 & WO 2005/042451 A2 & WO 2005/012212 A2 & DE 4817444 T & CA 2608327 A & KR 10-2008-0038075 A & CN 101260021 A & ES 2321795 T	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

堀 洋樹

4 H

3 0 3 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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
Y	JP 2001-509803 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2001.07.24, 請求項 1, 第 8 頁 1 ~ 6 行, 触媒 I & US 6369284 B1 & EP 958265 A1 & WO 1998/033755 A1 & DE 69812901 D	1-4
Y	JP 2006-193437 A (セントラル硝子株式会社) 2006.07.27, 特許請求の範囲, 【0021】 ~ 【0024】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2006-525339 A (セントラル硝子株式会社) 2006.11.09, 請求項 1 9 及び 2 0, 【0056】, 【0061】, 実施例 3 & US 2005/0119512 A1 & EP 1618083 A2 & WO 2004/096737 A2	1-4
Y	JP 9-67281 A (ダイキン工業株式会社) 1997.03.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
Y	Haszeldine et al, Reactions of Fluorocarbon radicals. Part V. Alternative syntheses for trifluoromethylacetylene (3:3:3-trifluoropropyne) and the influence of polyfluoro-groups on adjacent hydrogen and halogen atoms, Journal of the Chemical Society, 1951, p.2495-2504, p.2498 の式 5 c 及び 6 c	1-4