

(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
2018年7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/123301 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 17/45 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040791

(22) 国際出願日: 2017年11月13日(13.11.2017)

(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 2016-251308 2016年12月26日(26.12.2016) 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: 大塚 達也 (OHTSUKA, Tatsuya); 〒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). 黒木 克親 (KUROKI, Yoshichika); 〒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). 白井 淳 (SHIRAI, Atsushi); 〒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). 細川 萌 (HOSOKAWA, Moe); 〒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). 岸川 洋介 (KISHIKAWA, Yosuke); 〒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T N K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, JO, JP, 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, 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, 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 SULFUR TETRAFLUORIDE

(54) 発明の名称: 四フッ化硫黄の製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a simple method for manufacturing sulfur tetrafluoride. The problem is solved by a method for manufacturing sulfur tetrafluoride, wherein the manufacturing method includes a step A for reacting a halogen fluoride compound represented by the formula XF_n (where X represents chlorine, bromine, or iodine, and n is a natural number of 1-5) with sulfur chloride.

(57) 要約: 本発明は、四フッ化硫黄の簡便な製造方法を提供することを課題とする。前記課題は、四フッ化硫黄の製造方法であって、式: XF_n (当該式中、Xは、塩素、臭素、又はヨウ素であり、及びnは、1~5の自然数である。)で表されるフッ素化ハロゲン化合物を塩化硫黄と反応させる工程Aを含む製造方法によって解決される。



WO 2018/123301 A1

明 細 書

発明の名称：四フッ化硫黄の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は四フッ化硫黄の製造方法に関する。

四フッ化硫黄は、カルボン酸 ($R-CO_2H$)、アルデヒド ($RCHO$)、アルコール (ROH)、及びケトン ($R-COR'$) 等の反応において、脱酸素フッ素化剤として作用し、それぞれ、これらの基質に対応して、 RCF_3 、 RCF_2H 、 RF 、及び RCF_2-R' 等のフッ素化体を与える事が知られている。従って、四フッ化硫黄は、医薬、液晶化合物、及び機能性材料等の生産原料として有用な物質である。

背景技術

[0002] 四フッ化硫黄の製造方法としては、例えば、硫黄とフッ素ガスとの反応（特許文献1）、硫黄と五フッ化ヨウ素との反応（非特許文献1）、アルカリ金属フッ化物と二塩化硫黄との反応（特許文献2）、及び硫黄と臭素とアルカリ金属フッ化物との反応（特許文献3）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許3399036号公報

特許文献2：米国特許2992073号公報

特許文献3：米国特許出願公開第2010/260659号明細書

非特許文献

[0004] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 82, p.539 (1960)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、前記の製造方法には、それぞれ次のような問題があった。

特許文献1に記載の方法において SF_4 を高純度で得るためには $300^\circ C$ 以

上の高温が必要であり、及び反応による発熱が大きいので、ホットスポットが発生して反応器の腐食が激しい。

非特許文献 1 に記載の方法では、反応で生成するヨウ素が固体として反応器中に残留するので、反応器から当該固体ヨウ素を除去する必要がある。従って、繰り返し反応を実施することが困難である。

特許文献 2 に記載の方法では、極性溶媒を大量に使用する必要があるので生産性が悪い上に、反応で固体が発生するので溶媒のリサイクル使用等が難しく、廃棄物が多量に発生する。

特許文献 3 に記載の方法では、反応混合物が固体なので、攪拌が困難であり、大量生産に向かない。

従って、なお、四フッ化硫黄の新たな製造方法が求められている。

これらの問題に鑑み、本発明は、四フッ化硫黄の簡便な製造方法、特に高温を必要としない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

[0006] 本発明者らは前記課題に鑑み、鋭意検討した結果、容易に入手可能な一塩化硫黄に対し、室温で IF_5 を混合すると、激しくガスを発生することを見出し、分析の結果、これが四フッ化硫黄であることを確認した。

本発明者らは、更なる検討の結果、四フッ化硫黄の製造方法であって、式： XF_n （当該式中、X は、塩素、臭素、又はヨウ素であり、及び n は、1 ～ 5 の自然数である。）で表されるフッ素化ハロゲン化合物を塩化硫黄と反応させる工程 A を含む製造方法によって、前記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明は、次の態様を含む。

[0008] 項 1. 四フッ化硫黄の製造方法であって、

式： XF_n （当該式中、X は、塩素、臭素、又はヨウ素であり、及び n は、1 ～ 5 の自然数である。）で表されるフッ素化ハロゲン化合物を塩化硫黄と反応させる工程 A を含む製造方法。

項 2. 前記フッ素化ハロゲン化合物が、 IF_5 、 BrF_3 、又はこれらの組

合せである項 1 に記載の製造方法。

項 3. 前記フッ素化ハロゲン化合物が、 IF_5 である項 2 に記載の製造方法。

項 4. 副生成物として ICl が生成し、一方、 I_2 が実質的に生成しない、項 3 に記載の製造方法。

項 5. 前記塩化硫黄が、一塩化硫黄である項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

項 6. 四フッ化硫黄、及び ICl を含有する組成物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、四フッ化硫黄の簡便な製造方法が提供される。

本発明の製造方法は、好適に、高温反応無しで、四フッ化硫黄を製造できる。

本発明の製造方法は、好適に、溶媒を使用せずに実施することが可能である。

本発明の製造方法では、好適に、固体ヨウ素の析出が抑制されているか、又は固体ヨウ素の析出が発生しない。

本発明の製造方法によれば、好適に、容易に入手可能な一塩化硫黄等を原料として用いて、四フッ化硫黄を製造できる。

発明を実施するための形態

[0010] 用語

本明細書中の記号及び略号は、特に限定のない限り、本明細書の文脈に沿って、本発明が属する技術分野において通常用いられる意味に理解できる。

本明細書中、語句「含有する」は、語句「から本質的になる」、及び語句「からなる」を包含することを意図して用いられる。

特に限定されない限り、本明細書中に記載されている工程、処理、又は操作は、室温で実施され得る。

本明細書中、室温は、 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲内の温度を意味する。

[0011] 本発明の四フッ化硫黄の製造方法は、

式： X F_n （当該式中、Xは、塩素、臭素、又はヨウ素であり、及びnは、1～5の自然数である。）で表されるフッ素化ハロゲン化合物を塩化硫黄と反応させる工程Aを含む。

[0012] 本発明の製造方法で用いられる前記フッ素化ハロゲン化合物の好適な例は、 I F_5 、 B r F_3 、及び C I F_3 を包含する。

当該フッ素化ハロゲン化合物のより好適な例は、 I F_5 、及び B r F_3 を包含する。

当該フッ素化ハロゲン化合物の特に好適な例は、 I F_5 を包含する。

I F_5 としては、高純度の I F_5 を使用できるが、 I F_5 /トリエチルアミン・ 3HF 複合体、及び I F_5 ・ピリジン・ HF 複合体等の複合体を使用してもよい。

この、 I F_5 ・ピリジン・ HF 複合体は、S.Hara, M.Monoï, R.Umemura, C.Fuse, Tetrahedron, 2012, 68, 10145-10150に記載の物質であることができる。

これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0013] 本発明の製造方法で用いられる塩化硫黄の好適な例は、一塩化硫黄（ S C l 、又は $\text{S}_2\text{C l}_2$ ）、及び二塩化硫黄（ S C l_2 ）を包含する。

当該塩化硫黄の好適な例は、一塩化硫黄を包含する。

これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0014] 工程Aの反応温度は、好適に室温であることができる。

工程Aの反応温度の上限は、好ましくは 100°C 、及びより好ましくは 70°C であることができる。

工程Aの反応温度の下限は、好ましくは -20°C 、及びより好ましくは 0°C であることができる。

工程Aの反応温度は、好ましくは -20°C ～ 100°C の範囲内、及びより好ましくは 0°C ～ 70°C の範囲内であることができる。

当該反応温度が低すぎると、工程Aの反応が不十分になる虞がある。

当該反応温度が高すぎると、コスト的に不利であり、及び望ましくない反

応が起こる虞がある。

[0015] 工程Aの反応は、フッ素化ハロゲン化合物と塩化硫黄とを混合することにより実施できる。

当該混合は、例えば、前記フッ素化ハロゲン化合物中に、前記塩化硫黄を添加することにより実施すればよい。

[0016] フッ素化ハロゲン化合物と塩化硫黄の混合は、反応温度と同じ温度で実施してもよく、反応温度より低い温度で実施してもよい。

当該反応温度より低い温度は、例えば、 $-100\sim 0^{\circ}\text{C}$ であることができる。

反応原料は、反応容器に、一括で仕込んでよく、分割して仕込んでよい。

当該混合（及び反応）は、例えば、滴下、及びマイクロリアクター等を利用する連続的反応により、実施できる。

[0017] 工程Aの反応は、所望により、攪拌しながら実施できる。

[0018] 当該工程Aの反応時間の上限は、好ましくは24時間、より好ましくは10時間、及び更に好ましくは5時間であることができる。

当該工程Aの反応時間の下限は、好ましくは1分間、より好ましくは10分間、及び更に好ましくは30分間であることができる。

当該工程Aの反応時間は、好ましくは、1分間～24時間の範囲内、より好ましくは、10分間～10時間の範囲内、及び更に好ましくは、30分間～5時間の範囲内であることができる。

[0019] 前述のように、マイクロリアクター等を利用する反応では、好適に、ここに例示した反応時間よりも、短い反応時間を採用できる。

具体的には、マイクロリアクター等を利用する反応の反応時間の上限は、好ましくは10分間、より好ましくは5分間、及びより好ましくは1分間であることができる。

具体的には、マイクロリアクター等を利用する反応の反応時間の下限は、好ましくは1秒間であることができる。

具体的には、マイクロリアクター等を利用する反応の反応時間は、好ましくは1秒～10分間の範囲内、より好ましくは1秒～5分間の範囲内、及びより好ましくは1秒～1分間の範囲内であることができる。

[0020] 当該反応時間が短すぎると、工程Aの反応が不十分になる虞がある。

当該反応時間が長すぎると、コスト的に不利であり、及び望ましくない反応が起こる虞がある。

[0021] 工程Aの反応に用いられる前記フッ素化ハロゲン化合物の量の上限は、前記塩化硫黄に対して、モル比で、好ましくは3等量、より好ましくは2.2等量、及び更に好ましくは1.8モルであることができる。

工程Aの反応に用いられる前記フッ素化ハロゲン化合物の量の下限は、前記塩化硫黄に対して、モル比で、好ましくは1等量、及びより好ましくは1.5等量であることができる。

工程Aの反応に用いられる前記フッ素化ハロゲン化合物の量は、前記塩化硫黄に対して、モル比で、好ましくは1～3等量の範囲内、より好ましくは1.5～2.2等量の範囲内、及び更に好ましくは1.5～1.8等量の範囲内であることができる。

[0022] 工程Aの反応は、溶媒の存在下、又は不存在下で実施可能であるが、好適に溶媒の不存在下で実施可能である。

当該反応には溶媒は必ずしも必要ないが、 $\text{IF}_5 \cdot \text{ピリジン} \cdot \text{HF}$ 複合体のような固体を使用する場合、攪拌を容易にするために溶媒を使用することが好ましい。

当該溶媒は、 SF_4 と反応しないものであればよく、様々な溶媒を使用することができる。

その具体例は、

ジクロロメタン、及びクロロホルム等の塩素系の溶媒；

アセトニトリル、DMF、及びDMSO等の極性溶媒；

ジエチルエーテル、THF、及びジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒；

ヘキサン、及びヘプタン等の炭化水素系溶媒；及び
酢酸エチル等のエステル系溶媒
を包含する。

これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0023] 工程Aの反応は、不活性ガス（例：窒素ガス）雰囲気下で好適に行うことができる。

[0024] 工程Aの反応で得られた四フッ化硫黄は、例えば、その発生気体を反応系から不活性ガス（例：窒素ガス）でパージして回収することができる。

工程Aの反応で得られた四フッ化硫黄の精製、及び回収は、反応混合物をそのまま蒸留する等の常法で行うことができる。

[0025] 得られた四フッ化硫黄は、低温（例： -78°C ）に冷却及びまたは圧縮する等して液化回収してもよい。

[0026] 工程Aの反応で得られた四フッ化硫黄は、所望により、吸着法、又は膜分離法等の公知の方法で、精製、又は濃縮してもよい。

[0027] 本発明の四フッ化硫黄の製造方法では、四フッ化硫黄の収率は、好ましくは70%以上、より好ましくは75%以上、及び更に好ましくは80%以上であることができる。

[0028] I_2 は固体であるので、その生成は、本発明の四フッ化硫黄の製造方法の実施に悪影響を与え得る。

本発明の四フッ化硫黄の製造方法では、前記フッ素化ハロゲン化合物の I
 F_5 である場合、工程Aにおいて、好適に、副生成物として ICl が生成することができ（後記実施例2）、一方、 I_2 が実質的に生成しないこと（特に好ましくは生成しないこと）ができる。

本発明の四フッ化硫黄の製造方法では、工程Aにおいて、好適に、固体が実質的に生成しないこと（特に好ましくは生成しないこと）ができる。

ここで、当該「実質的に生成しないこと」は、本発明の四フッ化硫黄の製造方法の実施に悪影響を及ぼさないこと、及び／又は固体が肉眼で観察されないことにより、評価され得る。

[0029] すなわち、工程Aの反応の主生成物は、四フッ化硫黄（ SF_4 ）及び塩化ヨウ素（ ICl ）であることができる。

これに関して、工程Aの反応は、次のスキーム：



のように進行しているものと考えられるが、これは本発明を限定するものではない。

[0030] 後記実施例で記載する通り、本発明の典型的な実施態様では、工程Aの反応後の生成混合物からガス状の SF_4 を取り出すと、反応器には液体が残る。これは、主として塩化ヨウ素からなると考えられるが、 IF_5 が過剰に使用された場合には残存した IF_5 もまた含有する。例えば、後記実施例で記載する通り、 S_2Cl_2 1モルに対し、 IF_5 をおよそ2モルの比で反応させた場合に反応器に残存する液体をNMRで分析したところ、 IF_5 が残存していることが確認された。

[0031] 貴重な資源であるヨウ素は、例えば、次のようにして、当該液体から回収、及び再使用が可能である。

この液体をジクロロメタン等の溶媒に溶解、又は希釈させ、亜硫酸カリウム溶液で洗浄する。これによりヨウ素が還元されて、一旦 KI 水溶液として回収できる。これを、塩素ガス等で酸化することにより、 I_2 としてヨウ素を回収し、及び再利用できる。

[0032] 本発明で得られる四フッ化硫黄は、カルボニル化合物、又は水酸基を有する有機化合物の脱酸素的フッ素化に使用できるが、その用途、及び製造目的はこれに限られず、四フッ化硫黄、例えば、そのものを販売する目的でも製造されうる。

[0033] 本発明は、四フッ化硫黄、及び ICl を含有する組成物もまた提供する。

当該組成物における、 ICl の含有量の上限は、四フッ化硫黄に対して、モル比で、

1.2等量、1.0等量、0.9等量、又は0.8等量であることができる。

当該組成物における、 ICl の含有量の下限は、四フッ化硫黄に対して、モル比で、

0.8等量、0.7等量、又は0.6等量であることができる。

当該組成物における、 ICl の含有量は、四フッ化硫黄に対して、モル比で、

0.6～1.2等量の範囲内、0.7～1.0等量の範囲内、又は0.8～0.9等量の範囲内であることができる。

[0034] 当該組成物の製造方法は、前記の四フッ化硫黄の製造方法から理解される。

実施例

[0035] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例で用いた IF_5 ・ピリジン・ HF 複合体は、S.Hara, M.Monoï, R.Umemura, C.Fuse, Tetrahedron, 2012, 68, 10145-10150に記載の公知物質である。

[0036] 実施例1 SF_4 の合成(1)

300 mL フラスコに IF_5 3.4 mL (11 g)を仕込み、室温下に攪拌しながら S_2Cl_2 2.0 mL (3.4 g)を滴下した。激しく反応しガスが発生した。このガスをシリンジで採取し、ガスセルに導入して赤外スペクトルを測定したところ、 SF_4 のピークである 746.9 cm^{-1} 、 820 cm^{-1} の吸収が確認された。これにより、 SF_4 の生成が確認された。

滴下終了の1時間後の時点ではガスの発生が観察されず、従って、反応が既に終了していると推定された。

目視において、固体の生成物は、確認されなかった。

[0037] 実施例2 SF_4 の合成(2)

室温で、オートクレーブに S_2Cl_2 3.47 g (25.7 mmol)を仕込み、冷却した後、反応器を減圧にし、 IF_5 10.5 g (47.2 mmol)を仕込んだ。

3. 5 h r 攪拌した後、冷却を中止し、ゆっくりと室温に戻したところ、圧力が0.6 MPaまで上昇した。

オートクレーブにシリンダーを接続し、当該シリンダーを冷却して発生したガスを当該シリンダー内に液化回収したところ、4.57 gのSF₄が得られた（収率82%）。

一方、当該オートクレーブには9.4 gの液体が残留していた。この液体を採取し、¹⁹F-NMRを測定したところ、IF₅のピークが認められた。

目視において、固体の生成物は、確認されなかった。

前記液体の一部（0.3959 g）を0.1 Nチオ硫酸ナトリウムにより着色が消えるまで滴定したところ、34 mLを要した。この中和した溶液を純水で400倍希釈し、イオンクロマトグラフィ、及びフッ素イオン電極を用いて、当該希釈液におけるヨウ素、塩素、及びフッ素の重量比を求めたところ、ヨウ素：73%、塩素：22.3%、フッ素：1.7%であった。この結果により、SF₄以外の副生成物は主にIClであることが確認された。

[0038] 実施例3 ヨウ素の回収

前記実施例2で得たヨウ素イオンを含む水溶液30 mLに30%過酸化水素水 10 mLを加えることにより、ヨウ素を沈殿させた。ろ過により、沈殿したヨウ素0.24 gを回収した。

回収率は95%であった。

[0039] 実施例4 SF₄の合成（3）

オートクレーブ（容量：200 mL）にIF₅・ピリジン・HF複合体 3.85 g（12 mmol）を仕込み、ジクロロメタン 2.5 mLを加えて冷却した後、S₂Cl₂ 0.48 mL（6 mmol）を滴下した。発熱、及びガスの発生は認められなかった。

オートクレーブを密閉した後、オイルバスで70℃に徐々に加熱したところ、20分後に0.3 MPaまで圧力が上昇し、これによりガスの発生が確認された。

3時間攪拌した後、室温に冷却し、及びオートクレーブにシリンダーを接

続した。

当該シリンダーを冷却して発生したガスを当該シリンダー内に液化回収したところ、0.9 gの SF_4 が得られた（収率69％）。

請求の範囲

- [請求項1] 四フッ化硫黄の製造方法であって、
式： $X F_n$ （当該式中、 X は、塩素、臭素、又はヨウ素であり、及び
 n は、1～5の自然数である。）で表されるフッ素化ハロゲン化合物
を塩化硫黄と反応させる工程Aを含む製造方法。
- [請求項2] 前記フッ素化ハロゲン化合物が、 $I F_5$ 、 $Br F_3$ 、又はこれらの組
合せである請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記フッ素化ハロゲン化合物が、 $I F_5$ である請求項2に記載の製造
方法。
- [請求項4] 副生成物として ICl が生成し、一方、 I_2 が実質的に生成しない、
請求項3に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記塩化硫黄が、一塩化硫黄である請求項1～4のいずれか1項に記
載の製造方法。
- [請求項6] 四フッ化硫黄、及び ICl を含有する組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B17/45 (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)

Int.Cl. C01B17/45

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN), Chemical Documents Library

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	LAU, C. et al., "THE REACTION OF CHLORINE MONOFLUORIDE WITH SELENIUM DIOXIDE, TETRACHLORIDE AND SULPHUR TETRACHLORIDE", Journal of Fluorine Chemistry, 1975, vol.6, no. 1, pp. 77-81, ISSN 0022-1139, in particular, "Reaction of ClF and SCl4" column	1 2-6



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

10 January 2018 (10.01.2018)

Date of mailing of the international search report

30 January 2018 (30.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-514799 A (MICRON TECHNOLOGY, INC.) 19 May 2005, claims 11, 24, 31, 34, 40, 50, paragraphs [0010], [0017], [0018], [0020], [0030] & US 2003/0119304 A1: claims 11, 24, 31, 34, 40, 50, paragraphs [0010], [0017], [0018], [0020], [0031] & US 2004/0157458 A1 & US 2005/0148182 A1 & WO 2003/060028 A1 & EP 1458829 A1 & CN 1608116 A & KR 10-2004-0068337 A & AU 2002364180 A1	6 1-5
X A	US 6225514 B1 (OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION) 01 May 2001, claim 9 & US 6124512A	6 1-5
A	JP 57-61604 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 14 April 1982 (Family: none)	1-6
A	JP 57-38307 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 03 March 1982 & US 4372938 A & GB 2061245 A & DE 3038404 A1 & FR 2467176 A1 & IT 1150046 B	1-6
A	JP 52-7398 A (ALLIED CHEMICAL CORPORATION) 20 January 1977 & US 4082839 A & GB 1508921 A & DE 2629264 A1 & FR 2316185 A1 & CA 1066022 A & IT 1063101 B	1-6
A	JP 49-20094 A (KALI CHEMAG.) 22 February 1974 & US 3848064 A & GB 1374054 A & DE 2217971 A1 & FR 2180116 A1 & IT 983831 B	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B17/45(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. C01B17/45

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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), CAplus/REGISTRY (STN), 化学書資料館 (Chemical Documents Library)

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 A	LAU, C. et al., THE REACTION OF CHLORINE MONOFLUORIDE WITH SELENIUM DIOXIDE, TETRACHLORIDE AND SULPHUR TETRACHLORIDE, Journal of Fluorine Chemistry, 1975, Vol.6, No.1, p.77-81, ISSN 0022-1139, 特に"Reaction of ClF and SiCl ₄ "欄	1 2-6

☒ 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

10.01.2018

国際調査報告の発送日

30.01.2018

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)

壺内 信吾

4 G

3773

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
X A	JP 2005-514799 A (マイクロン テクノロジー, インコーポレイティ ド) 2005.05.19, 請求項 11, 24, 31, 34, 40, 50, [0010], [0017], [0018], [0020], [0030] & US 2003/0119304 A1: Claims 11, 24, 31, 34, 40, 50, [0010], [0017], [0018], [0020], [0031] & US 2004/0157458 A1 & US 2005/0148182 A1 & WO 2003/060028 A1 & EP 1458829 A1 & CN 1608116 A & KR 10-2004-0068337 A & AU 2002364180 A1	6 1-5
X A	US 6225514 B1 (OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION) 2001.05.01, Claim 9 & US 6124512 A	6 1-5
A	JP 57-61604 A (旭硝子株式会社) 1982.04.14 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 57-38307 A (旭硝子株式会社) 1982.03.03 & US 4372938 A & GB 2061245 A & DE 3038404 A1 & FR 2467176 A1 & IT 1150046 B	1-6
A	JP 52-7398 A (アライド・ケミカル・コーポレーション) 1977.01.20 & US 4082839 A & GB 1508921 A & DE 2629264 A1 & FR 2316185 A1 & CA 1066022 A & IT 1063101 B	1-6
A	JP 49-20094 A (カリ・ヒエミー・アクチエンゲゼルシャフト) 1974.02.22 & US 3848064 A & GB 1374054 A & DE 2217971 A1 & FR 2180116 A1 & IT 983831 B	1-6