

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/122157 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/25 (2006.01) C07C 19/08 (2006.01)
C07C 17/354 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053551
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 18 日(18.02.2011)
- (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 2010-080914 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
特願 2011-029637 2011 年 2 月 15 日(15.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塩谷 優子 (SHIOTANI, Yuko) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 英 翔 (HANABUSA, Kakeru) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 茶木 勇博 (CHAKI, Takehiro) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 高橋 一博 (TAKAHASHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (Sae-gusa & 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, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ALKANE

(54) 発明の名称: 含フッ素アルカンの製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a fluorine-containing alkane in which at least one type of fluorine-containing compound selected from the group comprising chlorine-containing fluoroalkanes and fluorine-containing alkenes is reacted with hydrogen gas in the presence of a catalyst, wherein, using two or more catalysts having different catalytic activities, a fluorine-containing compound and hydrogen gas as starting materials are brought into contact with catalysts the catalytic activity of which ranges in succession from low to high. It is possible to produce a fluorine-containing alkane with high productivity by subjecting fluorine-containing olefin or chlorine-containing alkane as a starting material to a reduction or hydrogenation reaction with hydrogen gas.

(57) 要約: 本発明は、塩素含有フルオロアルカン及び含フッ素アルケンからなる群から選ばれた少なくとも一種の含フッ素化合物を、触媒の存在下に水素ガスと反応させて含フッ素アルカンを製造する方法であって、触媒活性の異なる二種以上の触媒を用い、原料とする含フッ素化合物と水素ガスを、順次、触媒活性の低い触媒から触媒活性の高い触媒に接触させることを特徴とする方法を提供するものである。本発明によれば、含フッ素オレフィン又は塩素含有アルカンを原料として用い、水素ガスと反応させて、還元反応又は水素付加反応によって含フッ素アルカンを製造する方法において、高い生産性で目的とする含フッ素アルカンを製造できる。



WO 2011/122157 A1

明 細 書

発明の名称 : 含フッ素アルカンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素アルカンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素アルカンは、反応中間体、発泡剤、冷却剤などの各種の用途の有用な化合物である。

[0003] 含フッ素アルカンの製造方法としては、パラジウム触媒を用いて、室温で含フッ素オレフィンを還元する方法が知られている（下記非特許文献 1 参照）。また、 BaSO_4 、活性炭等に担持されたパラジウム触媒を用いて、液相反応で $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ を水素により還元する方法も報告されている（下記特許文献 1 参照）。

[0004] しかしながら、これらの方法では、目的とする含フッ素アルカンの選択率を高くするためには、反応速度を遅くすることが必要であり、工業的規模で効率良く目的とする含フッ素オレフィンを製造することができない。

[0005] 下記特許文献 2 には、含フッ素オレフィンを出発原料として、触媒の存在下に、多段階の反応によって、水素等の還元剤と反応させてフッ素化プロパンを製造する方法が開示されている。この方法では、好ましい実施態様として、初期の反応段階では、触媒量を少量として反応を抑制し、触媒の使用量を順次増加させて反応を示しており、比較的高い処理速度で、高い変換率及び選択性が達成されるとされている。

[0006] しかしながら、特許文献 2 に記載されている方法では、反応による発生する発熱量が多く、除熱のために、ジャケット付きの反応器を用いて冷媒により熱を除去する方法や、反応混合物を冷却するためのその他の手段、例えば、内部冷却コイルの使用、反応混合物への追加の冷却用に希釈剤の導入などが必要となり、反応装置の構造が複雑となる。しかも、過度の温度上昇を避けるために、原料化合物の導入速度を制御することが必要となり、目的とす

る含フッ素アルカンの生産効率が低下するという問題点がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平8－165256号公報

特許文献2：特開2008－162999号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk. 19060, 14
12

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、塩素含有フルオロアルカン又は含フッ素アルケンを原料として用い、水素ガスと反応させて含フッ素アルカンを製造する方法において、高い生産効率で目的とする含フッ素アルカンを製造できる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、塩素含有フルオロアルカン又は含フッ素アルケンと水素ガスとを反応させて、水素付加反応又は水素還元反応を行う際に、触媒活性の異なる複数の触媒を用い、反応の第一段階では最も活性の低い触媒の存在下に反応を行い、順次、触媒活性の高い触媒を用いて多段階の反応を行うことによって、転化率や選択率を低下させることなく、反応時の温度の上昇を抑制することが可能となり、その結果、原料の導入速度を大きくして、生産効率を大きく向上させることができることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明は、下記の含フッ素アルカンの製造方法を提供するものである。

1. 塩素含有フルオロアルカン及び含フッ素アルケンからなる群から選ば

れた少なくとも一種の含フッ素化合物を、触媒の存在下に水素ガスと反応させて含フッ素アルカンを製造する方法であって、
触媒活性の異なる二種以上の触媒を用い、原料とする含フッ素化合物と水素ガスを、触媒活性の低い触媒から触媒活性の高い触媒に順次接触させることを特徴とする方法。

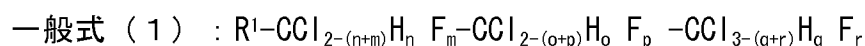
2. 触媒活性の異なる触媒を充填した二個以上の反応管を直列に接続した反応装置を用いる上記項 1 に記載の方法。

3. 触媒が、担体に貴金属成分が担持されたものである上記項 1 又は 2 に記載の方法。

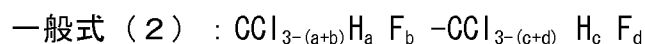
4. 貴金属が、Pd、Pt、Ru及びRhからなる群から選ばれた少なくとも一種であり、担体が、活性炭、多孔性アルミナシリケート、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、及びフッ化アルミニウムからなる群から選ばれた少なくとも一種である上記項 1～3 のいずれかに記載の方法。

5. 触媒活性の異なる触媒が、同一の担体に同一の貴金属成分が異なる担持量で担持されたものであって、原料とする含フッ素化合物と水素ガスを、貴金属成分の担持量が少ない触媒から貴金属成分の担持量が多い触媒に順次接触させる方法である、上記項 3 又は 4 に記載の方法。

6. 塩素含有フルオロアルカンが、



(式中、R¹は、塩素原子を含むことがある炭素数 1～4 のフルオロアルキル基、炭素数 1～4 のアルキル基、水素原子又はフッ素原子であり、n, m, o及びpは、それぞれ 0～2 の整数、q 及びrは、それぞれ 0～3 の整数であって、n+m≤2、o+p≤2、q+r≤3、及びn+m+o+p+q+r≤6である。但し、R¹がフルオロアルキル基及びフッ素原子のいずれでもない場合には、m, p 及びrの合計は 1 以上である。) で表される化合物、及び



(式中、a, b, c及びdは、それぞれ 0～3 の整数であって、a+b≤3、c+d≤

3、 $b+d \geq 1$ 及び $a+b+c+d \leq 5$ である。) で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物であり、

含フッ素アルケンが、一般式 (3) : $R^3Y^1C=CY^2R^4$ (式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、塩素原子を含むことのある炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子である。但し、 R^3 及び R^4 が、フルオロアルキル基及びフッ素原子のいずれでもない場合には、 Y^1 及び Y^2 の少なくとも一個はフッ素原子である。) で示される含フッ素アルケンである、上記項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

7. 塩素含有フルオロアルカンが、一般式 (1-1) : $R^2-CCl_{2-(j+k)}H_jF_k-CCl_{3-(l+t)}H_lF_t$ (式中、 R^2 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、塩素原子を有することのある炭素数 1 ~ 3 のフルオロアルキル基、水素原子又はフッ素原子であり、 j 及び k は、それぞれ 0 ~ 2 の整数、 l 及び t はそれぞれ 0 ~ 3 の整数であって、 $j+k \leq 2$ 、 $l+t \leq 3$ 、及び $j+k+l+t \leq 4$ である。但し、 R^2 がフルオロアルキル基及びフッ素原子のいずれでもない場合には、 k 及び t の合計は 1 以上である。) で表される化合物であり、含フッ素アルケンが、一般式 (3-1) : $R^5CY^3=CY^4Y^5$ (式中、 R^5 は、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 3 のフルオロアルキル基であり、 Y^3 、 Y^4 及び Y^5 は、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子である。但し、 R^5 が、フルオロアルキル基ではない場合には、 Y^3 及び Y^4 の少なくとも一個はフッ素原子である。) で表される化合物である、上記項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

[0012] 以下、本発明の製造方法について具体的に説明する。

[0013] 原料化合物

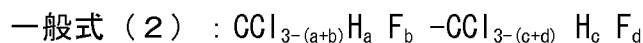
本発明では、原料としては、塩素含有フルオロアルカン及び含フッ素アルケンからなる群から選ばれた少なくとも一種の含フッ素化合物を用いる。

[0014] 塩素含有フルオロアルカンとしては、特に限定的ではないが、



(式中、 R^1 は、塩素原子を含むことがある炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基

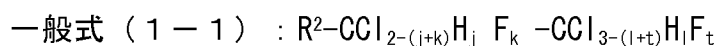
、炭素数1～4のアルキル基、水素原子又はフッ素原子であり、 n , m , o 及び p は0～2の整数、 q 及び r は0～3の整数であって、 $n+m \leq 2$ 、 $o+p \leq 2$ 、 $q+r \leq 3$ 及び $n+m+o+p+q+r \leq 6$ である。但し、 R^1 がフルオロアルキル基及びフッ素原子のいずれでもない場合には、 m , p 及び r の合計は1以上である。)で表される化合物、



(式中、 a , b , c 及び d は0～3の整数であって、 $a+b \leq 3$ 、 $c+d \leq 3$ 、 $b+d \geq 1$ 及び $a+b+c+d \leq 5$ である。)で表される化合物等を用いることができる。

[0015] 一般式(1)において、 R^1 で表される基の中で、塩素原子を含むことがあるフルオロアルキル基は、例えば、塩素原子を8個まで含むことがある直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～4程度のフルオロアルキル基である。該フルオロアルキル基としては、パーフルオロアルキル基、又はフッ素原子を1～8個含むフルオロアルキル基を例示できる。また、 R^1 で表される基の中で、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等の直鎖状又は分枝鎖状の炭素数1～4のアルキル基を例示できる。

[0016] 上記一般式で表される塩素含有フルオロアルカンの内で、好ましい化合物としては、



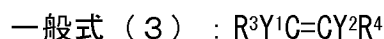
(式中、 R^2 は、炭素数1～3のアルキル基、塩素原子を有することのある炭素数1～3のフルオロアルキル基、水素原子又はフッ素原子であり、 j 及び k は、それぞれ0～2の整数、 l 及び t はそれぞれ0～3の整数であって、 $j+k \leq 2$ 、 $l+t \leq 3$ 及び $j+k+l+t \leq 4$ である。但し、 R^2 がフルオロアルキル基及びフッ素原子のいずれでもない場合には、 k 及び t の合計は1以上である。)で表される化合物を例示することができる。

[0017] 一般式(1-1)において、 R^2 で表される炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などを例示でき、塩素原子を有することのある炭素数1～3のフルオロアルキル基としては、上

記アルキル基に 1 ～ 7 個のフッ素原子と 0 ～ 2 個の塩素原子が置換した基を例示できる。

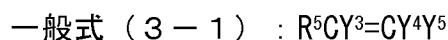
[0018] 一般式 (1-1) で表される塩素含有フルオロアルカンの具体例としては、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{CFClCF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CFClCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClCCl}_2\text{F}$ 、 CH_3CHFCl 、 $\text{CF}_3\text{CHClCHFCF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CClHFCH}_2\text{F}$ などを例示できる。

[0019] 含フッ素アルケンとしては、例えば、



(式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、塩素原子を含むことのある炭素数 1 ～ 4 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり Y^1 及び Y^2 は、同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子である。但し、 R^3 及び R^4 が、フルオロアルキル基及びフッ素原子のいずれでもない場合には、 Y^1 及び Y^2 の少なくとも一個はフッ素原子である。) で示される含フッ素アルケンを用いることができる。

[0020] 上記一般式 (3) において、 R^3 及び R^4 で表されるフルオロアルキル基、及びアルキル基としては、上記した R^1 で表される基と同様の基を例示できる。一般式 (3) で表される化合物の中で、好ましい化合物としては、



(式中、 R^5 は、水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 3 のフルオロアルキル基であり、 Y^3 、 Y^4 及び Y^5 は、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子である。但し、 R^5 が、フルオロアルキル基ではない場合には、 Y^3 及び Y^4 の少なくとも一個はフッ素原子である。) で表される化合物を例示できる。一般式 (3-1) において、 R^5 で表されるアルキル基、及びフルオロアルキル基としては、上記した R^2 で表される基と同様の基を例示できる。

[0021] 一般式 (3-1) で表される含フッ素アルケンの具体例としては、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 等の化学式で表される化合物を挙げることができる。

[0022] 触媒

本発明では、触媒としては、水素ガスによるアルケン化合物への付加反応、又は水素ガスによる含塩素化合物の水素置換反応に対して活性を有する触媒であれば、特に限定なく使用できる。特に、担体上に貴金属成分が担持された触媒を用いることが好ましい。

[0023] 触媒成分として用いる貴金属としては、例えば、Pd、Pt、Ru、Rh等を例示できる。担体としては、例えば、活性炭、ゼオライトに代表される多孔性アルミナシリケート、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、フッ化アルミニウム、これらの担体成分の一種又は二種以上を混合したもの、これらの担体成分の一種又は二種以上を構造上複合化したもの等を用いることができる。

[0024] 貴金属の担持量については特に限定はないが、例えば、貴金属担持触媒全体を基準として、貴金属担持量が、0.001～50重量%程度であることが好ましく、0.001～20重量%程度であることがより好ましく、0.01～10重量%程度であることが更に好ましい。

[0025] 触媒の調製方法については特に限定はないが、担体上に貴金属成分が担持された触媒を調製するには、例えば活性炭などの担体を金属塩を含む溶液に浸漬して、該溶液を担体に含浸させた後、必要に応じて、中和、焼成などの操作を行うことによって、貴金属成分が担持された触媒を得ることができる。貴金属の担持量については、含浸させる金属塩溶液の金属塩の濃度、含浸させる時間など含浸方法を適宜設定することによって、調整することが可能である。

[0026] 含フッ素アルカンの製造方法

本発明の方法は、上記した塩素含有フルオロアルカン及び含フッ素アルケンからなる群から選ばれた少なくとも一種の含フッ素化合物を原料として、触媒の存在下に、水素ガスと反応させて、含フッ素アルカンを製造する方法である。

[0027] 塩素含有フルオロアルカンの内で、一般式（１）： $R^1-CCl_{2-(n+m)}H_nF_m-CCl_{2-(o+p)}H_oF_p-CCl_{3-(q+r)}H_qF_r$ （式中、 R^1 、 n 、 m 、 o 、 p 、 q 及び r は上記に同じ）で表され

る塩素含有フルオロアルカンを原料とする場合には、塩素原子に対する水素置換反応によって、一般式： $R^1-CH_{2-m}F_m-CH_{2-p}F_p-CH_{3-r}F_r$ （式中、 R^1 、 m 、 p 及び r は上記に同じ）で表される含フッ素アルカンを得ることができる。また、一般式（2）： $CCl_{3-(a+b)}H_aF_b-CCl_{3-(c+d)}H_cF_d$ （式中、 a 、 b 、 c 及び d は上記に同じ）で表される塩素含有フルオロアルカンを原料とする場合には、同様に塩素原子に対する水素置換反応によって、一般式： $CH_{3-b}F_b-CH_{3-d}F_d$ （式中、 b 及び d は上記に同じ）で表される含フッ素アルカンを得ることができる。例えば、一般式（1-1）： $R^2-CCl_{2-(j+k)}H_jF_k-CCl_{3-(l+t)}H_lF_t$ （式中、 R^2 、 j 、 k 、 l 及び t は上記に同じ）で表される化合物を原料とする場合には、水素置換反応によって、一般式 $R^2-CH_{2-k}F_k-CH_{3-t}F_t$ （式中、 R^2 、 k 及び t は上記に同じ）で表される含フッ素アルカンを得ることができる。

[0028] また、含フッ素アルケンの内で、一般式（3）： $R^3Y^1C=CY^2R^4$ （式中、 R^3 、 R^4 、 Y^1 及び Y^2 は上記に同じ）で表される含フッ素アルケンを用いる場合には、水素ガスの付加反応によって、一般式： $R^3Y^1CH-CHY^2R^4$ （式中、 R^3 、 R^4 、 Y^1 及び Y^2 は上記に同じ）で表される含フッ素アルカンを得ることができる。例えば、一般式（3-1）： $R^5CY^3=CY^4Y^5$ （式中、 R^5 、 Y^3 、 Y^4 及び Y^5 は上記に同じ）で表される含フッ素アルケンを用いる場合には、一般式： $R^5CHY^3-CHY^4Y^5$ （式中、 R^5 、 Y^3 、 Y^4 及び Y^5 は上記に同じ）で表される含フッ素アルカンを得ることができる。

[0029] 本発明の含フッ素アルカンの製造方法では、触媒活性の異なる複数の触媒を用いることが必要である。この際、反応の第一段階において、塩素含有フルオロアルカン及び含フッ素アルケンからなる群から選ばれた少なくとも一種の含フッ素化合物と水素ガスを、最も活性の低い触媒に接触させ、順次、触媒活性の高い触媒に接触させて、二段階以上の反応を行うことが必要である。この様に触媒活性の異なる複数の触媒を用いて、連続的に触媒活性の高い触媒と接触させていくという多段階の反応方法を採用することによって、転化率、選択率などを低下させることなく、反応時の発熱を抑制することができる。このため、原料の供給量を増加することが可能となり、目的とする

含フッ素アルカンの生産効率を大きく向上させることができる。

[0030] 触媒の触媒活性については、使用する触媒金属と担体の種類と、触媒金属の担持量によって異なるが、一般に、同一の触媒金属と担体を用いる場合には、上限はあるが、触媒金属の担持量が増加すると触媒活性が高くなる傾向がある。このため、通常は、同一の担体に同一の貴金属成分が異なる担持量で担持された触媒を用いる場合には、原料とする含フッ素化合物と水素ガスを、貴金属成分の担持量が少ない触媒から貴金属成分の担持量が多い触媒に順次接触させればよい。

[0031] また、触媒を不活性物質と混合して希釈することで、より活性の低い触媒とすることもできる。この場合、不活性物質としては例えば、活性炭などが挙げられるがこの限りではない。触媒金属及び／又は担体の種類が異なる触媒を用いる場合には、実際に使用する原料を用いて、予備的に実験を行うことによって触媒活性の高さを容易に判定することができる。

[0032] 触媒活性の異なる複数の触媒を使用する際に、各触媒の使用割合については特に限定的ではなく、原料とする含フッ素化合物と水素ガスを触媒活性の低い触媒から触媒活性の高い触媒に順次接触させるという条件の範囲内において、使用する触媒の活性の程度などに応じて、反応時の発熱を抑制して過度の温度上昇を防止でき、且つ原料の転化率と目的物の選択率を良好な範囲に維持できるように適宜決めればよい。例えば、触媒の使用割合の一例としては、最も活性が高い触媒 100 重量部に対して、その他の触媒の合計量を 50～400 重量部程度とし、好ましくは 70～300 重量部程度とすればよい。

[0033] 反応装置の構造については特に限定はなく、例えば、2 個以上の気相反応装置を直列に連結し、第一段目の反応装置に最も触媒活性の低い触媒を充填し、第二段目以降の反応装置に、順次、触媒活性の高い触媒を充填した反応装置を用いることができる。また、複数の反応装置を用いることなく、単一の気相反応装置を用い、該反応装置の入口近傍に、最も触媒活性の低い触媒を充填し、該反応装置の出口近傍に最も触媒活性の高い触媒を充填する方法

で、原料ガスの流通方向に向かって順次触媒活性の高い触媒を充填した気相反応装置を用いてもよい。

[0034] 上記した反応装置に用いる各反応器としては、例えば、管型の流通型反応器等を用いることができる。流通型反応器としては、例えば、断熱反応器、熱媒体を用いて除冷した多管型反応器等を用いることができる。反応器は、ステンレス（SUS）等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ことが好ましく、特に、ハステロイ（HASTALLOY）、インコネル（INCONEL）、モネル（MONEL）等によって構成されるものを用いることが好ましい。

[0035] 本発明の製造方法によれば、反応時における発熱を抑制することが可能であることから、積極的な除熱を行うことなく、高い生産効率で目的とする含フッ素アルカンを得ることができる。例えば、反応混合物に冷却用の希釈剤を導入することなく、また、ジャケット付きの反応装置や内部冷却コイルを用いた反応装置などの複雑な反応装置を用いることなく、例えば、冷却用のフィンを有する程度の簡単な構造の反応装置を用いて、効率良く含フッ素アルカンを製造することが可能となる。

[0036] 反応温度については、特に限定的ではないが、水素の発火温度を下回る温度とすることが必要である。通常、50～400℃程度、好ましくは50～390℃程度、より好ましくは50～380℃程度とすればよい。本発明の製造方法によれば、反応時の発熱を抑制できることから、従来の方法と比較して原料の導入量を増加させた場合であっても、反応温度を上記した範囲に制御でき、高い生産効率で目的とする含フッ素アルカンを製造することができる。

[0037] 反応時の圧力については、特に限定されるものではなく、減圧、常圧又は加圧下に反応を行うことができる。通常は、大気圧（0.1MPa）近傍の圧力下で実施すればよい。

[0038] 水素ガスの使用量は、原料とする塩素含有フルオロアルカン及び含フッ素アルケンからなる群から選ばれた少なくとも一種の含フッ素化合物1モルに対して、1～10モル程度とすることが好ましく、1～8モル程度とすることがより好ましく、1～5モル程度とすることが更に好ましい。

- [0039] 反応時間については、特に限定的ではないが、原料として塩素含有フルオロアルカンを用いる場合には、通常、全反応段階の触媒充填量の合計量 $W(g)$ と反応系に流す原料ガスの全流量（含フッ素化合物と水素ガスの合計量） F_o （ $0^{\circ}C$ 、 $1atm$ での流量：cc/sec）との比率： W/F_o で表される接触時間を $0.5 \sim 60 g \cdot sec/cc$ 程度とすることが好ましく、 $1 \sim 50 g \cdot sec/cc$ 程度とすることがより好ましく、 $1 \sim 40 g \cdot sec/cc$ 程度とすることが更に好ましい。また、原料として、含フッ素アルケンを用いる場合には、 W/F_o で表される接触時間を $0.5 \sim 30 g \cdot sec/cc$ 程度とすることが好ましく、 $0.5 \sim 20 g \cdot sec/cc$ 程度とすることがより好ましく、 $0.5 \sim 15 g \cdot sec/cc$ 程度とすることが更に好ましい。

発明の効果

- [0040] 本発明の製造方法によれば、塩素含有フルオロアルカン又は含フッ素アルケン为原料として、水素ガスと反応させて含フッ素アルカンを製造する方法において、転化率や選択率を低下させることなく、反応時の温度の上昇を抑制することが可能となり、原料の導入速度を大きくして、生産効率を大きく向上させることができる。

発明を実施するための形態

- [0041] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0042] 実施例1

内径50mm、長さ128cmのSUS製反応管を用い、反応管の入口部分から約10 cmから約70 cmまでの範囲に活性炭にPdを担持させた触媒（Pd担持量0.1重量%（担体及びPd量を100重量%として）（0.1wt% Pd/C 触媒）を530g入れ、約70 cmから約120 cmまでの範囲に活性炭にPdを担持させた触媒（Pd担持量0.25重量%）（0.25wt% Pd/C 触媒）を530g入れた。触媒は $150^{\circ}C$ で乾燥し水素を $200^{\circ}C$ で流通させ還元したものを用いた。

- [0043] 上記した反応管をヒーターで約 $260^{\circ}C$ に加熱して、 $CF_3CF_2CH_2Cl$ （HCHC-235cb）を $945 ml/min$ （ $0^{\circ}C$ 、 $0.1MPa$ での流量、以下同じ）と水素を $1920 ml/min$ の流速で供給した。

[0044] 反応器からの流出ガスをガスクロマトグラフを使用して分析したところ、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$ (HCFC-235cb) の転化率は94.5%、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ (HFC-245cb) の選択率は96.9%であり、反応器内部の最大温度は336°Cであった。

[0045] この方法では、目的物である $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ (HFC-245cb) を、865 ml/min (0.82 ml/min/g-cat) の割合で得ることができた。

[0046] 比較例 1

内径50mm、長さ128 cmのSUS製反応管に、活性炭にPdを担持させた触媒 (Pd量0.25重量%) (0.25wt% Pd/C 触媒) を1059g入れた。触媒は150°Cで乾燥し水素を200°Cで流通させ還元したものを用いた。

[0047] 上記した反応管をヒーターで約260°Cに加熱して、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$ (HCFC-235cb) を702 ml/minと水素を1991 ml/minの流速で供給した。

[0048] 反応器からの流出ガスをガスクロマトグラフを使用して分析したところ、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$ (HCFC-235cb) の転化率は95.5%、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ (HFC-245cb) の選択率は96.7%であり、反応器内部の最大温度は381°Cであった。

[0049] この方法では、目的物である $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ (HFC-245cb) を、648 ml/min (0.61 ml/min/g-cat) の割合で得ることができた。

[0050] 以上の実施例 1 と比較例 1 では、触媒の使用量はほぼ同一であるが、実施例 1 は、触媒の半量が低活性の触媒である。実施例 1 と比較例 1 を比較すると、原料の転化率及び含フッ素アルカンの選択率はほぼ同一であるが、実施例 1の方が反応器内の温度上昇が抑制されている。その結果、比較例 1では、温度上昇のために原料の導入量を増加できないのに対して、実施例 1では、原料の導入量を多くすることができ、目的物である $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ (HFC-245eb) の単位時間当たりの生産量を増大することができた。

[0051] 実施例 2

内径25mm、長さ140 cmのSUS製反応管を用い、反応管の入口部分から約10 cmから約50 cmまでの範囲に活性炭にPdを担持させた触媒 (Pd担持量0.2重量%) (0.2wt% Pd/C 触媒) を100g入れ、約50 cmから約90 cmの範囲に活性炭にPdを担持させた触媒 (Pd担持量0.3重量%) (0.3wt% Pd/C 触媒) を100g入れ

、約90 cmから約130 cmの範囲に活性炭にPdを担持させた触媒（Pd担持量0.6重量%）（0.6wt% Pd/C 触媒）を100g入れた。触媒は150℃で乾燥し水素を200℃で流通させ還元したものを用いた。

[0052] 上記した反応装置に対して、0.2wt% Pd/C 触媒を充填した反応管の入口側から、ヘキサフルオロプロペン（ $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ）を1597 ml/min、水素を2256 ml/minの流速で流通させた。水素およびヘキサフルオロプロペン導入の際の反応管内部温度は25℃であった。

[0053] 反応器からの流出ガスをガスクロマトグラフを使用して分析したところ、ヘキサフルオロプロペンの転化率は98.9%、 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ （HFC-236ea）の選択率は100%であり、反応器内部の最大温度は268℃であった。

[0054] この方法では、目的物である $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ （HFC-236ea）を1578ml/min（5.26 ml/min/g-cat）の割合で得ることができた。

[0055] 比較例 2

内径25mm、長さ120 cmのSUS製反応管に、活性炭にPdを担持させた触媒（Pd担持量3重量%）（3wt% Pd/C 触媒）を270g入れ、氷水で冷却した。触媒は150℃で乾燥し水素を200℃で流通させ還元したものを用いた。

[0056] 上記の反応管に対して、ヘキサフルオロプロペンを769 ml/min、水素を1662 ml/minの流速で流通させた。水素およびヘキサフルオロプロペン導入の際の反応管内部温度は0℃であった。

[0057] 反応器からの流出ガスをガスクロマトグラフを使用して分析したところ、ヘキサフルオロプロペンの転化率は100%、 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ （HFC-236ea）の選択率は99.6%であり、反応器内部の最大温度は293℃であった。

[0058] この方法では、目的物である $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ （HFC-236ea）を764 ml/min（2.83 ml/min/g-cat）の割合で得ることができた。

[0059] 以上の実施例 2 と比較例 2 では、ほぼ同等の大きさの反応装置を用い、触媒の使用量も近似した量であるが、実施例 2 では活性の異なる三種類の触媒を用いているのに対して、比較例 2 では活性の高い触媒を一種類のみ用いた。

[0060] 実施例2と比較例2の結果を比較すると、転化率及び選択率はほぼ同程度であるが、比較例2では、氷冷した反応管を用いているにもかかわらず、反応時に温度大きく上昇し、原料の導入量を増加できなかった。これに対して、実施例2では、氷冷などの積極的な冷却を行っていないが、反応管内の温度上昇が抑制されており、原料の導入量を多くすることができ、目的物である $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ (HFC-236ea) の単位時間当たりの生産量を増大することができた。

[0061] 実施例3

内径25mm、長さ140 cmのSUS製反応管を用い、反応管の入口部分から約10 cmから約50 cm までの範囲に活性炭にPdを担持させた触媒 (Pd担持量0.2重量%) (0.2wt% Pd/C 触媒) を100g入れ、約50 cmから約90 cmの範囲に活性炭にPdを担持させた触媒 (Pd担持量0.3重量%) (0.3wt% Pd/C 触媒) を100g入れ、約90 cmから約130 cmの範囲に活性炭にPdを担持させた触媒 (Pd担持量0.6重量%) (0.6wt% Pd/C 触媒) を100g入れた。触媒は150°Cで乾燥し水素を200°Cで流通させ還元したものを用いた。

[0062] 上記した反応管をヒーターで150°Cに加熱して、0.2wt% Pd/C 触媒を充填した反応管の入口側から、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (HFC-1225ye) を1032 ml/min、水素を2515 ml/minの流速で流通させた。水素およびペンタフルオロプロペン導入の際の反応管内部温度は150°Cであった。

[0063] 反応器からの流出ガスをガスクロマトグラフを使用して分析したところ、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (HFC-1225ye) の転化率は98.0%、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) の選択率は99.4%であり、反応器内部の最大温度は292°Cであった。

[0064] この方法では、目的物である $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) を1005 ml/minの割合で得ることができた。

[0065] 比較例3

内径20mm、長さ68 cmのSUS製反応管に、活性炭にPdを担持させた触媒 (Pd担持量3重量%) (3wt% Pd/C 触媒) を38g入れた。触媒は150°Cで乾燥し水素を200°Cで流通させ還元したものを用いた。

- [0066] 上記の反応管に対して、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (HFC-1225ye) を267ml/min、水素を1065 ml/minの流速で流通させた。水素およびペンタフルオロプロペン導入の際の反応管内部温度は25°Cであった。
- [0067] 反応器からの流出ガスをガスクロマトグラフを使用して分析したところ、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (HFC-1225ye) の転化率は99.5%、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) の選択率は98.9%であり、反応器内部の最大温度は245°Cであった。
- [0068] この方法では、目的物である $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) を262 ml/minの割合で得ることができた。
- [0069] 以上の実施例3と比較例3では、大きさの異なる反応装置を用いているが、比較例3では、発熱量が多いために、これ以上大きい反応装置を用いることができなかった。また、触媒の使用量については、実施例3では活性の異なる三種類の触媒を用いているのに対して、比較例3では活性の高い触媒を一種類のみ用いているが、比較例3では、反応による発熱量が多いために、触媒の使用量が制限された。
- [0070] 実施例3と比較例3の結果を比較すると、転化率及び選択率は近似した値であるが、比較例3では、発熱のために原料の導入量を増加できなかった。これに対して、実施例3では、反応管内の温度上昇が抑制されており、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (236ea) の単位時間当たりの生産量を増大することができた。

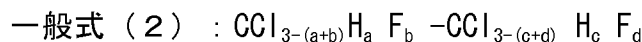
請求の範囲

- [請求項1] 塩素含有フルオロアルカン及び含フッ素アルケンからなる群から選ばれた少なくとも一種の含フッ素化合物を、触媒の存在下に水素ガスと反応させて含フッ素アルカンを製造する方法であって、触媒活性の異なる二種以上の触媒を用い、原料とする含フッ素化合物と水素ガスを、触媒活性の低い触媒から触媒活性の高い触媒に順次接触させることを特徴とする方法。
- [請求項2] 触媒活性の異なる触媒を充填した二個以上の反応管を直列に接続した反応装置を用いる請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 触媒が、担体に貴金属成分が担持されたものである請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 貴金属が、Pd、Pt、Ru及びRhからなる群から選ばれた少なくとも一種であり、担体が、活性炭、多孔性アルミナシリケート、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、及びフッ化アルミニウムからなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- [請求項5] 触媒活性の異なる触媒が、同一の担体に同一の貴金属成分が異なる担持量で担持されたものであって、原料とする含フッ素化合物と水素ガスを、貴金属成分の担持量が少ない触媒から貴金属成分の担持量が多い触媒に順次接触させる方法である、請求項3又は4に記載の方法。
- [請求項6] 塩素含有フルオロアルカンが、



(式中、R¹は、塩素原子を含むことがある炭素数1～4のフルオロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基、水素原子又はフッ素原子であり、n、m、o及びpは、それぞれ0～2の整数、q及びrは、それぞれ0～3の整数であって、 $n+m \leq 2$ 、 $o+p \leq 2$ 、 $q+r \leq 3$ 及び $n+m+o+p+q+r \leq 6$ である。但し、R¹がフルオロアルキル基及びフッ素原子のいずれでもない場合には、m、p及びrの合計は1以上である。)で表さ

れる化合物、及び



(式中、 a , b , c 及び d は、それぞれ0～3の整数であって、 $a+b \leq 3$ 、 $c+d \leq 3$ 、 $b+d \geq 1$ 及び $a+b+c+d \leq 5$ である。) で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物であり、

含フッ素アルケンが、一般式 (3) : $\text{R}^3\text{Y}^1\text{C}=\text{CY}^2\text{R}^4$ (式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、塩素原子を含むことのある炭素数1～4のフルオロアルキル基、炭素数1～4のアルキル基、水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、 Y^1 及び Y^2 は、同一又は異なって、水素原子、フッ素原子又は塩素原子である。但し、 R^3 及び R^4 が、フルオロアルキル基及びフッ素原子のいずれでもない場合には、 Y^1 及び Y^2 の少なくとも一個はフッ素原子である。) で示される含フッ素アルケンである、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

[請求項7]

塩素含有フルオロアルカンが、一般式 (1-1) : $\text{R}^2 - \text{CCl}_{2-(j+k)}\text{H}_j\text{F}_k - \text{CCl}_{3-(l+t)}\text{H}_l\text{F}_t$ (式中、 R^2 は、炭素数1～3のアルキル基、塩素原子を有することのある炭素数1～3のフルオロアルキル基、水素原子又はフッ素原子であり、 j 及び k は、それぞれ0～2の整数、 l 及び t はそれぞれ0～3の整数であって、 $j+k \leq 2$ 、 $l+t \leq 3$ 及び $j+k+l+t \leq 4$ である。但し、 R^2 がフルオロアルキル基及びフッ素原子のいずれでもない場合には、 k 及び t の合計は1以上である。) で表される化合物であり、含フッ素アルケンが、一般式 (3-1) : $\text{R}^5\text{CY}^3=\text{CY}^4\text{Y}^5$ (式中、 R^5 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、又は炭素数1～3のフルオロアルキル基であり、 Y^3 、 Y^4 及び Y^5 は、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子である。但し、 R^5 が、フルオロアルキル基ではない場合には、 Y^3 及び Y^4 の少なくとも一個はフッ素原子である。) で表される化合物である、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/25(2006.01)i, C07C17/354(2006.01)i, C07C19/08(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)

C07B31/00-C07B63/04, C07C1/00-C07C409/44

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-240569 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 September 2001 (04.09.2001), claims; paragraphs [0017], [0018] (Family: none)	1-7 1-7
X Y	JP 8-119886 A (Central Glass Co., Ltd.), 14 May 1996 (14.05.1996), claims (Family: none)	1-7 1-7
X Y	JP 8-119885 A (Central Glass Co., Ltd.), 14 May 1996 (14.05.1996), claims (Family: none)	1-7 1-7

☒ 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
09 May, 2011 (09.05.11)Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053551

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 8-165256 A (Daikin Industries, Ltd.), 25 June 1996 (25.06.1996), claims (Family: none)	1-7
Y	JP 2008-162999 A (Honeywell International Inc.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims & US 2007/0123741 A1 & EP 1916232 A1 & CA 2608675 A1 & CN 101182280 A & KR 2008038074 A & MX 2007013508 A	1-7

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, C07C17/354(2006.01)i, C07C19/08(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 (I P C))

Int.Cl. C07B31/00~C07B63/04, C07C1/00~C07C409/44

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X Y	J P 2 0 0 1 - 2 4 0 5 6 9 A (日本ゼオン株式会社) 2 0 0 1 . 0 9 . 0 4 , 【特許請求の範囲】 【0 0 1 7】 【0 0 1 8】 (ファミリーなし)	1 ~ 7 1 ~ 7

☒ 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

0 9 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

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)

安 藤 達 也

4 V

9 2 8 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 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
X Y	J P 8-119886 A (セントラル硝子株式会社) 1996.05.14, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1~7 1~7
X Y	J P 8-119885 A (セントラル硝子株式会社) 1996.05.14, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1~7 1~7
Y	J P 8-165256 A (ダイキン工業株式会社) 1996.06.25, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1~7
Y	J P 2008-162999 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド) 2008.07.17, 【特許請求の範囲】 &US 2007/0123741 A1 &EP 1916232 A1 &CA 2608675 A1 &CN 101182280 A &KR 2008038074 A &MX 2007013508 A	1~7