

(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
2020年4月16日(16.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/075729 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 17/35 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 23/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/039726

(22) 国際出願日: 2019年10月8日(08.10.2019)

(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 2018-190994 2018年10月9日(09.10.2018) 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: 江藤 友亮 (ETOU, Yuusuke); 〒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). 中村 新吾 (NAKAMURA, Shingo); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西

2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

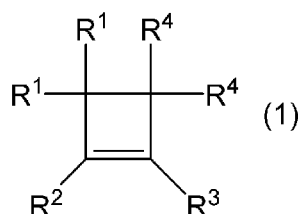
(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PERFLUOROCYCLOALKENE COMPOUND

(54) 発明の名称: パーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法



(57) Abstract: A perfluorocycloalkene compound represented by formula (1) [in the formula, R^1 - R^4 are the same or different and represent a fluorine atom or a perfluoroalkyl group] is obtained at a high yield and high selectivity as well as a high reaction conversion rate by subjecting a perfluoroalkadiene compound represented by $CR^1_2=CR^2-CR^3=CR^4_2$ [in the formula, R^1 - R^4 are the same or different and represent a fluorine atom or a perfluoroalkyl group] to a cyclization reaction. The cyclization reaction can be carried out in the presence of a catalyst, by a gas-phase flow continuous system, or both in the presence of a catalyst and by a continuous gas-phase flow system.

(57) 要約: $CR^1_2=CR^2-CR^3=CR^4_2$ [式中、 R^1 ~ R^4 は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。] で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を行うことで、反応の転化率が高く、しかも、式(1) [式中、 R^1 ~ R^4 は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。] で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物を高収率及び高選択率に得る。前記環化反応は、触媒存在下、気相流通連続式、又は触媒存在下且つ気相連続流通式にて行うことができる。

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)）

明 細 書

発明の名称： パーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、パーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] パーフルオロシクロアルケン化合物は、半導体用ドライエッチングガスの他、有機合成用ビルディングブロック等として期待される化合物であり、炭素－炭素二重結合を1つ有する環状化合物である。

[0003] このパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法として、例えば、非特許文献1では、バッチ反応でヘキサフルオロブタジエンを300℃で64時間加熱することでヘキサフルオロシクロブテンが47%の収率で得られている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Journal of Fluorine Chemistry, 61 (1993) 57-83

発明の概要

発明が解決しようとする課題

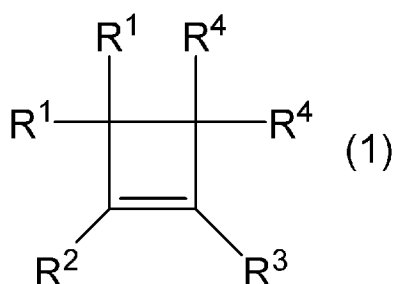
[0005] 本開示は、反応の転化率が高く、パーフルオロシクロアルケン化合物を高収率及び高選択率に得ることができる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、以下の構成を包含する。

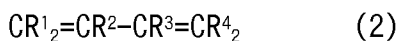
[0007] 項1. 一般式(1)：

[0008] [化1]



[0009] [式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法であって、
触媒存在下に、
一般式 (2) :

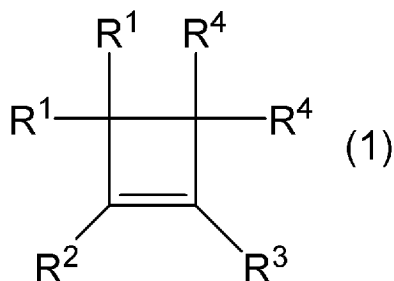


[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を行う工程
を備える、製造方法。

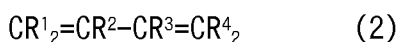
[0010] 項2. 一般式 (1) :

[0011] [化2]



[0012] [式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法であって、
一般式 (2) :

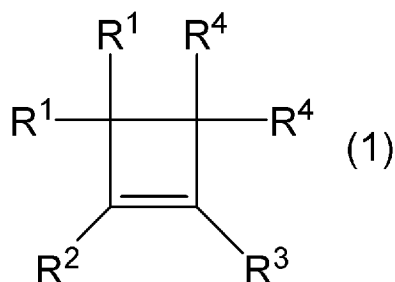


[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を気相連続流通式で
行う工程
を備える、製造方法。

[0013] 項3. 一般式 (1) :

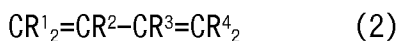
[0014] [化3]



[0015] [式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法であって、
触媒存在下に、

一般式 (2) :



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を気相連続流通式で行う工程

を備える、製造方法。

[0016] 項 4. 前記触媒が、周期表第1族～第12族に属する金属元素の少なくとも1種を含むフッ化物である、項 1 又は 3 に記載の製造方法。

[0017] 項 5. 前記フッ化物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び周期表第4族に属する金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むフッ化物である、項 4 に記載の製造方法。

[0018] 項 6. 前記環化反応が、270℃以上で行われる、項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[0019] 項 7. 前記環化反応工程が、前記一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の他、一般式 (3) :



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は前記に同じである。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物も製造する工程である、項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[0020] 項 8. 一般式 (3) :

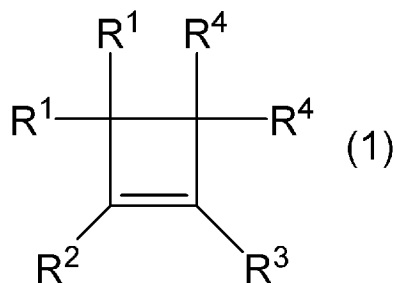


[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物の製造方法であって、
項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法により副生されたパーフルオロシクロアルケン化合物を基質として用いて、前記パーフルオロアルカジエン化合物を得る工程を備える、製造方法。

[0021] 項 9. 一般式 (1) :

[0022] [化4]



[0023] [式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物と、
一般式 (3) :



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は前記に同じである。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物とを含有する組成物であって、
組成物全量を 100 モル%として、前記一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の含有量が 60 ～ 99.9 モル%である、組成物。

[0024] 項 10. エッチングガス又は有機合成用ビルディングブロックとして用いられる、項 9 に記載の組成物。

発明の効果

[0025] 本開示によれば、反応の転化率が高く、パーフルオロシクロアルケン化合物を高収率及び高選択率に得ることができる。

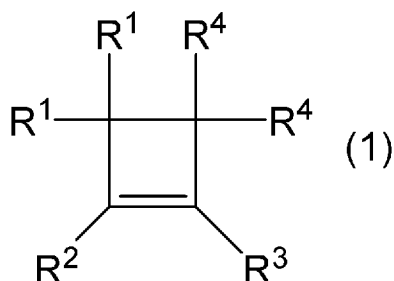
発明を実施するための形態

[0026] 本明細書において、「含有」は、「含む (comprise)」、「実質的にのみからなる (consist essentially of)」、及び「のみからなる (consist of)」のいずれも包含する概念である。また、本明細書において、数値範囲を「A～B」で示す場合、A以上B以下を意味する。

[0027] 1. パーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法（その1：触媒存在下）

本開示のパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法は、一般式（1）：

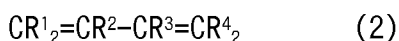
[0028] [化5]



[0029] [式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法であって、
触媒存在下に、

一般式（2）：



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を行う工程を備える。

[0030] 従来は、非特許文献1に示されているように、300℃と高温で反応させた場

合であっても、パーフルオロシクロアルケン化合物の収率は47%に過ぎず十分とは言えないうえに加熱条件によってはフルオロシクロアルケン化合物を製造できない例も記載されており、収率の改善は困難であった。本開示においては、反応の転化率が高く、パーフルオロシクロアルケン化合物を高収率及び高選択率に得ることができる。

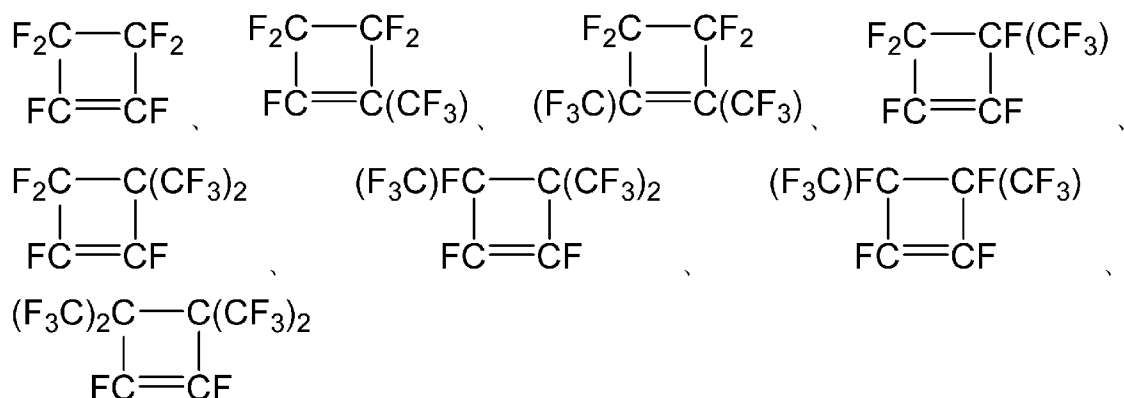
[0031] また、本開示において、気相連続流通式の場合は特に経済的に有利である。気相連続流通式の場合は原料を一括仕込みするバッチ式と比較して、原料が常に供給されるため時間の経過とともに原料濃度が減少することなく速い反応速度を維持できる。よって単位時間当たりにおける高い生産量を達成できる。

[0032] 一般式 (1) 及び (2) において、 $R^1 \sim R^4$ で示されるパーフルオロアルキル基としては、特に制限されず、炭素数1~6（特に1~4）のパーフルオロアルキル基が挙げられ、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

[0033] 一般式 (1) 及び (2) において、 $R^1 \sim R^4$ としては、反応の転化率、得られるパーフルオロシクロアルケン化合物の高収率及び高選択率等の観点から、いずれもフッ素原子であることが好ましい。なお、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも異なってもよい。

[0034] 以上から、製造しようとする一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物は、例えば、

[0035] [化6]



[0036] 等が挙げられる。

[0037] また、以上のような条件を満たす一般式 (2) で表されるパーフルオロアルカジエン化合物としては、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)=\text{CFCF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{CFCF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{CFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 等が挙げられる。これらの一般式 (2) で表されるパーフルオロアルカジエン化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。このようなパーフルオロアルカジエン化合物は、公知又は市販品を採用することができる。また、特開2001-192345号公報等の常法にしたがって合成することも可能である。

[0038] 本開示においては、環化反応の触媒としては、特に制限されないが、反応の転化率が特に高く、パーフルオロシクロアルケン化合物をより高収率及び高選択率に得ることができる観点から、周期表第1族～第12族に属する金属元素の少なくとも1種を含むフッ化物が好ましく、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表第4族に属する金属元素等の少なくとも1種を含むフッ化物が好ましく、ナトリウム、マグネシウム、ジルコニウム等の少なくとも1種を含むフッ化物がさらに好ましい。環化反応の触媒には、上記した金属元素が1種のみ含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

[0039] このような条件を満たす環化反応の触媒としては、例えば、 NaF 、 MgF_2 、 ZrF_4 等が挙げられる。これらの環化反応の触媒として使用するフッ化物は単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0040] 以上のような環化反応の触媒の使用量は触媒量とすることができ、特に制限されないが、反応の転化率が特に高く、パーフルオロシクロアルケン化合物をより高収率及び高選択率に得ることができる観点から、時間あたりのパーフルオロアルカジエン化合物供給速度に対する触媒重量比 (W/F) は0.1～200g・sec./ccが好ましく、0.5～150g・sec./ccがより好ましい。なお、環化反応の触媒を複数使用する場合は、その合計量が上記範囲内となるように調整することが好ましい。上記のW/Fは特に気相反応の場合の触媒量を特定した

ものであるが、液相反応を採用する場合も、フッ化物の使用量は触媒量とすることができ、適宜調整することができる。

[0041] 本開示の製造方法において、環化反応工程は、基質である一般式 (2) で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、環化反応の触媒以外にも、伝熱や触媒濃度を薄める目的で、金属ニッケル（特に金属ニッケルビーズ）や活性炭等を、W/Fが0.1～200g・sec./cc、特に0.5～150 g・sec./ccになるように使用することも可能である。上記のW/Fは特に気相反応の場合の使用量を特定したものであるが、液相反応を採用する場合も、金属ニッケルや活性炭の使用量は適宜調整することができる。

[0042] 本開示の製造方法は、液相中で行うことも可能であるが、気相中、特に固定床反応器を用いた気相連続流通式で行うことが好ましい。気相連続流通式で行う場合は、装置、操作等を簡略化できるとともに、経済的に有利である。

[0043] 本開示の製造方法において、環化反応工程は加熱して行われることが好ましい。具体的には、系中に基質である一般式 (2) で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、環化反応の触媒とを接触させた後に加熱することが好ましい。この際の加熱温度は、反応の転化率が特に高く、パーフルオロシクロアルケン化合物をより高収率及び高選択率に得ることができる観点から、270℃以上が好ましく、320～800℃がより好ましい。

[0044] 本開示の製造方法において、環化反応工程における雰囲気は特に制限はなく、例えば、反応雰囲気は不活性ガス雰囲気（窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等）が好ましく、反応時間（最高到達温度における維持時間）は反応が十分に進行する程度とすることができる。

[0045] 本開示の製造方法においては、一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物のみならず、一般式 (3) :



[式中、R¹～R⁴は前記に同じである。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物も製造され得る。なお、一般式 (3)

で表されるパーフルオロアルキン化合物の詳細については後述する。

[0046] このため、反応終了後は、必要に応じて常法にしたがって精製処理を行い、一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物を得ることができる。

[0047] また、本開示の製造方法により製造された一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物については、必要に応じて常法にしたがって精製処理を行った後に、当該パーフルオロシクロアルケン化合物を基質として用いて、一般式 (3) で表されるパーフルオロアルキン化合物を得ることも可能である。この際の方法や条件等については、特開 2014-058488 号公報に記載のものを採用することができる。好ましい具体例も採用することができる。

[0048] 具体的には、一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物を基質として用いて、異性化触媒を用いた異性化により一般式 (3) で表されるパーフルオロアルキン化合物を得ることができる。この工程は、気相中、特に固定床反応器を用いた気相連続流通式で行うことができるが、バッチ式反応により行うことも可能である。

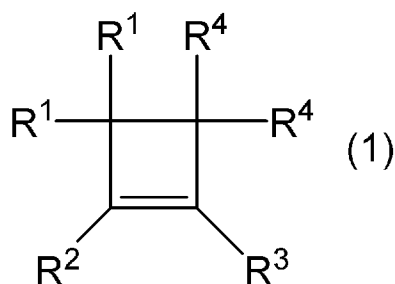
[0049] 異性化反応における触媒として、低吸湿性であるため大気中で扱いやすく、高活性、高選択率の得られるフッ化ナトリウムを使用することが好ましい。フッ化ナトリウムそのものを触媒とする場合は、粉末状でもよいが、ペレット状の方が気相連続流通式反応に好ましい。また、フッ化ナトリウムをアルミナ、多孔性フッ化アルミニウム、活性炭、シリカ、ゼオライト等の担体に担持させたものを使用することも可能である。また、フッ化ナトリウムに他の成分を混合して使用することも可能である。

[0050] 異性化反応の温度は、通常 200~800℃ が好ましく、400~600℃ がより好ましい。

[0051] 2. パーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法（その 2：気相連続流通式）

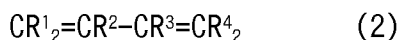
本開示の製造方法においては、一般式 (1)：

[0052] [化7]



[0053] [式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法であって、
一般式 (2) :



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を気相連続流通式で行う工程

を備える方法によっても、パーフルオロシクロアルケン化合物を製造することができる。この方法においても、反応の転化率が高く、パーフルオロシクロアルケン化合物を高収率及び高選択率に得ることができる。

[0054] 一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物及び一般式 (2) で表されるパーフルオロアルカジエン化合物としては、上記「1. パーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法 (その1: 触媒存在下)」で説明したものを採用できる。好ましい具体例も同様である。

[0055] 本開示においては、環化反応の触媒を使用することが好ましい。このような触媒としては、反応の転化率が特に高く、パーフルオロシクロアルケン化合物をより高収率及び高選択率に得ることができる観点から、周期表第1族～第12族に属する金属元素の少なくとも1種を含むフッ化物が好ましく、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表第4族に属する金属元素等の少なくとも1種を含むフッ化物が好ましく、ナトリウム、マグネシウム、ジルコニウム等

の少なくとも1種を含むフッ化物がさらに好ましい。環化反応の触媒には、上記した金属元素が1種のみ含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。このような環化反応の触媒は、上記「1. パーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法（その1：触媒存在下）」で説明したものを採用できる。好ましい具体例や含有量も同様である。触媒を使用する場合、その使用量は触媒量とすることができ、特に制限されないが、反応の転化率が特に高く、パーフルオロシクロアルケン化合物をより高収率及び高選択率に得ることができる観点から、時間あたりのパーフルオロアルカジエン化合物供給速度に対する触媒重量比（W/F）は $0.1 \sim 200 \text{ g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ が好ましく、 $0.5 \sim 150 \text{ g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ がより好ましい。なお、環化反応の触媒を複数使用する場合は、その合計量が上記範囲内となるように調整することが好ましい。

[0056] 本開示の製造方法において、環化反応工程は、基質である一般式（2）で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、環化反応の触媒以外にも、伝熱や触媒濃度を薄める目的で、金属ニッケル（特に金属ニッケルビーズ）や活性炭等を、W/Fが $0.1 \sim 200 \text{ g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ 、特に $0.5 \sim 150 \text{ g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ になるように使用することも可能である。

[0057] 本開示の製造方法は、固定床反応器を用いた気相連続流通式で行う。気相連続流通式で行う場合は、装置、操作等を簡略化できるとともに、経済的に有利である。

[0058] 本開示の製造方法において、環化反応工程は加熱して行われることが好ましい。具体的には、基質である一般式（2）で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、必要に応じて環化反応の触媒とを接触させた後に加熱することが好ましい。この際の加熱温度は、反応の転化率が特に高く、パーフルオロシクロアルケン化合物をより高収率及び高選択率に得ることができる観点から、 270°C 以上が好ましく、 $280 \sim 800^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。なお、加熱温度については、触媒を使用しない場合は $280 \sim 800^{\circ}\text{C}$ が特に好ましく、触媒を使用する場合は $320 \sim 800^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0059] 本開示の製造方法において、環化反応工程における雰囲気は特に制限はな

く、例えば、反応雰囲気は不活性ガス雰囲気（窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等）が好ましく、反応時間（最高到達温度における維持時間）は反応が十分に進行する程度とすることができる。

[0060] 本開示の製造方法においては、一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物のみならず、一般式（3）：



[式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は前記に同じである。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物も製造され得る。なお、一般式（3）で表されるパーフルオロアルキン化合物の詳細については後述する。

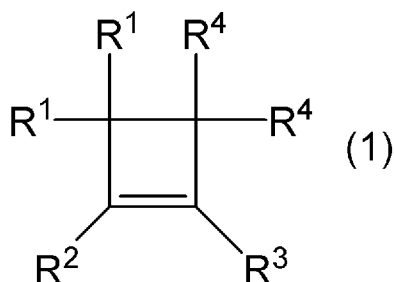
[0061] このため、反応終了後は、必要に応じて常法にしたがって精製処理を行い、一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物を得ることができる。

[0062] また、本開示の製造方法により製造された一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物については、必要に応じて常法にしたがって精製処理を行った後に、当該パーフルオロシクロアルケン化合物を基質として用いて、一般式（3）で表されるパーフルオロアルキン化合物を得ることも可能である。この際の方法や条件等については、上記したものを採用できる。

[0063] 3. パーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法（その3：触媒存在下且つ気相連続流通式）

本開示の製造方法においては、一般式（1）：

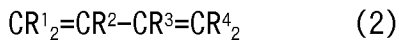
[0064] [化8]



[0065] [式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法であって、
触媒存在下に、

一般式 (2) :



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を気相連続流通式で行う工程

を備える方法によっても、パーフルオロシクロアルケン化合物を製造することができる。この方法においても、反応の転化率が高く、パーフルオロシクロアルケン化合物を高収率及び高選択率に得ることができる。

[0066] 一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物、一般式 (2) で表されるパーフルオロアルカジエン化合物及び触媒としては、上記「1. パーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法 (その1: 触媒存在下)」で説明したものを採用できる。好ましい具体例も同様である。

[0067] 本開示の製造方法において、環化反応工程は、基質である一般式 (2) で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、環化反応の触媒以外にも、伝熱や触媒濃度を薄める目的で、金属ニッケル (特に金属ニッケルビーズ) や活性炭等を、W/Fが $0.1 \sim 200 \text{g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ 、特に $0.5 \sim 150 \text{g} \cdot \text{sec.} / \text{cc}$ になるように使用することも可能である。

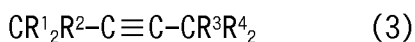
[0068] 本開示の製造方法は、固定床反応器を用いた気相連続流通式で行う。気相連続流通式で行う場合は、装置、操作等を簡略化できるとともに、経済的に有利である。

[0069] 本開示の製造方法において、環化反応工程は加熱して行われることが好ましい。具体的には、基質である一般式 (2) で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、環化反応の触媒とを接触させた後に加熱することが好ましい。この際の加熱温度は、反応の転化率が特に高く、パーフルオロシクロアルケン化合物をより高収率及び高選択率に得ることができる観点から、 270°C 以

上が好ましく、320～800℃がより好ましい。

[0070] 本開示の製造方法において、環化反応工程における雰囲気は特に制限はなく、例えば、反応雰囲気は不活性ガス雰囲気（窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等）が好ましく、反応時間（最高到達温度における維持時間）は反応が十分に進行する程度とすることができる。

[0071] 本開示の製造方法においては、一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物のみならず、一般式（3）：



[式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は前記に同じである。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物も製造され得る。なお、一般式（3）で表されるパーフルオロアルキン化合物の詳細については後述する。

[0072] このため、反応終了後は、必要に応じて常法にしたがって精製処理を行い、一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物を得ることができる。

[0073] また、本開示の製造方法により製造された一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物については、必要に応じて常法にしたがって精製処理を行った後に、当該パーフルオロシクロアルケン化合物を基質として用いて、一般式（3）で表されるパーフルオロアルキン化合物を得ることも可能である。この際の方法や条件等については、上記したものを採用できる。

[0074] 4. パーフルオロシクロアルケン組成物

以上のようにして、一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物を得ることができるが、上記のように、一般式（1）で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、一般式（3）：



[式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は前記に同じである。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物とを含有する、パーフルオロシクロアルケン組成物の形で得られることもある。この本開示のパーフルオロシクロアルケン組成物において、一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアル

ケン化合物は単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0075] 一般式 (3) で表されるパーフルオロアルキン化合物としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}\equiv\text{CCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$ 等が挙げられる。一般式 (3) で表されるパーフルオロアルキン化合物は単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0076] この本開示のパーフルオロシクロアルケン組成物において、本開示のパーフルオロシクロアルケン組成物の総量を100モル%として、一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の含有量は60～99.9モル%が好ましく、70～99.8モル%がより好ましく、80～99.7モル%がさらに好ましい。また、一般式 (3) で表されるパーフルオロアルキン化合物の含有量は、同様に本開示のパーフルオロシクロアルケン組成物の総量を100モル%として、0.1～40モル%が好ましく、0.2～30モル%がより好ましく、0.3～20モル%がさらに好ましい。

[0077] また、本開示の製造方法によれば、上記一般式 (1) で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物及び一般式 (3) で表されるパーフルオロアルキン化合物以外にも、

一般式 (4A) :



[式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は前記に同じである。]

で表されるパーフルオロアルケン化合物や、

一般式 (4B) :



[式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は前記に同じである。]

で表されるフルオロアルケン化合物

等も製造され得る。

[0078] このため、本開示のパーフルオロシクロアルケン組成物には、一般式（4A）で表されるパーフルオロアルケン化合物や、一般式（4B）で表されるフルオロアルケン化合物も含まれ得る。本開示のパーフルオロシクロアルケン組成物中に一般式（4A）で表されるパーフルオロアルケン化合物が含まれる場合、その含有量は、エッチャント性能の点から、パーフルオロシクロアルケン組成物の総量を100モル%として、0.05モル%以下が好ましく、0.03モル%以下がより好ましい。また、製造コストの点から、0.0001モル%以上が好ましく、0.0002モル%以上がより好ましい。また、本開示のパーフルオロシクロアルケン組成物中に一般式（4B）で表されるフルオロアルケン化合物が含まれる場合、その含有量は、エッチャント性能の点から、パーフルオロシクロアルケン組成物の総量を100モル%として、0.3モル%以下が好ましく、0.2モル%以下がより好ましい。また、製造コストの点から、0.001モル%以上が好ましく、0.002モル%以上がより好ましい。

[0079] なお、本開示の製造方法によれば、パーフルオロシクロアルケン組成物として得られた場合であっても、上記のように一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物を特に高収率且つ高選択率で得ることができるため、パーフルオロシクロアルケン組成物中の一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物以外の成分を少なくすることが可能であるため、一般式（1）で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物を得るための精製の労力を削減することができる。

[0080] このような本開示のパーフルオロシクロアルケン組成物は、上記したパーフルオロシクロアルケン化合物単独の場合と同様に、半導体、液晶等の最先端の微細構造を形成するためのエッチングガスその他、有機合成用ビルディングブロック等の各種用途に有効利用できる。なお、有機合成用ビルディングブロックとは、反応性が高い骨格を有する化合物の前駆体となり得る物質を意味する。例えば、本開示の本開示のパーフルオロシクロアルケン組成物と $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 等の含フッ素有機ケイ素化合物とを反応させると、 CF_3 基等のフルオロアルキル基を導入して洗浄剤や含フッ素医薬中間体となり得る物質に変換

することが可能である。

[0081] 以上、本開示の実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能である。

実施例

[0082] 以下に実施例を示し、本開示の特徴を明確にする。本開示はこれら実施例に限定されるものではない。

[0083] 実施例1：触媒NaF；W/F= 30g・sec./cc；350℃

触媒として、フッ化ナトリウム(NaF)を金属製管状反応器に充填した。この反応管を350℃まで加熱してW/Fが30g・sec./ccとなるようにヘキサフルオロブタジエン($\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2$)を反応管に供給することで、気相連続流通式で反応を進行させた。約1時間経過後、反応管からの流出ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、転化率は99.2モル%であり、各成分の選択率は、1, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-シクロブテン ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) が98.1モル%、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブチン ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) が1.60モル%、1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロ-1-ブテン ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) が0.00272モル% (E体及びZ体の合計量)、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) が0.0492モル% (E体及びZ体の合計量)、その他副生成物が合計0.245モル%であった。

[0084] 実施例2：触媒NaF；W/F= 30g・sec./cc；400℃

加熱温度を400℃としたこと以外は実施例1と同様に反応を進行させた。約1時間経過後、反応管からの流出ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、転化率は99.3モル%であり、各成分の選択率は、1, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-シクロブテン ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) が98.3モル%、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブチン ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) が0.696モル%、1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロ-1-ブテン ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) が0.00215モル% (E体及びZ体の合計量)、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) が0.0410モル% (E体及びZ体の合計量)、その他副生成物が合計0.956モル%であった。

[0085] 実施例3：触媒NaF；W/F= 90g・sec./cc；400℃

W/Fを90g・sec./ccとし、加熱温度を400℃としたこと以外は実施例1と同様

に反応を進行させた。約1時間経過後、反応管からの流出ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、転化率は98.9モル%であり、各成分の選択率は、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1-シクロブテン ($c\text{-C}_4\text{F}_6$) が98.3モル%、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブチン ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) が0.941モル%、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン ($\text{CF}_2=\text{FCF}_2\text{CF}_3$) が0.0238モル% (E体及びZ体の合計量)、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) が0.0391モル% (E体及びZ体の合計量)、その他副生成物が合計0.695モル%であった。

[0086] 実施例4：触媒 MgF_2 ；W/F= 30g · sec./cc；350℃

触媒として MgF_2 を使用したこと以外は実施例1と同様に反応を進行させた。約1時間経過後、反応管からの流出ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、転化率は99.7モル%であり、各成分の選択率は、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1-シクロブテン ($c\text{-C}_4\text{F}_6$) が98.3モル%、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブチン ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) が1.21モル%、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン ($\text{CF}_2=\text{FCF}_2\text{CF}_3$) が0.00220モル% (E体及びZ体の合計量)、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) が0.0440モル% (E体及びZ体の合計量)、その他副生成物が合計0.414モル%であった。

[0087] 実施例5：触媒 MgF_2 ；W/F= 30g · sec./cc；400℃

触媒として MgF_2 を使用し、加熱温度を400℃としたこと以外は実施例1と同様に反応を進行させた。約1時間経過後、反応管からの流出ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、転化率は99.8モル%であり、各成分の選択率は、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1-シクロブテン ($c\text{-C}_4\text{F}_6$) が99.0モル%、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブチン ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) が0.340モル%、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン ($\text{CF}_2=\text{FCF}_2\text{CF}_3$) が0.00190モル% (E体及びZ体の合計量)、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) が0.00440モル% (E体及びZ体の合計量)、その他副生成物が合計0.654モル%であった。

[0088] 実施例6：触媒 ZrF_4 ；W/F=15g · sec./cc；350℃

触媒として ZrF_4 を使用し、 W/F を $15\text{g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ としたこと以外は実施例1と同様に反応を進行させた。約1時間経過後、反応管からの流出ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、転化率は99.1モル%であり、各成分の選択率は、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1-シクロブテン ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) が95.3モル%、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブチン ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) が3.71モル%、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) が0.0163モル% (E体及びZ体の合計量)、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) が0.0851モル% (E体及びZ体の合計量)、その他副生成物が合計0.923モル%であった。

[0089] 実施例7：触媒 ZrF_4 ； $\text{W/F}=30\text{g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ ； 350°C

触媒として ZrF_4 を使用したこと以外は実施例1と同様に反応を進行させた。約1時間経過後、反応管からの流出ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、転化率は99.5モル%であり、各成分の選択率は、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1-シクロブテン ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) が96.3モル%、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブチン ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) が2.68モル%、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) が0.0127モル% (E体及びZ体の合計量)、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) が0.118モル% (E体及びZ体の合計量)、その他副生成物が合計0.916モル%であった。

[0090] 実施例8：触媒なし； $\text{W/F}=30\text{g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ ； 300°C

触媒を使用せず、加熱温度を 300°C としたこと以外は実施例1と同様に反応を進行させた。約1時間経過後、反応管からの流出ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、転化率は97.9モル%であり、各成分の選択率は、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1-シクロブテン ($\text{c-C}_4\text{F}_6$) が77.8モル%、その他副生成物が合計22.2モル%であった。

[0091] 実施例9：触媒なし； $\text{W/F}=30\text{g} \cdot \text{sec.}/\text{cc}$ ； 400°C

触媒を使用せず、加熱温度を 400°C としたこと以外は実施例1と同様に反応を進行させた。約1時間経過後、反応管からの流出ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、転化率は98.1モル%であり、各成分の選択率は、1,

2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-シクロブテン ($c\text{-C}_4\text{F}_6$) が67.4モル%、その他副生成物が合計32.6モル%であった。

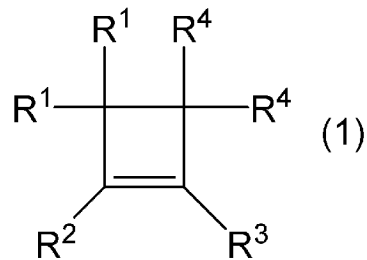
[0092] 結果を表 1 に示す。

[0093]

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1) :

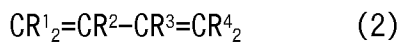
[化1]



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法であって、触媒存在下に、

一般式 (2) :

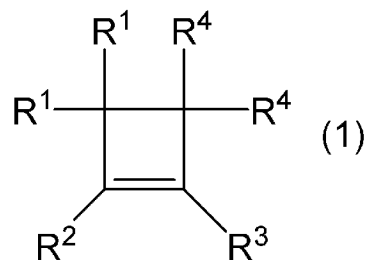


[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を行う工程を備える、製造方法。

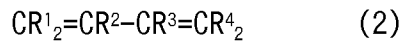
[請求項2] 一般式 (1) :

[化2]



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法であって、一般式 (2) :



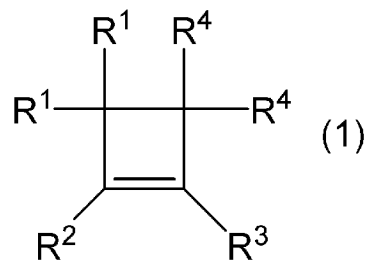
[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を気相連続流通式で行う工程を備える、製造方法。

[請求項3]

一般式 (1) :

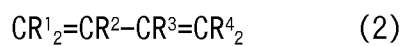
[化3]



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の製造方法であって、触媒存在下に、

一般式 (2) :



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の環化反応を気相連続流通式で行う工程を備える、製造方法。

[請求項4]

前記触媒が、周期表第1族～第12族に属する金属元素の少なくとも1種を含むフッ化物である、請求項1又は3に記載の製造方法。

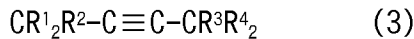
[請求項5]

前記フッ化物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び周期表第4族に属する金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むフッ

化物である、請求項4に記載の製造方法。

[請求項6] 前記環化反応が、270℃以上で行われる、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

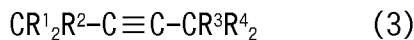
[請求項7] 前記環化反応工程が、前記一般式(1)で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の他、一般式(3)：



[式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は前記に同じである。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物も製造する工程である、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項8] 一般式(3)：

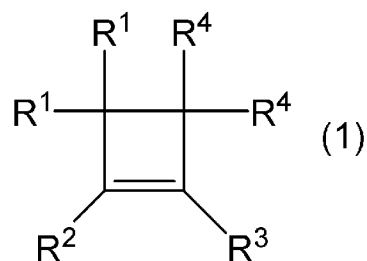


[式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物の製造方法であって、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法により副生されたパーフルオロシクロアルケン化合物を基質として用いて、前記パーフルオロアルカジエン化合物を得る工程を備える、製造方法。

[請求項9] 一般式(1)：

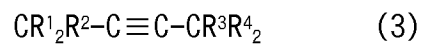
[化4]



[式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は同一又は異なって、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。]

で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物と、

一般式(3)：



[式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は前記に同じである。]

で表されるパーフルオロアルキン化合物とを含有する組成物であって、
組成物全量を100モル%として、前記一般式(1)で表されるパーフルオロシクロアルケン化合物の含有量が60～99.9モル%である、組成物。

[請求項10] エッチングガス又は有機合成用ビルディングブロックとして用いられる、請求項9に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/039726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C17/35 (2006.01) i, C07C23/06 (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)

Int.Cl. C07C17/35, C07C23/06, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAplus/REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIA, Xiaoqing et al., "Preparation of cis-1, 1, 1, 4, 4, 4-hexafluorobut-2-ene by cis-selective semi-hydrogenation of perfluoro-2-butyne.", Journal of Fluorine Chemistry, 2011, 132, pp. 1188-1193	2, 6-7, 9-10
X	JP 2014-058488 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 03 April 2014, claim 1, example 14 (Family: none)	8



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
17 December 2019 (17.12.2019)Date of mailing of the international search report
07 January 2020 (07.01.2020)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/JP2019/039726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DOLBIER, William R. et al., "The electrocyclic interconversion of pefluoro-3-methycyclobutene with Z- and E-perfluoro-1, 3-pentadiene.", Tetrahedron Letters, 1986, 27(37), pp. 4387-4390	1-10
A	CN 107602340 A (BEIJING YUJI SCIENCE & TECH CO., LTD.) 19 January 2018 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C17/35(2006.01)i, C07C23/06(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 (IPC))

Int.Cl. C07C17/35, C07C23/06, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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), CASREACT (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
X	Xiaoqing Jia et al., Preparation of cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ene by cis-selective semi-hydrogenation of perfluoro-2-butyne., Journal of Fluorine Chemistry, 2011, 132, p.1188-1193	2, 6-7, 9-10
X	JP 2014-058488 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2014.04.03, 請求項1、実施例14 (ファミリーなし)	8

☒ 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

17.12.2019

国際調査報告の発送日

07.01.2020

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)

伊藤 佑一

4H

3846

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	William R. Dolbier et al., The electrocyclic interconversion of perfluoro-3-methycyclobutene with Z- and E-perfluoro-1,3-pentadiene., Tetrahedron Letters, 1986, 27(37), p.4387-4390	1-10
A	CN 107602340 A (北京宇极科技发展有限公司) 2018.01.19, (ファミリーなし)	1-10