

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6807837号
(P6807837)

(45) 発行日 令和3年1月6日(2021.1.6)

(24) 登録日 令和2年12月10日(2020.12.10)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 19/01	(2006.01) C07C 19/01
C07C 17/20	(2006.01) C07C 17/20
C07C 21/18	(2006.01) C07C 21/18
C07B 61/00	(2006.01) C07B 61/00 300

請求項の数 14 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2017-520391 (P2017-520391)	(73) 特許権者	505005522 アルケマ フランス フランス国 コロンブ、92700 リュ 、デスティエンヌ、ドルブ、420
(86) (22) 出願日	平成27年10月7日 (2015.10.7)	(74) 代理人	110001173 特許業務法人川口國際特許事務所
(65) 公表番号	特表2017-531014 (P2017-531014A)	(72) 発明者	ドゥルーベルト、ドミニク フランス国、69390・シャルリ、シュ マン・デュ・モンテリエ・284・エフ
(43) 公表日	平成29年10月19日 (2017.10.19)	(72) 発明者	ペンドリンガー、ローラン フランス国、69510・スシュー・アン ・ジャレスト、アモー・デ・ピエール・ブ ランシュ、18
(86) 國際出願番号	PCT/FR2015/052692		
(87) 國際公開番号	W02016/059322		
(87) 國際公開日	平成28年4月21日 (2016.4.21)		
審査請求日	平成30年8月3日 (2018.8.3)		
(31) 優先権主張番号	1459926		
(32) 優先日	平成26年10月16日 (2014.10.16)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパンに基づく組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパンを少なくとも 99 重量 % 含み、且つトリクロロプロパン、ヘキサクロロプロパン、ヘptaクロロプロパン、ジクロロプロパン、テトラクロロプロパン、ペンタクロロプロパンおよびヘキサクロロプロパンからなる追加の化合物のリストから選択される少なくとも 1 つの化合物を含む組成物であって、前記化合物が 500 ppm 以下の重量含有量で組成物中に存在する、組成物。

【請求項 2】

前記化合物が、250 ppm 以下の重量含有量で組成物中に存在する請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

追加の化合物の前記リストから選択される複数の化合物を含み、前記複数の化合物の各々は、500 ppm 以下の重量含有量で組成物中に存在する請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

追加の化合物の前記リストから選択される複数の化合物を含み、前記リストの化合物全ての総重量含有量は 1000 ppm 以下である請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

少なくとも 99.5 重量 % の 1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパンを含む請求項

20

1から4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

1, 1, 1, 3 - テトラクロロプロパンを含み、1, 1, 1, 3 - テトラクロロプロパンの重量含有量は100 ppm以下である請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

テトラクロロプロパンから選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は250 ppm以下であり、且つ場合により組成物中のテトラクロロプロパンの総重量含有量は250 ppm以下である請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項8】

ペンタクロロプロペンおよびヘキサクロロプロパンから選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は50 ppm以下であり、且つ場合により組成物中のペンタクロロプロペンおよびヘキサクロロプロパンの総重量含有量は50 ppm以下である請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

ヘキサクロロプロペンおよびヘプタクロロプロパンから選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は50 ppm以下であり、且つ場合により組成物中のヘキサクロロプロペンおよびヘプタクロロプロパンの総重量含有量は50 ppm以下である請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項10】

ジクロロプロペンおよびトリクロロプロパンから選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は50 ppm以下であり、且つ場合により組成物中のジクロロプロペンおよびトリクロロプロパンの総重量含有量は50 ppm以下である請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】

1, 1, 3, 3 - テトラクロロプロペン、1, 3, 3, 3 - テトラクロロプロペン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパンおよび1, 1, 2, 3, 3 - ペンタクロロプロパンからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は500 ppm以下であり、且つ場合により組成物中のこの群の化合物の総重量含有量は500 ppm以下である請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項12】

2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを製造する方法であって、
- 請求項1から11のいずれか一項に記載の組成物の提供；
- 気相中でのこの組成物とフッ化水素酸との反応

を含む方法。

【請求項13】

触媒フッ素化の単一工程を含む請求項12に記載の方法。

【請求項14】

40

触媒フッ素化の2つの連続工程、即ち：

- 中間生成物を製造するために、気相中での前記組成物とフッ化水素酸との反応工程；
- 場合により、中間生成物の精製工程；および次いで
- 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを製造するために、気相中での中間生成物とフッ化水素酸との反応工程

を含み、

中間生成物が、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンである、
請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、F-240db (1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパン)に基づく組成物、および特にF-1234yf (2,3,3,3-テトラフルオロプロペン)を製造するためのその使用に関する。

【背景技術】**【0002】**

F-1234yfは、新しい環境規制を考慮すると、冷却システムおよび空調システムにとって主に関心のある化合物である。

【0003】

特に、ハイドロクロロオレフィンまたは塩化炭化水素のフッ素化によってF-1234yfのようなハイドロフルオロオレフィンを製造することは知られた実務である。このフッ素化は、一般にフッ素化剤としてフッ化水素酸を用いる触媒フッ素化である。

【0004】

F-1234yfを得るための経路の中で、F-240db (1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパン)を出発化合物として使用することが特に知られた実務である。この点に関して、例えば、WO2013/088195号が参照される。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】国際公開第2013/088195号

20

【発明の概要】**【0006】**

低含有量の不純物を有するF-1234yfを製造することができることが望ましい。特に、特定の毒性および/もしくは可燃性不純物ならびに/またはF-1234yfから分離することが困難な不純物の形成は最小限に抑えるべきである。

【0007】

従って、満足のいく純度のF-1234yf組成物を得るための手段を提供する必要がある。

【0008】

本発明は、第1に、1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパンを少なくとも99重量%含み、トリクロロプロパン、テトラクロロプロパン、1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパン以外のペンタクロロプロパン、ヘキサクロロプロパン、ヘプタクロロプロパン、ジクロロプロペン、トリクロロプロペン、テトラクロロプロベン、ペンタクロロプロベンおよびヘキサクロロプロベンからなる追加の化合物のリストから選択される少なくとも1つの化合物を含む組成物であって、前記化合物が500ppm以下の重量含有量で組成物中に存在する組成物に関する。

30

【0009】

一実施形態によれば、前記化合物は250ppm以下、好ましくは150ppm以下、より具体的には100ppm以下、より具体的には50ppm以下、理想的には10ppm以下の重量含有量で組成物中に存在する。

40

【0010】

一実施形態によれば、組成物は追加の化合物の前記リストから選択される複数の化合物を含み、前記複数の化合物の各々は、500ppm以下、好ましくは250ppm以下、好ましくは150ppm以下、より具体的には100ppm以下、より具体的には50ppm以下、理想的には10ppm以下の重量含有量で組成物中に存在する。

【0011】

一実施形態によれば、組成物は、追加の化合物の前記リストから選択される複数の化合物を含み、前記リストの化合物全ての総重量含有量は1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、好ましくは250ppm以下、好ましくは150ppm以下、より具体的には100ppm以下、より具体的には50ppm以下、理想的には10ppm以下で

50

ある。

【0012】

一実施形態によれば、組成物は、少なくとも99.5重量%、好ましくは少なくとも99.8重量%、より特に好ましくは少なくとも99.9重量%の1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパンを含む。

【0013】

一実施形態によれば、組成物は、1,1,1,3-テトラクロロプロパン、3,3,3-トリクロロプロペンおよび1,1,3-トリクロロプロペンからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は100ppm以下、好ましくは50ppm以下であり、且つ場合により組成物中のこの群の化合物の総重量含有量は100ppm以下、好ましくは50ppm以下である。

10

【0014】

一実施形態によれば、組成物は、トリクロロプロペンおよびテトラクロロプロパンから選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は250ppm以下、好ましくは150ppm以下であり、且つ場合により組成物中のトリクロロプロペンおよびテトラクロロプロパンの総重量含有量は250ppm以下、好ましくは150ppm以下である。

【0015】

一実施形態によれば、組成物は、ペンタクロロプロペンおよびヘキサクロロプロパンから選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は50ppm以下、好ましくは10ppm以下であり、且つ場合により組成物中のペンタクロロプロペンおよびヘキサクロロプロパンの総重量含有量は50ppm以下、好ましくは10ppm以下である。

20

【0016】

一実施形態によれば、組成物は、ヘキサクロロプロペンおよびヘプタクロロプロパンから選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は50ppm以下、好ましくは10ppm以下であり、且つ場合により組成物中のヘキサクロロプロペンおよびヘプタクロロプロパンの総重量含有量は50ppm以下、好ましくは10ppm以下である。

【0017】

30

一実施形態によれば、組成物は、ジクロロプロペンおよびトリクロロプロパンから選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は50ppm以下、好ましくは10ppm以下であり、且つ場合により組成物中のジクロロプロペンおよびトリクロロプロパンの総重量含有量は50ppm以下、好ましくは10ppm以下である。

【0018】

一実施形態によれば、組成物は、1,1,3,3-テトラクロロプロペン、1,3,3,3-テトラクロロプロペン、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンおよび1,1,2,3,3-ペンタクロロプロパンからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含み、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量は500ppm以下、好ましくは300ppm以下であり、且つ場合により組成物中のこの群の化合物の総重量含有量は500ppm以下、好ましくは300ppm以下である。

40

【0019】

本発明はまた、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを製造する方法であって、
- 上記の組成物の提供；
- 気相中でのこの組成物とフッ化水素酸との反応
を含む方法に関する。

【0020】

一実施形態によれば、この方法は触媒フッ素化の単一工程を含む。

【0021】

50

一実施形態によれば、この方法は触媒フッ素化の2つの連続工程、即ち：

- 中間生成物を製造するために、気相中の前記組成物とフッ化水素酸との反応；
- 場合により、中間生成物の精製工程；および次いで
- 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペングリオールを製造するために、気相中の中間生成物とフッ化水素酸との反応工程

を含み、中間生成物は、好ましくは2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペングリオールである。

【0022】

本発明により従来技術の欠点を克服することが可能になる。より詳細には、本発明はF

- 240dbに基づく組成物を提供し、その不純物の含有量により、そこから製造されるF-1234yf中の有害な不純物の存在を最小限にすることが可能になる。

10

【0023】

具体的には、F-1234yfに存在する不純物は、その製造に使用されるF-240db中に最初に存在する不純物に部分的に依存する。フッ素化反応の過程で、F-240db中の不純物の一部は、F-1234yf中の異なる不純物に転化する場合がある。F-240db中に存在する不純物を制御することにより、F-1234yf中に存在する不純物を間接的に制御することが可能になる。

【0024】

このような間接的な制御は、F-240dbに対してF-240dbの不純物を分離するよりもF-1234yfの不純物をF-1234yfから分離することが困難である場合に有利であり得る。これは、F-1234yfの不純物が非常に近い沸点を有するか、またはF-1234yfと共に共沸混合物または準共沸混合物を形成する場合に特に当てはまる。

20

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明は、以下の説明において、より詳細に、非限定的に記載される。

【0026】

特に明記しない限り、示されている全ての含有量は重量含有量である。

【0027】

<命名法>

30

以下の表は、本発明に含まれる特定の数の化合物の命名法を与える。

【0028】

【表1】

式	表記法	フルネーム	
$\text{CF}_3\text{-CH}_3$	F-143a	1,1,1-トリフルオロエタン	
$\text{CCl}_3\text{-CHCl-CCl}_3$	F-220da	1,1,1,2,3,3,3-ヘプタクロロプロパン	
$\text{CHCl}_2\text{-CCl}_2\text{-CCl}_3$	F-220aa	1,1,1,2,2,3,3-ヘプタクロロプロパン	
$\text{CF}_3\text{-CHCl-CF}_3$	F-226da	2-クロロ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン	
$\text{CF}_3\text{-CHF-CClF}_2$	F-226ea	1-クロロ-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン	
$\text{CF}_3\text{-CFCI-CHF}_2$	F-226ba	2-クロロ-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン	10
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CHFCI}$	F-226ca	3-クロロ-1,1,1,2,2,3-ヘキサフルオロプロパン	
$\text{CClF}_2\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$	F-226cb	1-クロロ-1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン	
$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_3$	F-230fa	1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパン	
$\text{CHCl}_2\text{-CHCl-CCl}_3$	F-230da	1,1,1,2,3,3-ヘキサクロロプロパン	
$\text{CHCl}_2\text{-CCl}_2\text{-CHCl}_2$	F-230aa	1,1,2,2,3,3-ヘキサクロロプロパン	
$\text{CH}_2\text{Cl-CCl}_2\text{-CCl}_3$	F-230ab	1,1,1,2,2,3-ヘキサクロロプロパン	
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3\text{Cl}$	F-235fa	3-クロロ-1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン	
$\text{CF}_3\text{-CHF-CHFCI}$	F-235ea	1-クロロ-1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン	20
$\text{CHF}_2\text{-CHF-CClF}_2$	F-235eb	1-クロロ-1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパン	
$\text{CHClF-CF}_2\text{-CHF}_2$	F-235ca	3-クロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン	
$\text{CH}_2\text{Cl-CF}_2\text{-CF}_3$	F-235cb	3-クロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン	
$\text{CH}_2\text{F-CF}_2\text{-CClF}_2$	F-235cc	1-クロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン	
$\text{CHF}_2\text{-CHCl-CF}_3$	F-235da	2-クロロ-1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン	
$\text{CHF}_2\text{-CClF-CHF}_2$	F-235ba	2-クロロ-1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパン	
$\text{CH}_2\text{F-CClF-CF}_3$	F-235bb	2-クロロ-1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン	
$\text{CF}_3\text{-C-CF}_3$	F-236fa	1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン	30
$\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$	F-236ca	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン	
$\text{CH}_2\text{F-CF}_2\text{-CF}_3$	F-236cb	1,1,1,2,2,3-ヘキサフルオロプロパン	
$\text{CHF}_2\text{-CHF-CF}_3$	F-236ea	1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン	
$\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{-CCl}_3$	F-240fa	1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン	
$\text{CHCl}_2\text{-CHCl-CHCl}_2$	F-240da	1,1,2,3,3-ペンタクロロプロパン	
$\text{CH}_2\text{Cl-CHCl-CCl}_3$	F-240db	1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパン	
$\text{CH}_2\text{Cl-CCl}_2\text{-CHCl}_2$	F-240aa	1,1,2,2,3-ペンタクロロプロパン	
$\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CCl}_3$	F-240ab	1,1,1,2,2-ペンタクロロプロパン	
$\text{CH}_2\text{F-CF}_2\text{-CHF}_2$	F-245ca	1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン	40
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_3$	F-245cb	1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン	
$\text{CHF}_2\text{-CHF-CHF}_2$	F-245ea	1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパン	

式	表記法	フルネーム
CH ₂ F-CHF-CF ₃	F-245eb	1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン
CHF ₂ -CH ₂ -CF ₃	F-245fa	1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン
CHCl ₂ -CH ₂ -CHCl ₂	F-250fa	1,1,3,3-テトラクロロプロパン
CH ₂ Cl-CH ₂ -CCl ₃	F-250fb	1,1,1,3-テトラクロロプロパン
CH ₂ Cl-CHCl-CHCl ₂	F-250da	1,1,2,3-テトラクロロプロパン
CH ₃ -CHCl-CCl ₃	F-250db	1,1,1,2-テトラクロロプロパン
CH ₂ Cl-CCl ₂ -CH ₂ Cl	F-250aa	1,2,2,3-テトラクロロプロパン
CH ₃ -CCl ₂ -CHCl ₂	F-250ab	1,1,2,2-テトラクロロプロパン
CF ₂ Cl-CH ₂ -CH ₂ F	F-253fa	1-クロロ-1,1,3-トリフルオロプロパン
CH ₂ Cl-CH ₂ -CF ₃	F-253fb	1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン
CF ₂ Cl-CH ₂ -CH ₂ F	F-253fc	1-クロロ-1,1,3-トリフルオロプロパン
CH ₂ F-CClF-CH ₂ F	F-253ba	2-クロロ-1,2,3-トリフルオロプロパン
CHF ₂ -CClF-CH ₃	F-253bb	2-クロロ-1,1,2-トリフルオロプロパン
CH ₂ Cl-CF ₂ -CH ₂ F	F-253ca	1-クロロ-2,2,3-トリフルオロプロパン
CHFCI-CF ₂ -CH ₃	F-253cb	1-クロロ-1,2,2-トリフルオロプロパン
CHF ₂ -CHF-CH ₂ Cl	F-253ea	3-クロロ-1,1,2-トリフルオロプロパン
CHClF-CHF-CH ₂ F	F-253eb	1-クロロ-1,2,3-トリフルオロプロパン
CClF ₂ -CHF-CH ₃	F-253ec	1-クロロ-1,1,2-トリフルオロプロパン
CH ₂ Cl-CH ₂ -CHCl ₂	F-260fa	1,1,3-トリクロロプロパン
CH ₃ -CH ₂ -CCl ₃	F-260fb	1,1,1-トリクロロプロパン
CH ₂ Cl-CHCl-CH ₂ Cl	F-260da	1,2,3-トリクロロプロパン
CH ₃ -CHCl-CHCl ₂	F-260db	1,1,2-トリクロロプロパン
CH ₃ -CCl ₂ -CH ₂ Cl	F-260aa	1,2,2-トリクロロプロパン
CCl ₃ -CCl=CCl ₂	F-1210xa	ヘキサクロロプロペン
CF ₃ -CCl=CCl ₂	F-1213xa	1,1,2-トリクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
CF ₂ Cl-CCl=CFCl	F-1213xb	1,2,3-トリクロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン
CFCl ₂ -CCl=CF ₂	F-1213xc	2,3,3-トリクロロ-1,1,3-トリフルオロプロペン
CCl ₃ -CF=CF ₂	F-1213yc	3,3,3-トリクロロ-1,1,2-トリフルオロプロペン
CFCl ₂ -CF=CFCl	F-1213yb	1,3,3-トリクロロ-1,2,3-トリフルオロプロペン
CF ₂ Cl-CF=CCl ₂	F-1213ya	1,1,3-トリクロロ-2,3,3-トリフルオロプロペン
CCl ₂ F-CF=CF ₂	F-1214yc	3,3-ジクロロ-1,1,2,3-テトラフルオロプロペン
CClF ₂ -CCl=CF ₂	F-1214xc	2,3-ジクロロ-1,1,3,3-テトラフルオロプロペン
CClF ₂ -CF=CFCl	F-1214yb	1,3-ジクロロ-1,2,3,3-テトラフルオロプロペン
CF ₃ -CCl=CFCl	F-1214xb	1,2-ジクロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン
CF ₃ -CF=CCl ₂	F-1214ya	1,2-ジクロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン

10

20

30

40

式	表記法	フルネーム
$\text{CF}_3\text{-CF=CF}_2$	F-1216yc	ヘキサフルオロプロペン
$\text{CHCl}_2\text{-CCl=CCl}_2$	F-1220xa	1,1,2,3,3-ペンタクロロプロペン
$\text{CCl}_3\text{-CCl=CHCl}$	F-1220xd	1,2,3,3,3-ペンタクロロプロペン
$\text{CCl}_3\text{-CH=CCl}_2$	F-1220za	1,1,3,3,3-ペンタクロロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CCl=CHCl}$	F-1223xd	1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_2\text{Cl-CCl=CHF}$	F-1223xe	2,3-ジクロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン
CHFCI-CCl=CF_2	F-1223xc	2,3-ジクロロ-1,1,3-トリフルオロプロペン
$\text{CFCl}_2\text{-CH=CF}_2$	F-1223zc	3,3-ジクロロ-1,1,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_2\text{Cl-CH=CFCl}$	F-1223zb	1,3-ジクロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CH=CCl}_2$	F-1223za	1,1-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{-CF=CCl}_2$	F-1223ya	1,1-ジクロロ-2,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_2\text{Cl-CF=CHCl}$	F-1223yd	1,3-ジクロロ-2,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CFCl}_2\text{-CF=CHF}$	F-1223ye	3,3-ジクロロ-1,2,3-トリフルオロプロペン
$\text{CHCl}_2\text{-CF=CF}_2$	F-1223yc	3,3-ジクロロ-1,1,2-トリフルオロプロペン
CHFCI-CF=CF_2	F-1224yc	3-クロロ-1,1,2,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{-CCl=CF}_2$	F-1224xc	2-クロロ-1,1,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_2\text{Cl-CH=CF}_2$	F-1224zc	3-クロロ-1,1,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{-CF=CFCl}$	F-1224yb	1-クロロ-1,2,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CH=CFCl}$	F-1224zb	1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CClF}_2\text{-CF=CHF}$	F-1224ye	3-クロロ-1,2,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CCl=CHF}$	F-1224xe	2-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CF=CHCl}$	F-1224yd	1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CH=CF}_2$	F-1225zc	1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{-CF=CF}_2$	F-1225yc	1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CF=CHF}$	F-1225ye	1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン
$\text{CH}_2\text{Cl-CCl=CCl}_2$	F-1230xa	1,1,2,3-テトラクロロプロペン
$\text{CHCl}_2\text{-CCl=CHCl}$	F-1230xd	1,2,3,3-テトラクロロプロペン
$\text{CCl}_3\text{-CCl=CH}_2$	F-1230xf	2,3,3,3-テトラクロロプロペン
$\text{CHCl}_2\text{-CH=CCl}_2$	F-1230za	1,1,3,3-テトラクロロプロペン
$\text{CCl}_3\text{-CH=CHCl}$	F-1230zd	1,3,3,3-テトラクロロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$	F-1233xf	2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CClF}_2\text{-CF=CH}_2$	F-1233yf	3-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{-CF=CHCl}$	F-1233yd	1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CH=CHCl}$	F-1233zd	1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{-CCl=CHF}$	F-1233xe	2-クロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン

式	表記法	フルネーム
<chem>CHClF-CF=CHF</chem>	F-1233ye	3-クロロ-1,2,3-トリフルオロプロペン
<chem>CClF2-CH=CHF</chem>	F-1233ze	3-クロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン
<chem>CH2Cl-CF=CF2</chem>	F-1233yc	3-クロロ-1,1,2-トリフルオロプロペン
<chem>CFH2-CCl=CF2</chem>	F-1233xc	2-クロロ-1,1,3-トリフルオロプロペン
<chem>CFCIH-CH=CF2</chem>	F-1233zc	3-クロロ-1,1,3-トリフルオロプロペン
<chem>CFH2-CF=CFCl</chem>	F-1233yb	1-クロロ-1,2,3-トリフルオロプロペン
<chem>CF2H-CH=CFCl</chem>	F-1233zb	1-クロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン
<chem>CF3-CF=CH2</chem>	F-1234yf	2,3,3,3-テトラフルオロプロペン
<chem>CF3-CH=CHF</chem>	F-1234ze	1,3,3,3-テトラフルオロプロペン
<chem>CH2F-CF=CF2</chem>	F-1234yc	1,1,2,3-テトラフルオロプロペン
<chem>CHF2-CH=CF2</chem>	F-1234zc	1,1,3,3-テトラフルオロプロペン
<chem>CHF2-CF=CHF</chem>	F-1234ye	1,2,3,3-テトラフルオロプロペン
<chem>CH3-CCl=CCl2</chem>	F-1240xa	1,1,2-トリクロロプロペン
<chem>CH2Cl-CCl=CHCl</chem>	F-1240xd	1,2,3-トリクロロプロペン
<chem>CHCl2-CCl=CH2</chem>	F-1240xf	2,3,3-トリクロロプロペン
<chem>CH2Cl-CH=CCl2</chem>	F-1240za	1,1,3-トリクロロプロペン
<chem>CHCl2-CH=CHCl</chem>	F-1240zd	1,3,3-トリクロロプロペン
<chem>CCl3-CH=CH2</chem>	F-1240zf	3,3,3-トリクロロプロペン
<chem>CClF2-CH=CH2</chem>	F-1242zf	3-クロロ-3,3-ジフルオロプロペン
<chem>CHClF-CF=CH2</chem>	F-1242yf	3-クロロ-2,3-ジフルオロプロペン
<chem>CHF2-CCl=CH2</chem>	F-1242xf	2-クロロ-3,3-ジフルオロプロペン
<chem>CH3-CCl=CF2</chem>	F-1242xc	2-クロロ-1,1-ジフルオロプロペン
<chem>CH2Cl-CH=CF2</chem>	F-1242zc	3-クロロ-1,1-ジフルオロプロペン
<chem>CH2Cl-CF=CHF</chem>	F-1242ye	3-クロロ-1,2-ジフルオロプロペン
<chem>CH2F-CCl=CHF</chem>	F-1242xe	2-クロロ-1,3-ジフルオロプロペン
<chem>CHFCI-CH=CHF</chem>	F-1242ze	3-クロロ-1,3-ジフルオロプロペン
<chem>CH2F-CF=CHCl</chem>	F-1242yd	1-クロロ-2,3-ジフルオロプロペン
<chem>CHF2-CH=CHCl</chem>	F-1242zd	1-クロロ-3,3-ジフルオロプロペン
<chem>CH2F-CH=CF2</chem>	F-1243zc	1,1,3-トリフルオロプロペン
<chem>CH3-CF=CF2</chem>	F-1243yc	1,1,2-トリフルオロプロペン
<chem>CF3-CH=CH2</chem>	F-1243zf	3,3,3-トリフルオロプロペン
<chem>CH2F-CF=CHF</chem>	F-1243ye	1,2,3-トリフルオロプロペン
<chem>CHF2-CF=CH2</chem>	F-1243yf	2,3,3-トリフルオロプロペン
<chem>CHF2-CH=CHF</chem>	F-1243ze	1,3,3-トリフルオロプロペン
<chem>CH3-CH=CCl2</chem>	F-1250za	1,1-ジクロロプロペン

10

20

30

40

式	表記法	フルネーム
$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$	F-1250xd	1,2-ジクロロプロペン
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	F-1250xf	2,3-ジクロロプロペン
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl}$	F-1250zd	1,3-ジクロロプロペン
$\text{CHCl}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	F-1250zf	3,3-ジクロロプロペン
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CF}_2$	F-1252zc	1,1-ジフルオロプロペン
$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHF}$	F-1252ye	1,2-ジフルオロプロペン
$\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}_2$	F-1252yf	2,3-ジフルオロプロペン
$\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	F-1252zf	3,3-ジフルオロプロペン

〔 0 0 2 9 〕

上記化合物が 2 つのシスおよびトランス異性体の形態で存在する場合、化合物の名称（例えば、F - 1 2 3 4 z e）は、優先なしに、2 つの形態の一方もしくは他方の形態または混合物を示す。よって、表示される最大含有量は、2 つの考えられる形態に関する総含有量である。

[0 0 3 0]

また、最後の2文字を有さない上記表の表記法を使用する、名称「F-220」は、総称的にヘプタクロロプロパン化合物の全てを示し、名称「F-230」は総称的にヘキサクロロプロパン化合物の全てを示し、以下同様である。

[0 0 3 1]

＜本発明による組成物＞

本発明は、F-240dbに基づく組成物を提案する。F-240dbの含有率は99%以上である。

〔 0 0 3 2 〕

特定の実施形態によれば、F-240dbの含有率は、99.1%以上、または99.2%以上、または99.3%以上、または99.4%以上、または99.5%以上、または99.6%以上、または99.7%以上、または99.8%以上、または99.9%以上である。

[0 0 3 3]

本発明の組成物はまた、シリーズF-220、F-230、F-240(F-240dを除く)、F-250、F-260、ならびにシリーズF-1210、F-1220、F-1230、F-1240およびF-1250から構成される追加の化合物のリストから選択される少なくとも1つの化合物を含み、前記化合物は組成物中に500ppm以下、または450ppm以下、または400ppm以下、または350ppm以下、または300ppm以下、または250ppm以下、または200ppm以下、または150ppm以下、または100ppm以下、または75ppm以下、または50ppm以下、または25ppm以下、または10ppm以下、または5ppm以下の含有量で存在する。

【 0 0 3 4 】

前記少なくとも1つの化合物は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在してもよい。

〔 0 0 3 5 〕

例えば、前記少なくとも1つの化合物は、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で、

10

20

30

40

50

量で存在することができる。

【0036】

一実施形態は、上記の追加の化合物のリストから選択される複数（2つ、3つ、4つまたは5つ以上）の化合物を含み、前記化合物の各々の含有量が500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下であるそのような組成物に関する。

【0037】

この複数の各化合物は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在することができる。

【0038】

例えば、この複数の各化合物は、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で存在することができる。

【0039】

一実施形態は、組成物中に場合により存在する追加の化合物のリストの化合物（F-240aaa、F-1230xfおよびF1230xaを除き、これらは場合により、より多い量で存在し得る）の各々の含有量が、500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下であるそのような組成物に関する。

【0040】

追加の化合物のリストの各化合物は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在することができる。

【0041】

例えば、追加の化合物のリストの各化合物（F-240aaa、F-1230xfおよびF1230xaを除き、これらは場合により、より多い量で存在し得る）は、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で存在することができる。

【0042】

本発明の組成物は、特に、シリーズF-220の1つ以上の化合物を含むことができ、各々は組成物中に500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下の含有量で存在し、且つ組成物中のシリーズF-220の化合物の総含有量は、好ましくは500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、

10

20

30

40

50

または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下である。

〔 0 0 4 3 〕

シリーズF-220の化合物は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。同様に、組成物中のシリーズF-220の化合物の総含有量は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上であることができる。

【 0 0 4 4 】

例えば、シリーズF-220の化合物は、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で存在することができる。

【 0 0 4 5 】

例えば、組成物中のシリーズF-220の化合物の総含有量は、1から5 ppm、または5から10 ppm、または10から25 ppm、または25から50 ppm、または50から75 ppm、または75から100 ppm、または100から150 ppm、または150から200 ppm、または200から250 ppm、または250から300 ppm、または300から350 ppm、または350から400 ppm、または400から450 ppm、または450から500 ppmであることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明の組成物は、特に、シリーズF-230の1つ以上の化合物を含むことができ、各々は組成物中に500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下の含有量で存在し、且つ組成物中のシリーズF-230の化合物の総含有量は、好ましくは500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下である。

〔 0 0 4 7 〕

シリーズF-230の化合物は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。同様に、組成物中のシリーズF-230の化合物の総含有量は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上であることができる。

(0 0 4 8)

量で存在することができる。

【0049】

例えば、組成物中のシリーズF-230の化合物の総含有量は、1から5 ppm、または5から10 ppm、または10から25 ppm、または25から50 ppm、または50から75 ppm、または75から100 ppm、または100から150 ppm、または150から200 ppm、または200から250 ppm、または250から300 ppm、または300から350 ppm、または350から400 ppm、または400から450 ppm、または450から500 ppmであることができる。

【0050】

本発明の組成物は、特に、シリーズF-240の1つ以上の化合物を含むことができ、各々(F-240dbおよびF-240aaを除き、これらもF-1234yfをもたらし得る)は組成物中に500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下の含有量で存在し、且つ組成物中のシリーズF-240(F-240dbおよびF-240aaを除く)の化合物の総含有量は、好ましくは500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下である。

【0051】

シリーズF-240の化合物(F-240dbおよびF-240aaを除く)は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。同様に、組成物中のシリーズF-240の化合物(F-240dbおよびF-240aaを除く)の総含有量は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上であることができる。

【0052】

例えば、シリーズF-240の化合物(F-240dbおよびF-240aaを除く)は、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で存在することができる。

【0053】

例えば、組成物中のシリーズF-240の化合物(F-240dbおよびF-240aaを除く)の総含有量は、1から5 ppm、または5から10 ppm、または10から25 ppm、または25から50 ppm、または50から75 ppm、または75から100 ppm、または100から150 ppm、または150から200 ppm、または200から250 ppm、または250から300 ppm、または300から350 ppm、または350から400 ppm、または400から450 ppm、または450から500 ppmであることができる。

【0054】

より詳細には、組成物中のF-240faの総含有量は、1から500 ppmの間、有利には10から500 ppmの間、好ましくは50から450 ppmの間であることができる。

【0055】

F-240dbおよびF-240aaは、上で列挙した量より著しく高い量で存在し得

10

20

30

40

50

る。例えば、F-240aaの総含有率は0.1%より大きくてよい。

【0056】

本発明の組成物は、特に、シリーズF-250の1つ以上の化合物を含むことができ、各々は組成物中に500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下の含有量で存在し、且つ組成物中のシリーズF-250の化合物の総含有量は、好ましくは500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下である。
10

【0057】

シリーズF-250の化合物は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。同様に、組成物中のシリーズF-250の化合物の総含有量は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上であることができる。

【0058】

例えば、シリーズF-250の化合物は、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で存在することができる。
20

【0059】

例えば、組成物中のシリーズF-250の化合物の総含有量は、1から5 ppm、または5から10 ppm、または10から25 ppm、または25から50 ppm、または50から75 ppm、または75から100 ppm、または100から150 ppm、または150から200 ppm、または200から250 ppm、または250から300 ppm、または300から350 ppm、または350から400 ppm、または400から450 ppm、または450から500 ppmであることができる。
30

【0060】

本発明の組成物は、特に、シリーズF-260の1つ以上の化合物を含むことができ、各々は組成物中に500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下の含有量で存在し、且つ組成物中のシリーズF-260の化合物の総含有量は、好ましくは500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下である。
40

【0061】

シリーズF-260の化合物は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。同様に、組成物中のシリーズF-260の化合物の総含有量は、1 ppm以上、または2 ppm以
50

上、または3 ppm以上、または5 ppm以上であることができる。

【0062】

例えば、シリーズF-260の化合物は、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で存在することができる。

10

【0063】

例えば、組成物中のシリーズF-260の化合物の総含有量は、1から5 ppm、または5から10 ppm、または10から25 ppm、または25から50 ppm、または50から75 ppm、または75から100 ppm、または100から150 ppm、または150から200 ppm、または200から250 ppm、または250から300 ppm、または300から350 ppm、または350から400 ppm、または400から450 ppm、または450から500 ppmであることができる。

【0064】

本発明による組成物は、特にF-1210×aを、500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下の含有量で含むことができる。

20

【0065】

F-1210×aは、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。

【0066】

例えば、F-1210×aは、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で存在することができる。

30

【0067】

本発明の組成物は、特に、シリーズF-1220の1つ以上の化合物を含むことができ、各々は組成物中に500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下の含有量で存在し、且つ組成物中のシリーズF-1220の化合物の総含有量は、好ましくは500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下である。

40

【0068】

シリーズF-1220の化合物は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。同様に

50

、組成物中のシリーズF - 1 2 2 0の化合物の総含有量は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上であることができる。

【0069】

例えば、シリーズF - 1 2 2 0の化合物は、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で存在することができる。10

【0070】

例えば、組成物中のシリーズF - 1 2 2 0の化合物の総含有量は、1から5 ppm、または5から10 ppm、または10から25 ppm、または25から50 ppm、または50から75 ppm、または75から100 ppm、または100から150 ppm、または150から200 ppm、または200から250 ppm、または250から300 ppm、または300から350 ppm、または350から400 ppm、または400から450 ppm、または450から500 ppmであることができる。

【0071】

本発明の組成物は、特に、シリーズF - 1 2 3 0の1つ以上の化合物を含むことができ、各々(F - 1 2 3 0 x fおよびF - 1 2 3 0 x aを除き、これらはF - 1 2 3 4 y fの前駆体である)は組成物中に500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下の含有量で存在し、且つ組成物中のシリーズF - 1 2 3 0の化合物(F - 1 2 3 0 x fおよびF - 1 2 3 0 x aを除く)の総含有量は、好ましくは500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm以下、または350 ppm以下、または300 ppm以下、または250 ppm以下、または200 ppm以下、または150 ppm以下、または100 ppm以下、または75 ppm以下、または50 ppm以下、または25 ppm以下、または10 ppm以下、または5 ppm以下である。20

【0072】

シリーズF - 1 2 3 0の化合物(F - 1 2 3 0 x aおよびF - 1 2 3 0 x fを除く)は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。同様に、組成物中のシリーズF - 1 2 3 0(F - 1 2 3 0 x aおよびF - 1 2 3 0 x fを除く)の化合物の総含有量は、1 ppm以上、または2 ppm以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上であることができる。30

【0073】

例えば、シリーズF - 1 2 3 0の化合物(F - 1 2 3 0 x aおよびF - 1 2 3 0 x fを除く)は、1から5 ppmの含有量で、または5から10 ppmの含有量で、または10から25 ppmの含有量で、または25から50 ppmの含有量で、または50から75 ppmの含有量で、または75から100 ppmの含有量で、または100から150 ppmの含有量で、または150から200 ppmの含有量で、または200から250 ppmの含有量で、または250から300 ppmの含有量で、または300から350 ppmの含有量で、または350から400 ppmの含有量で、または400から450 ppmの含有量で、または450から500 ppmの含有量で存在することができる。40

【0074】

例えば、組成物中のシリーズF - 1 2 3 0の化合物(F - 1 2 3 0 x aおよびF - 1 2 3 0 x fを除く)の総含有量は、1から5 ppm、または5から10 ppm、または1050

から 25 ppm、または 25 から 50 ppm、または 50 から 75 ppm、または 75 から 100 ppm、または 100 から 150 ppm、または 150 から 200 ppm、または 200 から 250 ppm、または 250 から 300 ppm、または 300 から 350 ppm、または 350 から 400 ppm、または 400 から 450 ppm、または 450 から 500 ppm であることができる。

【0075】

F-1230xf および F-1230xa は、上で列挙した量よりも著しく多い量で存在し得る。

【0076】

本発明の組成物は、特に、シリーズ F-1240 の 1 つ以上の化合物を含むことができる、各々は組成物中に 500 ppm 以下、または 450 ppm 以下、または 400 ppm 以下、または 350 ppm 以下、または 300 ppm 以下、または 250 ppm 以下、または 200 ppm 以下、または 150 ppm 以下、または 100 ppm 以下、または 75 ppm 以下、または 50 ppm 以下、または 25 ppm 以下、または 10 ppm 以下、または 5 ppm 以下の含有量で存在し、且つ組成物中のシリーズ F-1240 の化合物の総含有量は、好ましくは 500 ppm 以下、または 450 ppm 以下、または 400 ppm 以下、または 350 ppm 以下、または 300 ppm 以下、または 250 ppm 以下、または 200 ppm 以下、または 150 ppm 以下、または 100 ppm 以下、または 75 ppm 以下、または 50 ppm 以下、または 25 ppm 以下、または 10 ppm 以下、または 5 ppm 以下である。

10

20

【0077】

シリーズ F-1240 の化合物は、1 ppm 以上、または 2 ppm 以上、または 3 ppm 以上、または 5 ppm 以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。同様に、組成物中のシリーズ F-1240 の化合物の総含有量は、1 ppm 以上、または 2 ppm 以上、または 3 ppm 以上、または 5 ppm 以上であることができる。

【0078】

例えば、シリーズ F-1240 の化合物は、1 から 5 ppm の含有量で、または 5 から 10 ppm の含有量で、または 10 から 25 ppm の含有量で、または 25 から 50 ppm の含有量で、または 50 から 75 ppm の含有量で、または 75 から 100 ppm の含有量で、または 100 から 150 ppm の含有量で、または 150 から 200 ppm の含有量で、または 200 から 250 ppm の含有量で、または 250 から 300 ppm の含有量で、または 300 から 350 ppm の含有量で、または 350 から 400 ppm の含有量で、または 400 から 450 ppm の含有量で、または 450 から 500 ppm の含有量で存在することができる。

30

【0079】

例えば、組成物中のシリーズ F-1240 の化合物の総含有量は、1 から 5 ppm、または 5 から 10 ppm、または 10 から 25 ppm、または 25 から 50 ppm、または 50 から 75 ppm、または 75 から 100 ppm、または 100 から 150 ppm、または 150 から 200 ppm、または 200 から 250 ppm、または 250 から 300 ppm、または 300 から 350 ppm、または 350 から 400 ppm、または 400 から 450 ppm、または 450 から 500 ppm であることができる。

40

【0080】

本発明の組成物は、特に、シリーズ F-1250 の 1 つ以上の化合物を含むことができる、各々は組成物中に 500 ppm 以下、または 450 ppm 以下、または 400 ppm 以下、または 350 ppm 以下、または 300 ppm 以下、または 250 ppm 以下、または 200 ppm 以下、または 150 ppm 以下、または 100 ppm 以下、または 75 ppm 以下、または 50 ppm 以下の含有量で存在し、且つ組成物中のシリーズ F-1250 の化合物の総含有量は、好ましくは 500 ppm 以下、または 450 ppm 以下、または 400 ppm 以下、または 350 ppm 以下、または 300 ppm 以下、または 250 ppm 以下、または 200 ppm 以下、または 150 ppm 以下、または 100 ppm 以下、または 75 ppm 以下の含有量で存在することができる。

50

は 200 ppm 以下、または 150 ppm 以下、または 100 ppm 以下、または 75 ppm 以下、または 50 ppm 以下、または 25 ppm 以下、または 10 ppm 以下、または 5 ppm 以下である。

【 0081 】

シリーズ F - 1250 の化合物は、1 ppm 以上、または 2 ppm 以上、または 3 ppm 以上、または 5 ppm 以上の含有量で存在してもよいことに留意すべきである。同様に、組成物中のシリーズ F - 1250 の化合物の総含有量は、1 ppm 以上、または 2 ppm 以上、または 3 ppm 以上、または 5 ppm 以上であることができる。

【 0082 】

例えば、シリーズ F - 1250 の化合物は、1 から 5 ppm の含有量で、または 5 から 10 ppm の含有量で、または 10 から 25 ppm の含有量で、または 25 から 50 ppm の含有量で、または 50 から 75 ppm の含有量で、または 75 から 100 ppm の含有量で、または 100 から 150 ppm の含有量で、または 150 から 200 ppm の含有量で、または 200 から 250 ppm の含有量で、または 250 から 300 ppm の含有量で、または 300 から 350 ppm の含有量で、または 350 から 400 ppm の含有量で、または 400 から 450 ppm の含有量で、または 450 から 500 ppm の含有量で存在することができる。

【 0083 】

例えば、組成物中のシリーズ F - 1250 の化合物の総含有量は、1 から 5 ppm、または 5 から 10 ppm、または 10 から 25 ppm、または 25 から 50 ppm、または 50 から 75 ppm、または 75 から 100 ppm、または 100 から 150 ppm、または 150 から 200 ppm、または 200 から 250 ppm、または 250 から 300 ppm、または 300 から 350 ppm、または 350 から 400 ppm、または 400 から 450 ppm、または 450 から 500 ppm であることができる。

【 0084 】

亜慢性的に曝露されたラットにおいて心臓毒性を誘発した F - 1243zf は、特に望ましくない不純物である。この影響の作用機序およびヒトに対する妥当性は現時点では確立されていないが、F - 1234yf 中の F - 1243zf の最大許容含有量は非常に低いかもしれない。ところで、F - 1243zf は F - 1234yf と準共沸混合物を形成する。従って、これら 2 つの化合物は、標準蒸留によっては分離できない。

【 0085 】

その結果として、その中の F - 1243zf の前駆体の存在を制限するように、本発明による組成物を調整することが望ましい。

【 0086 】

(フッ素化反応による) F - 1243zf の考えられる前駆体は、F - 1240za、F - 1240zf、F - 250fb (先の 2 つの化合物のうちの 1 つを経由)、F - 250da (F - 1240za 経由) および F - 250db (F - 1240zf 経由) である。

【 0087 】

従って、本発明による有利な組成物は、
- 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、または 100 から 150 ppm
、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、または 10 から 25 ppm
、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、例えば、1 から 5 ppm の含有量で、
シリーズ F - 1240 および F - 250 の化合物の中の少なくとも 1 つの化合物を含有し
、あるいは

- シリーズ F - 1240 および F - 250 の化合物の中の 1 つ以上の化合物を含み、全
てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、または
100 から 150 ppm、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm
、または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、例えば、
1 から 5 ppm であり、あるいは

10

20

30

40

50

- 250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmの含有量で、F-1240za、F-1240zf、F-250fb、F-250daおよびF-250dbの中の少なくとも1つの化合物を含有し、あるいは

- F-1240za、F-1240zf、F-250fb、F-250daおよびF-250dbのうちの1つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmである。 10

【0088】

F-1225yeも、亜慢性的に曝露されたラットにおいてある程度の毒性を示した。また、それは可燃性の物質である。従って、F-1234yfとの混合物（例えば、5 ppm以下の含有量）中でその存在を制限することが望ましく、これを行うためには、F-240dbとの混合物中でその前駆体の存在を制限することが望ましい。

【0089】

（フッ素化反応による）F-1225yeの考えられる前駆体は、F-1220xd、F-230da（F-1220xd経由）およびF-230ab（F-1220xd経由）である。 20

【0090】

従って、本発明による有利な組成物は、

- 250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmの含有量で、シリーズF-1220およびF-230の化合物の中の少なくとも1つの化合物を含有し、あるいは

- シリーズF-1220およびF-230の化合物の中の1つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmであり、あるいは 30

- 250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmの含有量で、F-1220xd、F-230daおよびF-230abの中の少なくとも1つの化合物を含有し、あるいは

- F-1220xd、F-230daおよびF-230abのうちの1つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmである。 40

【0091】

F-1225zcは、様々な潜在的な毒性作用を有する別の化合物である。従って、F-1234yf中のその存在を制限することが望ましい。しかし、その沸点はF-1234yfの沸点に近く、標準蒸留による分離が困難である。

【0092】

結果として、その中のF-1225zcの前駆体の存在を制限するように、本発明による組成物を調整することが望ましい。

【0093】

（フッ素化反応による）F-1225zcの考えられる前駆体は、F-1220za、 50

F - 230fa (F - 1220za 経由) および F - 230da (F - 1220za 経由) である。

【0094】

従って、本発明による有利な組成物は、

- 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、または 100 から 150 ppm 、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、または 10 から 25 ppm 、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、例えば、1 から 5 ppm の含有量で、F - 1220za、F - 230fa および F - 230da の中の少なくとも 1 つの化合物を含有し、あるいは

- F - 1220za、F - 230fa および F - 230da の中の 1 つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm 、または 100 から 150 ppm、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、例えば、1 から 5 ppm である。 10

【0095】

より一般的には、それらの反応性のために、=CF₂ 基を有する分子も毒生物学的影響の危険性を有すると考えられる。これは、F - 1225zc に加えて、F - 1234yc、F - 1234zc、F - 1225yc、F - 1243zc、F - 1243yc、F - 1252zc および F - 1216yc に関係する。これらの化合物の中で最も厄介なのは、F - 1216yc、F - 1243yc および F - 1252zc である。これらの化合物の沸点は、F - 1234yf の沸点に近いので、F - 1234yf からこれらの化合物を分離することが困難だからである 20

【0096】

結果として、その中の F - 1216yc の前駆体の存在を制限するように、本発明による組成物を調整することが望ましい。

【0097】

(フッ素化反応による) F - 1216yc の考えられる前駆体は、F - 1210xa、F - 220da (F - 1210xa 経由) および F - 220aa (F - 1210xa 経由) である。

【0098】 30

従って、本発明による有利な組成物は、

- 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、または 100 から 150 ppm 、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、または 10 から 25 ppm 、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、例えば、1 から 5 ppm の含有量で、シリーズ F - 1210 および F - 220 の化合物の中の少なくとも 1 つの化合物を含有し、あるいは

- シリーズ F - 1210 および F - 220 の化合物の中の 1 つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm 、または 100 から 150 ppm、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm 、または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、例えば、1 から 5 ppm であり、あるいは 40

- 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、または 100 から 150 ppm 、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、または 10 から 25 ppm 、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、例えば、1 から 5 ppm の含有量で、F - 1210xa、F - 220da および F - 220aa の中の少なくとも 1 つの化合物を含有し、あるいは

- F - 1210xa、F - 220da および F - 220aa のうちの 1 つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm 、または 100 から 150 ppm、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下 50

、例えば、1から5 ppmである。

【0099】

その中のF-1243ycの前駆体の存在を制限するように、本発明による組成物を調整することも望ましい。

【0100】

(フッ素化反応による) F-1243ycの考えられる前駆体は、F-1240xaおよびF-250ab(F-1240xaを経由)である。

【0101】

従って、本発明による有利な組成物は、

- 250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm 10
 、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm
 、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmの含有量で、
 F-1240xaおよびF-250abの中の少なくとも1つの化合物を含有し、あるいは

- F-1240xaおよびF-250abの中の1つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmである。

【0102】

20

その中のF-1252zcの前駆体の存在を制限するように、本発明による組成物を調整することも望ましい。

【0103】

(フッ素化反応による) F-1252zcの考えられる前駆体は、F-1250za、F-260fb(F-1250zaを経由)およびF-260db(F-1250zaを経由)である。

【0104】

従って、本発明による有利な組成物は、

- 250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm 30
 、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm
 、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmの含有量で、
 シリーズF-1250およびF-260の化合物の中の少なくとも1つの化合物を含有し、あるいは

- シリーズF-1250およびF-260の化合物の中の1つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmであり、あるいは

- 250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm 40
 、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm
 、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmの含有量で、
 F-1250za、F-260fbおよびF-260dbの中の少なくとも1つの化合物を含有し、あるいは

- F-1250za、F-260fbおよびF-260dbのうちの1つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmである。

【0105】

また、F-1234zeは、F-1234yfとの混合物中に過度に大量に存在すべき

50

でない物質である。例えば、F - 1 2 3 4 y f 中の F - 1 2 3 4 z e の含有量は、500 ppm 以下のままであるべきである。ところで、F - 1 2 3 4 z e の沸点は F - 1 2 3 4 y f の沸点に近く、従来の蒸留による分離が困難である。この理由から、F - 2 4 0 d b との混合物中の F - 1 2 3 4 z e の前駆体の存在を制限することが望ましい。

【0106】

(フッ素化反応による) F - 1 2 3 4 z e の考えられる前駆体は、F - 1 2 3 0 z a、F - 1 2 3 0 z d、F - 2 4 0 f a および F - 2 4 0 d a である。

【0107】

従って、本発明による有利な組成物は、

- 500 ppm 以下、または 400 から 500 ppm、または 300 から 400 ppm 10
 、または 200 から 300 ppm、または 100 から 200 ppm、または 100 ppm
 以下、例えば、1 から 100 ppm の含有量で、F - 1 2 3 0 z a、F - 1 2 3 0 z d、
 F - 2 4 0 f a および F - 2 4 0 d a の中の少なくとも 1 つの化合物を含有し、あるいは
 - F - 1 2 3 0 z a、F - 1 2 3 0 z d、F - 2 4 0 f a および F - 2 4 0 d a の中の
 1 つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 500 ppm 以下、または
 400 から 500 ppm、または 300 から 400 ppm、または 200 から 300 ppm、
 または 100 から 200 ppm、または 100 ppm 以下、例えば、1 から 100 ppm
 である。

【0108】

上記を考慮に入れると、本発明による有利な組成物は、

- F - 1 2 4 0 z a、F - 1 2 4 0 z f、F - 2 5 0 f b、F - 2 5 0 d a および F -
 2 5 0 d b の中の 1 つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、または 100 から 150 ppm、または 50 20
 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、例えば、1 から 5 ppm であり、および
 - F - 1 2 2 0 z a、F - 2 3 0 f a および F - 2 3 0 d a の中の 1 つ以上の化合物を
 含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、
 または 100 から 150 ppm、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、
 または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、
 例えば、1 から 5 ppm であり、および 30

- F - 1 2 1 0 x a、F - 2 2 0 d a および F - 2 2 0 a a の中の 1 つ以上の化合物を
 含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、
 または 100 から 150 ppm、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、
 または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、
 例えば、1 から 5 ppm であり、および

- F - 1 2 4 0 x a および F - 2 5 0 a b の中の 1 つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、または 100 から 150 ppm、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、
 例えば、1 から 5 ppm であり、および 40

- F - 1 2 5 0 z a、F - 2 6 0 f b および F - 2 6 0 d b の中の 1 つ以上の化合物を
 含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、
 または 100 から 150 ppm、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、
 または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、
 例えば、1 から 5 ppm であり、および

- F - 1 2 2 0 x d、F - 2 3 0 d a および F - 2 3 0 a b の中の 1 つ以上の化合物を
 含み、全てのこれらの化合物の総含有量は 250 ppm 以下、または 150 から 200 ppm、
 または 100 から 150 ppm、または 50 から 100 ppm、または 25 から 50 ppm、
 または 10 から 25 ppm、または 5 から 10 ppm、または 5 ppm 以下、
 例えば、1 から 5 ppm であり、および 50

- F - 1230za、F - 1230zd、F - 240faおよびF - 240daの中の1つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は500 ppm以下、または400から500 ppm、または300から400 ppm、または200から300 ppm、または100から200 ppm、または100 ppm以下、例えば、1から100 ppmである。

【0109】

また、F - 250fb、F - 1240zaおよびF - 1240zfは、上記で概説したように、F - 240dbの製造における中間化合物であり得る。それらはさらに、F - 1243zfおよびF - 1243ycの前駆体である。結果として、本発明による有利な組成物は、

- 250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmの含有量で、F - 250fb、F - 1240zaおよびF - 1240zfの中の少なくとも1つの化合物を含有し、あるいは

- F - 250fb、F - 1240zaおよびF - 1240zfの中の1つ以上の化合物を含み、全てのこれらの化合物の総含有量は250 ppm以下、または150から200 ppm、または100から150 ppm、または50から100 ppm、または25から50 ppm、または10から25 ppm、または5から10 ppm、または5 ppm以下、例えば、1から5 ppmである。

【0110】

<本発明の組成物の調製>

F - 240dbの製造は、例えば、U.S. 8304589号から知られており、本明細書でこれに対する参照が明確になされる。この文献は、3段階の方法を提案している。即ち、

- F - 250fbを生成するための四塩化炭素とエチレンとの反応；
 - F - 1240zaまたはF - 1240zfを得るためのF - 250fbの熱脱塩酸；
 および
 - F - 240dbを得るためのF - 1240zaまたはF - 1240zfへの塩素の添加。

【0111】

この方法の特定の変形は、U.S. 4,650,914号、U.S. 2,009/021,6055号、U.S. 2,014/020,6911号およびU.S. 2,013/016,5705号にも記載されており、本明細書でこれらに対する参照が明確になされる。

【0112】

U.S. 3,446,859号（本明細書でこれに対する参照が明確になされる）に記載されるように、2段階法も想定することができる。

- F - 1230xaを生成するための塩化メチルとテトラクロロエチレンとの反応；
 - F - 240dbを得るためのF - 1230xaの塩酸化。

【0113】

ジクロロメタンとトリクロロエチレンとの反応によって1段階法も想定され得る。

【0114】

次いで、本発明による組成物は、上記の他の化合物に対してF - 240dbの分離の1つ以上の工程を実施することによって得ることができる。

【0115】

これらの分離工程は、好ましくは、吸収/洗浄および蒸留によって実施することができる。標準的な蒸留の代わりにまたはそれと組み合わせて、抽出蒸留による分離、モレキュラーシーブ、アルミナもしくは活性炭上の物理化学的分離、または膜分離を想定することも可能である。

【0116】

10

20

30

40

50

第1の分離は、一般に、大気圧下または減圧下での蒸留（プレート付きカラム、充填物を有する付きカラム）を用いて行われる。選択される圧力は、760 mmHg未満、優先的には450 mmHg未満、より優先的には200 mmHg未満である。本質的に、カラムの圧力により、所与の分離度に対する温度条件が決定される。F-240dbは、180 未満、優先的には160 未満、より優先的には130 未満の温度で蒸留を行うことによって回収することができる。単純なカラムまたは蒸留トレインを使用することができる。選択した条件下で、蒸留後のF-240dbの純度は最低99.8%に達する。

【0117】

第2の分離は、ゼオライトまたは活性炭上の吸着を用いて行うことができる。

【0118】

F-240dbを精製する方法で使用することができるゼオライトまたは活性炭は、有利には3.4から11、好ましくは3.4から10 の平均細孔径を有する。ゼオライトまたは活性炭が11 より大きい平均細孔径を有する場合、F-240dbの吸着量が増加し、平均細孔径が3.4 未満である場合、ゼオライトまたは活性炭の吸着能は低下する。

【0119】

ゼオライトは2以下のS_i / A₁比を有することが好ましい。ゼオライトのS_i / A₁比が2より大きい場合、ある種の不純物は選択的に吸着されない傾向がある。ゼオライトは、好ましくは、4Aモレキュラーシーブ、5Aモレキュラーシーブ、10Xモレキュラーシーブおよび13Xモレキュラーシーブからなる群から選択される少なくとも1つの要素である。これらのゼオライトを用いて、F-240db中の含水量を同時に減少させることもできる。

【0120】

ゼオライトおよび活性炭は、吸着剤を再生する目的で個々に使用することが好ましいが、それらは混合物として使用することもできる。混合物中のゼオライトおよび活性炭の割合は特に重要ではないが、より多くの量のゼオライトを使用することが好ましく、それによってF-240dbの含水量を減少させることができる。

【0121】

液相中でF-240dbをゼオライトおよび/または活性炭で処理するために、バッチ法または連続法を用いることができる。工業的には、F-240dbを固定床に連続的に通すことにある方法が好ましい。液体時空速度（LSTV）は、除去すべき不純物の含有量および処理すべきF-240dbの量に応じて適切に選択することができる。一般に、空間速度は1から50 h⁻¹であることが好ましい。工業的には、精製方法は、2つの吸着塔を交互に使用することができる。

【0122】

F-240dbの処理温度は、0 から120 、好ましくは20 から80 である。処理温度が120 よりも高い場合、装置の加熱のために設備のコストが上昇し、処理温度が0 未満である場合には、冷却設備が必要になることがある。圧力は0 から3 MPa、好ましくは0 から1 MPaである。圧力が3 MPaより大きい場合、装置の耐圧性に関する要件のために経済的実行可能性が低下することがある。

【0123】

活性炭またはゼオライトへの吸着に加えて、またはこれらの技術の代替として、膜分離技術を実施することもできる。膜分離は、低圧または減圧下で行われる連続法に従って、気相で行うことができる。選択される圧力は、5バール未満、優先的には2バール未満、より優先的には大気圧未満である。膜の選択は、F-240dbから分離される不純物の性質（溶解度、拡散性および透過性の違い）に依存する。膜分離は、250 未満、優先的には230 未満、より優先的には180 未満の、選択された圧力に依存する温度で行われる。

【0124】

不純物を含むF-240dbが、液相中でゼオライトおよび/または活性炭と接触して

10

20

30

40

50

配置され、および／または上記の条件下で気相中で膜上で精製される場合、F-240d bは、99.9%より大きい純度で得ることができる。

【0125】

<F-1234yfの製造>

本発明による組成物は、1つ以上のフッ素化工程を介して、所望の仕様を有するF-1234yfを製造するために使用することができる。

【0126】

フッ素化は、好ましくは、HFを用いた気相での触媒フッ素化である。

【0127】

使用される触媒は、例えば、遷移金属酸化物を含む金属またはそのような金属の誘導体もしくはハロゲン化物もしくはオキシハロゲン化物に基づくことができる。挙げることができる例には、FeCl₃、オキシフッ化クロム、酸化クロム（場合によりフッ素化処理を施したもの）、フッ化クロム、およびそれらの混合物が含まれる。他の考えられる触媒は、木炭上に担持された触媒、アンチモン系触媒、アルミニウム系触媒（例えば、AlF₃およびAl₂O₃、オキシフッ化アルミナおよびフッ化アルミナ）である。

【0128】

オキシフッ化クロム、フッ化アルミニウムまたはオキシフッ化アルミニウム、またはCr、Ni、Fe、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn、Pb、Mg、Sb等の金属を含む担持または非担持触媒を一般に使用することができる。

【0129】

これに関しては、WO2007/079431号（7頁1から5行および28から32行）、EP939071号（段落[0022]）、WO2008/054781号（9頁22行から10頁34行）およびWO2008/040969号（請求項1）を参照することができ、これらの文献に対する参照が明確になされる。

【0130】

触媒は、特に好ましくはクロムに基づき、より具体的にはクロムを含む混合触媒である。

【0131】

一実施形態によれば、クロムおよびニッケルを含む混合触媒が使用される。Cr/Niモル比（金属元素に基づく）は、一般に0.5から5、例えば、0.7から2、例えば、約1である。触媒は、クロム0.5から20重量%およびニッケル0.5から20重量%、好ましくは各々2重量%から10重量%を含むことができる。

【0132】

金属は、金属形態または誘導体、例えば、酸化物、ハロゲン化物またはオキシハロゲン化物の形態で存在してもよい。これらの誘導体は、好ましくは、触媒金属の活性化によって得られる。

【0133】

担体は、好ましくは、アルミニウム、例えば、アルミナ、活性アルミナまたはアルミニウム誘導体、例えば、US4902838号に記載されたハロゲン化アルミニウムおよびオキシハロゲン化アルミニウム等で構成されているか、または上述の活性化方法によって得られる。

【0134】

触媒は、活性化されているかまたは活性化されていない担体上に、活性化または非活性化形態のクロムおよびニッケルを含むことができる。

【0135】

WO2009/118628号（特に4頁30行から7頁16行）を参照することができ、本明細書でこれに対する参照が明確になされる。

【0136】

別の好ましい実施形態は、クロムと、MgおよびZnから選択される少なくとも1つの元素とを含む混合触媒に基づく。MgまたはZn/Crの原子比は0.01から5である

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

【0137】

その使用の前に、触媒は好ましくは空気、酸素もしくは塩素および／またはHFで活性化される。

【0138】

例えば、触媒は、空気または酸素およびHFで、100から500、好ましくは250から500、より具体的には300から400の温度で活性化することが好ましい。活性化時間は、好ましくは1から200時間、より具体的には1から50時間である。

【0139】

この活性化の後に、酸化剤、HFおよび有機化合物の存在下での最終フッ素化活性化工程を行うことができる。

【0140】

HF／有機化合物のモル比は好ましくは2から40であり、酸化剤／有機化合物のモル比は好ましくは0.04から25である。最終活性化温度は好ましくは300から400であり、その持続時間は好ましくは6から100時間である。

【0141】

気相フッ素化反応は、

- 1:1から150:1、好ましくは3:1から100:1、特に好ましくは5:1から50:1のHF／塩素化合物のモル比；
- 1から100秒、好ましくは1から50秒、より具体的には2から40秒の接触時間（触媒の体積を総流入流で割って、操作温度と圧力に調整したもの）；
- 0.1から50バール、好ましくは0.3から15バールの範囲の絶対圧；
- 100から500、好ましくは200から450、より具体的には250から400の温度（触媒床の温度）で行うことができる。

【0142】

反応工程の持続時間は、典型的には10から2000時間、好ましくは50から500時間、より特に好ましくは70から300時間である。

【0143】

酸化剤、好ましくは酸素が、場合によりフッ素化反応の間に添加されてもよい。酸素／有機化合物のモル比は0.005から2、好ましくは0.01から1.5であってもよい。酸素は、純粋な形態で、または空気、または酸素／窒素混合物の形態で導入されてもよい。酸素は塩素で置換されていてもよい。

【0144】

フッ素化から得られた生成物流は、精製された形態のF-1234yfを回収し、存在する他の化合物（HC1、未反応HF、未反応F-240db、および他の有機化合物）を分離するために、適切な処理（蒸留、洗浄等）を受けることができる。1つ以上の流れがリサイクルされる場合がある。

【0145】

- 例えは、参照が明確になされているWO2012/098421号およびWO2012/098422号に記載されているように、触媒再生工程も想定することができる。

【0146】

2工程におけるF-1234yfの製造もまた想定され得る。即ち、F-1233xfを製造するためのF-240dbに基づく組成物の第1のフッ素化、続いてF-1234yfを生成するためのF-1233xfのフッ素化である。これらの工程を実施するために、同一の反応器または連続した反応器を使用することができる。この種の方法は、WO2013/088195号に特に記載されており、これに対する参照が明確になされる。

【0147】

得られたF-1234yfの流れは、好ましくは、

- 500 ppm未満、または250 ppm未満、または200 ppm未満、または150 ppm未満、または100 ppm未満、または50 ppm未満、または25 ppm未満

10

20

30

40

50

、または10 ppm未満、または5 ppm未満のF-1243zf；および／または
 - 500 ppm未満、または250 ppm未満、または200 ppm未満、または150 ppm未満、または100 ppm未満、または50 ppm未満、または25 ppm未満
 、または10 ppm未満、または5 ppm未満のF-1225zc；および／または
 - 500 ppm未満、または250 ppm未満、または200 ppm未満、または150 ppm未満、または100 ppm未満、または50 ppm未満、または25 ppm未満
 、または10 ppm未満、または5 ppm未満のF-1216yc；および／または
 - 500 ppm未満、または250 ppm未満、または200 ppm未満、または150 ppm未満、または100 ppm未満、または50 ppm未満、または25 ppm未満
 、または10 ppm未満、または5 ppm未満のF-1243yc；および／または
 - 500 ppm未満、または250 ppm未満、または200 ppm未満、または150 ppm未満、または100 ppm未満、または50 ppm未満、または25 ppm未満
 、または10 ppm未満、または5 ppm未満のF-1252zc；および／または
 - 500 ppm未満、または250 ppm未満、または200 ppm未満、または150 ppm未満、または100 ppm未満、または50 ppm未満、または25 ppm未満
 、または10 ppm未満、または5 ppm未満のF-1225ye；および／または
 - 500 ppm未満、または250 ppm未満、または200 ppm未満、または150 ppm未満、または100 ppm未満、または50 ppm未満、または25 ppm未満
 、または10 ppm未満、または5 ppm未満のF-1234zeを含む。

【0148】

10

好ましくは、これらの含有量は、生成物流を精製する工程なしに（またはあらゆる精製工程の前の）フッ素化の終了時に得られる。

【実施例】

【0149】

以下の例は、F-1234yfを得るためのF-240dbに基づく組成物のフッ素化反応を比較して例示する。

【0150】

使用した触媒（50 mL）は、酸化クロムに基づくバルク触媒である。

【0151】

活性化は以下の工程を含む。

30

- 大気圧下、約275 の温度の窒素気流下で120時間乾燥させる工程；
- 窒素とフッ化水素酸の混合物下に、約275 の温度で活性化し、41時間にわたって徐々に窒素を減少させる第1の工程。次いで、純粋なHF下の段階を、温度を350まで上昇させながら41時間観察する。
- フッ素化反応を行う前に350 で101時間空気で活性化する第2の工程。

【0152】

[例1]

この例では、高純度（99.95%より高いF-240dbの含有率）のF-240dbを含有する組成物を用いてフッ素化反応を実施する。

【0153】

40

反応条件は以下の通りである。

- HF / F240dbモル比：2.0；
- 酸素 / F-240dbモル比：0.2；
- 接触時間：10秒；
- 壓力：大気圧；
- 温度：350 。

【0154】

これらの条件下で125時間後、反応器を出るガス流を、洗浄後、ガスクロマトグラフィーによって分析する。F-240dbの変換率は100%である。流れの分析を以下の表に報告する（モル%での値）。

50

【0155】

【表2】

検出された生成物	濃度
CO	0.91
CO ₂	1.50
F-143a	0.23
F-1234yf	8.31
F-245cb	1.84
F-1233xf	85.98
F-1223xd	1.23
他	微量

10

【0156】

この予備反応工程の終了時に、生成物を S u l z e r 型の充填カラムでの蒸留により分離する。得られた F - 1 2 3 4 y f は非常に純度が高い(99.95%を超える純度)。

【0157】

【例2】

この例では、99.43%の F - 2 4 0 d b および 0.57% の F - 2 5 0 f b を含む組成物を用いてフッ素化反応を実施する。

20

【0158】

反応条件は以下の通りである。

- HF / 塩素化有機物モル比 : 2.0 ;
- 酸素 / 塩素化有機物モル比 : 0.2 ;
- 接触時間 : 10 秒 ;
- 圧力 : 大気圧 ;
- 温度 : 350 °C 。

【0159】

これらの条件下で 51 時間後、反応器を出るガス流を、洗浄後、ガスクロマトグラフィーによって分析する。F - 2 4 0 d b および F - 2 5 0 f b の変換率は 100% である。流れの分析を以下の表に報告する(モル%での値)。

30

【0160】

【表3】

検出された生成物	濃度
CO	1.63
CO ₂	0.82
F-143a	0.22
F-1243zf	0.54
F-1234yf	12.67
F-245cb	3.02
F-1242zf	微量
F-1233xf	80.49
F-253fb	微量
F-1223xd	0.61
他	微量

40

50

【0161】

この予備反応工程の終了時に、生成物を S u l z e r 型の充填カラムでの蒸留により分離する。得られた結果は、F - 1243zf および F - 1234yf は蒸留によって分離されないことを示す。

【0162】

工業的には、そのような出発物質の使用は、500 ppmを超える F - 1243zf を含有する F - 1234yf の流れの生成をもたらすであろう。

【0163】

【例3】

この例では、99.62%の F - 240db および 0.38% の F - 230fa を含む 10 組成物についてフッ素化反応を実施する。

【0164】

反応条件は例 2 と同じである。

【0165】

これらの条件下で 62 時間後、反応器を出るガス流を、洗浄後、ガスクロマトグラフィーによって分析する。F - 240db および F - 230fa の変換率は 100% である。流れの分析を以下の表に報告する（モル%での値）。

【0166】

【表4】

検出された生成物	濃度
CO	2.03
CO ₂	1.32
F-143a	0.19
F-1225zc	0.02
F-1234yf	11.04
F-245cb	2.41
F-236fa	0.18
F-1224	0.04
F-1233xf	81.51
F-226da	微量
F-235fa	0.01
F-1214	微量
F-1223xd	1.24
F-1213xa	0.01
未確認	微量

20

30

40

【0167】

この予備反応工程の終了時に、生成物を S u l z e r 型の充填カラムで蒸留により分離する。得られた結果は、F - 1225zc および F - 1234yf は蒸留によってほとんど分離されないことを示す。

【0168】

工業的には、そのような出発物質の使用は、500 ppmを超える F - 1225zc を含有する F - 1234yf の流れの生成をもたらすであろう。

フロントページの続き

(72)発明者 コリエ , ベルトラン

フランス国、6 9 2 3 0 ・サン - ジュニ - ラバル、リュ・フレール・ブノワ・3 2

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 0 / 1 5 0 8 3 5 (WO , A 1)

特開2 0 1 2 - 0 4 1 2 8 9 (J P , A)

特開2 0 1 0 - 2 4 8 1 0 4 (J P , A)

国際公開第2 0 1 3 / 0 8 8 1 9 5 (WO , A 1)

特表2 0 1 4 - 5 0 0 8 5 8 (J P , A)

特開2 0 0 9 - 2 2 7 6 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.CI. , DB名)

C 0 7 C 1 9 / 0 1

C 0 7 C 1 7 / 2 0

C 0 7 C 2 1 / 1 8

C 0 7 B 6 1 / 0 0