(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
2024年9月6日(06.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/180856 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 21/18 (2006.01) *C07C 17/25* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/044297

(22) 国際出願日： 2023年12月11日(11.12.2023)

(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 2023-030188 2023年2月28日(28.02.2023) JP

(71) 出願人：ＡＧＣ株式会社(**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：岩崎 耀(**IWASAKI, Hikaru**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 山田 拓(**YAMADA, Taku**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 大塚 哲央(**OTSUKA, Tetsuo**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 秀一(**OKAMOTO, Hidekazu**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 河口 聡史(**KAWAGUCHI, Satoshi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** COMPOSITION, SYSTEM, CONTAINER CONTAINING COMPOSITION, AND COMPOSITION PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称： 組成物、システム、組成物入り容器、及び組成物の製造方法

(57) **Abstract:** Provided are a composition and application thereof, the composition comprising trifluoroethylene and further comprising 1,1,1-trifluoroethane and 1,1,3,3,3-pentafluoropropene. The composition is free from 1-chloro-2,2-difluoroethylene, (E)-1-chloro-1,2-difluoroethylene, and (Z)-1-chloro-1,2-difluoroethylene; the content of 1,1,1-trifluoroethane is 0.1 mass% or less based on the total amount of the composition; and the content of 1,1,3,3,3-pentafluoropropene is 0.5 mass% or less based on the total amount of the composition.

(57) 要約：トリフルオロエチレンを含む組成物であって、組成物は、さらに、１，１，１－トリフルオロエタン及び１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペンを含み、１－クロロ－２，２－ジフルオロエチレン、（Ｅ）－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン、及び（Ｚ）－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを含まず、１，１，１－トリフルオロエタンの含有量は、組成物の全量に対して０．１質量％以下であり、１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペンの含有量は、組成物の全量に対して０．５質量％以下である、組成物及びその応用。

WO 2024/180856 A1

明　細　書

発明の名称 ：

組成物、システム、組成物入り容器、及び組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、組成物、システム、組成物入り容器、及び組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化係数の小さい化合物としてトリフルオロエチレンが注目されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、トリフルオロエチレンと、Ｅ－１，２－ジフルオロエチレン、Ｚ－１，２－ジフルオロエチレン、１，１－ジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、１－クロロ－２，２－ジフルオロエチレン、Ｅ－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン、Ｚ－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン、１，１，２－トリフルオロエタンおよびメタンからなる群から選択される少なくとも１つの第１の化合物とを含むことを特徴とする組成物が記載されている。

特許文献２には、１，１，１，２－テトラフルオロエタンのガスまたは希釈ガスで希釈された１，１，１，２－テトラフルオロエタンのガス（ただし、希釈ガスと１，１，１，２－テトラフルオロエタンの合計量に対する１，１，１，２－テトラフルオロエタンの割合は５０モル％以上である）を、第１の脱フッ化水素反応触媒に接触させて、１，１，１，２－テトラフルオロエタンの一部をトリフルオロエチレンに転化し、次いで、反応により得られた反応生成ガスからフッ化水素を除去し、その後、フッ化水素が除去された反応生成ガスを第２の脱フッ化水素反応触媒に接触させて、１，１，１，２－テトラフルオロエタンの少なくとも一部をトリフルオロエチレンに転化することを特徴とするトリフルオロエチレンの製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１４／１７８３５２号

特許文献2：国際公開第２０１５／１４７０６３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] トリフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１２３）を含む組成物においては、不純物である１，１，１－トリフルオロエタン（ＨＦＣ－１４３ａ）の含有量を少なくし、かつ、酸分の発生を抑制することが求められる場合があった。

[0006] 本発明の一実施形態における課題は、不純物として含まれるＨＦＣ－１４３ａの含有量が少なく、かつ、酸分の発生が抑制される、ＨＦＯ－１１２３を含む組成物、及び組成物の製造方法を提供することにある。

また、本発明の別の実施形態における課題は、上記組成物を備えるシステム、及び、上記組成物を含む組成物入り容器を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示には、以下の態様が含まれる。

＜１＞

トリフルオロエチレンを含む組成物であって、

組成物は、さらに、１，１，１－トリフルオロエタン及び１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペンを含み、

１－クロロ－２，２－ジフルオロエチレン、（Ｅ）－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン、及び（Ｚ）－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを含まず、

１，１，１－トリフルオロエタンの含有量は、組成物の全量に対して０．１質量％以下であり、

１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペンの含有量は、組成物の全量に対して０．５質量％以下である、組成物。

＜２＞

トリフルオロメタン、フッ化ビニリデン、（Ｅ）－１，２－ジフルオロエチレン、ジフルオロメタン、（Ｅ）－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、及び１，１，２，２－テトラフルオロエタンからなる群より選択される少なくとも１種をさらに含む、＜１＞に記載の組成物。

＜３＞

トリフルオロメタン、フッ化ビニリデン、（Ｅ）－１，２－ジフルオロエチレン、ジフルオロメタン、及び１，１，２，２－テトラフルオロエタンをさらに含む、＜１＞に記載の組成物。

＜４＞

１，１，１，２－テトラフルオロエタンをさらに含む、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の組成物。

＜５＞

トリフルオロエチレン及び１，１，１，２－テトラフルオロエタンの合計含有量は、組成物の全量に対して８０質量％以上である、＜４＞に記載の組成物。

＜６＞

トリフルオロエチレンの含有量は、組成物の全量に対して３質量％以上である、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の組成物。

＜７＞

＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の組成物と、組成物と接触する表面の少なくとも一部が金属で構成される接触部材と、を備えるシステム。

＜８＞

＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の組成物と、組成物と接触する表面の少なくとも一部が金属で構成される接触部材を有する容器と、を含み、

組成物が収容された状態で密閉されている、組成物入り容器。

＜９＞

１，１，１，２－テトラフルオロエタンを、α－アルミナを含む触媒と接触させて、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の組成物を製造する、組成

物の製造方法。

＜１０＞

触媒の平均細孔径が５ｎｍ以上である、＜１０＞に記載の組成物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の一実施形態によれば、不純物として含まれるＨＦＣ－１４３ａの含有量が少なく、かつ、酸分の発生が抑制される、ＨＦＯ－１１２３を含む組成物、及び組成物の製造方法が提供される。

本発明の別の実施形態によれば、上記組成物を備えるシステム、及び、上記組成物を含む組成物入り容器が提供される。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、２以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。

[0010] 本開示において、「組成物が特定成分を含まない」という記載は、ガスクロマトグラフィーを用いて、組成物に含まれる特定成分の含有量を測定した場合に、特定成分の含有量が１．０ｐｐｍ未満であることを意味する。

具体的には、以下の方法で測定される。分析する試料は、全てガス状態である。

ガスクロマトグラフィー（製品名「ガスクロマトグラフ６８９０シリーズ

」、Ａｇｉｌｅｎｔ製）、カラム（製品名「ＤＢ－１」、長さ６０ｍ、直径２５０μｍ、フィルターの厚さ１μｍ）、及びＦＩＤ検出器を用いる。データシステム（製品名「ＯｐｅｎＬａｂ」、Ａｇｉｌｅｎｔ製）を用いて、分析結果であるピーク面積から、特定成分の含有量を算出する。測定条件は、以下のとおりである。

・キャリアガス：ヘリウム

・インジェクション温度：２４０℃

・試料注入量：０．５ｍＬ

・スプリット比：６０／１

・線速度：３５．９ｃｍ／秒

・測定開始：温度－３０℃、保持時間１０分

・昇温速度：１０℃／分

・測定終了：温度２４０℃、保持時間２０分

・検出温度：２５０℃

[0011] ［組成物］

本開示の組成物は、ＨＦＯ－１１２３を含む組成物であって、組成物は、さらに、ＨＦＣ－１４３ａ及び1，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２２５ｚｃ）を含み、１－クロロ－２，２－ジフルオロエチレン（ＨＣＦＯ－１１２２）、（Ｅ）－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ））、及び（Ｚ）－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ））を含まず、ＨＦＣ－１４３ａの含有量は、組成物の全量に対して０．１質量％以下であり、ＨＦＯ－１２２５ｚｃの含有量は、組成物の全量に対して０．５質量％以下である。

[0012] 本開示の組成物では、不純物であるＨＦＣ－１４３ａの含有量が組成物の全量に対して０．１質量％以下と少ない。ＨＦＣ－１４３ａは、気候変動に関する政府間パネル（ＩＰＣＣ）第６次報告書（ＡＲ６）に記載されている地球温暖化係数１００年値（ＧＷＰ）が５８１０と高い。そのため、不純物

であるＨＦＣ－１４３ａの含有量が少ないことで、例えば、ＧＷＰを低下させることができる。また、ＨＦＣ－１４３ａとＨＦＯ－１１２３とは沸点が近いことから、ＨＦＣ－１４３ａとＨＦＯ－１１２３とを精製によって完全に分離することは困難であり、不純物であるＨＦＣ－１４３ａの含有量が少ないと、その後の使用において有利である。また、本開示の組成物は、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）を含まないことから、塩素原子の脱離に伴う酸分の発生を抑制できる。また、酸分の発生が抑制されることにより、本開示の組成物を金属に対して長時間接触させた場合に、腐食が発生しにくい。

[0013] また、ＨＦＣ－１３４ａの脱フッ化水素反応によりＨＦＯ－１１２３を製造する方法においては、不純物としてＨＦＯ－１２２５ｚｃが生成する。ＨＦＯ－１２２５ｚｃは、フッ化水素と共沸組成物を形成するため、ＨＦＯ－１２２５ｚｃの含有量が多いと、例えば、ＨＦＯ－１１２３の製造に起因して生成するフッ化水素を組成物から分離することが困難となり、フッ化水素の含有量も多くなる。フッ化水素の含有量が増えると、組成物中の酸分量が増える。本開示の組成物では、ＨＦＯ－１２２５ｚｃの含有量が組成物の全量に対して０．５質量％以下であるため、ＨＦＯ－１２２５ｚｃに付随して含まれ得るフッ化水素の含有量を低下させることができる。酸分量が抑制されることにより、本開示の組成物を金属に対して長時間接触させた場合に、腐食が発生しにくい。

[0014] 一方、特許文献１には、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）の水素還元によるＨＦＯ－１１２３の製造方法が記載されている。この製造方法で得られる粗生成物及び留出液２には、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）のいずれかが含まれている。しかし、この製造方法で得られる粗生成物及び留出液２には、ＨＦＯ－１２２５ｚｃは含まれていない。

また、特許文献１に記載されているクロロジフルオロメタン（ＨＣＦＣ－２２）とクロロフルオロメタン（ＨＣＦＣ－３１）との混合物の熱分解によ

るＨＦＯ－１１２３の製造方法が記載されている。この製造方法で得られる粗生成物には、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）のいずれかが含まれている。しかし、この製造方法で得られる粗生成物及び留出液２には、ＨＦＯ－１２２５ｚｃは含まれていない。

特許文献１に記載されている製造方法では、ＨＦＯ－１２２５ｚｃが生成しないため、ＨＦＯ－１２２５ｚｃに基づく酸分量の増加は想定されない。したがって、特許文献１には、ＨＦＯ－１２２５ｚｃの含有量に着目した記載はない。

さらに、特許文献２に記載されている製造方法では、触媒としてγ－アルミナが用いられているため、脱フッ化水素反応の反応性が高く、逆反応も進行しやすいため、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）が副生しやすい。ＶｄＦに対してフッ化水素の付加反応が起きやすく、ＨＦＣ－１４３ａの含有量が多くなる。特許文献２には、ＨＦＣ－１４３ａの含有量を０．１質量％以下とすることに着目した記載はない。

[0015] （ＨＦＯ－１１２３）

本開示の組成物は、ＨＦＯ－１１２３を含む。本開示の組成物は、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）を、α－アルミナを含む触媒と接触させる製造方法（以下、「製造方法Ａ」ともいう）によって製造されることが好ましい。ＨＦＣ－１３４ａがα－アルミナと接触することで、ＨＦＯ－１１２３が得られる。

[0016] 本開示の組成物は、ＨＦＯ－１１２３の製造方法によって得られる粗生成物（蒸留等の精製前の生成物）であってもよく、粗生成物に対して蒸留等の精製を行った後の精製物であってもよい。

[0017] ＨＦＯ－１１２３の含有量は特に限定されないが、組成物の全量に対して、３質量％以上が好ましく、４質量％以上がより好ましく、５質量％以上がさらに好ましい。ＨＦＯ－１１２３の含有量の上限値は、例えば、９９．９質量％である。

[0018] ＨＦＯ－１１２３の製造における粗生成物（精製前の出口ガス）では、ＨＦＯ－１１２３の含有量は、ＨＦＯ－１１２３の選択率保持のため、適正な温度範囲設定で反応を実施する観点から、３～１５質量％が好ましく、４～１５質量％がより好ましく、５～１５質量％がさらに好ましい。

ＨＦＯ－１１２３の製造における粗生成物を精製した後の精製物では、ＨＦＯ－１１２３の含有量は、９９．０質量％以上が好ましく、９９．５質量％以上がより好ましい。

[0019] ＨＦＯ－１１２３の含有量を３質量％以上とするためには、製造方法Ａにおいて、転化率がある程度必要である。例えば、転化率が１．５％以上であれば、ＨＦＯ－１１２３の含有量を３質量％以上とすることができる。

[0020]（ＨＦＣ－１４３ａ）

本開示の組成物は、ＨＦＣ－１４３ａを含む。製造方法Ａでは、副生成物としてＨＦＣ－１４３ａが得られる。

[0021] 本開示において、ＨＦＣ－１４３ａの含有量は、組成物の全量に対して、０．１質量％以下である。ＨＦＣ－１４３ａの含有量が０．１質量％以下であるため、組成物全体としてのＧＷＰを低下させることができる。

ＨＦＣ－１４３ａの含有量は０質量％超であり、０．００１質量％以上であることが好ましい。

また、ＨＦＣ－１４３ａの含有量は０．１質量％以下であることが好ましく、０．０９質量％以下であることがより好ましく、０．０８質量％以下であることがさらに好ましい。

上記のとおり、ＨＦＯ－１１２３の製造方法においてＨＦＣ－１４３ａは副生成物であるが、ＨＦＣ－１４３ａとＨＦＯ－１１２３とは沸点が近いことから、ＨＦＣ－１４３ａとＨＦＯ－１１２３とを精製によって完全に分離することは困難であり、膨大な精製設備が必要となる。したがって、ＨＦＣ－１４３ａの含有量が０．００１質量％以上であることは、製造効率の観点から好ましい。

[0022]（ＨＦＯ－１２２５ｚｃ）

本開示の組成物は、ＨＦＯ－１２２５ｚｃを含む。製造方法Ａでは、副生成物としてＨＦＯ－１２２５ｚｃが得られる。

[0023] 本開示において、ＨＦＯ－１２２５ｚｃの含有量は、組成物の全量に対して、０．５質量％以下である。ＨＦＯ－１２２５ｚｃの含有量が０．５質量％以下であるため、酸分の含有量が多くなることを抑制できる。

ＨＦＯ－１２２５ｚｃの含有量は０質量％超であり、０．０００１質量％以上であることが好ましい。

また、ＨＦＯ－１２２５ｚｃの曝露を抑制する観点から、ＨＦＯ－１２２５ｚｃの含有量は０．５質量％以下であることが好ましく、０．２５質量％以下であることがより好ましく、０．１質量％以下であることがさらに好ましく、０．０５質量％以下であることが特に好ましい。

[0024] （ＨＦＣ－１３４ａ）

製造方法Ａでは、原料としてＨＦＣ－１３４ａを用いる。ＨＦＣ－１３４ａからＨＦＯ－１１２３が生成する正反応と共に、ＨＦＯ－１１２３からＨＦＣ－１３４ａへ戻る逆反応も生じることから、本開示の組成物は、ＨＦＣ－１３４ａを含むことが好ましい。

[0025] ＨＦＣ－１３４ａをさらに含む場合、ＨＦＯ－１１２３及びＨＦＣ－１３４ａの合計含有量は、組成物の全量に対して８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、９５質量％以上がさらに好ましく、９９質量％以上が特に好ましい。上記合計含有量の上限値は、例えば、９９．９質量％である。

[0026] ＨＦＯ－１１２３の製造における粗生成物（精製前の出口ガス）では、ＨＦＣ－１３４ａの含有量は、６５質量％以上が好ましく、７５質量％以上がより好ましく、８０質量％以上がさらに好ましく、８５質量％以上が特に好ましい。

ＨＦＯ－１１２３の製造における粗生成物を精製した後の精製物では、ＨＦＣ－１３４ａの含有量は、１０．０質量％以下が好ましく、５．０質量％以下がより好ましく、１．０質量％以下がさらに好ましく、０．１質量％以

下が特に好ましい。

[0027] （ＨＦＣ－２３、ＶｄＦ、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）、ＨＦＣ－３２、ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ）、ＨＦＣ－１３４）

本開示の組成物は、トリフルオロメタン（ＨＦＣ－２３）、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）、（Ｅ）－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２（Ｅ））、ジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）、（Ｅ）－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ））、及び１，１，２，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４）からなる群より選択される少なくとも１種をさらに含んでいてもよい。

[0028] また、本開示の組成物は、ＨＦＣ－２３、ＶｄＦ、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）、ＨＦＣ－３２、及びＨＦＣ－１３４をさらに含んでいてもよい。

[0029] 製造方法Ａでは、副生成物としてＨＦＣ－２３、ＶｄＦ、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）、ＨＦＣ－３２、及びＨＦＣ－１３４が得られる。精製処理を行わない場合に、粗生成物には、ＨＦＯ－１１２３及びＨＦＣ－１４３ａと共に、ＨＦＣ－２３、ＶｄＦ、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）、ＨＦＣ－３２、及びＨＦＣ－１３４が含まれる。

[0030] トリフルオロメタン（ＨＦＣ－２３）、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）、（Ｅ）－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２（Ｅ））、ジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）、及び１，１，２，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４）からなる群より選択される少なくとも１種の合計含有量は、組成物の全量に対して０．０００１～２０質量％が好ましい。

また、ＨＦＣ－２３、ＶｄＦ、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）、ＨＦＣ－３２、及びＨＦＣ－１３４の合計含有量は、組成物の全量に対して０．０１～２０質量％が好ましい。

[0031] （ＣＴＦＥ）

本開示の組成物は、ＣＴＦＥを含んでいてもよい。

製造方法Ａでは、原料としてＨＦＣ－１３４ａを用いる。ＨＦＣ－１３４ａは、例えば、ＣＴＦＥに対して、水素化反応、脱塩化水素反応、及びフッ

化水素付加反応を行うことによって得られる。製造方法Ａで用いられる原料には、ＨＦＣ－１３４ａ以外に、ＨＦＣ－１３４ａの製造工程で含み得るＣＴＦＥが含まれていてもよい。

[0032] 製造方法Ａにおいて、原料にＣＴＦＥが含まれていた場合に、ＣＴＦＥは他の化合物に変換されることなく、そのまま反応生成物に含まれることとなる。

[0033] 本開示の組成物がＣＴＦＥを含む場合、ＣＴＦＥの含有量は、組成物の全量に対して０．０００１～２０質量％が好ましい。

[0034] （ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ））

本開示の組成物は、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）を含まない。ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）は、ＣＣｌ結合を有する。ＣＣｌ結合は、ＣＦ結合と比較して解離しやすい。ＣＣｌ結合が解離すると、塩素原子の脱離によって酸分が発生する場合がある。本開示の組成物は、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）を含まないことから、塩素原子の脱離に伴う酸分の発生を抑制できる。また、酸分の発生が抑制されることにより、本開示の組成物を金属部材に対して長時間接触させた場合に、腐食が発生しにくい。

[0035] 上記観点から、本開示の組成物は、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）を含まないことが好ましい。

[0036] 同様に、本開示の組成物は、塩素原子を有し、フッ素原子の数が２以下である炭素数２のオレフィン化合物を含まないことが好ましい。ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）は、塩素原子を有し、フッ素原子の数が２以下である炭素数２のオレフィン化合物に該当する。

[0037] 塩素原子を有し、フッ素原子の数が２以下である炭素数２のオレフィン化

合物としては、１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレン（ＣＦＯ－１１１２（Ｅ）、ＣＦＯ－１１１２（Ｚ））、及び１－クロロ－２－フルオロエチレン（ＨＣＦＯ－１１３１（Ｅ）、ＨＣＦＯ－１１３１（Ｚ））も挙げられる。

[0038] ［システム］

本開示のシステムは、本開示の組成物と、本開示の組成物と接触する表面の少なくとも一部が金属で構成される接触部材と、を備えることが好ましい。

[0039] システムとしては、例えば、組成物を通過させる配管、組成物を収容する容器、及び熱サイクルシステムが挙げられる。

[0040] 接触部材の、本開示の組成物と接触する表面は、少なくとも一部が金属で構成されていればよく、金属のみで構成されていてもよく、金属を含む合金で構成されていてもよく、金属を含む化合物で構成されていてもよい。

[0041] 金属は、鉄、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、亜鉛、スズ、真鍮、マグネシウム、クロム、鉛、銀、タングステン、及びタンタルからなる金属群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0042] 合金は、上記金属群から選択される少なくとも１種を含む合金であることが好ましい。合金としては、例えば、ニッケルクロムメッキ、はんだ、スズメッキ等が挙げられる。

[0043] 金属を含む化合物は、上記金属群から選択される少なくとも１種を含む化合物であることが好ましい。金属を含む化合物としては、例えば、硫酸アルマイト、リン酸亜鉛、リン酸鉄等が挙げられる。

[0044] 本開示の組成物は、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）を含まないことから、塩素原子の脱離に伴う酸分の発生を抑制できる。また、酸分の発生が抑制されることにより、本開示の組成物と接触する表面の少なくとも一部が金属で構成される接触部材は、腐食されにくい。

[0045] ［組成物入り容器］

本開示の組成物入り容器は、本開示の組成物と、組成物と接触する表面の少なくとも一部が金属で構成される接触部材を有する容器と、を含み、組成物が収容された状態で密閉されている、組成物入り容器。

[0046] 本開示の組成物入り容器は、例えば、容器全体が金属で構成された容器であってもよく、多層構造を有し、最内層が金属で構成された容器であってもよく、本開示の組成物と接触する表面に金属皮膜を有する容器であってもよい。

[0047] 金属の好ましい態様は、上記のとおりである。

[0048] 本開示の組成物は、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）を含まないことから、塩素原子の脱離に伴う酸分の発生を抑制できる。また、酸分の発生が抑制されることにより、本開示の組成物と接触する表面の少なくとも一部が金属で構成される容器は、腐食されにくく、本開示の組成物を長時間収容することが可能である。

[0049] ［組成物の製造方法］

本開示の組成物の製造方法は、ＨＦＣ－１３４ａを、α－アルミナを含む触媒と接触させて、本開示の組成物を製造することが好ましい。

[0050] （触媒）

触媒は、α－アルミナを含む。

触媒にα－アルミナが含まれていることは、Ｘ線回折法、言い換えるとＸＲＤ（Ｘ－Ｒａｙ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｏｍｅｔｅｒ）によって得られる回折パターンにより確認できる。ＸＲＤとしては市販の装置が使用でき、例えばリガク社製の「ＳｍａｒｔＬａｂ」を用いることができる。回折パターンにおいて、ｄ＝２６．６２、３５．２１、３７．８５、４３．４３、５２．６５、５７．６１Åのピークが存在すれば、α－アルミナが含まれていると判定できる。なお、この分析は、ＨＦＣ－１３４ａと接触させる直前の触媒またはＨＦＣ－１３４ａと接触させる直前の触媒と同一の状態を再現した触媒に対して行うものとする。

[0051] 触媒には、α－アルミナ以外の化合物が含まれていてもよい。α－アルミ

ナ以外の化合物としては、例えば、α－アルミナとは結晶構造の異なるアルミナ、アルミナ以外の酸化物などが挙げられる。α－アルミナとは結晶構造の異なるアルミナとしてはβ－アルミナ、γ－アルミナ、θ－アルミナ、η－アルミナ、ベーマイト、及びギブサイトなどが挙げられる。アルミナ以外の酸化物としては酸化クロム、酸化銅、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等が挙げられる。

[0052] また、触媒には、α－アルミナ以外の化合物として、α－アルミナがフッ素化されたフッ化酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム等が含まれていてもよい。

[0053] 中でも、触媒の耐久性を保持する観点から、触媒は、Ｘ線回折法によって得られる回折パターンにおいて、α－アルミナに由来するピークのうちｄ＝４３．４３Åにおけるピークの回折強度がα－アルミナ以外の化合物に由来するピークの回折強度より高い、又はα－アルミナに由来するピークのみを有することが好ましい。言い換えると、触媒において、α－アルミナが主成分であることが好ましい。

[0054] α－アルミナに由来するピークとは、上記のとおり、ｄ＝２６．６２、３５．２１、３７．８５、４３．４３、５２．６５、５７．６１Åのピークである。

[0055] α－アルミナは、触媒として機能するだけでなく、触媒として機能しつつ担体として機能してもよい。また、α－アルミナは、α－アルミナ以外の担体に担持されていてもよい。

[0056] 担体としては、例えば、炭素、β－アルミナ、γ－アルミナ、ジルコニア、シリカ、及びチタニアが挙げられる。

[0057] 触媒の形態は特に限定されず、粉末であってもよく、ペレット状、球状であってもよい。

[0058] 反応器に充填する際の充填性、反応ガスの流通性に優れるため、α－アルミナは、１０時間前後の使用では取り扱いの観点から球状又はペレット状などの成形体であることが好ましい。

成形体とは、粉末とは異なり、例えば、粉末を金型に入れ圧縮成形することにより得られるものである。

[0059] 触媒の細孔構造を決定する方法はこれまでに複数提案されており、最も一般的に使用されているものの一つとして、ガス吸着法により吸着等温線を測定する手法がある。ミクロ（２ｎｍ未満）およびメソポーラス（２～２００ｎｍ）領域の細孔を解析するための一般的な吸着ガスとしては窒素を用いることができる。吸着及び脱着等温線から、比表面積、平均細孔径、及び細孔容積のパラメータを得ることができる。

[0060] －比表面積－

一般的に、触媒と接触可能な表面積が高いほど、基質と触媒表面との接触頻度が向上し、触媒活性は高くなると理解されている。触媒の比表面積を大きくするには、平均細孔径及び細孔容積を小さくすることが知られている。そのため、複数の結晶構造があるアルミナの中で最も比表面積の小さいα－アルミナが触媒として用いられる例は極めて少ない。しかし、これまでの理解とは対照的に、α－アルミナにおいて、比表面積の低下を招く平均細孔径を大きくすることが、本開示における反応の活性を高めることを見出した。触媒の比表面積はＢＥＴ（Ｂｒｕｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔｔ－Ｔｅｌｌｅｒ）の理論に基づき窒素の単層の吸着から算出できる。

[0061] －平均細孔径－

平均細孔径はＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ－Ｊｏｙｎｅｒ－Ｈａｌｅｎｄａ）の理論に基づき算出できる。

[0062] 触媒の平均細孔径は、以下の方法で測定される。

触媒の平均細孔径が２～２００ｎｍである場合には、窒素吸着法に基づくＢＥＴ法とＢＪＨ法により求められる。測定装置として、例えば、マイクロメトリックス社製の「３ＦＬｅｘ」を用いることができる。

平均細孔径は、窒素吸着法により得られる吸着等温線からＢＥＴ法で求めた比表面積（Ｓ）とＢＪＨ法で求めた細孔容積（Ｖ）とを用いて、下記式に基づいて算出される。

Ｄ＝４Ｖ／Ｓ

Ｄは試料の平均細孔径（ｍ）、Ｖは試料の細孔容積（m^3／ｇ）、Ｓは試料の比表面積（m^2／ｇ）を意味する。

一方、触媒の平均細孔径が２ｎｍ未満の場合には、Ｌｅｎｎａｒｄ－Ｊｏｎｅｓ関数を用いるＨＫ法により算出する。

[0063] なお、この測定は、触媒をＨＦＣ－１３４ａと接触させる直前に行われるものとする。

[0064] 平均細孔径が大きいほど、触媒の表面及び内部に直径の大きな細孔空間があるため、ＨＦＣ－１３４ａの拡散性が向上し、触媒の表面とＨＦＣ－１３４ａとの接触頻度が高くなるため、反応性の向上が期待できる。また、平均細孔径が大きくなり過ぎると触媒の比表面積が低下し、触媒としての作用が抑制される傾向にある。

[0065] 上記観点から、触媒の平均細孔径は５ｎｍ以上であり、５～２００ｎｍが好ましい。

触媒の平均細孔径は、６ｎｍ以上が好ましく、１０ｎｍ以上が好ましく、１２ｎｍ以上がより好ましく、１５ｎｍ以上が特に好ましい。また、触媒の平均細孔径は、比表面積を確保する観点から、１５０ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以下がさらに好ましく、５０ｎｍ以下が特に好ましく、３０ｎｍ以下が最も好ましい。

[0066] －細孔容積－

細孔容積はＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ－Ｊｏｙｎｅｒ－Ｈａｌｅｎｄａ）の理論に基づき算出できる。

[0067] 細孔容積は、触媒の細孔内部への基質の拡散性と、触媒の強度に影響を与える。細孔容積が大きくなるほど細孔内部へのＨＦＣ－１３４ａの拡散性が向上し、触媒とＨＦＣ－１３４ａとの接触頻度が高くなるため、反応性の向上が期待できる。また、細孔容積が大きくなりすぎると触媒の強度が低下し、触媒の強度が低下する傾向にある。

[0068] 上記観点から、触媒の細孔容積は０．００２～１．２０cm^3／ｇが好まし

い。

触媒の細孔容積は、０．００５ｃｍ^3／ｇ以上がより好ましく、０．０１ｃｍ^3／ｇ以上がさらに好ましく、０．０２ｃｍ^3／ｇ以上が特に好ましい。触媒の細孔容積は、１ｃｍ^3／ｇ以下がより好ましく、０．９０ｃｍ^3／ｇ以下がさらに好ましく、０．８０ｃｍ^3／ｇ以下が特に好ましい。

[0069] －嵩密度－

触媒の嵩密度は特に限定されないが、触媒の嵩密度が小さいと、同一質量における体積が大きくなり、反応器が大型化して効率が低下する。一方で、触媒の嵩密度が大きいと触媒の比表面積及び細孔容積が減少する。

上記観点から、触媒の嵩密度は０．４～１．５ｇ／ｍＬであることが好ましい。

触媒の嵩密度は、０．５ｇ／ｍＬ以上がより好ましく、０．６ｇ／ｍＬ以上がさらに好ましく、０．７ｇ／ｍＬ以上が特に好ましい。また、触媒の嵩密度は、１．４ｇ／ｍＬ以下がより好ましく、１．３ｇ／ｍＬがさらに好ましく、１．２ｇ／ｍＬ以下が特に好ましい。

[0070] （反応条件）

本開示の組成物の製造方法において、原料ガスは、ＨＦＣ－１３４ａを含んでいればよく、ＨＦＣ－１３４ａ以外の成分を含んでいてもよい。原料ガスは、ＨＦＣ－１３４ａのみからなっていってもよく、ＨＦＣ－１３４ａを製造する際に得られた異性体、不均化生成物、不純物等を含んでいてもよい。副反応及び触媒失活を抑制する観点から、原料ガスは、ＨＦＣ－１３４ａ以外に、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、オクタフルオロシクロブタン等の不活性ガスを含有することが好ましい。不活性ガスにより、目的生成物、副生成物のフッ化水素を希釈することができる。ＨＦＣ－１３４ａの含有量は、原料ガスの全量に対して、６０モル％以上が好ましく、７０モル％以上であることがより好ましく、７５％以上がさらに好ましく、８０％以上が特に好ましい。

[0071] 本開示の組成物の製造方法は、気相で行ってもよく、液相で行ってもよい

。ＨＦＣ－１３４ａは常温で気体であるため、ＨＦＣ－１３４ａと触媒とは気相で接触させることが好ましい。

[0072] ＨＦＣ－１３４ａと触媒とを接触させる反応器としては、後述する温度及び圧力に耐えられるものであればよく、形状及び構造は特に限定されない。反応器としては、例えば、円筒状の縦型反応器が挙げられる。反応器の材質としては、ガラス、ステンレス鋼、鉄、ニッケル、鉄又はニッケルを主成分とする合金等が挙げられる。反応器は、反応器内を加熱する電気ヒータ等の加熱手段を備えていてもよい。

[0073] 触媒は、固定床型、流動床型、移動床型のいずれの形式で収容されてもよい。固定床型である場合、水平固定床型及び垂直固定床型のいずれであってもよい。

[0074] また、反応形式は、流通式であってもよく、バッチ式であってもよい。

[0075] 固定床反応器では、反応流体の圧力損失を少なくするため、触媒担持担体の各種成型体が充填される。また、固定床反応器と同様に触媒を充填し、その重力により移動させ、反応器の下から抜き出して再生したりする方式を移動床という。流動床反応器では、反応流体によって触媒層があたかも流体のような特性を示すような操作を行うため、触媒粒子は、反応流体中に懸濁され反応器内を移動する。触媒の形状の選択肢が広く、触媒の摩耗が抑制できる点で、固定床反応器が好ましい。固定床反応器としては、管型反応器と槽型反応器があり、反応温度の制御しやすさから管型反応器が好ましい。さらに、管径の小さい反応管を多数並列に配置し、外側に熱媒体を循環させる多管熱交換式反応などが採用できる。なお、反応器を複数直列に設ける場合、複数の触媒層が設けられることになる。触媒層は、少なくとも一段あればよく、二段以上あってもよい。

[0076] 転化率を向上させる観点から、本開示の組成物の製造方法は、固定床反応器（特に、垂直固定床型の反応器）を用いた流通式で行うことが好ましい。

[0077] 本開示の組成物の製造方法では、ＨＦＣ－１３４ａと触媒とを、３００～８００℃の温度で接触させることが好ましく、４００～７００℃の温度で接

触させることがより好ましく、４００～６００℃の温度で接触させることがさらに好ましい。接触温度が３００℃以上であると、ＨＦＣ－１３４ａの転化率が向上する。一方、接触温度が８００℃以下であると、ＨＦＣ－１３４ａの分解を抑制できる。なお、ここでいう接触温度は、触媒層の温度である。

[0078] 脱フッ化水素反応は一般的には吸熱反応であることから、反応温度を適切に維持することで転化率の低下を抑制することができる。触媒層中の反応温度が上がると、原料の転化率が上昇する。そのため、高い転化率を維持できるよう、触媒層中の反応温度を所望の温度に保つことが好ましい。触媒層中の反応温度を所望の温度に保つには、例えば、触媒層を熱媒等で外部から加熱する方法が挙げられる。触媒は通常、反応の進行に伴い経時的に劣化する。触媒劣化による原料の転化率低下が生じた際にも、熱媒等で触媒層を加熱し、反応温度を適切に維持するか又は上昇させることで転化率の低下を抑制できる。触媒層の温度を維持するか又は上昇させる際は、急速な触媒の劣化を抑制するために、温度上昇幅を５０℃以下とすることが好ましい。

反応域は、反応開始当初、原料ガスの導入部から始まる。原料ガスの導入部の触媒が反応の進行に伴い経時的に劣化すると、反応域は、ガスの流れ方向の下流側に移動することになる。反応域の下流側近傍には、反応域で生成した温度の低い生成ガスが流れこむため、該下流側近傍は、通常、触媒層の中でも最も低温になっている。本開示では、この最も低温になっている触媒層の領域の温度を「触媒層の最低温度」という。該下流側近傍からさらに下流側の温度は、通常、反応域から離れるにつれ、触媒層の最低温度から高くなっている。

[0079] 本開示の組成物の製造方法において、ＨＦＣ－１３４ａを含む原料ガスは、常温のまま反応器に供給してもよい。しかし、原料ガスは反応器に供給する前に適切に加熱（予熱）することが好ましい。予熱を行う場合、原料ガスは８０～６００℃の温度に加熱してから反応器に供給することが好ましい。８０℃以上に予熱すると、反応器の内温が低下しにくく、設定した転化率を

達成しやすい。また、６００℃以下に予熱すると、反応器の内温が上昇しにくく、望ましくない反応が抑制され、選択率が向上する。

[0080] 脱フッ化水素反応は、分子が増加する反応であるため、圧力を上げると正反応が不利になる。

ＨＦＣ－１３４ａと触媒とを接触させる際の圧力は特に限定されないが、転化率を向上させる観点から、－０．０５～２ＭＰａが好ましく、－０．０１～１ＭＰａがより好ましく、常圧～０．５ＭＰａがさらに好ましい。

本開示において、圧力は、ゲージ圧を意味する。

[0081] ＨＦＣ－１３４ａと触媒との接触時間は、０．５～１００．０秒が好ましく、１．０～５０．０秒がより好ましい。２．０～２０．０秒がさらに好ましい。

[0082] 上記接触時間（秒）は、以下の式を用いて算出される。

接触時間（秒）＝［反応器における触媒が充填されている長さ（ｃｍ）］／［線速度（ｃｍ／秒）］

線速度は、単位時間当たりに、ＨＦＣ－１３４ａを含む原料ガスが触媒を通過する速度を意味する。

[0083] また、ＨＦＣ－１３４ａと触媒との接触時間（ｇ・秒／ｍＬ）は、１～２００ｇ・秒／ｍＬが好ましく、５～１７５ｇ・秒／ｍＬがより好ましく、７～１５０ｇ・秒／ｍＬがさらに好ましく、１０～１２５ｇ・秒／ｍＬが特に好ましい。接触時間（ｇ・秒／ｍＬ）が１ｇ・秒／ｍＬ以上であると、転化率が向上する。接触時間（ｇ・秒／ｍＬ）が２００ｇ・秒／ｍＬ以下であると、設備コストを抑制できる。

[0084] 上記接触時間（ｇ・秒／ｍＬ）は、以下の式を用いて算出される。

接触時間（ｇ・秒／ｍＬ）＝［触媒の充填量（ｇ）］／［ＨＦＣ－１３４ａの流量（ｍＬ／秒）］

[0085] 転化率の低下をより抑制する観点から、ＨＦＣ－１３４ａと触媒とを、不活性ガスの存在下で接触させることが好ましい。不活性ガスは、窒素、ヘリウム、アルゴン、オクタフルオロシクロブタン、及び二酸化炭素からなる群

より選択される少なくとも１種である好ましい。中でも、不活性ガスは、窒素が好ましい。

[0086] 気相における、不活性ガスに対するＨＦＣ－１３４ａのモル比は、０．１～３０が好ましく、０．５～２５がより好ましい。

実施例

[0087] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0088] ［例１］

＜ガスＡの調製＞

内径３．５７ｃｍ、長さ３５ｃｍのステンレス鋼(ＳＵＳ３０４)製の反応管に、触媒としてα－アルミナ（製品名「Ｃ５００」、日本軽金属社製、平均細孔径１９ｎｍ）を１４ｍＬ充填した。触媒が充填された反応管を管状電気炉内に設置し、窒素を流通して４５０℃に加熱して触媒を脱水した。

その後、窒素／ＨＦＣ－１３４ａの０．１／１（モル／モル）混合ガスを接触時間４．４秒で流通することでＨＦＯ－１１２３への脱ＨＦ反応を実施した。

反応管出口のガスをＫＯＨアルカリトラップに通した後、ステンレス鋼製の容器に、組成物（ガスＡ）を回収した。

得られた組成物には、ＨＦＯ－１１２３、ＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－１４３ａ、及びＨＦＯ－１２２５ｚｃが表１に記載の含有量で含まれていた。また、得られた組成物には、ＨＦＣ－２３、ＶｄＦ、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）、ＨＦＣ－３２、ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ）、及びＨＦＣ－１３４が含まれていた。

得られた組成物には、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）は含まれていなかった。

また、得られた組成物には、塩素原子を有し、フッ素原子の数が２以下である炭素数２のオレフィン化合物も含まれていなかった。

[0089] ［例２］

触媒としてα－アルミナ（製品名「ＳＡ５２１２４」、サンゴバン製、平均細孔径２５成ｎｍ）を用いたこと以外は、例１と同様の方法で、組成物を得た。

得られた組成物には、ＨＦＯ－１１２３、ＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－１４３ａ、及びＨＦＯ－１２２５ｚｃが表１に記載の含有量で含まれていた。また、得られた組成物には、ＨＦＣ－２３、ＶｄＦ、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）、ＨＦＣ－３２、ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ）、及びＨＦＣ－１３４が含まれていた。

得られた組成物には、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）は含まれていなかった。

また、得られた組成物には、塩素原子を有し、フッ素原子の数が２以下である炭素数２のオレフィン化合物も含まれていなかった。

[0090] ［例３～例５］

例１で調製したガスＡと、ＨＣＦＯ－１１２２（シンクエスト社製）とを混合し、各成分の含有量が表１に記載の含有量となるように、組成物を調製した。

[0091] ［例６］

内径２．２７ｃｍ、長さ３０ｃｍのステンレス鋼(ＳＵＳ３０４)製の反応管に、触媒としてγ-アルミナ(製品名「Ｎ６１２Ｎ」、日揮触媒化成社製)を４０ｍＬ充填した。触媒
が充填された反応管を管状電気炉内に設置し、窒素を流通して４５０℃に加熱して触媒を脱水した。

その後、窒素／ＨＦＣ－１３４ａの４／１（モル／モル）混合ガスを接触時間１０秒で流通することでＨＦＯ－１１２３への脱ＨＦ反応を実施した。

反応管出口のガスをＫＯＨアルカリトラップに通した後、ステンレス鋼製の容器に、組成物を回収した。

得られた組成物には、ＨＦＯ－１１２３、ＨＦＣ－１３４ａ、及びＨＦＣ－１４３ａが表１に記載の含有量で含まれていた。また、得られた組成物に

は、ＨＦＣ－２３、ＨＦＣ－１３４、ＶｄＦ、及びＨＦＯ－１１３２（Ｅ）が含まれていた。また、得られた組成物には、ＨＦＯ－１２２５ｚｃは含まれていなかった（表１中、「０」と記載）。

[0092] 得られた組成物について、安定性試験を行った。試験方法は、以下のとおりである。

[0093]（安定性試験）

７５ｍＬのステンレス鋼(ＳＵＳ３０４)製のシリンダーに、調製した組成物を、０．１１ＭＰａＧになるまで封入した。

封入ガスは、ガスクロマトグラフィーにより、ＨＦＯ－１１２３、ＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－１４３ａ、ＨＦＯ－１２２５ｚｃ、及びＨＣＦＯ－１１２２の純度を質量％により評価した。

その後、封入後のシリンダーを５０℃設定のオーブンで加温した。

５００時間後にシリンダーを取り出し、容器内ガスを５０ｍＬのイオン交換水にバブリングさせた。得られた水層のｐＨを、ｐＨメーター(型番「Ｄ－５１」、ＨＯＲＩＢＡ社製)及びｐＨ電極（型番「９６１５－１０Ｄ」、ＨＯＲＩＢＡ社製）を用いて測定した。

さらに、ガスを封入したシリンダーの壁面を、目視で観察し、試験前後の外観変化を下記基準にて評価した。

Ａ：試験前後で変化なし。

Ｂ：試験後に光沢が消失した。

Ｃ：試験後に腐食が確認された。

[0094] 表１に、ｐＨ及び外観の結果を示す。例６では試験を行わなかったため「－」と記載した。また、例１、例２、例６では、ＨＣＦＯ－１１２２を添加しておらず、検出されないため「－」と記載した。

[0095]

[表1]

	含有量(質量%)					安定性試験	
	HFO-1123	HFC-134a	HFC-143a	HFO-1225zc	HCFO-1122	pH	外観
例1	5.85	93.4	0.0327	0.0131	–	5.65	A
例2	7.21	92.7	0.00637	0.0152	–	5.7	A
例3	5.76	91.3	0.032	0.0143	1.13	5.43	B
例4	5.61	89.1	0.0312	0.0152	5.07	5.01	B
例5	5.51	87.2	0.0298	0.0145	10.3	4.34	B
例6	32.1	66.8	0.121	0	–	–	–

[0096] 例１～２は実施例であり、例３～６は比較例である。

表１に示すように、例１～２の組成物は、ＨＦＯ－１１２３を含む組成物であって、組成物は、さらに、ＨＦＣ－１４３ａ及びＨＦＯ－１２２５ｚｃを含み、ＨＣＦＯ－１１２２、ＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｅ）、及びＨＣＦＯ－１１２２ａ（Ｚ）を含まず、ＨＦＣ－１４３ａの含有量は、組成物の全量に対して０．１質量％以下であり、ＨＦＯ－１２２５ｚｃの含有量は、組成物の全量に対して０．５質量％以下であるため、酸分の発生が抑制されることが分かった。

例３～５の組成物には、ＨＣＦＯ－１１２２が含まれ、酸分の発生が確認された。

例６の組成物は、ＨＦＣ－１４３ａの含有量が多く、ＧＷＰが高くなる傾向にある。

[0097] なお、２０２３年２月２８日に出願された日本国特許出願２０２３－０３０１８８号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] トリフルオロエチレンを含む組成物であって、

前記組成物は、さらに、１，１，１－トリフルオロエタン及び１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペンを含み、

１－クロロ－２，２－ジフルオロエチレン、（Ｅ）－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン、及び（Ｚ）－１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンを含まず、

前記１，１，１－トリフルオロエタンの含有量は、前記組成物の全量に対して０．１質量％以下であり、

前記１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペンの含有量は、前記組成物の全量に対して０．５質量％以下である、組成物。

[請求項2] トリフルオロメタン、フッ化ビニリデン、（Ｅ）－１，２－ジフルオロエチレン、ジフルオロメタン、（Ｅ）－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、及び１，１，２，２－テトラフルオロエタンからなる群より選択される少なくとも１種をさらに含む、請求項１に記載の組成物。

[請求項3] トリフルオロメタン、フッ化ビニリデン、（Ｅ）－１，２－ジフルオロエチレン、ジフルオロメタン、及び１，１，２，２－テトラフルオロエタンをさらに含む、請求項１に記載の組成物。

[請求項4] １，１，１，２－テトラフルオロエタンをさらに含む、請求項１に記載の組成物。

[請求項5] 前記トリフルオロエチレン及び前記１，１，１，２－テトラフルオロエタンの合計含有量は、前記組成物の全量に対して８０質量％以上である、請求項４に記載の組成物。

[請求項6] 前記トリフルオロエチレンの含有量は、前記組成物の全量に対して３質量％以上である、請求項１に記載の組成物。

[請求項7] 請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の組成物と、前記組成物と接触する表面の少なくとも一部が金属で構成される接触部材と、を

備えるシステム。

[請求項8] 請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の組成物と、前記組成物と接触する表面の少なくとも一部が金属で構成される接触部材を有する容器と、を含み、

前記組成物が収容された状態で密閉されている、組成物入り容器。

[請求項9] １，１，１，２－テトラフルオロエタンを、α－アルミナを含む触媒と接触させて、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の組成物を製造する、組成物の製造方法。

[請求項10] 前記触媒の平均細孔径が５ｎｍ以上である、請求項９に記載の組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/044297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 21/18(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07C 17/25***(2006.01)i
FI: C07C21/18; C07C17/25; C07B61/00 300

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)

C07C21/18; C07B61/00; C07C17/25

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/216175 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 November 2019 (2019-11-14) claims, paragraphs [0023], [0025], [0049], [0062], [0081], [0104], [0112], examples 7, 15, 18, 19	1-10
Y		1-10
Y	WO 2016/163522 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 13 October 2016 (2016-10-13) in particular, example 8	1-10
Y	JP 2019-167283 A (KAWAI LIME INDUSTRY CO., LTD.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraph [0033]	1-10
Y	WO 2019/156031 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 15 August 2019 (2019-08-15) paragraph [0063]	1-10

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
02 February 2024	**27 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/044297

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/216175 A1	14 November 2019	US 2021/0253502 A1 claims, paragraphs [0042], [0044], [0068], [0081], examples 7, 15, 18, 19 EP 3792237 A1 CN 112088150 A	
WO 2016/163522 A1	13 October 2016	US 2018/0037524 A1 example 8 CN 107531592 A	
JP 2019-167283 A	03 October 2019	(Family: none)	
WO 2019/156031 A1	15 August 2019	US 2021/0057732 A1 paragraph [0131] EP 3754755 A1 CN 111937189 A TW 201937784 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/044297

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 21/18(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 17/25(2006.01)i
FI: C07C21/18; C07C17/25; C07B61/00 300

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））

C07C21/18; C07B61/00; C07C17/25

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2019/216175 A1 (ダイキン工業株式会社) 14.11.2019 (2019-11-14) 請求の範囲、[0023]、[0025]、[0049]、[0062]、[0081]、[0104]、[0112]、実施例7,15,18,19	1-10
Y		1-10
Y	WO 2016/163522 A1 (旭硝子株式会社) 13.10.2016 (2016-10-13) 特に、実施例8	1-10
Y	JP 2019-167283 A (河合石灰工業株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) [0033]	1-10
Y	WO 2019/156031 A1 (積水化学工業株式会社) 15.08.2019 (2019-08-15) [0063]	1-10

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
02.02.2024	27.02.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

水島　英一郎 4H 3968

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/044297

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/216175 A1	14.11.2019	US 2021/0253502 A1 Claims, [0042], [0044], [0068], [0081], EXAMPLES 7,15,18,19 EP 3792237 A1 CN 112088150 A	
WO 2016/163522 A1	13.10.2016	US 2018/0037524 A1 Example 8 CN 107531592 A	
JP 2019-167283 A	03.10.2019	（ファミリーなし）	
WO 2019/156031 A1	15.08.2019	US 2021/0057732 A1 [0131] EP 3754755 A1 CN 111937189 A TW 201937784 A	