



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월05일
(11) 등록번호 10-2762367
(24) 등록일자 2025년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/25 (2006.01) C07C 17/278 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 17/25 (2013.01)
C07C 17/278 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7018982
(22) 출원일자(국제) 2018년12월04일
심사청구일자 2021년12월03일
(85) 번역문제출일자 2020년07월01일
(65) 공개번호 10-2020-0092383
(43) 공개일자 2020년08월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/063825
(87) 국제공개번호 WO 2019/113052
국제공개일자 2019년06월13일
(30) 우선권주장
62/594,383 2017년12월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120123355 A
KR1020160108573 A
KR1020110095896 A
KR1020110015543 A

(73) 특허권자
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
미국 19801 델라웨어 윌밍턴 마켓 스트리트 1007
(72) 발명자
팽, 생
미국 19707 델라웨어주 호케신 캐보트 드라이브
549
페트로프, 비아체슬라프, 에이.
미국 19707 델라웨어주 호케신 카파 코트 2
(74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔 및 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 제조하기 위한 방법 및 중간체

(57) 요약

본 출원은 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 제조하기 위한 방법 및 중간체, 그리고 냉매, 고온 열 펌프, 유기 랭킨 사이클(Rankine cycle), 소화제/진화제(fire extinguishing/fire suppression agent), 추진제(propellant), 폼 발포제(foam blowing agent), 용매, 및/또는 세정 유체를 포함하는 응용에서 유용할 수 있는 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C07C 21/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 제조하는 방법으로서,

i) 금속 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 가열은 플루오르화수소의 부재 하에 수행되는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, (ii) 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 실질적으로 단리하는 추가 단계를 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 금속 촉매는 산화크롬, 탄소 상 산화크롬, 염화크롬, 및 탄소 상 염화크롬으로부터 선택되는 전이 금속 산화물 촉매 또는 전이 금속 할라이드 촉매이고, 상기 방법은 증기상 방법인, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 금속 산화물 촉매는 탄소 상 산화크롬이며, 상기 방법은 단계 i)의 반응 전에 탄소 상 산화크롬을 플루오르화수소와 접촉시켜 활성화된 크롬 촉매를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계 i)의 반응은 150°C 내지 200°C의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 반응은 0 psig (0 MPa) 내지 150 psig (1.0 MPa)의 압력에서 수행되는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 금속 촉매는 철 할라이드 촉매인 전이 금속 할라이드 촉매이고, 상기 방법은 액체상 방법인, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 단계 i)의 반응은 75°C 내지 115°C의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 증류에 의해 실질적으로 단리되는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 99% 초과 순도로 단리되는, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, ii) 제2 전이 금속 촉매의 존재 하에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 가열하여 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 제2 전이 금속 산화물 촉매는 산화크롬(III)인, 방법.

청구항 13

1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 제조하는 증기상 방법으로서,

i) 산화크롬(III)을 280℃ 내지 320℃의 온도에서 플루오르화수소와 접촉시켜 활성화된 크롬(III) 촉매를 형성하는 단계; 및

ii) 활성화된 산화크롬(III) 촉매의 존재 하에 150℃ 내지 200℃의 온도 및 0 psig (0 MPa) 내지 150 psig (1.0 MPa)의 압력에서 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 14

1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 제조하는 액체상 방법으로서,

i) 염화철(III)의 존재 하에 75℃ 내지 115℃의 온도에서 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 15

(E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;

(Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;

3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로프-1-엔;

2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;

1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및

1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔

을 포함하는 조성물로서,

i) 제1 금속 촉매의 존재 하에 그리고 플루오르화수소의 부재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 포함하는 제1 혼합물을 형성하는 단계;

ii) 전이 금속 촉매 및 플루오르화수소의 존재 하에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 가열하여 조성물을 형성하는 단계

를 포함하는 방법에 따라 제조되며,

상기 방법은 단계 ii)의 가열 전에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 실질적으로 단리하는 단계를 포함하는, 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 조성물을 제조하는 방법은 조성물을 실질적으로 단리하는 단계를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 17

제15항에 있어서, 99 몰% 초과 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 포함하는, 조성물.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

- 청구항 20
삭제
- 청구항 21
삭제
- 청구항 22
삭제
- 청구항 23
삭제
- 청구항 24
삭제
- 청구항 25
삭제
- 청구항 26
삭제
- 청구항 27
삭제
- 청구항 28
삭제
- 청구항 29
삭제
- 청구항 30
삭제
- 청구항 31
삭제
- 청구항 32
삭제
- 청구항 33
삭제
- 청구항 34
삭제
- 청구항 35
삭제

- 청구항 36
삭제
- 청구항 37
삭제
- 청구항 38
삭제
- 청구항 39
삭제
- 청구항 40
삭제
- 청구항 41
삭제
- 청구항 42
삭제
- 청구항 43
삭제
- 청구항 44
삭제
- 청구항 45
삭제
- 청구항 46
삭제
- 청구항 47
삭제
- 청구항 48
삭제
- 청구항 49
삭제
- 청구항 50
삭제
- 청구항 51
삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 12월 4일자로 출원된 미국 가출원 제62/594,383호의 이득을 주장하며, 상기 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 제조하기 위한 방법 및 중간체, 그리고 냉매, 고온 열 펌프, 유기 랭킨 사이클(Rankine cycle), 소화제/진화제(fire extinguishing/fire suppression agent), 추진제(propellant), 폼 발포제(foam blowing agent), 용매, 및/또는 세정 유체를 포함하는 응용에서 유용할 수 있는 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 많은 산업들이 오존을 고갈시키는 클로로플루오로카본(CFC) 및 하이드로클로로플루오로카본(HCFC)의 대체물을 찾기 위하여 지난 수십 년 동안 연구해 오고 있다. CFC와 HCFC는 에어로졸 추진제, 냉매, 세정제, 열가소성 및 열경화성 폼을 위한 팽창제, 열전달 매질, 기체 유전체, 소화제 및 진화제, 동력 사이클 작업 유체(power cycle working fluid), 증합 매질, 미립자 제거 유체, 캐리어 유체, 버핑(buffing) 연마제, 및 대체형 건조제(displacement drying agent)로서의 그들의 용도를 포함하는 광범위한 응용에서 이용되어 왔다. 이들 다용도의 화합물을 위한 대체물을 찾는 데 있어서, 많은 산업들이 하이드로플루오로카본(HFC)의 사용으로 전환하였다.

발명의 내용

[0006] 본 출원은 특히 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔의 제조에서 핵심 중간체인 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 제조하는 방법을 제공한다. 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 제조하는 방법은 전이 금속 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계, 및 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 실질적으로 분리하는 단계를 포함한다.

[0007] 본 출원은 본 명세서에 기재된 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 사용하여 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 제조하는 방법을 추가로 제공한다.

[0008] 본 출원은 본 명세서에 기재된 방법들 중 하나 이상에 따라 제조되는 조성물을 추가로 제공한다.

[0009] 본 출원은 냉장(refrigeration)(예를 들어, 냉매 조성물로서), 고온 열 펌프, 유기 랭킨 사이클, 소화제/진화제, 추진제, 폼 발포제, 용매, 및/또는 세정 유체를 포함하는 응용에서의 본 발명의 조성물의 용도를 추가로 제공한다.

[0010] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술 용어 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 사용하기 위한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재되어 있으며; 당업계에 공지된 다른 적합한 방법 및 재료가 또한 사용될 수 있다. 재료, 방법 및 예는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 서열, 데이터베이스 항목, 및 다른 참고 문헌은 전체적으로 참고로 포함된다. 상충되는 경우, 정의를 비롯한 본 명세서가 우선할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] HFC는 성층권 오존의 파괴에는 기여하지 않지만, "온실 효과"에 대한 그들의 기여(즉, HFC는 지구 온난화에 기여함)로 인해 우려되고 있다. 지구 온난화에 대한 그들의 기여 결과, HFC는 감시 하에 있게 되었으며, 그들의 광범위한 사용이 또한 미래에는 제한될 수 있다. 따라서, 성층권 오존의 파괴에 기여하지 않으며 또한 낮은 지구 온난화 지수(global warming potential, GWP)를 갖는 조성물에 대한 필요성이 있다. 소정의 하이드로플루오로올레핀, 예를 들어 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐(CF₃CH=CHCF₃, HFO-1336mzz)이 두 가지 목표를 모두 충족한다. 예를 들어, (E)-HFO-1336mzz(즉, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐)이 그의 낮은 GWP, 불연성, 높

은 효율, 및 열 안정성으로 인해 많은 응용(예를 들어, 폼 팽창제 또는 냉매)에서 유용하다. 본 출원은 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로 -2-부텐의 제조에 유용한 핵심 중간체, 상기 중간체의 제조 방법, 및 중간체를 제조하기 위한 통합된 방법을 기재한다.

[0012] 정의

[0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는", "구비하다", "구비하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 "또는"을 말하며 배타적인 "또는"을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함), A 및 B 둘 모두가 참(또는 존재함).

[0014] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에 기재된 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 이용된다. 이는 단순히 편의상 그리고 본 발명의 범주의 일반적 의미를 제공하기 위하여 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "약"은 실험 오차로 인한 변동(예를 들어, 표시된 값의 플러스 또는 마이너스 약 10%)을 설명하고자 하는 것이다. 본 명세서에 보고된 모든 측정치는, 명시적으로 달리 언급되지 않는 한, 용어가 명시적으로 사용되든 그렇지 않은 간에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해된다.

[0016] 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한값 및/또는 바람직한 하한값의 열거로서 주어지는 경우, 범위가 별도로 개시되는지에 상관없이 임의의 한 쌍의 임의의 범위 상한 또는 바람직한 값 및 임의의 범위 하한 또는 바람직한 값으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 범위는 그 종점 및 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하고자 한다.

[0017] 지구 온난화 지수(GWP)는, 1 킬로그램의 이산화탄소의 방출과 비교하여, 1 킬로그램의 특정 온실 가스의 대기 방출로 인한 상대적인 지구 온난화 기여도를 평가하기 위한 지수이다. GWP는 주어진 가스에 대하여 대기 중 수명(atmospheric lifetime)의 효과를 나타내는 상이한 시평(time horizon)에 대하여 계산될 수 있다. 100년 시평에 대한 GWP가 통상 기준이 되는 값이다.

[0018] 정의 전반에 걸쳐, 용어 "C_{n-m}"은 종점(endpoint)을 포함하는 범위를 나타내며, 여기서 n 및 m은 정수이고 탄소 수를 나타낸다. 예에는 C₁₋₄, C₁₋₆ 등이 포함된다.

[0019] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "C_{n-m} 알킬"은 n 내지 m개의 탄소를 갖는, 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 포화 탄화수소 기를 지칭한다. 알킬 모이머티(moiety)의 예에는, 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 아이소부틸, sec-부틸과 같은 화학 기; 2-메틸-1-부틸, n-펜틸, 3-펜틸, n-헥실, 1,2,2-트라이메틸프로필 등과 같은 더 고차의 동족체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 6개, 1 내지 4개, 1 내지 3개, 또는 1 내지 2개의 탄소 원자를 갖는다.

[0020] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "할라이드"는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 또는 요오다이드를 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 할로는 클로라이드 또는 브로마이드이다.

[0021] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "트라이(C_{n-m} 알킬)포스페이트"는 P(O)O(C_{n-m} 알킬)₃의 화합물을 지칭하며, 여기서 각각의 C_{n-m} 알킬은 n 내지 m개의 탄소를 갖는 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 포화 탄화수소 기를 지칭하고, 각각의 C_{n-m} 알킬 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 예시적인 트라이(C_{n-m} 알킬)포스페이트에는 트라이메틸포스페이트, 트라이에틸포스페이트, 트라이부틸포스페이트, 다이메틸에틸포스페이트, 다이메틸부틸포스페이트, 부틸에틸메틸포스페이트 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알칼리 금속 수산화물 염기"는 화학식 MOH의 화합물을 지칭하며, 여기서, M은 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨, 칼륨 등)이다.

[0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로 단리된"은 화합물 또는 조성물이 형성되거나 검출된 환경으

로부터 적어도 부분적으로 또는 실질적으로 분리됨을 의미한다. 부분적인 분리는, 예를 들어, 본 명세서에 제공된 화합물이 풍부한 조성물을 포함할 수 있다. 실질적인 분리는 약 50 중량% 이상, 약 60 중량% 이상, 약 70 중량% 이상, 약 80 중량% 이상, 약 90 중량% 이상, 약 95 중량% 이상, 약 97 중량% 이상, 또는 약 99 중량% 이상의 본 명세서에 제공된 화합물을 함유하는 조성물을 포함할 수 있다. 화합물 및 조성물을 단리하는 방법은 당업계에서 일상적이다.

[0024] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "전이 금속 산화물"은 화학식 M_2O_y 의 화합물을 지칭하며, 여기서, M은 전이 금속(예를 들어, 크롬, 철 등)이고 y는 전이 금속의 산화수이다. 예시적인 전이 금속 산화물에는 산화크롬(III)(Cr_2O_3), 산화철(II)(FeO), 산화철(III)(Fe_2O_3) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 전이 금속 산화물은 선택적으로 활성탄, 알루미늄, 및 플루오르화 알루미늄과 같은 기재(substrate) 상에 지지될 수 있다. 추가의 전이 금속 산화물 촉매 및 지지 기재는, 예를 들어 미국 특허 제8,461,401호에서 찾아볼 수 있으며, 이의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0025] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "전이 금속 할라이드"는 화학식 MX_y 의 화합물을 지칭하며, 여기서, M은 전이 금속(예를 들어, 크롬, 철 등)이고 X는 할라이드(예를 들어, 플루오라이드, 클로라이드 등)이고 y는 전이 금속의 산화수이다. 예시적인 전이 금속 할라이드에는 염화철(III)($FeCl_3$), 염화티타늄(IV)($TiCl_4$) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 추가의 전이 금속 할라이드는, 예를 들어, 미국 특허 제8,461,401호에서 찾아볼 수 있으며, 이의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "HF의 부재"는 반응 동안에 HF의 일정한 유동이 존재하지 않지만, 반응 전에 촉매를 활성화시키기 위한 HF의 사용을 배제하지는 않음을 의미한다.

[0027] 본 명세서에 기재된 화합물은 비대칭(예를 들어, 하나 이상의 입체중심을 가짐)일 수 있다. 달리 표시되지 않는 한, 거울상이성체 및 부분입체이성체와 같은 모든 입체이성체가 의도된다. 본 발명의 화합물의 시스/트랜스 및/또는 E/Z 기하 이성체가 기재되며, 이성체들의 혼합물로서 또는 분리된 이성체 형태로서 단리될 수 있다.

[0028] 화학물질, 약어, 및 두문자어

식별 번호	화학명
R-123 또는 HFC-123	2,2-다이클로로-1,1,1-트리플루오로에탄
R-11 또는 CFC-11	트리클로로플루오로메탄
R-245fa 또는 HFC-245fa	1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판
R-114 또는 CFC-114	1,2-다이클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄
R-236fa 또는 HFC-236a	1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판
R-236ea 또는 HFC-236ea	1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판
R-124 또는 HCFC-124	2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로에탄
343jfd	2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄
1336mzz 또는 HFO-1336mzz	1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔
E-1336mzz 또는 (E)-HFO-1336mzz	(E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔
Z-1336mzz 또는 (Z)-HFO-1336mzz	(Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔
1333azd	1,1,3-트리클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔
1336mt	3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로프-1-엔
346mdf	2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄
1335lzz	1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔
356mff	1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄
1326mxx	2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐
356jff	$CCl_3CH_2CH_2CF_3$
343jmz	1,1,1-트리클로로-2-(클로로메틸)-3,3,3-트리플루오로프로판
CFC	클로로플루오로카본
HCFC	하이드로클로로플루오로카본
HFC	하이드로플루오로카본
HFO	하이드로플루오로올레핀
GWP	지구 온난화 지수
POE	폴리올 에스테르
PAG	폴리알킬렌 글리콜
PVE	폴리비닐 에테르
PFPE	퍼플루오로폴리에테르

[0029]

[0030] 방법

- [0031] 본 출원은 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법(예를 들어, 증기상 방법 또는 액체상 방법)을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 금속 촉매(예를 들어, 제1 금속 촉매)의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0032] 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 플루오르화수소(HF)의 부재 하에 수행된다.
- [0033] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 실질적으로 단리하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 증류에 의해 실질적으로 단리된다.
- [0034] 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법에 유용한 예시적인 금속 촉매에는 전이 금속 할라이드(예를 들어, IVb족 금속 할라이드, Vb족 금속 할라이드), 전이 금속 산화물(예를 들어, 산화크롬), IIIa족 금속 할라이드(예를 들어, 알루미늄 할라이드, 예를 들어, 염화알루미늄 또는 플루오르화알루미늄), 및 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 금속 촉매는 안티몬 할라이드(예를 들어, SbCl₅, SbCl₃, SbF₅), 주석 할라이드(예를 들어, SnCl₄), 탄탈럼 할라이드(예를 들어, TaCl₅), 티타늄 할라이드(예를 들어, TiCl₄), 니오븀 할라이드(예를 들어, NbCl₅), 몰리브덴 할라이드(예를 들어, MoCl₆), 철 할라이드(예를 들어, FeCl₃), 크롬 할라이드(예를 들어, 염화크롬), 산화크롬, 알루미늄 할라이드(예를 들어, 염화알루미늄 또는 플루오르화알루미늄), 알루미늄 할라이드(예를 들어, 알루미늄 플루오라이드), 플루오르화 크롬 할라이드, 플루오르화 크롬 산화물, 플루오르화 알루미늄 할라이드, 플루오르화 알루미늄 산화물, 또는 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 금속 촉매는, 예를 들어 미국 특허 제8,461,401호에서 찾아볼 수 있으며, 이의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0035] 일부 실시 형태에서, 금속 촉매는 전이 금속 촉매이다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 촉매는 전이 금속 산화물 촉매 또는 전이 금속 할라이드 촉매이다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 촉매는 산화크롬, 염화크롬, 및 염화철(III)으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 촉매는 기재(예를 들어, 탄소) 상에 지지된다.
- [0036] 일부 실시 형태에서, 전이 금속 촉매는 전이 금속 산화물 촉매이다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 산화물 촉매는 기재 상에 지지된다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 산화물 촉매는 산화크롬이다. 일부 실시 형태에서, 산화크롬은 기재 상에 지지된다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 산화물 촉매는 산화크롬(III)이다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 산화물 촉매는 탄소 상 산화크롬(III)이다.
- [0037] 일부 실시 형태에서, 전이 금속 촉매는 전이 금속 할라이드 촉매이다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 할라이드는 기재 상에 지지된다. 일부 실시 형태에서, 금속 할라이드 촉매는 철 할라이드 촉매이다. 일부 실시 형태에서, 금속 할라이드 촉매는 크롬 할라이드 촉매이다. 일부 실시 형태에서, 금속 할라이드 촉매는 염화철(II)이다. 일부 실시 형태에서, 금속 할라이드 촉매는 염화크롬이다. 일부 실시 형태에서, 금속 할라이드 촉매는 탄소 상 염화크롬이다.
- [0038] 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 금속 촉매를 플루오르화수소와 접촉시켜 활성화된 금속 촉매(예를 들어, 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 금속 촉매)를 형성하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 활성화된 금속 촉매는 금속 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하기 전에 제조된다.
- [0039] 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은, 탄소 상 산화크롬(III) 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하기 전에, 탄소 상 산화크롬(III)을 플루오르화수소와 접촉시켜 활성화된 탄소 상 산화크롬(III)을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0040] 일부 실시 형태에서, 활성화된 금속 촉매를 제조하는 공정은 약 30℃ 내지 약 350℃, 예를 들어, 약 30℃ 내지 약 300℃, 약 30℃ 내지 약 250℃, 약 30℃ 내지 약 200℃, 약 30℃ 내지 약 100℃, 약 100℃ 내지 약 350℃, 약 100℃ 내지 약 300℃, 약 100℃ 내지 약 250℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 200℃ 내지 약 350℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 약 200℃ 내지 약 250℃, 약 250℃ 내지 약 350℃, 약 250℃ 내지 약 300℃, 또는 약 300℃ 내지 약 350℃의 온도에서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 금속 촉매와 플루오르화수소의 접촉은 약 280℃ 내지 약 320℃의 온도에서 수행된다.
- [0041] 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 증기상 방법으로서 수

행된다. 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 제조하는 증기상 방법은 추가 용매 성분의 부재 하에 수행된다.

- [0042] 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 약 100°C 내지 약 500°C, 예를 들어 약 100°C 내지 약 400°C, 약 100°C 내지 약 300°C, 약 100°C 내지 약 200°C, 약 200°C 내지 약 500°C, 약 200°C 내지 약 400°C, 약 200°C 내지 약 300°C, 약 300°C 내지 약 500°C, 약 300°C 내지 약 400°C, 또는 약 400°C 내지 약 500°C의 온도에서 증기상 방법으로서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 약 150°C 내지 약 200°C의 온도에서 증기상 방법으로서 수행된다.
- [0043] 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 액체상 방법으로서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 제조하는 액체상 방법은 추가 용매 성분의 부재 하에 수행된다.
- [0044] 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 약 30°C 내지 약 200°C, 예를 들어 약 30°C 내지 약 150°C, 약 30°C 내지 약 120°C, 약 30°C 내지 약 75°C, 약 75°C 내지 약 200°C, 약 75°C 내지 약 150°C, 약 75°C 내지 약 120°C, 약 120°C 내지 약 200°C, 약 120°C 내지 약 150°C, 또는 약 150°C 내지 약 200°C의 온도에서 액체상 방법으로서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 약 75°C 내지 약 115°C의 온도에서 액체상 방법으로서 수행된다.
- [0045] 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 약 0 psig 내지 약 200 psig, 예를 들어 약 0 psig 내지 약 150 psig, 약 0 psig 내지 약 100 psig, 약 0 psig 내지 약 50 psig, 약 50 psig 내지 약 200 psig, 약 50 psig 내지 약 150 psig, 약 50 psig 내지 약 100 psig, 약 100 psig 내지 약 200 psig, 약 100 psig 내지 약 150 psig, 또는 약 150 psig 내지 약 200 psig의 압력에서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법은 약 0 psig 내지 약 150 psig의 압력에서 수행된다.
- [0046] 본 출원은 염기의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계를 포함하는, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법을 추가로 제공한다. 일부 실시 형태에서, 염기의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하는 방법은 액체상 방법으로서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 염기의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하는 방법은 수성 용매 중에서 수행된다.
- [0047] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 실질적으로 단리하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 증류에 의해 실질적으로 단리된다.
- [0048] 예시적인 염기에는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 및 중탄산나트륨이 포함되지만 이로 한정되지 않으며, 이들 각각은 선택적으로 물 중에서 제조되어 수성 염기 혼합물 또는 수성 염기 용액을 형성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 염기는 수성 염기이다.
- [0049] 일부 실시 형태에서, 수성 염기는 수성 알칼리 금속 수산화물 염기이다.
- [0050] 일부 실시 형태에서, 수성 염기는 수성 수산화나트륨 또는 수성 수산화칼륨이다.
- [0051] 일부 실시 형태에서, 본 출원은 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 제조하는 증기상 방법을 제공하며, 이 방법은
- [0052] i) 탄소 상 산화크롬(III)을 약 280°C 내지 약 320°C의 온도에서 플루오르화수소와 접촉시켜 활성화된 탄소 상 산화크롬(III) 촉매를 형성하는 단계; 및
- [0053] ii) 활성화된 탄소 상 산화크롬(III) 촉매의 존재 하에 약 150°C 내지 약 200°C의 온도 및 약 0 psig 내지 150 psig의 압력에서 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0054] 일부 실시 형태에서, 증기상 방법은 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 실질적으로 단리하는 단계를 추가로 포함한다.

- [0055] 일부 실시 형태에서, 증기상 방법의 단계 ii)의 가열은 플루오르화수소의 부재 하에 수행된다.
- [0056] 일부 실시 형태에서, 본 출원은 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 제조하는 액체상 방법을 제공하며, 이 방법은
- [0057] i) 염화철(III)의 존재 하에 약 75°C 내지 약 115°C의 온도에서 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0058] 일부 실시 형태에서, 액체상 방법은 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 실질적으로 분리하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0059] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 방법에 따라 제조된 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 약 75% 초과 수율, 약 85% 초과 수율, 약 90% 초과 수율, 약 95% 초과 수율, 약 97% 초과 수율, 약 99% 초과 수율, 또는 약 99.5% 초과 수율로 실질적으로 분리된다.
- [0060] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 방법에 따라 제조된 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 약 75% 초과 순도, 약 85% 초과 순도, 약 90% 초과 순도, 약 95% 초과 순도, 약 97% 초과 순도, 약 99% 초과 순도, 또는 약 99.5% 초과 순도로 실질적으로 분리된다.
- [0061] 본 출원은 금속 촉매(예를 들어, 제2 금속 촉매)의 존재 하에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔(예를 들어, 본 명세서에 기재된 방법에 따라 제조된 실질적으로 분리된 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔)을 가열하여 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 추가로 제공한다.
- [0062] (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔의 제조 방법에 유용한 예시적인 금속 촉매에는 금속 할라이드, 할로겐화 금속 산화물, 중성(또는 0의 산화 상태의) 금속 또는 금속 합금, 또는 벌크 또는 지지된 형태의 활성탄이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 제조하는 데 유용한 추가의 예시적인 금속 촉매는, 예를 들어 미국 특허 제8,461,401호 및 미국 특허 출원 제15/124,738호에서 찾아볼 수 있으며, 이들 각각의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0063] 일부 실시 형태에서, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔의 제조 방법에 유용한 금속 촉매(예를 들어, 제2 금속 촉매)는 전이 금속 촉매(예를 들어, 제2 전이 금속 촉매)이다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 촉매는 전이 금속 산화물 촉매이다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 산화물 촉매는 기재 상에 지지된다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 산화물 촉매는 산화크롬이다. 일부 실시 형태에서, 산화크롬은 기재 상에 지지된다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 산화물 촉매는 산화크롬(III)이다. 일부 실시 형태에서, 전이 금속 산화물 촉매는 탄소 상 산화크롬(III)이다.
- [0064] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄은 금속 촉매(예를 들어, 제3 전이 금속 촉매) 및 트라이(C₁₋₆ 알킬) 포스페이트의 존재 하에 3,3,3-트라이플루오로프로프-1-엔을 사염화탄소와 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.
- [0065] 일부 실시 형태에서, 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 제조하는 데 유용한 전이 금속 촉매는 철 분말이다.
- [0066] 일부 실시 형태에서, 트라이(C₁₋₆ 알킬) 포스페이트는 트라이부틸 포스페이트이다.
- [0067] 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 제조하기 위한 추가의 방법 및 조건은, 예를 들어 미국 특허 제8,461,401호 및 미국 특허 출원 제15/124,738호에서 찾아볼 수 있으며, 이들 각각의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0068] 본 명세서에 기재된 방법 및 화학 반응은 당업계에 공지된 임의의 적합한 방법에 따라 모니터링될 수 있다. 예를 들어, 생성물 형성은 분광학적 수단, 예를 들어 핵 자기 공명 분광법(예를 들어, ¹H 또는 ¹³C), 적외선 분광법, 질량 분석법에 의해, 또는 크로마토그래피 방법, 예를 들어 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 또는 액체 크로마토그래피-질량 분석법(LCMS)에 의해 모니터링될 수 있다. 화합물은 당업자에 의해서 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 또는 증류를 포함하지만 이로 한정되지 않는 다양한 방법에 의해 정제될 수 있다.
- [0069] 조성물

- [0070] 본 출원은 본 명세서에 기재된 방법들 중 하나 이상에 따라 제조되는 조성물을 추가로 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 실질적으로 단리된다.
- [0071] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 주 성분(예를 들어, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔 또는 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄)을 하나 이상의 부 성분(즉, 추가 화합물 또는 추가 성분)과 조합하여 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 본 명세서에 기재된 방법들 중 하나 이상에 따라 제조된다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물의 주 성분은 조성물의 약 50 몰% 초과, 약 75 몰% 초과, 약 85 몰% 초과, 약 90 몰% 초과, 약 95 몰% 초과, 약 97 몰% 초과, 약 99 몰% 초과, 또는 약 99.5 몰% 초과이다.
- [0072] 본 명세서에 기재된 조성물의 부 성분은, 예를 들어, 폼의 에어로졸 또는 중합체 성분 내에서 활성 성분(예를 들어, 본 조성물의 주 성분)에 대한 개선된 용해도를 제공할 수 있다. 부가적으로, 공조, 열 펌프, 냉장, 및 동력 사이클(예를 들어, 유기 랭킨 사이클)에서의 용도와 같은 냉매 응용의 경우, 본 조성물의 부 성분은 광유, 알킬벤젠, 합성 파라핀, 합성 나프텐, 폴리(알파)올레핀, 폴리올 에스테르(POE), 폴리알킬렌 글리콜(PAG), 폴리비닐 에테르(PVE), 또는 퍼플루오로폴리에테르(PFPE), 또는 이들의 혼합물과 같은 냉장 윤활제(refrigeration lubricant)에 개선된 용해도를 제공할 수 있다.
- [0073] 또한, 본 발명의 조성물의 샘플 내의 부 화합물의 존재는 화합물이 제조되는 공정을 식별하는 데 사용될 수 있다.
- [0074] 일부 실시 형태에서, 본 출원은
- [0075] (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0076] (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0077] 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로프-1-엔;
- [0078] 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0079] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및
- [0080] 1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0081] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔인 주 성분을 하기 부 성분들 중 하나 이상과 조합하여 포함한다:
- [0082] (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0083] 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로프-1-엔;
- [0084] 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0085] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및
- [0086] 1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔.
- [0087] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔인 주 성분을 하기 부 성분들과 조합하여 포함한다:
- [0088] (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0089] 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로프-1-엔;
- [0090] 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0091] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및
- [0092] 1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔.
- [0093] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 약 90 몰% 초과 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 포함한다.
- [0094] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 약 97 몰% 초과 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 포함한다.
- [0095] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 약 99 몰% 초과 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 포함한다.
- [0096] 일부 실시 형태에서, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔인 주 성분을 포함하는 조성물은 본 명세서에 기재

된 방법들 중 하나 이상에 따라 제조된다.

- [0097] 일부 실시 형태에서, 본 출원은
- [0098] (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0099] (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0100] 3,3,3-트라이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)프로프-1-엔;
- [0101] 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0102] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및
- [0103] 1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔을 포함하는 조성물을 제공하며,
- [0104] 상기 조성물은 금속 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되며, 금속 촉매는 본 발명의 방법에 대해 본 명세서에 제공된 정의에 따라 정의된다.
- [0105] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔인 주 성분을 하기 부 성분들:
- [0106] (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0107] 3,3,3-트라이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)프로프-1-엔;
- [0108] 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0109] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및
- [0110] 1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔
- [0111] 중 하나 이상과 조합하여 포함하며;
- [0112] 상기 조성물은
- [0113] i) 제1 금속 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 포함하는 제1 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0114] ii) 제2 금속 촉매의 존재 하에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 가열하여 조성물을 형성하는 단계
- [0115] 를 포함하는 방법에 따라 제조되고;
- [0116] 금속 촉매는 본 발명의 방법에 대해 본 명세서에 제공된 정의에 따라 정의된다.
- [0117] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔인 주 성분을 하기 부 성분들:
- [0118] (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0119] 3,3,3-트라이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)프로프-1-엔;
- [0120] 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0121] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및
- [0122] 1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔
- [0123] 과 조합하여 포함하며;
- [0124] 상기 조성물은
- [0125] i) 제1 금속 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 포함하는 제1 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0126] ii) 제2 금속 촉매의 존재 하에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 가열하여 조성물을 형성하는 단계

- [0127] 를 포함하는 방법에 따라 제조되고;
- [0128] 금속 촉매는 본 발명의 방법에 대해 본 명세서에 제공된 정의에 따라 정의된다.
- [0129] 일부 실시 형태에서, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 단계 ii)의 가열 전에 실질적으로 단리된다.
- [0130] 일부 실시 형태에서, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔인 주 성분을 포함하는 조성물은 실질적으로 단리된다.
- [0131] 일부 실시 형태에서, 본 출원은
- [0132] 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄;
- [0133] 1,1,1-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부탄; 및
- [0134] 1,1,1-트라이클로로-2-(클로로메틸)-3,3,3-트라이플루오로프로판
- [0135] 을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0136] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄인 주 성분을 하기 부 성분들 중 하나 이상과 조합하여 포함한다:
- [0137] 1,1,1-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부탄; 및
- [0138] 1,1,1-트라이클로로-2-(클로로메틸)-3,3,3-트라이플루오로프로판.
- [0139] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄인 주 성분을 하기 부 성분들과 조합하여 포함한다:
- [0140] 1,1,1-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부탄; 및
- [0141] 1,1,1-트라이클로로-2-(클로로메틸)-3,3,3-트라이플루오로프로판.
- [0142] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 약 90 몰% 초과 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 포함한다.
- [0143] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 약 97 몰% 초과 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 포함한다.
- [0144] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 약 99 몰% 초과 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 포함한다.
- [0145] 일부 실시 형태에서, 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄인 주 성분을 포함하는 조성물은 본 명세서에 기재된 방법들 중 하나 이상에 따라 제조된다.
- [0146] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄인 주 성분을 하기 부 성분들:
- [0147] 1,1,1-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부탄; 및
- [0148] 1,1,1-트라이클로로-2-(클로로메틸)-3,3,3-트라이플루오로프로판
- [0149] 과 조합하여 포함하며;
- [0150] 상기 조성물은
- [0151] i) 3,3,3-트라이플루오로프로프-1-엔을 금속 촉매의 존재 하에 사염화탄소와 반응시키고 전이 금속 촉매의 존재 하에 트라이(C₁₋₆ 알킬) 포스페이트와 반응시켜 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되고;
- [0152] 금속 촉매 및 트라이(C₁₋₆ 알킬) 포스페이트는 본 발명의 방법에 대해 본 명세서에 제공된 정의에 따라 정의된다.
- [0153] 일부 실시 형태에서, 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄인 주 성분을 포함하는 조성물은 실질적으로 단리된다.

- [0154] **사용 방법**
- [0155] 본 명세서에 제공된 조성물(즉, 본 발명의 조성물)은, 예를 들어 냉매로서의 그의 용도, 고온 열 펌프, 유기 랭킨 사이클에서의 용도, 소화제/진화제, 추진제, 폼 발포제, 용매, 및/또는 세정 유체로서의 용도를 비롯한 광범위한 응용에서 유용할 수 있다.
- [0156] 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 염소 원자를 함유하는 조성물의 부 성분은 폼의 에어로졸 또는 중합체 성분 내에서 조성물의 주 성분(예를 들어, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔 또는 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄)에 대한 개선된 용해도를 제공할 수 있다.
- [0157] 예를 들어, 불포화 플루오로카본, 예를 들어 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐은 다른 플루오로카본 추진제와는 상이한 용해도를 나타낸다. 이러한 감소된 용해도는 단일상 수성 균질 에어로졸 제형을 제조하는 것을 어렵게 만들 수 있다. 낮은 수준의 염소화 불순물의 존재는 혼합을 개선하고 에어로졸 제품의 제형화 및 사용을 용이하게 할 수 있다.
- [0158] 불포화 플루오로카본, 예를 들어 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔은 또한 다른 일반적인 발포제와는 상이한 용해도를 나타낸다. 감소된 용해도는 발포 반응 동안 작은 셀 성장을 시딩(seeding)하는 데 도움을 줄 수 있지만, 화합물은 혼합하기 어려울 수 있다. 낮은 수준의 염소화 불순물의 존재는 더 낮은 HFO 용해도로 인한 이점을 희생시키지 않으면서 혼합 및 폼 처리 성능을 개선할 수 있다. 또한, 염소화 화합물은 전형적으로 더 낮은 증기 열전도도를 가지며, 따라서 폼 단일 제품에 개선된 절연 성능을 부여할 것이다.
- [0159] 또한, 공조, 열 펌프, 냉장, 및 동력 사이클(예를 들어, 유기 랭킨 사이클)에서의 용도와 같은 냉매 응용의 경우, 적어도 하나의 염소 원자를 함유하는 본 발명의 조성물의 부 성분은 광유, 알킬벤젠, 합성 파라핀, 합성 나프텐, 폴리(알파)올레핀, 폴리올 에스테르(POE), 폴리알킬렌 글리콜(PAG), 폴리비닐 에테르(PVE), 또는 퍼플루오로폴리에테르(PFPE), 또는 이들의 혼합물과 같은 냉장 운환제에 개선된 용해도를 제공할 수 있다.
- [0160] 또한, 본 발명의 조성물의 부 성분은 누설 검출 능력을 개선하는 데 도움을 줄 수 있다. 냉매의 누설은 시스템으로부터의 냉매의 손실을 야기할 수 있고, 따라서 냉매 충전량을 최대로 해야(top-off) 하기 때문에 작동 비용을 증가시킬 수 있으며, 시스템으로부터의 냉매의 심지어 사소한 손실도 적절한 작동에 영향을 줄 수 있다. 마지막으로, 냉매의 누설은 과도한 환경 오염으로 이어질 수 있다. 특히, 염소화 화합물은, 심지어 낮은 수준에서도, 누설 지점에서의 냉매의 검출가능성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 시스템은 냉매 누설을 방지하도록 수리되거나 재설계될 수 있다.
- [0161] 그러나, 조성물 내의 부 성분(예를 들어, 염소화 화합물인 부 성분)의 수준은 낮게 유지되어야 하는데, 그 이유는 더 높은 수준의 부 성분은 구조물의 재료와의 상용성 문제를 일으킬 수 있기 때문이다. 에어로졸에서, 이러한 상용성 문제는 에어로졸 용기(예를 들어, 캔) 또는 플라스틱 밸브 부품과의 상용성 문제일 수 있다. 폼에서, 이러한 상용성 문제는 장비 시일(seal) 및 개스킷과의 상용성 문제일 수 있다. 또한, 에어로졸 제품에서, 더 높은 수준의 부 성분(예를 들어, 염소화 화합물인 부 성분)의 상호작용은 제형의 불안정성을 야기할 수 있다. 예를 들어, 폼 제품에서, 더 높은 수준의 염소화 화합물은 폼을 연화시켜, 폼의 치수 불안정성 및 불량한 강도를 야기할 수 있다.
- [0162] 본 명세서에 기재된 조성물은 또한, 액체 또는 기체 형태의, 저 지구 온난화 지수(GWP) 열전달 조성물, 냉매, 동력 사이클 작업 유체, 에어로졸 추진제, 기포제(foaming agent), 발포제, 용매, 세정제, 캐리어 유체, 대체형 건조제, 버핑 연마제, 중합 매질, 폴리-올레핀 및 폴리우레탄용 팽창제, 기체 유전체, 소화제, 및 진화제로서 유용하다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 제공된 조성물은 열원으로부터 열 싱크로 열을 운반하기 위해 사용되는 작업 유체로서 유용할 수 있다. 그러한 열전달 조성물은 유체가 (즉, 액체로부터 기체로 되고 다시 되돌아오거나, 또는 그 반대인) 상변화(phase change)를 겪는 사이클에서 냉매로서 또한 유용할 수 있다.
- [0163] 열전달 시스템의 예에는 공조기(air conditioner), 냉동기(freezer), 냉장고, 열 펌프, 수냉각기(water chiller), 만액식 증발 냉각기(flooded evaporator chiller), 직접 팽창식 냉각기(direct expansion chiller), 워크인 쿨러(walk-in cooler), 열 펌프, 이동식 냉장고, 이동식 공조 유닛 및 그 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0164] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 제공된 조성물은 냉장, 공조, 또는 열 펌프 시스템 또는 장치를 포함하는 이동식 열전달 시스템에서 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 냉장, 공조, 또는 열 펌프 시스템 또는 장치를 포함하는 고정식 열전달 시스템에서 유용할 수 있다.

- [0165] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 이동식 열전달 시스템은 도로, 철도, 해상 또는 항공용 운송 유닛에 포함되는 임의의 냉장, 공조기, 또는 가열 장치를 지칭한다. 또한, 이동식 냉장 또는 공조기 유닛은, 임의의 이동 수단 (moving carrier)에 독립적이며 "통합운송(intermodal)" 시스템으로도 공지된 장치를 포함한다. 이러한 통합운송 시스템은 "컨테이너"(해상/육상 통합 수송)와 함께 "스왑 바디(swap body)"(도로/철도 통합 수송)를 포함한다.
- [0166] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 고정식 열전달 시스템은 작동 중에 정위치에 고정되어 있는 시스템이다. 고정식 열전달 시스템은 임의의 다양한 건물 내에 결합되거나 그에 부착될 수 있거나, 또는 청량유로 자판기와 같이 옥외에 위치하는 독립형 장치(stand-alone device)일 수 있다. 이러한 고정식 응용은 (냉각기, (예를 들어, 응축기 온도가 50°C 초과, 70°C 초과, 80°C 초과, 100°C 초과, 120°C 초과, 140°C 초과, 160°C 초과, 180°C 초과, 또는 200°C 초과인) 초월임계(trans-critical) 열 펌프를 포함하는 고온 열 펌프, 주거용, 상업용 또는 산업용 공조 시스템을 포함하지만 이로 한정되지 않고, 창문형, 무덕트형(ductless), 덕트형(ducted), 패키지형(packaged terminal) 냉각기, 및 외장형이지만 건물에 연결된 것들, 예를 들어 옥상(rooftop) 시스템을 포함하는) 고정식 공조 및 열 펌프일 수 있다. 고정식 냉장 응용에서, 본 명세서에 제공된 조성물은 상업용, 산업용, 또는 주거용 냉장고 및 냉동기, 제빙기, 자립형(self-contained) 쿨러 및 냉동기, 만액식 증발 냉각기, 직접 팽창식 냉각기, 워크인 및 리치인(reach-in) 쿨러 및 냉동기, 및 조합 시스템을 포함하는 고온, 중온, 및/또는 저온 냉장 장비에 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 개시된 조성물은 슈퍼마켓 냉장고 시스템에 사용될 수 있다.
- [0167] 그러므로 본 발명에 따르면, 본 명세서에 제공된 조성물은 냉각 생성 방법, 가열 생성 방법, 및 열전달 방법에 유용할 수 있다.
- [0168] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 응용은 냉각될 물체의 근처에서 본 명세서에 제공된 조성물을 증발시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 응축시키는 단계를 포함하는 냉각 생성 방법을 제공한다.
- [0169] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 응용은 가열될 물체의 근처에서 본 명세서에 제공된 조성물을 응축시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함하는 가열 생성 방법을 제공한다.
- [0170] 일부 실시 형태에서, 본 출원은 본 명세서에 제공된 조성물을 열전달 유체 조성물로서 사용하는 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 이 방법은 상기 조성물을 열원으로부터 열 싱크로 수송하는 단계를 포함한다.
- [0171] 본 명세서에 제공된 조성물은, 특히 R-123(즉, HFC-123, 2,2-다이클로로-1,1,1-트리플루오로에탄), R-11(즉, CFC-11, 트리클로로플루오로메탄), R-245fa(즉, HFC-245fa, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판), R-114(즉, CFC-114, 1,2-다이클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄), R-236fa(즉, HFC-236a, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판), R-236ea(즉, HFC-236ea, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판), R-124(즉, HCFC-124, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로에탄)를 포함하지만 이로 한정되지 않는 현재 사용되는 냉매에 대한 저 지구 온난화 지수(GWP) 대체물로서 또한 유용할 수 있다.
- [0172] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 제공된 조성물은 냉매로서 유용할 수 있으며, 대체하고자 하는 냉매에 적어도 필적하는 냉각 성능(즉, 냉각 용량 및 에너지 효율)을 제공한다. 또한, 본 발명의 조성물은 대체되는 냉매에 필적하는 가열 성능(즉, 가열 용량 및 에너지 효율)을 제공할 수 있다.
- [0173] 일부 실시 형태에서, 본 출원은 대체될 냉매 및 윤활제를 포함하는 열전달 시스템을 재충전하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 상기 시스템 내에 윤활제의 상당 부분을 유지하면서 열전달 시스템으로부터 대체될 냉매를 제거하는 단계, 및 본 발명의 조성물 중 하나를 열전달 시스템으로 도입하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 시스템 내의 윤활제는 부분적으로 대체된다(HCFC-123과 함께 사용되는 광유 윤활제의 일부를 POE 윤활제로 대체한다).
- [0174] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 냉각기에 냉매 충전을 가득 채우는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, HCFC-123을 사용하는 냉각기가 냉매의 누설로 인해 성능이 약화된 경우, 본 명세서에 제공된 조성물을 첨가하여 성능을 규격까지 다시 회복시킬 수 있다.
- [0175] 본 출원은, 본 명세서에 제공된 조성물 중 임의의 것을 포함하는 열 교환 시스템을 제공하며, 상기 시스템은 공조기, 냉동기, 냉장고, 열 펌프, 수냉각기, 만액식 증발 냉각기, 직접 팽창식 냉각기, 워크인 쿨러, 열 펌프, 이동식 냉장고, 이동식 공조 유닛, 및 이들의 조합을 갖는 시스템으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 본 발명의 조성물은 제2 루프 시스템에 유용할 수 있으며, 여기서 이들 조성물은 제1 냉매로 작용함으로써 제2

열전달 유체에 냉각을 제공하고, 이에 의해 원격 위치를 냉각시킨다.

- [0176] 증기-압축 냉장, 공조, 또는 열 펌프 시스템은 증발기, 압축기, 응축기, 및 팽창 장치를 포함한다. 증기-압축 사이클은 한 단계에서는 냉각 효과를, 그리고 다른 단계에서는 가열 효과를 생성하는 다중 단계에서 냉매를 재사용한다. 사이클은 다음과 같이 간단하게 설명될 수 있다: 액체 냉매가 팽창 장치를 통해 증발기로 들어가고, 액체 냉매는 저온에서, 주위 환경으로부터 열을 빼앗음으로써, 증발기 내에서 비등하여 증기를 형성하고 냉각을 생성한다. 저압 증기는 압축기로 들어가서 압축되어 그의 압력과 온도가 상승된다. 이어서, 더 고압의 (압축된) 증기 냉매가 응축기로 들어가고, 여기서 냉매가 응축되고 그의 열을 주위 환경으로 방출한다. 냉매는 팽창 장치로 복귀하며, 이를 통해 액체는 응축기 내의 고압 수준으로부터 증발기 내의 저압 수준으로 팽창하며, 따라서 사이클을 반복한다.
- [0177] 본 출원은 폼을 제조하는 데 사용하기 위한 본 발명의 조성물을 포함하는 폼 팽창제 조성물을 추가로 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 출원은 열경화성(예를 들어, 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트, 또는 페놀계) 폼 조성물, 및 열가소성(예를 들어, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌) 폼 조성물을 포함하지만 이로 한정되지 않는 발포성 조성물, 및 폼의 제조 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서는, 본 조성물 중 하나 이상이 발포성 조성물에 폼 팽창제로서 포함될 수 있으며, 발포성 조성물은, 적절한 조건 하에서 반응하고/하거나 혼합되고 발포되어 폼 또는 셀 구조를 형성할 수 있는 하나 이상의 추가 성분을 포함할 수 있다.
- [0178] 본 출원은, (a) 본 발명의 조성물을 발포성 조성물에 첨가하는 단계; 및 (b) 폼을 형성하기에 효과적인 조건 하에 발포성 조성물을 처리하는 단계를 포함하는, 폼의 형성 방법을 추가로 제공한다.
- [0179] 본 출원은 분무성 조성물 내의 추진제로서의 본 발명의 조성물의 용도를 추가로 제공한다. 또한, 본 출원은 본 발명의 분무성 조성물을 제공한다. 불활성 성분, 용매 및 다른 재료와 함께 분무될 활성 성분이 분무성 조성물에 또한 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 분무성 조성물은 에어로졸이다. 본 발명의 조성물은 또한 다양한 산업용 에어로졸 또는 다른 분무성 조성물, 예컨대 접점(contact) 세정제, 더스터(duster), 윤활제 스프레이, 탈형 스프레이, 살충제 등, 및 소비자 에어로졸(consumer aerosol), 예를 들어 개인 케어 제품(예를 들어, 헤어 스프레이, 탈취제, 및 향수), 가정용 제품(예를 들어, 왁스, 광택제(polish), 팬 스프레이(pan spray), 실내 청향제(room freshener), 및 가정용 살충제), 및 자동차용 제품(예를 들어, 세정제 및 폴리셔(polisher))뿐만 아니라, 항-천식 약물 및 항-구취 약물과 같은 약제를 제형화하는 데 사용될 수 있다. 예에는 천식 및 다른 만성 폐쇄성 폐 질환의 치료를 위한, 그리고 접근가능한 점막으로의 약물의 전달 또는 약물의 비강내 전달을 위한, 정량 흡입기(MDI: metered dose inhaler)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0180] 본 발명은 본 발명의 조성물을 에어로졸 용기 내의 제형에 첨가하는 단계를 포함하는 에어로졸 제품의 제조 방법을 추가로 제공하며, 본 발명의 상기 조성물은 추진제로 기능한다. 또한, 본 출원은 본 발명의 조성물을 장벽 유형 에어로졸 패키지(예를 들어, 캔 내의 백(bag-in-a-can) 또는 피스톤 캔(piston can))에 첨가하는 단계를 포함하는 에어로졸 제품의 제조 방법을 추가로 제공하며, 여기서 본 발명의 상기 조성물은 에어로졸 용기 내의 다른 제형 성분으로부터 분리되어 유지되고, 여기서 본 발명의 상기 조성물은 추진제로서 기능한다. 또한, 본 출원은 본 발명의 조성물을 단독으로 에어로졸 패키지에 첨가하는 단계를 포함하는 에어로졸 제품의 제조 방법을 추가로 제공하며, 여기서 상기 조성물은 활성 성분(예를 들어, 더스터, 또는 냉각 또는 냉동 스프레이)으로서 기능한다.
- [0181] 본 출원은 본 발명의 조성물을 포함하는 작업 유체를 가열하는 단계 및 그 후에 가열된 작업 유체를 팽창시키는 단계를 포함하는, 열원으로부터의 열을 기계 에너지로 전환하는 방법을 추가로 제공한다. 이 방법에서, 작업 유체를 가열하는 단계는 열원으로부터 공급된 열을 사용하고; 가열된 작업 유체를 팽창시키는 단계는 작업 유체의 압력이 저하됨에 따라 기계 에너지를 발생시킨다.
- [0182] 열을 전환하는 방법은 아임계(subcritical) 사이클, 초임계 사이클, 또는 초임계(supercritical) 사이클일 수 있다. 초임계 사이클에서, 작업 유체는 가열되기 전에 그의 임계 압력 초과로 압력으로 압축되고, 이어서 팽창 중에 작업 유체 압력이 그의 임계 압력 미만으로 감소된다. 초임계 사이클에서, 작업 유체는 완전한 사이클(예를 들어, 압축, 가열, 팽창, 및 냉각) 동안 그의 임계 압력 초과로 유지된다.
- [0183] 열원은, 예를 들어, 저압 스팀, 산업 폐열, 태양 에너지, 지열 온수, 저압 지열 스팀(1차 또는 2차 배열), 또는 연료 전지 또는 원동기, 예컨대 터빈, 마이크로터빈, 또는 내연 기관을 이용하는 분산 발전 장비(distributed power generation equipment)를 포함할 수 있다. 저압 스팀의 한 공급원은 바이너리(binary) 지열 랭킨 사이클로서 공지된 방법일 수 있다. 다량의 저압 스팀은 다수의 위치, 예컨대 화석 연료를 동력원으로 하는 발전소

에서 획득될 수 있다. 열의 다른 공급원에는 이동식 내연 기관(예를 들어, 트럭 또는 철도 디젤 기관 또는 선박)으로부터의 배기 가스로부터 회수된 폐열, 고정식 내연 기관(예를 들어, 고정식 디젤 기관 발전기)으로부터의 배기 가스로부터의 폐열, 연료 전지로부터의 폐열, 복합 가열, 냉각, 및 전력 또는 구역 가열 및 냉각 플랜트에서 입수가 가능한 열, 바이오매스 연료 기관으로부터의 폐열, 바이오가스, 매립지 가스, 및 석탄층 메탄을 포함하는 다양한 공급원으로부터의 메탄으로 작동되는 천연 가스 또는 메탄 가스 버너 또는 메탄-작동 보일러 또는 메탄 연료 전지(예를 들어, 분산 발전 시설에서)로부터의 열, 제지/펄프 밀(mill)에서 나무 껍질 및 리그닌(lignin)의 연소로부터의 열, 소각로로부터의 열, 종래의 스팀 발전소("하부(bottoming)" 랭킨 사이클을 구동하기 위한)에서의 저압 스팀으로부터의 열, 및 지열이 포함된다.

[0184] 일부 실시 형태에서, 열을 전환하는 방법은 유기 랭킨 동력 사이클을 사용하여 수행된다. 스팀(무기) 동력 사이클과 비교하여 상대적으로 낮은 온도로 입수가 가능한 열을 사용하여, 본 명세서에 기재된 바와 같은 작업 유체를 사용하는 랭킨 사이클을 통해 기계 동력을 발생시킬 수 있다. 일부 실시 형태에서, 작업 유체는 가열되기 전에 압축된다. 압축은 작업 유체를 열전달 유닛(예를 들어, 열 교환기 또는 증발기) - 여기서 열원으로부터의 열이 사용되어 작업 유체를 가열함 - 으로 펌핑하는 펌프에 의해서 제공될 수 있다. 이어서, 가열된 작업 유체는 팽창되어, 이의 압력이 감소된다. 기계 에너지는 팽창기를 사용하는 작업 유체 팽창 동안 생성된다. 팽창기의 예에는 터보 또는 동적 팽창기(dynamic expander), 에컨대 터빈, 및 용적형 팽창기(positive displacement expander), 에컨대 스크류 팽창기(screw expander), 스크롤 팽창기(scroll expander), 및 피스톤 팽창기(piston expander)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 팽창기의 예에는 회전식 날개 팽창기(rotary vane expander)가 또한 포함된다.

[0185] 기계 동력은 직접적으로 (예를 들어, 압축기를 구동하는 데) 사용되거나 또는 발전기의 사용을 통해 전력으로 전환될 수 있다. 작업 유체가 재사용되는 동력 사이클에서, 팽창된 작업 유체는 냉각된다. 냉각은 작업 유체 냉각 유닛(예를 들어, 열 교환기 또는 응축기)에서 달성될 수 있다. 이어서, 냉각된 작업 유체는 반복되는 사이클(즉, 압축, 가열, 팽창 등)용으로 사용될 수 있다. 압축에 사용되는 동일한 펌프가 냉각 단계로부터 작업 유체를 전달하는 데 사용될 수 있다.

[0186] 본 출원은, 용기의 근처에서 공기를 샘플링하는 단계 및 누설을 검출하기 위한 수단을 사용하여 본 명세서에 제공된 조성물의 적어도 하나의 추가 화합물을 검출하는 단계를 포함하는, 용기로부터의 누설을 검출하는 방법을 추가로 제공하며, 여기서, 본 발명의 조성물은 용기 내부에 수용된다. 용어 "-의 근처에서"는 용기의 외부 표면의 12인치 이내를 지칭한다. 대안적으로, '근처에서'는, 용기의 외측 표면의 6인치 이내, 3인치 이내, 또는 1인치 이내일 수 있다.

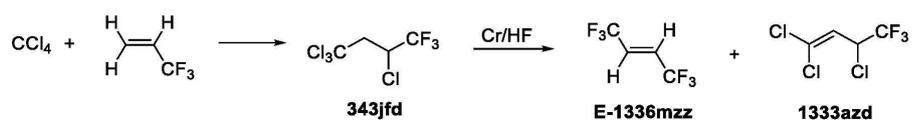
[0187] 용기는 본 발명자의 조성물로 충전된 임의의 공지된 용기 또는 시스템 또는 장치일 수 있다. 용기는 저장 용기, 수송 용기, 에어로졸 캔, 소화 시스템, 냉각기 장치, 열 펌프 장치, 열전달 용기, 및 동력 사이클 장치(예를 들어, 유기 랭킨 사이클 시스템)를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다.

[0188] 누설을 검출하기 위한 수단은 누설을 검출하도록 설계된 임의의 공지된 센서를 사용하여 수행될 수 있다. 특히, 누설을 검출하기 위한 수단에는 전기화학적 누설 검출기, 코로나 방전 누설 검출기, 및 질량 분석 누설 검출기가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0189] 실시예

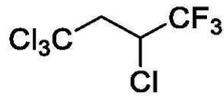
[0190] 본 발명은 구체적인 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명될 것이다. 하기 실시예는 예시적인 목적을 위해 제공되며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0191] 실시예 1. E-1336mzz 및 1333azd를 함유하는 조성물의 증기상 합성



[0192]

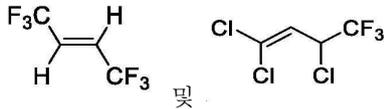
[0193] 단계 1. 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔(343jfd)



[0194]

[0195] 3,3,3-트라이플루오로프로펜(66 g, 0.68 mol)을 400 mL 하스텔로이(Hastelloy) 반응기 내의 사염화탄소(158 g, 1.0 mol), Fe 분말(1.12 g, 0.02 mol) 및 트라이부틸포스페이트(2.66, 0.01 mol)의 혼합물에 첨가하였다. 반응기를 3시간 동안 110°C까지 가열하였다. 217 g의 혼합물을 용기로 옮기고 GC에 의해 분석하였다(100% TFP 전환율, 343jfd에 대한 88% 선택성). 동일한 반응을 2회 반복하고, 재료의 3개의 배치(batch)를 모두 합하였다. 후속 분획화로 299 g의 98.5% 순도 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄(343jfd)을 제공하였다. 비점 92 내지 94°C/140 토르; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 4.52 (1H, q-d-d, J₁=J₂=6.9 Hz, J₃=1.8 Hz), 3.44 (1H, d-d, J₁=16.0 Hz, J₂=1.9 Hz), 3.26 (1H, d-d, J₁=16.0 Hz, J₂=7.6 Hz). ¹⁹F NMR (CDCl₃, 376 MHz) δ -74.85 (3F, d, J=6.9 Hz). MS (EI): 213 (M⁺-Cl)

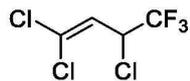
[0196] 단계 2. (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔(E-1336mzz) 및 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔(1333azd)



[0197]

[0198] 인코넬(Inconel)(등록상표) 파이프(0.5 인치 외경, 10 인치 길이, 0.35 인치 벽 두께)를 6 cc의 Cr₂O₃ 촉매(뉴포트(Newport) Cr)로 채웠다. 촉매를 300°C에서 HF로 활성화시키고, 300°C에서 증기상에서 반응을 수행하였다. 180°C로 제어된 기화기를 통해 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔(343jfd)을 0.15 mL/h 또는 0.3 mL/h로 반응기 내로 공급하였고, HF 공급물은 8.14 sccm 또는 17.23 sccm이었다. 접촉 시간은 18초 또는 9초였다. 반응 압력은 0 내지 150 psig(0 내지 1.03 MPa)였다. 애질런트(Agilent)(등록상표) 7890 GC/5971 MS를 사용하여 반응기의 유출물을 분석하였으며, 이는 85 몰% 초과 E-1336mzz 선택성을 나타내었으며, 혼합물은 1333azd, 1336mt, 346mdf, 1335lzz, Z-1336mzz, 356mff, 및 1326mxz를 함유하였다.

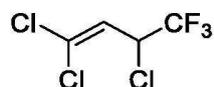
[0199] 실시예 2. 1333azd의 증기상 합성



[0200]

[0201] 인코넬(등록상표) 파이프(0.5 인치 외경, 10 인치 길이, 0.35 인치 벽 두께)를 2 cc의 Cr₂O₃ 촉매(뉴포트 Cr)로 채웠다. 촉매를 300°C에서 HF로 활성화시키고, 175°C에서 증기상에서 반응을 수행하였다. 180°C로 제어된 기화기를 통해 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄(343jfd; 실시예 1, 단계 1)을 0.25 mL/h로 반응기 내로 공급하였고, 접촉 시간은 18초였다. 반응 압력은 0 내지 150 psig(0 내지 1.03 MPa)였다. 얻어진 생성물을 실린더 내에 수집하였고, NMR은 1333azd에 대한 95% 초과 선택성으로 343jfd의 100% 전환율을 나타내었다. ¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃): δ -74.05 (3F, d, 3J_F-H = 6.2 Hz). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.06 (1H, CH, d, 3J_H-H = 9.9 Hz), 4.99 (1H, CHCl, dq, 3J_H-H = 9.9 Hz, 3J_H-F = 6.2 Hz). MS (EI): 212 (M⁺), 214 (M⁺).

[0202] 실시예 2. 1333azd의 액체상 합성

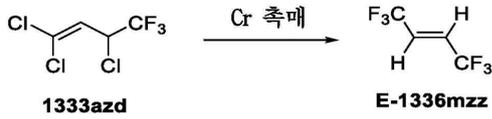


[0203]

[0204] 250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 6 g(0.036 mol)의 FeCl₃을 충전하였다. 플라스크를 흡 후드(fume hood) 내에 넣고 열전쌍 웰(thermocouple well), 물 스크러버(water scrubber)에 연결된 드라이아이스 응축기, 자석 교반 막대를 장착하고, 100 mL(155 g, 0.62 mol)의 343jfd를 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 80°C로 가열

하였고, 이때 가시적인 HCl 방출이 관찰되었다. 약 10시간의 기간에 걸쳐 반응 온도를 80℃로부터 110℃까지 서서히 증가시켰다. 반응 진행을 GC에 의해 모니터링하였고, 일단 시재료의 전환율이 98%를 초과하면, 반응 혼합물을 500 mL의 물에 붓고, 유기층을 분리하고, 물(300 mL)로 세척하고, 분리하고, MgSO₄로 건조시키고, 여과하고, 조 재료(135 g)를 증류하여 105 g(79.5%)의 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔(1333azd; 비점 115.2℃ 내지 115.6℃) 및 5.6 g의 잔류물(잔류 HCF₃O-1333azd 및 시재료(주 성분)를 함유함)을 얻었다. 단리된 1333azd의 순도는 99% 초과였다(NMR 및 GC).

[0205] 실시예 3. E-1336mzz의 합성



[0206]

[0207] 인코넬(등록상표) 파이프(0.5 인치 외경, 10 인치 길이, 0.35 인치 벽 두께)를 6 cc의 Cr₂O₃ 촉매(뉴포트 Cr)로 채운다. 촉매를 300℃에서 HF로 활성화시키고, 275℃에서 증기상에서 반응을 수행한다. 150℃로 제어된 기화기를 통해 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔(1333azd)을 0.14 mL/h 또는 0.29 mL/h로 반응기 내로 공급하며, HF 공급물은 8.14 sccm 또는 17.23 sccm이다. 접촉 시간은 18초 또는 9초이다. 반응 압력은 0 내지 150 psig(0 내지 1.03 MPa)이다. 애질런트(등록상표) 7890 GC/5971 MS를 사용하여 온라인에서 반응기의 유출물을 분석하였으며, 이는 90 몰% 초과와 E-1336mzz 선택성을 나타내었으며, 혼합물의 나머지는 1333azd, 1336mt, 346mdf, 1335lzz, Z-1336mzz, 356mff, 및 1326mxz를 함유한다.

[0208] 기타 실시 형태

- [0209] 1. 일부 실시 형태에서, 본 출원은
- [0210] i) 금속 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계
- [0211] 를 포함하는, 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔의 제조 방법을 제공한다.
- [0212] 2. 상기 가열은 HF의 부재 하에 수행되는, 실시 형태 1의 방법.
- [0213] 3. (ii) 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 실질적으로 단리하는 추가 단계를 포함하는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 방법.
- [0214] 4. 금속 촉매는 전이 금속 산화물 촉매 또는 전이 금속 할라이드 촉매인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0215] 5. 전이 금속 산화물 촉매는 산화크롬, 탄소 상 산화크롬, 염화크롬, 및 탄소 상 염화크롬으로부터 선택되는, 실시 형태 4의 방법.
- [0216] 6. 전이 금속 산화물 촉매는 산화크롬인, 실시 형태 4의 방법.
- [0217] 7. 전이 금속 산화물 촉매는 탄소 상 산화크롬인, 실시 형태 4의 방법.
- [0218] 8. a) 단계 i)의 반응 전에 탄소 상 산화크롬을 플루오르화수소와 접촉시켜 활성화된 크롬 촉매를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 7의 방법.
- [0219] 9. 단계 a)의 접촉은 약 280℃ 내지 약 320℃의 온도에서 수행되는, 실시 형태 8의 방법.
- [0220] 10. 단계 i)의 반응은 약 150℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 9 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0221] 11. 반응은 약 0 psig 내지 약 150 psig의 압력에서 수행되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 10 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0222] 12. 증기상 방법인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 11 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0223] 13. 금속 할라이드 촉매는 철 할라이드 촉매인, 실시 형태 4의 방법.

- [0224] 14. 금속 할라이드 촉매는 염화철(III)인, 실시 형태 13의 방법.
- [0225] 15. 단계 i)의 반응은 약 75℃ 내지 약 115℃의 온도에서 수행되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 4, 실시 형태 13, 및 실시 형태 14 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0226] 16. 액체상 방법인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 및 실시 형태 13 내지 실시 형태 15 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0227] 17. 추가 용매 성분의 부재 하에 수행되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 16 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0228] 18. 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 종류에 의해 실질적으로 분리되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 17 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0229] 19. 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 약 75% 초과 수율로 분리되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 18 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0230] 20. 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔은 약 99% 초과 순도로 분리되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 19 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0231] 21. iii) 제2 전이 금속 촉매의 존재 하에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 가열하여 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 20 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0232] 22. 제2 전이 금속 산화물 촉매는 산화크롬(III)인, 실시 형태 21의 방법.
- [0233] 23. 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄은 제3 전이 금속 촉매 및 트라이(C₁₋₆ 알킬) 포스페이트의 존재 하에 3,3,3-트라이플루오로프로프-1-엔을 사염화탄소와 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 22 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0234] 24. 제3 전이 금속 촉매는 철 분말인, 실시 형태 23의 방법.
- [0235] 25. 트라이(C₁₋₆ 알킬) 포스페이트는 트라이부틸 포스페이트인, 실시 형태 23 또는 실시 형태 24의 방법.
- [0236] 26. 일부 실시 형태에서, 본 출원은 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 제조하는 액체상 방법을 추가로 제공하며, 이 방법은
- [0237] i) 수성 염기의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트라이플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0238] 27. (ii) 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 실질적으로 분리하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 26의 방법.
- [0239] 28. 수성 염기는 수성 수산화물 염기인, 실시 형태 26 또는 실시 형태 27의 방법.
- [0240] 29. 수성 염기는 수성 수산화나트륨 또는 수성 수산화칼륨인, 실시 형태 26 또는 실시 형태 27의 방법.
- [0241] 30. iii) 전이 금속 촉매의 존재 하에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 가열하여 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 26 내지 실시 형태 29 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0242] 31. 전이 금속 촉매는 산화크롬 촉매인, 실시 형태 30의 방법.
- [0243] 32. 전이 금속 촉매는 산화크롬(III)인, 실시 형태 30의 방법.
- [0244] 33. 전이 금속 촉매는 탄소 상 산화크롬(III)인, 실시 형태 30의 방법.
- [0245] 34. 단계 iii)의 가열 전에 탄소 상 산화크롬(III)을 플루오르화수소와 접촉시켜 활성화된 탄소 상 산화크롬(III) 촉매를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 33의 방법.
- [0246] 35. 일부 실시 형태에서, 본 출원은 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트라이플루오로부트-1-엔을 제조하는 증기상 방법을 추가로 제공하며, 이 방법은
- [0247] i) 산화크롬(III)을 약 280℃ 내지 약 320℃의 온도에서 플루오르화수소와 접촉시켜 활성화된 크롬(III) 촉매를

형성하는 단계; 및

- [0248] ii) 활성화된 산화크롬(III) 촉매의 존재 하에 약 150°C 내지 약 200°C의 온도 및 약 0 psig 내지 150 psig의 압력에서 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트리클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0249] 36. 1,1,3-트리클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 실질적으로 단리하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 35의 방법.
- [0250] 37. 일부 실시 형태에서, 본 출원은 1,1,3-트리클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 제조하는 액체상 방법을 추가로 제공하며, 이 방법은
- [0251] i) 염화철(III)의 존재 하에 약 75°C 내지 약 115°C의 온도에서 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트리클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0252] 38. 1,1,3-트리클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 실질적으로 단리하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 37의 방법.
- [0253] 39. 단계 ii)의 가열은 플루오르화수소의 부재 하에 수행되는, 실시 형태 35 내지 실시 형태 38 중 어느 한 실시 형태의 방법.
- [0254] 40. 일부 실시 형태에서, 본 출원은
- [0255] (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0256] (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0257] 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로프-1-엔;
- [0258] 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0259] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및
- [0260] 1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔을 포함하는 조성물을 추가로 제공하며,
- [0261] 상기 조성물은 금속 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄을 가열하여 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조된다.
- [0262] 41. 가열은 플루오르화수소의 존재 하에 수행되는, 실시 형태 40의 조성물.
- [0263] 42. 금속 촉매는 전이 금속 산화물 촉매 또는 전이 금속 할라이드 촉매인, 실시 형태 40 또는 실시 형태 41의 조성물.
- [0264] 43. 금속 촉매는 탄소 상 산화크롬인, 실시 형태 40 또는 실시 형태 41의 조성물.
- [0265] 44. 방법은 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄을 가열하기 전에 탄소 상 산화크롬을 플루오르화수소와 접촉시켜 활성화된 크롬 촉매를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 41 내지 실시 형태 43 중 어느 한 실시 형태의 조성물.
- [0266] 45. 방법은 증기상 방법인, 실시 형태 40 내지 실시 형태 44 중 어느 한 실시 형태의 조성물.
- [0267] 46. 일부 실시 형태에서, 본 출원은
- [0268] (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0269] (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0270] 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로프-1-엔;
- [0271] 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0272] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및
- [0273] 1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔을 포함하는 조성물을 추가로 제공하며,
- [0274] 상기 조성물은

- [0275] i) 제1 금속 촉매의 존재 하에 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄을 가열하여 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 포함하는 제1 혼합물을 형성하는 단계;
- [0276] ii) 전이 금속 촉매의 존재 하에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 가열하여 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조된다.
- [0277] 47. 단계 i)은 플루오르화수소의 존재 하에 수행되는, 실시 형태 46의 방법.
- [0278] 48. 단계 ii)는 플루오르화수소의 존재 하에 수행되는, 실시 형태 46 또는 실시 형태 47의 방법.
- [0279] 49. 단계 i)은 플루오르화수소의 부재 하에 수행되는, 실시 형태 46의 방법.
- [0280] 50. 단계 ii)는 플루오르화수소의 존재 하에 수행되는, 실시 형태 49의 방법.
- [0281] 51. 조성물을 제조하는 방법은 단계 ii)의 가열 전에 1,1,3-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부트-1-엔을 실질적으로 단리하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 46 내지 실시 형태 50 중 어느 한 실시 형태의 조성물.
- [0282] 52. 조성물을 제조하는 방법은 조성물을 실질적으로 단리하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 46 내지 실시 형태 51 중 어느 한 실시 형태의 조성물.
- [0283] 53. 약 99 몰% 초과 (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔을 포함하는, 실시 형태 46 내지 실시 형태 52 중 어느 한 실시 형태의 조성물.
- [0284] 54. 일부 실시 형태에서, 본 출원은
- [0285] 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄;
- [0286] 1,1,1-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부탄; 및
- [0287] 1,1,1-트라이클로로-2-(클로로메틸)-3,3,3-트리플루오로프로판을 포함하는 조성물을 추가로 제공하며;
- [0288] 상기 조성물은
- [0289] i) 3,3,3-트리플루오로프로프-1-엔을 전이 금속 촉매의 존재 하에 사염화탄소와 반응시키고 전이 금속 촉매의 존재 하에 트라이(C₁₋₆ 알킬) 포스페이트와 반응시켜 조성물을 형성하는 단계; 및
- [0290] ii) 조성물을 실질적으로 단리하는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조된다.
- [0291] 55. 약 99 몰% 초과 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄을 포함하는, 실시 형태 54의 조성물.
- [0292] 56. 일부 실시 형태에서, 본 출원은
- [0293] (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0294] (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0295] 3,3,3-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)프로프-1-엔;
- [0296] 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔;
- [0297] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 및
- [0298] 1-클로로-1,1,4,4,4-펜타플루오로부트-2-엔을 포함하는 조성물을 추가로 제공하며,
- [0299] 상기 조성물은 본 명세서에 기재된 방법에 따라 제조된다.
- [0300] 57. 일부 실시 형태에서, 본 출원은
- [0301] 2,4,4,4-테트라클로로-1,1,1-트리플루오로부탄;
- [0302] 1,1,1-트라이클로로-4,4,4-트리플루오로부탄; 및
- [0303] 1,1,1-트라이클로로-2-(클로로메틸)-3,3,3-트리플루오로프로판을 포함하는 조성물을 추가로 제공하며;
- [0304] 상기 조성물은 본 명세서에 기재된 방법에 따라 제조된다.

- [0305] 58. 조성물을 제조하는 방법은 조성물을 실질적으로 단리하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 40 내지 실시 형태 57 중 어느 한 실시 형태의 조성물.
- [0306] 본 발명이 그의 상세한 설명과 관련하여 설명되었지만, 전술한 설명은 예시하고자 하는 것이지 첨부된 청구범위의 범주에 의해 한정되는 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 다른 태양, 이점, 및 수정이 하기의 청구범위의 범주 내에 있다. 본 발명의 임의의 특정 태양 및/또는 실시 형태에 관하여 본 명세서에 기재된 임의의 특징이 본 명세서에 기재된 본 발명의 임의의 다른 태양 및/또는 실시 형태의 임의의 다른 특징 중 하나 이상과 조합될 수 있으며 이 조합의 상용성을 보장하도록 적절히 수정될 수 있음이 본 발명이 관련된 기술 분야(들)의 숙련자에게 인식될 것이다. 그러한 조합은 본 개시 내용에 의해 고려되는 본 발명의 일부인 것으로 간주된다.