

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4011486号  
(P4011486)

(45) 発行日 平成19年11月21日(2007.11.21)

(24) 登録日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C09K 13/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 13/08
<b>C23G 5/028</b>	<b>(2006.01)</b>	C23G 5/028

請求項の数 22 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-559519 (P2002-559519)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成14年1月17日 (2002.1.17)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2004-524398 (P2004-524398A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245
(43) 公表日	平成16年8月12日 (2004.8.12)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/001373		
(87) 国際公開番号	W02002/059230	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成14年8月1日 (2002.8.1)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成16年11月26日 (2004.11.26)	(74) 代理人	100076691
(31) 優先権主張番号	09/768, 638		弁理士 増井 忠武
(32) 優先日	平成13年1月24日 (2001.1.24)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 2, 2-トリクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン及びフッ化水素の共沸様組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

本質的に 1, 2, 2-トリクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン及びフッ化水素からなる共沸組成物。

【請求項 2】

本質的にフッ化水素約 1 ~ 約 9.5 重量パーセント及び 1, 2, 2-トリクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン約 5 ~ 約 9.9 重量パーセントからなる共沸又は共沸様組成物であって、1.40 kPa (2.1 psia) ~ 4.60 kPa (6.6 psia) の圧力で 2.8 ~ 6.5 の沸点を有する組成物。

【請求項 3】

フッ化水素及び 1, 2, 2-トリクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンからなる、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】

フッ化水素が 1.5 ~ 8.0 重量パーセント の量で存在する、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 5】

フッ化水素が 7.0 ~ 8.0 重量パーセント の量で存在する、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 6】

1.40 kPa (2.1 psia) の圧力で 2.8 の沸点を有する、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 7】

2.40 kPa (3.5 psia) の圧力で 4.4 の沸点を有する、請求項 2 記載の組成物。

10

20

## 【請求項 8】

共沸又は共沸様組成物を形成する方法であって、該方法が本質的にフッ化水素 1 ~ 95 重量パーセント 及び 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン 5 ~ 99 重量パーセント をブレンドすることからなり、該組成物が 140 kPa ( 21 psia ) ~ 460 kPa ( 66 psia ) の圧力で 28 ~ 65 の沸点を有する方法。

## 【請求項 9】

組成物がフッ化水素及び 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン からなる、請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 10】

フッ化水素が 15 ~ 80 重量パーセント の量で存在する、請求項 8 記載の方法。

10

## 【請求項 11】

フッ化水素が 70 ~ 80 重量パーセント の量で存在する、請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 12】

組成物が 140 kPa ( 21 psia ) の圧力で 28 の沸点を有する、請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 13】

組成物が 240 kPa ( 35 psia ) の圧力で 44 の沸点を有する、請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 14】

1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン 及び少なくとも 1 種の不純物の混合物から 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン を取り出すための方法であって、フッ化水素を該 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン 及び該フッ化水素の共沸又は共沸様組成物を形成するのに十分な量で該混合物に添加し、その後、該共沸組成物を該不純物から分離することを含んでなる方法。

20

## 【請求項 15】

不純物が、1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン、フッ化水素、又は 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン 及びフッ化水素の混合物と近沸騰性共沸混合物を形成しない、請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 16】

不純物が含ハロゲン炭素化合物を含んでなる、請求項 14 記載の方法。

30

## 【請求項 17】

不純物が 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン に対して混和性がある、請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 18】

不純物が 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタクロロプロパン を含んでなる、請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 19】

分離が蒸留により行われる、請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 20】

共沸組成物が、本質的にフッ化水素 1 ~ 95 重量パーセント 及び 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン 5 ~ 99 重量パーセント からなる、請求項 14 に記載の方法。

40

## 【請求項 21】

共沸組成物が、本質的にフッ化水素 15 ~ 80 重量パーセント からなる、請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 22】

共沸組成物が、本質的にフッ化水素 70 ~ 80 重量パーセント からなる、請求項 14 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【発明の開示】

## 【0001】

## 技術分野

本発明は、1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン (HCF - 224aa) 及びフッ化水素の共沸組成物並びに共沸様組成物に関する。

## 【0002】

## 背景

近年、完全にハロゲン化されたクロロフルオロカーボン (CFC) が地球のオゾン層に対して有害であるということが万国共通の懸念となっている。したがって、塩素置換基が少ないか又は全く含有しないフッ素置換ヒドロカーボンを使用する動きが世界的に存在する。この点において、オゾン層破壊の可能性がゼロのヒドロフルオロカーボン (HFC) である 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンは、冷却系におけるジクロロジフルオロメタンや発泡剤としてのトリクロロフルオロメタンなどのクロロフルオロカーボンの代替物と考えられている。HFC、すなわち、炭素、水素及びフッ素だけを含有する化合物を製造することは、溶媒、発泡剤、冷却剤、洗浄剤、エアロゾル噴霧体、熱伝達媒体、誘電体、消化用組成物、及び動力サイクルの作業流体として使用するための環境的に望ましい製品を提供するという重要なテーマとなっている。フッ化水素を種々のヒドロクロロカーボン化合物と反応させることによりHFCなどのフルオロカーボンを製造することは、当技術分野において既知である。そのようなHFCは、オゾン層破壊種でないことから、ヒドロクロロフルオロカーボン (HCFC) 又はクロロフルオロカーボン (CFC) よりもはるかに環境的に有利であるばかりでなく、塩素含有性化合物と比べて不燃性であり無毒であるとも考えられている。

10

20

## 【0003】

1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245fa) は、米国特許第 5, 496, 866号及び5, 574, 192号 (どちらも参照によりその全体が本明細書中に援用される) に開示されるように当技術分野において周知である。

## 【0004】

現在のところ、実質的に純粋な 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを製造する際の間体が、1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン (HCF - 224aa) 及びフッ化水素の共沸又は共沸様混合物であることが分かっている。この中間体は、一旦形成したあと、抽出の手法によりその構成成分へと分離することができる。共沸組成物及び共沸様組成物は、エレクトロニクス産業において半導体をエッチングするための非水系エッチング剤、金属から表面酸化を除去するための組成物、並びに 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン (HFC - 227ca) などの更にフッ素化された誘導体を製造するための方法における中間体としての用途がある。

30

## 【0005】

## 発明の要旨

一の態様においては、本発明は、本質的に 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン及びフッ化水素からなる共沸組成物を提供する。

## 【0006】

本発明は、更に、本質的にフッ化水素約 1 ~ 約 95 重量パーセント及び 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン約 5 ~ 約 99 重量パーセントからなる共沸又は共沸様組成物であって、約 140 kPa (21 psia) ~ 約 460 kPa (66 psia) の圧力で約 28 ~ 約 65 の沸点を有する組成物を提供する。

40

## 【0007】

別の態様において、本発明は、共沸又は共沸様組成物を形成する方法であって、該方法がフッ化水素約 1 ~ 約 95 重量パーセント及び 1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン約 5 ~ 約 99 重量パーセントをブレンドすることを含んでなり、該組成物が約 140 kPa (21 psia) ~ 約 460 kPa (66 psia) の圧力で約 28 ~ 約 65 の沸点を有する、方法を提供する。

50

## 【 0 0 0 8 】

更に別の態様において、本発明は、1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン及び少なくとも1種の不純物の混合物から1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンを取り出すための方法であって、フッ化水素を該1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン及び該フッ化水素の共沸又は共沸様組成物を形成するのに十分な量で該混合物に添加し、その後、該共沸組成物を該不純物から分離することを含んでなる方法を提供する。

## 【 0 0 0 9 】

好ましい態様の具体的な説明

H C F C - 2 2 4 a a を調製する方法においては、前駆体試薬をフッ化水素でフッ素化する。そのような前駆体の反応生成物には、H C F C - 2 2 4 a a、未反応 H F 及び他の副生物が含まれる。副生物を除去すると、H C F C - 2 2 4 a a 及び H F の二成分の共沸組成物又は共沸様組成物が形成される。次いで、この二成分共沸又は共沸様組成物はその構成成分への分離に利用できる。

10

## 【 0 0 1 0 】

流体の熱力学状態は、その圧力、温度、液相組成、及び蒸気組成により定義される。真の共沸組成物については、所定の温度及び圧力範囲において液相組成及び蒸気相が本質的に等しい。実際上の観点から、このことは、相変化の間に諸成分を分離することができないということの意味する。本発明の目的のため、共沸様組成物とは、沸騰又は蒸発時にその沸騰特性が一定であり分別されない傾向があるという点かで、組成物が真の共沸混合物のようにふるまうことを意味する。沸騰又は蒸発の間に、液相組成はあるとしてもごくわずかだけ変化する。これは、液相組成及び気相組成が蒸発又は凝縮の間に実質的に変化する非共沸様組成物とは対照的である。候補混合物が本発明の意味の範囲内で共沸様であるかどうかを決定する一つのやり方は、その混合物を別々の成分へと分離すると予想される条件下で混合物のサンプルを蒸留することである。非共沸又は非共沸様である場合は、混合物は分別される、すなわち、最も沸点の低い成分がはじめに蒸留され、以下同様に、その種々の成分へと分離される。混合物が共沸様である場合は、第一留出物カットがわずかに測定可能量得られ、そのカットは全ての混合物成分を含有しており、絶えず沸騰するか又は単一物質のようにふるまう。共沸様組成物の別の特徴は、同じ成分を種々の割合で含有する一定の範囲の組成物が存在し、それらが共沸様であるということである。全てのそのような組成物は本明細書中で使用する「共沸様」という語に含められる。例として、異なる圧力において、所定の共沸混合物の組成は、組成物の沸点もそうであるように、少なくともわずかに変動するということは周知である。このように、二成分の共沸混合物は、少なくとも、温度及び/又は圧力に依存して組成を変動できるという点で独特なタイプの関係であることを象徴している。当技術分野において周知のように、共沸混合物の沸点は圧力で変動する。

20

30

## 【 0 0 1 1 】

本明細書中で使用するように、共沸混合物は、周囲の混合組成物の沸点に対して上限又は下限の沸点を示す液体混合物である。共沸又は共沸様組成物は、二種又はそれより多い異なる成分の混合物であり、所定の圧力下で液体の形態である場合は、実質的に一定の温度で沸騰し、その温度は諸成分の沸点よりも高くても低くてもよく、また、共沸又は共沸様組成物は、沸騰している液体組成と本質的に同一の蒸気組成を提供する。本発明の目的のために、共沸組成物には、共沸混合物のようにふるまう、すなわち、沸騰又は蒸発時に沸騰特性が一定であり分別されない傾向がある組成物を意味する共沸様組成物が含まれると定義する。このように、沸騰又は蒸発時に形成される蒸気の組成は、もとの液体組成と同じか又は実質的に同じである。それゆえ、沸騰又は蒸発時に、液体組成は、変化するとすれば最小限又は無視できる程度にのみ変化する。このことは、沸騰又は蒸発時に、液体組成が実質的な程度変化する非共沸様組成物とは対照的である。したがって、共沸又は共沸様組成物の本質的な特徴は、所定の圧力で液体組成の沸点が一定であることと、沸騰している組成物の上方の蒸気の組成が沸騰している液体の組成と本質的に同じであること、

40

50

すなわち、液体組成の諸成分が本質的に分別されないことである。共沸液体組成物又は共沸様液体組成物を異なる圧力で沸騰させる場合は、共沸組成物の各成分の沸点及び重量パーセントはどちらも変化しうる。このように、共沸又は共沸様組成物は、その諸成分間に存在する関係から、又は諸成分の組成範囲から、又は指定圧力で一定の沸点を有することを特徴とする組成物の各成分の正確な重量パーセントから定義することができる。

**【 0 0 1 2 】**

本発明は、共沸又は共沸様組成物を形成するための有効量のフッ化水素及びH C F C - 2 2 4 a aを含んでなる組成物を提供する。有効量とは、他の成分と組み合わせた場合に共沸又は共沸様混合物を形成をもたらし各成分の量を意味する。本発明の組成物は、好ましくは、本質的にフッ化水素とH C F C - 2 2 4 a aのみの組み合わせからなる二成分の共沸混合物である。

10

**【 0 0 1 3 】**

好ましい態様においては、本発明の組成物は、H Fを約1 ~ 約95重量パーセント、好ましくは約15 ~ 約80重量パーセント、最も好ましくは約70 ~ 約80重量パーセント含有する。好ましい態様においては、本発明の組成物は、H C F C - 2 2 4 a aを約5 ~ 約99重量パーセント、好ましくは約20 ~ 約85重量パーセント、最も好ましくは約20 ~ 約30重量パーセントの含有する。本発明の組成物は、約140 kPa ( 2 1 psia ) ~ 約460 kPa ( 6 6 psia ) の圧力で約28 ~ 約65 の沸点を有する。H Fが約80 ± 5重量パーセントでH C F C - 2 2 4 a aが約20 ± 5重量パーセントである共沸又は共沸様組成物は、140 kPa ( 2 1 psia ) において約28 で沸騰することが分かった。H Fが約75 ± 5重量パーセントでH C F C - 2 2 4 a aが約25 ± 5重量パーセントである共沸又は共沸様組成物は、240 kPa ( 3 5 psia ) において約44 で沸騰することが分かった。

20

**【 0 0 1 4 】**

本発明の別の好ましい態様においては、H C F C - 2 2 4 a aと、例えば、H C F C - 2 2 4 a aを調製する製造工程から生じうる不純物とを含有する混合物からH C F C - 2 2 4 a aを取り出すことができる。これは、フッ化水素をH C F C - 2 2 4 a a及び不純物の混合物に添加することにより行われる。その混合物に、H C F C - 2 2 4 a a及びフッ化水素の共沸組成物を形成するのに十分な量のフッ化水素を添加して、その後、共沸組成物を、例えば、蒸留、洗浄、又は他の当技術分野で認識される分離手段により不純物から分離する。好ましくは、不純物自体は、H C F C - 2 2 4 a a、フッ化水素、又はH C F C - 2 2 4 a a及びフッ化水素の混合物との近沸騰性 ( close-boiling ) 共沸混合物を形成しない。本明細書中で使用する近沸騰性共沸混合物という語は、本発明の共沸混合物の10 の範囲内に沸点を有する共沸混合物を意味する。

30

**【 0 0 1 5 】**

以下の非限定的な実施例は本発明を説明するのに助けとなるものである。

**実施例 1**

1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン ( H C F C - 2 2 4 a a ) 20 g を H F 80 g に溶解して、不均一系混合物を形成する。28 での混合物の蒸気圧は140 kPa ( 2 1 psia ) である。

40

**【 0 0 1 6 】****実施例 2**

1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン 25 g を H F 75 g に溶解して、不均一系混合物を形成する。44 での混合物の蒸気圧は240 kPa ( 3 5 psia ) である。

**【 0 0 1 7 】****実施例 3**

本質的に1, 2, 2 - トリクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン ( H C F C - 2 2 4 a a ) 及びH F からなる二成分の組成物をブレンドして、不均一系混合物を形成した。28 ~ 65 の温度範囲で気 - 液 - 液平衡を成立させた。上部液相、下部相、及

50

び蒸気相の組成をサンプリングした。混合物の蒸気圧も記録した。結果を表1に示す。28.3でのHFの蒸気圧は137kPa(19.8psia)であり、HFC-224aaの圧力は約7kPa(1psia)であることに注目すべきである。この表から、混合物の蒸気圧は各々個別の成分の蒸気圧よりも高いことが観察される。この表から、共沸組成物は28でHFが約80重量パーセントであり、44でHFが約75重量パーセントであることが分かる。

【0018】

【表1】

表1

温度 (°C)	圧力 (kPa(psia))	組成(重量%HF)		
		下層 液相	上層 液相	蒸気相
28.3	147(21.3)	0.48	93.4	79.7
43.6	239(34.6)	0.64	92.5	75.6
65.1	453(65.7)	0.92	75.6	15.3

10

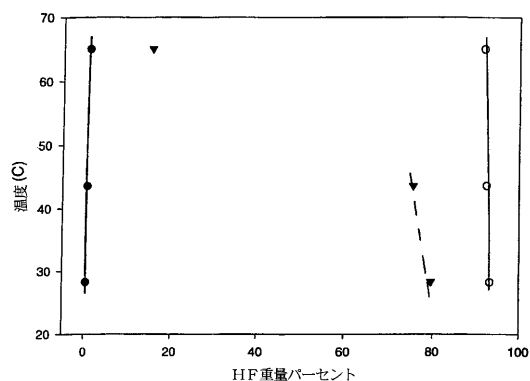
【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】 図1は、HFC-224aa及びHFについての気-液-液平衡(VLLE)プロットの図である。 20

【図1】

224/HFのVLLE



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100096013  
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100092015  
弁理士 桜井 周矩
- (72)発明者 ファム, ハン・サン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州14228, アムハースト, サンドリッジ・ドライブ 96, アパ  
ートメント 1
- (72)発明者 タン, スエ・サン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州14068, ゲッツヴィル, ヴァッサー・ドライブ 16
- (72)発明者 シング, ラジヴ・ラトナ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州14068, ゲッツヴィル, フォックスファイア・ドライブ 18

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 国際公開第99/062851(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 13/00  
C07C 19/08