

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7252709号  
(P7252709)

(45)発行日 令和5年4月5日(2023.4.5)

(24)登録日 令和5年3月28日(2023.3.28)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 C 19/01 (2006.01)	C 0 7 C 19/01
C 0 7 C 17/20 (2006.01)	C 0 7 C 17/20
C 0 7 C 17/25 (2006.01)	C 0 7 C 17/25
C 0 7 C 21/04 (2006.01)	C 0 7 C 21/04
C 0 7 C 21/18 (2006.01)	C 0 7 C 21/18

請求項の数 8 (全36頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2017-520367(P2017-520367)	(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 弁理士法人川口國際特許事務所
(65)公表番号	特表2017-531009(P2017-531009 A)	(72)発明者	ピガモ, アンヌ フランス国、69340・フランシェビ ル、リュ・ドゥ・ラ・シャベル・ドゥ・ ベル・エール・9
(43)公表日	平成29年10月19日(2017.10.19)	(72)発明者	ドゥル・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
(86)国際出願番号	PCT/FR2015/052694	(72)発明者	ペンドリンガー, ローラン
(87)国際公開番号	WO2016/059323		
(87)国際公開日	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)		
審判番号	不服2021-1191(P2021-1191/J1)		
審判請求日	令和3年1月28日(2021.1.28)		
(31)優先権主張番号	1459928		
(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)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパンを含有する組成物

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパンを少なくとも99重量%含み、トリクロロプロペンおよびテトラ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つの化合物を含む組成物であって、組成物中のこれらの化合物の各々の重量含有量が500ppm以下である組成物。

## 【請求項2】

前記化合物の各々は250ppm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。

## 【請求項3】

少なくとも99.5重量%の1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパンを含む請求項1または2に記載の組成物。

## 【請求項4】

組成物中の前記群の化合物の総重量含有量は500ppm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】

1, 1, 3 - トリクロロプロペン、3, 3, 3 - トリクロロプロペン、1, 1, 1, 3 - テトラクロロプロパン、1, 1, 2, 3 - テトラクロロプロパンおよび1, 1, 1, 2 - テトラ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以下であり、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 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

- 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンを製造する方法であって、
- 請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物の提供；
- この組成物とフッ化水素酸との反応

を含む該方法。

【請求項 7】

触媒フッ素化の単一工程を含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

触媒フッ素化の 2 つの連続工程、即ち：

- トランス形態の 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロパンを製造するために、気相中での前記組成物とフッ化水素酸との反応；
- 場合により前記トランス形態の 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロパンの精製；次いで
- 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンを製造するために、気相中での前記トランス形態の 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロパンとフッ化水素酸との反応を含む、請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、F - 240fa (1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン) に基づく組成物、および特に F - 1233zdE (トランス - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロパン) および / または F - 1234zeE (トランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン) を製造するためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

技術背景

フルオロオレフィン F - 1233zdE および F - 1234zeE 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】

F - 1233zdE のようなハイドロフルオロオレフィンの製造および / または特にハイドロクロロオレフィンまたはクロロハイドロカーボンのフッ素化によるハイドロフルオロオレフィンの製造は既知の実務である。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 - 1233zdE を得るための経路の中で、F - 240fa (1, 1, 1, 3, 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既知の実務である。この点に関して、例えば、U.S. 8,704,017 号が参照され、これは触媒の不存在下における液相でのフッ素化方法を記載する。

【0005】

別の考えられる方法は、触媒および、例えば、触媒の安定性を維持するために酸化剤、例えば、塩素の存在下での気相フッ素化である。

【0006】

さらに、化合物 F - 1233zdE を F - 1234zeE の逐次製造に使用することが知られている。この点に関して、例えば、U.S. 5,895,825 号が参照される。

【0007】

不純物の含有量が少ない F - 1233zdE を製造することができることが望ましい。特に、特定の毒性のあるおよび / または可燃性の不純物および / または重合し易い不純物

10

20

30

40

50

および／またはF-1233zdEから分離することが困難である不純物の形成を最小限に抑えるべきである。

【0008】

また、不純物の含有量が少ないF-1234zeEを製造することができることも望ましい。特に、特定の毒性のある不純物および／または重合し易い不純物および／またはF-1234zeEから分離することが困難である不純物の形成を最小限に抑えるべきである。

【0009】

従って、満足のいく純度のF-1233zdEおよびF-1234zeE組成物を得るための手段を提供する必要がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】米国特許第8704017号明細書

米国特許第5895825号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを少なくとも99重量%含み、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、テトラクロロプロパン、1,1,1,3,3-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、クロロプロペン、ジクロロプロペン、トリクロロプロペン、テトラクロロプロペン、ペンタクロロプロペンおよびヘキサクロロプロペ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つの化合物を含み、該化合物が500ppm以下の重量含有量で組成物中に存在する該組成物に関する。

20

【0012】

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。

30

【0013】

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。

【0014】

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、前記リストの全ての化合物の総重量含有量は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以下である。

40

【0015】

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1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを含む。

【0016】

一実施形態によれば、組成物は、ヘキサクロロプロパンおよびヘプ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200ppm以下、より具体的には100ppm以下、理想的には50ppm以下であり、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200ppm以下、より具体的には100ppm以下である。

50

0 ppm以下、理想的には50 ppm以下である。

【0017】

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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下であり、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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下である。

【0018】

一実施形態によれば、組成物は、テトラクロロプロペンおよび、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン以外の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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下であり、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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下である。

10

【0019】

一実施形態によれば、組成物は、2,3,3,3-テトラクロロプロペン、1,1,2,3-テトラクロロプロペン、1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパン、1,1,2,2,3-ペンタクロロプロパンおよび1,1,1,2,2-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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下であり、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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下である。

20

【0020】

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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下であり、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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下である。

30

【0021】

一実施形態によれば、組成物は、1,1,3-トリクロロプロペン、3,3,3-トリクロロプロペン、1,1,1,3-テトラクロロプロパン、1,1,2,3-テトラクロロプロパンおよび1,1,1,2-テトラ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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下であり、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、好ましくは200 ppm以下、より具体的には100 ppm以下、理想的には50 ppm以下である。

40

【0022】

本発明は、特にトランス形態の1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを製造する方法であって、

- 上記で定義した組成物の提供；
- 好ましくは気相中での、この組成物とフッ化水素酸の反応を含む該方法にも関する。

【0023】

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。

【0024】

50

一実施形態によれば、この方法は、触媒フッ素化の2つの連続した工程、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の反応；
- 場合により中間生成物の精製；次いで
- 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを製造するために、気相中の中間生成物とフッ化水素酸の反応

を含み、中間生成物は好ましくは、特にトランス形態の1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンである。

【0025】

本発明は従来技術の欠点を克服することを可能にする。より詳細には、本発明はF-240faに基づく組成物を提供し、その不純物の含有量は、それから製造されるF-1233zdEまたはF-1234zeE中の有害な不純物の存在を最小限に抑えることを可能にする。

10

【0026】

具体的には、F-1233zdEまたはF-1234zeE中に存在する不純物は、それらを製造するために使用されるF-240fa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-240faの不純物のいくつかはF-1233zdEまたはF-1234zeE中の異なる不純物に変換され得る。従って、F-240faに存在する不純物を制御することにより、F-1233zdEおよびF-1234zeE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。

20

【0027】

このような間接的な制御は、F-240faに対してF-240faの不純物を分離するよりもF-1233zdEの不純物をF-1233zdEから分離することがより困難であり得る限り、およびF-240faに対してF-240faの不純物を分離するよりもF-1234zeEの不純物をF-1234zeEから分離することがより困難である限り有利であり得る。これは、F-1233zdEの不純物（それぞれF-1234zeEの不純物）が非常に近い沸点を有するか、またはF-1233zdE（それぞれF-1234zeE）と共に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。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明の実施形態の説明

30

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。

【0029】

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。

【0030】

命名法

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示す。

【0031】

40

50

【表 1】

式	表記法	フルネーム
CCl <sub>3</sub> -CHCl-CCl <sub>3</sub>	F-220da	1,1,1,2,3,3,3-ヘプタクロロプロパン
CHCl <sub>2</sub> -CCl <sub>2</sub> -CCl <sub>3</sub>	F-220aa	1,1,1,2,2,3,3-ヘプタクロロプロパン
CF <sub>3</sub> -CHCl-CF <sub>3</sub>	F-226da	2-クロロ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン
CF <sub>3</sub> -CHF-CClF <sub>2</sub>	F-226ea	1-クロロ-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン
CF <sub>3</sub> -CFCI-CHF <sub>2</sub>	F-226ba	2-クロロ-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CHFCI	F-226ca	3-クロロ-1,1,1,2,2,3-ヘキサフルオロプロパン
CClF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	F-226cb	1-クロロ-1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン
CCl <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CCl <sub>3</sub>	F-230fa	1,1,1,3,3,3-ヘキサクロロプロパン
CHCl <sub>2</sub> -CHCl-CCl <sub>3</sub>	F-230da	1,1,1,2,3,3-ヘキサクロロプロパン
CHCl <sub>2</sub> -CCl <sub>2</sub> -CHCl <sub>2</sub>	F-230aa	1,1,2,2,3,3-ヘキサクロロプロパン
CH <sub>2</sub> Cl-CCl <sub>2</sub> -CCl <sub>3</sub>	F-230ab	1,1,1,2,2,3-ヘキサクロロプロパン
CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub> Cl	F-235fa	3-クロロ-1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン
CF <sub>3</sub> -CHF-CHFCI	F-235ea	1-クロロ-1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン
CHF <sub>2</sub> -CHF-CClF <sub>2</sub>	F-235eb	1-クロロ-1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパン
CHClF-CF <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	F-235ca	3-クロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン
CH <sub>2</sub> Cl-CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	F-235cb	3-クロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン
CH <sub>2</sub> F-CF <sub>2</sub> -CClF <sub>2</sub>	F-235cc	1-クロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン
CHF <sub>2</sub> -CHCl-CF <sub>3</sub>	F-235da	2-クロロ-1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン
CHF <sub>2</sub> -CClF-CHF <sub>2</sub>	F-235ba	2-クロロ-1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパン
CH <sub>2</sub> F-CClF-CF <sub>3</sub>	F-235bb	2-クロロ-1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロ

10

20

30

40

50

式	表記法	フルネーム
		パン
$CF_3-CH_2-CF_3$	F-236fa	1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン
$CHF_2-CF_2-CHF_2$	F-236ca	1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン
$CH_2F-CF_2-CF_3$	F-236cb	1,1,1,2,2,3-ヘキサフルオロプロパン
$CHF_2-CHF-CF_3$	F-236ea	1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン
$CHCl_2-CH_2-CCl_3$	F-240fa	1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン
$CHCl_2-CHCl-CHCl_2$	F-240da	1,1,2,3,3-ペンタクロロプロパン
$CH_2Cl-CHCl-CCl_3$	F-240db	1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパン
$CH_2Cl-CCl_2-CHCl_2$	F-240aa	1,1,2,2,3-ペンタクロロプロパン
$CH_3-CCl_2-CCl_3$	F-240ab	1,1,1,2,2-ペンタクロロプロパン
$CH_2F-CF_2-CHF_2$	F-245ca	1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン
$CF_3-CF_2-CH_3$	F-245cb	1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン
$CHF_2-CHF-CHF_2$	F-245ea	1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパン
$CH_2F-CHF-CF_3$	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
$CH_2Cl-CH_2-CCl_3$	F-250fb	1,1,1,3-テトラクロロプロパン
$CH_2Cl-CHCl-CHCl_2$	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
$CH_2Cl-CCl_2-CH_2Cl$	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
$CF_2Cl-CH_2-CH_2F$	F-253fa	1-クロロ-1,1,3-トリフルオロプロパン
$CH_2Cl-CH_2-CF_3$	F-253fb	1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン
$CF_2Cl-CH_2-CH_2F$	F-253fc	1-クロロ-1,1,3-トリフルオロプロパン
$CH_2F-CClF-CH_2F$	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
$CH_2Cl-CF_2-CH_2F$	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
$CHF_2-CHF-CH_2Cl$	F-253ea	3-クロロ-1,1,2-トリフルオロプロパン
$CHClF-CHF-CH_2F$	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
$CH_2Cl-CH_2-CHCl_2$	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
$CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$	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

10

20

30

40

50

式	表記法	フルネーム
$\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	F-260aa	1,2,2-トリクロロプロパン
$\text{CH}_2\text{-Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	F-270fa	1,3-ジクロロプロパン
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CHCl}_2$	F-270fb	1,1-ジクロロプロパン
$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$	F-270da	1,2-ジクロロプロパン
$\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$	F-270aa	2,2-ジクロロプロパン
$\text{CCl}_3\text{-CCl=CCl}_2$	F-1210xa	ヘキサクロロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CCl=CCl}_2$	F-1213xa	1,1,2-トリクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_2\text{Cl-CCl=CFCl}$	F-1213xb	1,2,3-トリクロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CFCl}_2\text{-CCl=CF}_2$	F-1213xc	2,3,3-トリクロロ-1,1,3-トリフルオロプロペン
$\text{CCl}_3\text{-CF=CF}_2$	F-1213yc	3,3,3-トリクロロ-1,1,2-トリフルオロプロペン
$\text{CFCl}_2\text{-CF=CFCl}$	F-1213yb	1,3,3-トリクロロ-1,2,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_2\text{Cl-CF=CCl}_2$	F-1213ya	1,1,3-トリクロロ-2,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CCl}_2\text{F-CF=CF}_2$	F-1214yc	3,3-ジクロロ-1,1,2,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CClF}_2\text{-CCl=CF}_2$	F-1214xc	2,3-ジクロロ-1,1,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CClF}_2\text{-CF=CFCl}$	F-1214yb	1,3-ジクロロ-1,2,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CCl=CFCl}$	F-1214xb	1,2-ジクロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CF=CCl}_2$	F-1214ya	1,2-ジクロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CCl=CF}_2$	F-1215xc	2-クロロ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン
$\text{CF}_2\text{-Cl-CF=CF}_2$	F-1215yc	3-クロロ-1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CF=CFCl}$	F-1215yb	1-クロロ-1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{-CF=CF}_2$	F-1216yc	ヘキサフルオロプロペン

10

20

30

40

50

式	表記法	フルネーム
$\text{CHCl}_2\text{-CCl=CCl}_2$	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
$\text{CHFCl-CCl=CF}_2$	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
$\text{CHFCI-CF=CF}_2$	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

10

20

30

40

50

式	表記法	フルネーム
$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHF}$	F-1224xe	2-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$	F-1224yd	1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$	F-1225zc	1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	F-1225yc	1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$	F-1225ye	1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$	F-1230xa	1,1,2,3-テトラクロロプロペン
$\text{CHCl}_2-\text{CCl}=\text{CHCl}$	F-1230xd	1,2,3,3-テトラクロロプロペン
$\text{CCl}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$	F-1230xf	2,3,3,3-テトラクロロプロペン
$\text{CHCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$	F-1230za	1,1,3,3-テトラクロロプロペン
$\text{CCl}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$	F-1230zd	1,3,3,3-テトラクロロプロペン
$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$	F-1233xf	2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	F-1233yf	3-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCl}$	F-1233yd	1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$	F-1233zd	1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{CCl}=\text{CHF}$	F-1233xe	2-クロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CHClF}-\text{CF}=\text{CHF}$	F-1233ye	3-クロロ-1,2,3-トリフルオロプロペン
$\text{CClF}_2\text{CH}=\text{CHF}$	F-1233ze	3-クロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CF}=\text{CF}_2$	F-1233yc	3-クロロ-1,1,2-トリフルオロプロペン
$\text{CFH}_2\text{CCl}=\text{CF}_2$	F-1233xc	2-クロロ-1,1,3-トリフルオロプロペン
$\text{CFClH}-\text{CH}=\text{CF}_2$	F-1233zc	3-クロロ-1,1,3-トリフルオロプロペン
$\text{CFH}_2\text{CF}=\text{CFCl}$	F-1233yb	1-クロロ-1,2,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CH}=\text{CFCl}$	F-1233zb	1-クロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	F-1234yf	2,3,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	F-1234ze	1,3,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}_2$	F-1234yc	1,1,2,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$	F-1234zc	1,1,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$	F-1234ye	1,2,3,3-テトラフルオロプロペン
$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$	F-1240xa	1,1,2-トリクロロプロペン
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CHCl}$	F-1240xd	1,2,3-トリクロロプロペン
$\text{CHCl}_2-\text{CCl}=\text{CH}_2$	F-1240xf	2,3,3-トリクロロプロペン
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$	F-1240za	1,1,3-トリクロロプロペン
$\text{CHCl}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$	F-1240zd	1,3,3-トリクロロプロペン
$\text{CCl}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	F-1240zf	3,3,3-トリクロロプロペン

10

20

30

40

50

式	表記法	フルネーム
CCIF <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F-1242zf	3-クロロ-3,3-ジフルオロプロペン
CHClF-CF=CH <sub>2</sub>	F-1242yf	3-クロロ-2,3-ジフルオロプロペン
CHF <sub>2</sub> -CCl=CH <sub>2</sub>	F-1242xf	2-クロロ-3,3-ジフルオロプロペン
CH <sub>3</sub> -CCl=CF <sub>2</sub>	F-1242xc	2-クロロ-1,1-ジフルオロプロペン
CH <sub>2</sub> Cl-CH=CF <sub>2</sub>	F-1242zc	3-クロロ-1,1-ジフルオロプロペン
CH <sub>2</sub> Cl-CF=CHF	F-1242ye	3-クロロ-1,2-ジフルオロプロペン
CH <sub>2</sub> F-CCl=CHF	F-1242xe	2-クロロ-1,3-ジフルオロプロペン
CHFCI-CH=CHF	F-1242ze	3-クロロ-1,3-ジフルオロプロペン
CH <sub>2</sub> F-CF=CHCl	F-1242yd	1-クロロ-2,3-ジフルオロプロペン
CHF <sub>2</sub> -CH=CHCl	F-1242zd	1-クロロ-3,3-ジフルオロプロペン
CH <sub>2</sub> F-CH=CF <sub>2</sub>	F-1243zc	1,1,3-トリフルオロプロペン
CH <sub>3</sub> -CF=CF <sub>2</sub>	F-1243yc	1,1,2-トリフルオロプロペン
CF <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F-1243zf	3,3,3-トリフルオロプロペン
CH <sub>2</sub> F-CF=CHF	F-1243ye	1,2,3-トリフルオロプロペン
CHF <sub>2</sub> -CF=CH <sub>2</sub>	F-1243yf	2,3,3-トリフルオロプロペン
CHF <sub>2</sub> -CH=CHF	F-1243ze	1,3,3-トリフルオロプロペン
CH <sub>3</sub> -CH=CCl <sub>2</sub>	F-1250za	1,1-ジクロロプロペン
CH <sub>3</sub> -CCl=CHCl	F-1250xd	1,2-ジクロロプロペン
CH <sub>2</sub> Cl-CCl=CH <sub>2</sub>	F-1250xf	2,3-ジクロロプロペン
CH <sub>2</sub> Cl-CH=CHCl	F-1250zd	1,3-ジクロロプロペン
CHCl <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F-1250zf	3,3-ジクロロプロペン
CH <sub>3</sub> -CH=CF <sub>2</sub>	F-1252zc	1,1-ジフルオロプロペン
CH <sub>3</sub> -CF=CHF	F-1252ye	1,2-ジフルオロプロペン
CH <sub>2</sub> F-CF=CH <sub>2</sub>	F-1252yf	2,3-ジフルオロプロペン
CHF <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F-1252zf	3,3-ジフルオロプロペン
CH <sub>3</sub> -CCl=CH <sub>2</sub>	F-1260xf	2-クロロプロペン
CH <sub>3</sub> -CH=CHCl	F-1260zd	1-クロロプロペン
CH <sub>2</sub> Cl-CH=CH <sub>2</sub>	F-1260zf	3-クロロプロペン

### 【 0 0 3 2 】

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し、表示される最大含有量は、形態が E または Z という文字で明確になっている場合を除いて、2 つの可能な形態に関する総含有量である。

### 【 0 0 3 3 】

また、最後の 2 文字を有さない上記表の表記法を使用して、名称「F - 2 2 0」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 - 2 3 0」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 4 】

本発明による組成物

本発明は F - 2 4 0 f a に基づく組成物を提案する。F - 2 4 0 f a の含有量は 9 9 %

10

20

30

40

50

以上である。

【0035】

特定の実施形態によれば、それは、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、または99.95%以上である。

【0036】

本発明による組成物はまた、シリーズF-220、F-230、F-240 (F-240faを除く)、F-250、F-260、F-270、ならびにシリーズF-1210、F-1220、F-1230 (F-1230zaおよびF-1230zを除き、これらは場合によりより多い量で存在し得る)、F-1240、F-1250およびF1260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する。

【0037】

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。

【0038】

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の含有量で存在することができる。

【0039】

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以下の含有量であるそのような組成物に関する。

【0040】

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。

【0041】

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。

【0042】

10

20

30

40

50

一実施形態は、組成物中に場合により存在する上記の追加の化合物のリストの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。

【0043】

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。

【0044】

例えば、追加の化合物のリストの各化合物は、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。

10

【0045】

本発明による組成物は、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、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、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

【0046】

場合により存在するシリーズF-220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。

30

【0047】

例えば、場合により存在するF-220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。

40

【0048】

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。

50

ら 4 5 0 p p m、または 4 5 0 から 5 0 0 p p m であることができる。

【 0 0 4 9 】

本発明による組成物は、特に、シリーズ F - 2 3 0 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 5 0 0 p p m 以下、または 4 5 0 p p m 以下、または 4 0 0 p p m 以下、または 3 5 0 p p m 以下、または 3 0 0 p p m 以下、または 2 5 0 p p m 以下、または 2 0 0 p p m 以下、または 1 5 0 p p m 以下、または 1 0 0 p p m 以下、または 7 5 p p m 以下、または 5 0 p p m 以下、または 2 5 p p m 以下、または 1 0 p p m 以下、または 5 p p m 以下の含有量で存在し、組成物中のシリーズ F - 2 3 0 の化合物の総含有量は、好ましくは 5 0 0 p p m 以下、または 4 5 0 p p m 以下、または 4 0 0 p p m 以下、または 3 5 0 p p m 以下、または 3 0 0 p p m 以下、または 2 5 0 p p m 以下、または 2 0 0 p p m 以下、または 1 5 0 p p m 以下、または 1 0 0 p p m 以下、または 7 5 p p m 以下、または 5 0 p p m 以下、または 2 5 p p m 以下、または 1 0 p p m 以下、または 5 p p m 以下である。

【 0 0 5 0 】

場合により存在するシリーズ F - 2 3 0 の各化合物は、1 p p m 以上、または 2 p p m 以上、または 3 p p m 以上、または 5 p p m 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 - 2 3 0 の化合物の総含有量は、1 p p m 以上、または 2 p p m 以上、または 3 p p m 以上、または 5 p p m 以上であることができる。

【 0 0 5 1 】

例えば、場合により存在するシリーズ F - 2 3 0 の各化合物は、1 から 5 p p m の含有量で、または 5 から 1 0 p p m の含有量で、または 1 0 から 2 5 p p m の含有量で、または 2 5 から 5 0 p p m の含有量で、または 5 0 から 7 5 p p m の含有量で、または 7 5 から 1 0 0 p p m の含有量で、または 1 0 0 から 1 5 0 p p m の含有量で、または 1 5 0 から 2 0 0 p p m の含有量で、または 2 0 0 から 2 5 0 p p m の含有量で、または 2 5 0 から 3 0 0 p p m の含有量で、または 3 0 0 から 3 5 0 p p m の含有量で、または 3 5 0 から 4 0 0 p p m の含有量で、または 4 0 0 から 4 5 0 p p m の含有量で、または 4 5 0 から 5 0 0 p p m の含有量で存在することができる。

【 0 0 5 2 】

例えば、組成物中のシリーズ F - 2 3 0 の化合物の総含有量は、1 から 5 p p m、または 5 から 1 0 p p m、または 1 0 から 2 5 p p m、または 2 5 から 5 0 p p m、または 5 0 から 7 5 p p m、または 7 5 から 1 0 0 p p m、または 1 0 0 から 1 5 0 p p m、または 1 5 0 から 2 0 0 p p m、または 2 0 0 から 2 5 0 p p m、または 2 5 0 から 3 0 0 p p m、または 3 0 0 から 3 5 0 p p m、または 3 5 0 から 4 0 0 p p m、または 4 0 0 から 4 5 0 p p m の含有量で、または 4 5 0 から 5 0 0 p p m の含有量で存在することができる。

【 0 0 5 3 】

本発明による組成物は、特に、シリーズ F - 2 4 0 の 1 つ以上の化合物を含むことができ、各々 (F - 2 4 0 f a を除く) は組成物中に 5 0 0 p p m 以下、または 4 5 0 p p m 以下、または 4 0 0 p p m 以下、または 3 5 0 p p m 以下、または 3 0 0 p p m 以下、または 2 5 0 p p m 以下、または 2 0 0 p p m 以下、または 1 5 0 p p m 以下、または 1 0 0 p p m 以下、または 7 5 p p m 以下、または 5 0 p p m 以下、または 2 5 p p m 以下、または 1 0 p p m 以下、または 5 p p m 以下の含有量で存在し、組成物中のシリーズ F - 2 4 0 (F - 2 4 0 f a を除く) の化合物の総含有量は、好ましくは 5 0 0 p p m 以下、または 4 5 0 p p m 以下、または 4 0 0 p p m 以下、または 3 5 0 p p m 以下、または 3 0 0 p p m 以下、または 2 5 0 p p m 以下、または 2 0 0 p p m 以下、または 1 5 0 p p m 以下、または 1 0 0 p p m 以下、または 7 5 p p m 以下、または 5 0 p p m 以下、または 2 5 p p m 以下、または 1 0 p p m 以下、または 5 p p m 以下である。

【 0 0 5 4 】

場合により存在するシリーズ F - 2 4 0 (F - 2 4 0 f a を除く) の各化合物は、1 p p m 以上、または 2 p p m 以上、または 3 p p m 以上、または 5 p p m 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 - 2 4 0 (F - 2

10

20

30

40

50

40 f a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。

【0055】

例えば、シリーズF-240 (F-240 f aを除く)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

【0056】

例えば、組成物中のシリーズF-240 (F-240 f aを除く)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。

【0057】

20

F-240 f aは、上で列挙した量より著しく高い量で存在し得る。

【0058】

本発明による組成物は、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、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。

30

【0059】

場合により存在するシリーズF-250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。

【0060】

例えば、場合により存在するシリーズF-250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。

40

【0061】

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5

50

0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。

【0062】

本発明による組成物は、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、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。

10

【0063】

場合により存在するシリーズF-260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以上、または3 ppm以上、または5 ppm以上であることができる。

20

【0064】

例えば、場合により存在するシリーズF-260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。

30

【0065】

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。

【0066】

本発明による組成物は、特に、シリーズF-270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、組成物中のシリーズF-270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

【0067】

50

場合により存在するシリーズF-270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-270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。

【0068】

例えば、場合により存在するシリーズF-270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。

【0069】

例えば、組成物中のシリーズF-270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。

【0070】

本発明による組成物は、特に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F-1210xaを含むことができる。

【0071】

F-1210xa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。

【0072】

例えば、F-1210xa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。

【0073】

本発明による組成物は、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、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。

10

20

30

40

50

## 【0074】

場合により存在するシリーズ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、組成物中のシリーズF-1220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。

## 【0075】

例えば、場合により存在するシリーズF-1220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

## 【0076】

例えば、組成物中のシリーズF-1220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。

20

## 【0077】

本発明による組成物は、特に、シリーズF-1230 (F-1230zaおよびF-1230zdを除き、これらは場合により多い量で存在し得る) 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、組成物中のシリーズF-1230 (F-1230zaおよびF-1230zd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。

30

## 【0078】

場合により存在するシリーズF-1230 (F-1230zaおよびF-1230zdを除く) 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-1230 (F-1230zaおよびF-1230zd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。

40

## 【0079】

例えば、場合により存在するシリーズF-1230 (F-1230zaおよびF-1230zdを除く) 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

50

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。

【0080】

例えば、組成物中のシリーズF-1230 (F-1230za およびF-1230zdを除く) 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。

10

【0081】

F-1230za およびF-1230zdは、上で列挙した量よりも著しく多い量で存在し得る。これらの化合物は、F-1234zeの前駆体である。

【0082】

本発明による組成物は、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、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、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。

20

【0083】

場合により存在するシリーズF-1240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。

30

【0084】

例えば、場合により存在するシリーズF-1240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。

40

【0085】

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。

【0086】

本発明による組成物は、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、各々は組成物中に500 ppm以下、または450 ppm以下、または400 ppm

50

m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、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、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。

## 【0087】

10

場合により存在するシリーズF-1250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。

## 【0088】

例えば、場合により存在するシリーズF-1250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。

20

## 【0089】

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。

30

## 【0090】

本発明による組成物は、特に、シリーズF-1260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、組成物中のシリーズF-1260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

## 【0091】

場合により存在するシリーズF-1260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-1260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。

## 【0092】

50

例えば、場合により存在するシリーズF - 1 2 6 0 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。

#### 【0093】

例えば、組成物中のシリーズF - 1 2 6 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。

10

#### 【0094】

F - 1 2 3 3 z d E との混合物として特に望ましくない不純物は、  
 - シリーズF - 1 2 1 5 、特にF - 1 2 1 5 x c およびF - 1 2 1 5 y c の分子；  
 - シリーズF - 1 2 2 4 、特にF - 1 2 2 4 y c 、F - 1 2 2 4 z c およびF - 1 2 2 4 y e の分子；  
 - F - 1 2 3 3 z d E 以外のシリーズF - 1 2 3 3 、特にF - 1 2 3 3 x f 、F - 1 2 3 3 x c およびF - 1 2 3 3 y c の分子；  
 - シリーズF - 1 2 4 2 、特にF - 1 2 4 2 z f の分子

20

である。

#### 【0095】

分子F - 1 2 1 5 x c 、F - 1 2 1 5 y b およびF - 1 2 1 5 y c は、F - 1 2 3 3 z d E と同様の沸点を有し、従ってそれから分離することが困難である。

#### 【0096】

それらの反応性のために、基 = C F<sub>2</sub> を有する分子は毒生物学的影響の危険性も有する。これは、上記の分子のうちF - 1 2 1 5 x c およびF - 1 2 1 5 y c に関係する。

30

#### 【0097】

結果として、シリーズF - 1 2 1 5 の化合物の前駆体（特に、F - 1 2 1 5 x c およびF - 1 2 1 5 y c 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。

#### 【0098】

フッ素化反応によるF - 1 2 1 5 x c およびF - 1 2 1 5 y c の考えられる前駆体は、F - 1 2 1 0 x a 、F - 2 2 0 d a (F - 1 2 1 0 x a 経由) およびF - 2 2 0 a a (F - 1 2 1 0 x a 経由) である。

#### 【0099】

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 - 1 2 1 0 およびF - 2 2 0 の化合物の中の少なくとも1つの化合物を含有し、そうでなければ  
 - シリーズF - 1 2 1 0 およびF - 2 2 0 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、そうでなければ

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-1210xa、F-220daおよびF-220aaのうちの少なくとも1つの化合物を含有し、そうでなければ

- 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、例えば、1から5 ppmである。

10

#### 【0100】

クロロフッ素化反応によるF-1215xcおよびF-1215ycの他の考えられる前駆体(F-1233zdE)が気相中で塩素の存在下でのフッ素化によって製造できることを考えれば)は、シリーズF-1220、F-1230、F-1240、F-1250およびF-1260の化合物である。

#### 【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、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、F-1230(F-1230zaおよびF-1230zdを除く)、F-1240、F-1250およびF-1260の化合物の中の少なくとも1つの化合物を含有し、そうでなければ

- シリーズF-1220、F-1230(F-1230zaおよびF-1230zdを除く)、F-1240、F-1250およびF-1260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である。

20

#### 【0102】

さらに、本発明による他の有利な組成物は、

- 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、F-1220、F-1230(F-1230zaおよびF-1230zdを除く)、F-1240、F-1250、F-1260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、そうでなければ

- シリーズF-1210、F-1220、F-1230(F-1230zaおよびF-1230zdを除く)、F-1240、F-1250、F-1260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である。

30

40

#### 【0103】

F-1230zaおよびF-1230zdは、上に列挙した量よりも著しく高い量で存在し得る。

#### 【0104】

分子F-1224xe、F-1224yd、F-1224ye、F-1224zbおよびF-1224zcは、F-1233zdEと同様の沸点を有し、従ってそれから分離することが困難である。これらの反応性のために、=CF<sub>2</sub>基を有する分子は毒物学的影響

50

の危険性も有する。これは、上記の分子のうち F - 1224yc および F - 1224zc に関係する。さらに、化合物 F - 1224ye は、連続的なフッ素化によって、その毒性についても知られている化合物 F - 1225ye をもたらす場合がある。

【0105】

結果として、シリーズ F - 1224 の化合物の前駆体（特に、F - 1224yc、F - 1224zc および F - 1224ye 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。

【0106】

フッ素化反応による F - 1224yc の考えられる前駆体は、F - 1220xa、F - 230aa (F - 1220xa 経由) および F - 230da (F - 1220xa 経由) である。

10

【0107】

フッ素化反応による F - 1224zc の考えられる前駆体は、F - 1220za、F - 230fa (F - 1220za 経由) および F - 230da (F - 1220za 経由) である。

【0108】

フッ素化反応による F - 1224ye 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。

【0109】

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  
 、そうでなければ

- 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、そうでなければ

- 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 - 1220xa、F - 1220za、F - 1220xd、F - 230aa、F - 230fa、F - 230ab および F - 230da のうちの少なくとも 1 つの化合物を含有し、  
 そうでなければ

- F - 1220xa、F - 1220za、F - 1220xd、F - 230aa、F - 230fa、F - 230ab および F - 230da 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。

30

【0110】

クロロフッ素化反応による F - 1224yc、F - 1224zc および F - 1224ye の他の考えられる前駆体 (F - 1233zdE が気相中で塩素の存在下でのフッ素化によって製造できことを考えれば) は、シリーズ F - 1230、F - 1240、F - 1250 および F - 1260 の化合物である。

【0111】

従って、本発明による有利な組成物は、

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、シリーズ F - 1230 (F - 1230za および F - 1230zd を除く)、F - 1240 、F - 1250 および F - 1260 の化合物の中の少なくとも 1 つの化合物を含有し、そうでなければ

- シリーズ F - 1230 (F - 1230za および F - 1230zd を除く)、F - 1240 、F - 1250 および F - 1260 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 である。

【0112】

さらに、本発明による他の有利な組成物は、

- 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 、F - 1230 (F - 1230za および F - 1230zd を除く)、F - 1240 、F - 1250 、F - 1260 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、そうでなければ

- シリーズ F - 1220 、F - 1230 (F - 1230za および F - 1230zd を除く)、F - 1240 、F - 1250 、F - 1260 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 である。

【0113】

F - 1230za および F - 1230zd は、上に列挙した量よりも著しく高い量で存在し得る。

【0114】

シリーズ F - 1233 の分子はまた、F - 1233zdE の沸点に近い沸点を有し、従ってそれから分離することが困難である。

【0115】

ところで、F - 1233xf は重合する傾向が高く、長鎖ポリマーを生成し、これはその後に白色結晶の形で沈着することがある。従って、所望の用途において F - 1233zdE の使用を容易にするために、最終化合物中にこの不安定な不純物が存在するのを避けることが好ましい。

【0116】

さらに、分子 F - 1233xc および F - 1233yc は、=CF<sub>2</sub> 基を有し、毒生物学的影響の危険性を有する場合がある。

【0117】

フッ素化反応による F - 1233xf の考えられる前駆体は、F - 1230xf 、F - 1230xa 、F - 240db (F - 1230xf および / または F - 1230xa 経由) 、F - 240ab (F - 1230xf 経由) および F - 240aa (F - 1230xa 経由) である。

【0118】

フッ素化反応による F - 1233xc および F - 1233yc の考えられる前駆体は、F - 1230xa 、F - 240db (F - 1230xa 経由) および F - 240aa (F - 1230xa 経由) である。

【0119】

10

20

30

40

50

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-1230 (F-1230zaおよびF-1230zdを除く) およびF-2  
 40 (F-240faを除く) の化合物の中の少なくとも1つの化合物を含有し、そうで  
 なければ

- シリーズF-1230 (F-1230zaおよびF-1230zdを除く) およびF-  
 - 240 (F-240faを除く) 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10  
 0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、そうでなければ

- 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-1230xf、F-1230xa、F-240db、F-240abおよびF240  
 aaの中の少なくとも1つの化合物を含有し、そうでなければ

- F-1230xa、F-240db、F-240abおよびF240aa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15  
 0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。

#### 【0120】

F-240fa、F-1230zaおよびF-1230zdは、上に列挙した量よりも  
 著しく高い量で存在し得る。

#### 【0121】

クロロフッ素化反応によるF-1233xf、F-1233ycおよびF-1233xc  
 の他の考えられる前駆体 (F-1233zdEが気相中で塩素の存在下でのフッ素化に  
 よって製造できることを考えれば) は、シリーズF-1240、F-1250およびF-  
 1260の化合物である。

#### 【0122】

従って、さらに、本発明による他の有利な組成物は、

- 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、F-1250およびF-1260の化合物の中の少なくとも1つの  
 化合物を含有し、そうでなければ

- シリーズF-1230 (F-1230zaおよびF-1230zdを除く) 、F-1  
 240、F-1250、F-1260およびF-240 (F-240faを除く) 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10  
 0 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。

#### 【0123】

F-240fa、F-1230zaおよびF-1230zdは、上に列挙した量よりも  
 著しく高い量で存在し得る。

#### 【0124】

分子F-1242zfもF-1233zdEの沸点に近い沸点を有し、従ってそれから  
 分離することが困難である。事実、この化合物は、連続フッ素化としてF-1243zf

10

20

30

40

50

を形成する傾向があり、その分子はその毒性のために望ましくない。

【0125】

フッ素化反応によるF-1242zf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。

【0126】

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  
 、そうでなければ

- 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、そうでなければ

- 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-25  
 0dbの中の少なくとも1つの化合物を含有し、そうでなければ

- F-1240za、F-1240zf、F-250fb、F-250daおよびF-  
 250db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 p  
 pm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。

【0127】

（気相中で塩素の存在下でのフッ素化によってF-1233zdEを製造できることを  
 考えれば）クロロフッ素化反応によるF-1242zfの他の考えられる前駆体は、シリ  
 ズF-1250およびF-1260の化合物である。

【0128】

従って、さらに、本発明による他の有利な組成物は、

- 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-1250およびF-1260の化合物の中の少なくとも1つの化合物を含有  
 し、そうでなければ

- シリーズF-1240、F-1250、F-1260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である。

【0129】

F-1234zeEとの混合物として特に望ましくない不純物は、

- シリーズF-1216、特にF-1216ycの分子；  
 - シリーズF-1225、特にF-1225yeおよびF-1225zcの分子；  
 - シリーズF-1243、特にF-1243zfの分子；および  
 - F-1234zeE以外のシリーズF-1234、特にF-1234yfの分子

である。

10

20

30

40

50

## 【0130】

F - 1216yc は毒性があり、F - 1234zeE の沸点に近い沸点を有しており、従ってそれから分離することは困難である。フッ素化によるその前駆体は、F - 1215xc および F - 1215yc である。そのような化合物の存在を防止する方法は、既に上記に記載されている。

## 【0131】

F - 1225ye および F - 1225zc は毒性があり、F - 1234zeE の沸点に近い沸点を有しており、従ってそれから分離することは困難である。フッ素化によるその前駆体は、F - 1224ye および F - 1224zc である。そのような化合物の存在を防止する方法は、既に上記に記載されている。

10

## 【0132】

F - 1243zf は毒性があり、F - 1234zeE の沸点に近い沸点を有しており、従ってそれから分離することは困難である。フッ素化によるその前駆体は F - 1242zf である。この化合物の存在を防止する方法は、既に上記に記載されている。

## 【0133】

F - 1234yf は、F - 1234zeE との混合物中に過度に大量に存在すべきでない物質である。例えば、その含有量は、500 ppm 以下であるべきである。ところで、この 2 つの化合物の沸点は近く、従来の分離が困難である。フッ素化による F - 1234yf の前駆体は F - 1233xf である。この化合物の存在を防止する方法は、既に上記に記載されている。

20

## 【0134】

シリーズ F - 270 の分子の存在は、フッ素化反応が塩素の存在下で気相中で行われる場合 (F - 1234zeE の製造のために)、これらの分子は塩素化およびフッ素化され、上に列挙した望ましくない不純物の一部を生成する場合がある限り、望ましくないことがあることに留意すべきである。

## 【0135】

## 本発明による組成物の調製

F - 240fa の製造は、例えば、U S 5 7 0 5 7 7 9 号から知られている。この文献は、以下による F - 240fa の製造方法を提案している。

- 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 - 1240fa を得るための F - 250fb の光塩素化。

30

## 【0136】

次いで、本発明による組成物は、上記の他の化合物、特に F - 240db (これは一般に塩素化の大部分の副生成物である) ならびに F - 230 および / または F - 220 および / または F - 210 のような塩素化の他の副生成物に関して、F - 240fa 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。

## 【0137】

これらの分離工程は、好ましくは、従来の吸收 / 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。

40

## 【0138】

第 1 の分離は、一般に、大気圧下または減圧下での標準的な蒸留 (プレート付きカラム、充填物を有するカラム) 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 - 240fa 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 - 240fa の純度は最低 99.8 % に達する。

## 【0139】

50

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。

【0140】

F-240fa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-240fa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。

【0141】

ゼオライトは2以下のSi/Al比を有することが好ましい。ゼオライトのSi/Al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モレキュラーシープ、5Aモレキュラーシープ、10Xモレキュラーシープおよび13Xモレキュラーシープ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-240fa中の含水量を同時に減少させることもできる。

10

【0142】

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-240fa中の含水量を減少させることができる。

【0143】

液相中でF-240fa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-240faを固定床に連続的に通す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-240fa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50h<sup>-1</sup>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。

20

【0144】

F-240fa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3MPa、好ましくは0から1MPaである。圧力が3MPa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可能性がある。

30

【0145】

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-240fa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。

40

【0146】

不純物を含むF-240faが、液相中でゼオライトおよび/または活性炭と接触して配置され、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-240dbは、99.9%より高い純度で得ることができる。

【0147】

F-1233zdE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-1233zdEを製造するために使用することができる。

【0148】

フッ素化は、米国特許第8704017号に記載されているような液相でのフッ素化で

50

あってもよい。

【0149】

あるいは、および好ましくは、フッ素化は、塩素の存在下でのHFによる気相での触媒フッ素化である。

【0150】

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。挙げができる例には、FeCl<sub>3</sub>、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、AlF<sub>3</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、オキシフッ化アルミナおよびフッ化アルミナ）である。

10

【0151】

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。

【0152】

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）、FR2748473号（4頁）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。

20

【0153】

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

【0154】

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、クロムを0.5から20重量%およびニッケルを0.5から20重量%、好ましくは各々を2重量%から10重量%を含むことができる。

20

【0155】

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。

30

【0156】

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。

【0157】

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。

40

【0158】

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、本明細書においてこれに対する参照が明確になれる。

【0159】

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であることが好ましい。

【0160】

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。

【0161】

50

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。

#### 【0162】

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。

#### 【0163】

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。

10

#### 【0164】

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；
- 0.01:100から5:100、好ましくは0.1:100から4:100、より特に好ましくは0.5:100から3:100のCl<sub>2</sub>/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150から450、より具体的には200から300の温度（触媒床の温度）で行うことができる。

20

#### 【0165】

フッ素化から得られた生成物流は、精製された形態のF-1233zdEを回収し、存在する他の化合物（HC1、未反応HF、未反応F-240fa、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。

#### 【0166】

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。

#### 【0167】

30

得られたF-1233zdE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、または10 ppm未満、または5 ppm未満のF-1233xf；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-1242zf；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-1215yc；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-1215xc；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-1224yc；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-1224ye；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

40

50

0 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-1224zcを含む。

【0168】

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に）フッ素化の終了時に得られる。

【0169】

F-1234zeEの製造

本発明による組成物は、先の工程で形成されたF-1233zdEから出発する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-1234zeEを製造するために使用することができる。

【0170】

フッ素化は、HFを用いた気相での触媒フッ素化であることができる。

【0171】

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。挙げができる例には、FeCl<sub>3</sub>、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、AlF<sub>3</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、オキシフッ化アルミナおよびフッ化アルミナ）である。

【0172】

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。

【0173】

これに関しては、WO 2007/079431号（7頁1から5行および28から32行）、US 5895825号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。

【0174】

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

【0175】

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、クロムを0.5から20重量%およびニッケルを0.5から20重量%、好ましくは各々を2重量%から10重量%を含むことができる。

【0176】

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。

【0177】

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、US 4902838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。

【0178】

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。

【0179】

WO 2009/118628号（特に4頁30行から7頁16行）を参照することができ、本明細書においてこれに対する参照が明確になれる。

10

20

30

40

50

## 【0180】

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 であることが好ましい。

## 【0181】

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。

## 【0182】

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。

10

## 【0183】

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。

## 【0184】

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。

20

## 【0185】

気相フッ素化反応は、

- 1 : 1 から 150 : 1 、好ましくは 1.5 : 1 から 100 : 1 、より特に好ましくは 2 : 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。

## 【0186】

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、より具体的には70 から300 時間である。

30

## 【0187】

酸化剤、好ましくは酸素は、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0.0005 から2 、好ましくは0.01 から1.5 である。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。

## 【0188】

フッ素化から得られた生成物流は、精製された形態のF-1234zeE を回収し、存在する他の化合物（HCl 、未反応HF 、未反応F-240fa 、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。

40

## 【0189】

参照が明確になされているWO 2012 / 098421 号およびWO 2012 / 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。

## 【0190】

得られたF-1234zeE 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、または10 ppm 未満、または5 ppm 未満のF-12432f ；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

50

、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-12434c；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-1234yfを含む。

#### 【0191】

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に）フッ素化の終了時に得られる。

#### 【実施例】

#### 【0192】

以下の実施例は本発明を限定することなく本発明を例示する。

#### 【0193】

##### [実施例1：F-240faに基づく2つの組成物の分析]

異なる純度の、F-240faに基づく2つの組成物AおよびBを検討する。第1の組成物Aは、出願人の会社の研究所における合成および精製から生じる。第2の組成物Bは、商業的供給業者Syquest Laboratoriesに由来する。

#### 【0194】

これらの2つの試料のモル%での組成を以下の表1に示す（ガスクロマトグラフィー分析後）。

#### 【0195】

#### 【表2】

	組成物A	組成物B
F-1230za	0.055	0.018
F-250	0.035	0.449
F-240fa	99.58	96.79
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	0.051	0.239
F-240db	0.157	2.46
他	0.122	0.044

表1—組成物AおよびBの分析

#### 【0196】

##### [実施例2：フッ素化触媒の調製]

5から10%の間のHFを含有するHF／空気混合物の下、280の固定床中で前処理したGrace HSAアルミナ担体343gをロータリーエバボレーターに入れる。出発アルミナを、0.5から2mmの間の直径を有するビーズの形態で提供する。その比表面積は約220m<sup>2</sup>/gであり、その細孔容積は1.3cm<sup>3</sup>/gである。さらに、2つ、即ち、

10

20

30

40

50

- 1つは 81 g のメタノールおよび 8 g の水を含有し、
  - 他方は 62 g の水、 55 g のクロム酸 Cr O<sub>3</sub> および 130 g の塩化ニッケル Ni Cl<sub>2</sub> を含有する (50 で 2 時間 30 分、 混合物を溶解)
- の水溶液を調製する。

【0197】

2つの溶液を 40 に維持したアルミナ担体上に同時に徐々に導入し、攪拌する。窒素下での熟成工程の後、触媒を窒素下で、次いで 65 の真空下で、次いで約 90 で 6 時間乾燥させる。

【0198】

含浸固体 500 g を管状インコネル反応器に充填する。触媒をまず、320 、大気圧で窒素をフラッシングしながら乾燥させる。続いて、それを HF / N<sub>2</sub> (窒素中の HF 5 から 10 %) 混合物の存在下、320 で、次いで最高 390 でフッ素化する。その後、HF 供給を遮断する。触媒を窒素下で冷却する。

10

【0199】

[実施例 3 : 気相フッ素化]

この実施例は、連続気相フッ素化パイロットプラントを用いて実施した。このパイロットプラントは、管状の電気炉内に垂直に配置された内径 38 mm、長さ 500 mm のインコネル管からなる反応器を含む。外径 6 mm の温度計ウェルを炉内に同軸に配置し、それにより 4 段の熱電対を使用して触媒床に沿って温度を読み取ることが可能になる。

20

【0200】

反応器の周りに巻き付けられ、底部から垂直に上方に横走するコイルにより、反応器に入る前に反応体を予熱することが可能になる。触媒床の上のコランダムの 30 mL 層により、ガス状反応体の均質な分布を提供することが可能になる。調節弁により、所望の圧力を維持することが可能になる。反応器の入口および出口のガス流をガスクロマトグラフィーで分析する。

【0201】

上記固体の適切な量を反応器に導入し、次いで 250 および大気圧で窒素の存在下一夜乾燥させる。続いて、乾燥した固体を、窒素および無水フッ化水素酸を含む流れの下で 15 分間活性化させ (大気圧のままで)、その後 250 で純粋な HF の下に置く。その後 10 バール絶対に達するまで圧力を非常に徐々に調節する。その後、反応体 (塩素および組成物 A) を導入する。供給される流速は、HF / F - 240 fa のモル比が 20 に等しく、Cl<sub>2</sub> / F - 240 fa のモル比が 0.018 に等しく、接触時間が 15 秒であるようにされる。温度を 250 に維持する。反応器から出るガス流の組成をガスクロマトグラフィーで分析し、表 1 に示す。

30

【0202】

この実験を、2.46 % の F - 240 db を含有する F - 240 fa の試料 B を用いて同じ操作条件下で繰り返す。反応器から出るガス流の組成をガスクロマトグラフィーで分析し、以下の表 2 にモル % で示す。

【0203】

40

50

【表 3】

	組成物 A との反応	組成物 B との反応
F-1233zdE	80.2	78.6
F-1233zdZ	12.8	11.7
F-243fa	0.7	0.5
F-244fa	2.6	3.1
F-245fa	1.4	2
F-1233xf	0.14	2.12
F-1234zeE	1.9	1.81
F-1234zeZ	0.1	0.09
F-1232zd	0.09	0.03
F-1232za	0.07	0.05

表 2 – F-1233zdE の製造のための F-240fa に基づく組成物の気相フッ素化

## 【0204】

## [実施例 4 : F - 1 2 3 3 x f の重合の実証]

温度測定および圧力測定を備えた 100 mL のオートクレーブが利用可能である。このオートクレーブを油浴に浸漬し、その温度を調節する。純度 99.67 % の化合物 F - 1 2 3 3 x f 49.2 g をオートクレーブに導入し、反応器の温度を 56 に上昇させる。その結果、自生相対圧力は 2.8 バールである。化合物を 18 時間、温度で放置する。この期間の終了時に、反応器を周囲温度に戻し、次いで液体窒素中で冷却したステンレス鋼トラップに向けて減圧する。その後、コールドトラップを減圧し、分析すると、99.67 % の F - 1 2 3 3 x f が得られる。脱気後に回収される生成物の組成は、出発物質の組成と同一である。油性フィルムが堆積された反応器の底部の外観に注目する。続いて、ジクロロメタン溶液を用いてオートクレーブをすすぎ、これを液体クロマトグラフィーで分析する。この分析により、質量分析 - クロマトグラフィー技術によって同定された化合物、即ち、C<sub>9</sub>F<sub>9</sub>H<sub>6</sub>C<sub>1</sub><sub>3</sub>、即ち、化合物 F - 1 2 3 3 x f の三量体 1100 ppm の存在が明らかになる。

## 【0205】

## [実施例 5 : 酸性媒体中での F - 1 2 3 3 x f の重合の実証]

41.6 g の HF の存在に 12.1 g の F - 1 2 3 3 x f を入れて実施例 4 を繰り返す。混合物を温度 79 および相対自生圧力 7.6 バール下に 18 時間放置する。減圧、バブラー中の洗浄および乾燥後にコールドトラップ中に回収された化合物は、依然として 99.67 % の純度を示す。これらの操作条件下で、反応器の底部は白色結晶で覆われる。約 1 g のこれらの結晶を回収することができた。赤外線および NMR による分析により、( - C C<sub>1</sub>C F<sub>3</sub> - C H<sub>2</sub> - )<sub>n</sub> 基からなるオリゴポリマー化合物を同定することができた。

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

F I

C 0 7 B 61/00 3 0 0

フランス国、6 9 5 1 0 ・スシュー・アン・ジャレスト、アモー・デ・ピエール・ブランシュ、1  
8

## (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

## 合議体

審判長 濑良 聰機

審判官 富永 保

審判官 齊藤 真由美

## (56)参考文献 特表2 0 1 4 - 5 0 9 3 1 0 (JP, A)

国際公開第2 0 1 0 / 0 3 5 7 4 8 (WO, A 1)

米国特許第5 7 0 5 7 7 9 (US, A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C07C

J S T P l u s ( J D r e a m I I I )

J M E D P l u s ( J D r e a m I I I )

J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )

J S T C h i n a ( J D r e a m I I I )