

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4065427号

(P4065427)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 1 D 7/30 (2006.01)
 B 0 8 B 3/08 (2006.01)
 C 0 9 D 201/00 (2006.01)
 C 0 9 K 3/00 (2006.01)
 C 0 9 K 5/04 (2006.01)

C 1 1 D 7/30
 B 0 8 B 3/08 Z
 C 0 9 D 201/00
 C 0 9 K 3/00 1 1 1 B
 C 0 9 K 5/04

請求項の数 2 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-527046 (P2003-527046)
 (86) (22) 出願日 平成14年7月23日(2002.7.23)
 (65) 公表番号 特表2005-502770 (P2005-502770A)
 (43) 公表日 平成17年1月27日(2005.1.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/023405
 (87) 国際公開番号 W02003/022981
 (87) 国際公開日 平成15年3月20日(2003.3.20)
 審査請求日 平成17年5月26日(2005.5.26)
 (31) 優先権主張番号 09/948,600
 (32) 優先日 平成13年9月7日(2001.9.7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/955,789
 (32) 優先日 平成13年9月19日(2001.9.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共沸様組成物およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン、および

(b) フルオロ化ケトン、
 を含む共沸様組成物であって、
 前記組成物が：

(i) 本質的に約 12.5 ~ 約 99.0 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペン
 タフルオロブタンと約 1.0 ~ 約 87.5 重量パーセントの $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ とからなり、約 760 トルにおいて約 40 より低温で沸騰する、組成物、

(ii) 本質的に約 61.0 ~ 約 99.0 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペ
 ンタフルオロブタンと約 1.0 ~ 約 39.0 重量パーセントの $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ とからなり、約 760 トルにおいて約 40 より低温で沸騰する、組成物、

(iii) 本質的に約 73.5 ~ 約 99.0 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペ
 ンタフルオロブタンと約 1.0 ~ 約 26.5 重量パーセントの $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ とからなり、約 760 トルにおいて約 40 より低温で沸騰する、組成物、

(iv) 本質的に約 12.5 ~ 約 95.0 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペ
 ンタフルオロブタンと約 5.0 ~ 約 87.5 重量パーセントの $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ とからなり、約 760 トルにおいて約 40 より低温で沸騰する、組成物、

(v) 本質的に約 61.0 ~ 約 95.0 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペン

10

20

タフルオロブタンと約 5.0 ~ 約 39.0 重量パーセントの $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ とからなり、約 760 トルにおいて約 40 より低温で沸騰する、組成物、および

(vi) 本質的に約 73.5 ~ 約 95.0 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンと約 5.0 ~ 約 26.5 重量パーセントの $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ とからなり、約 760 トルにおいて約 40 より低温で沸騰する、組成物：

からなる群より選択され、

前記組成物が密閉式引火点を有さない、共沸様組成物。

【請求項 2】

本質的に：

(a) 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン、および

(b) フルオロ化ケトン、

からなる共沸組成物であって、

前記組成物が：

(i) 本質的に約 48.3 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンと約 51.7 重量パーセントの $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ とからなり、約 760 トルにおいて約 35.4 で沸騰する、組成物、

(ii) 本質的に約 79.0 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンと約 21.0 重量パーセントの $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ とからなり、約 760 トルにおいて約 39.6 で沸騰する、組成物、および

(iii) 本質的に約 86.7 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンと約 13.3 重量パーセントの $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ とからなり、約 760 トルにおいて約 39.9 で沸騰する、組成物、

からなる群より選択される、共沸組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共沸混合物 (azeotropes)、共沸様組成物 (azeotrope-like compositions)、ならびに共沸混合物および共沸様組成物の、基材の洗浄、コーティングの付着、熱エネルギーの伝達、機械加工作業の潤滑および発泡体の発泡助剤への使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

クロロフルオロカーボン (CFC)、ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC)、およびハイドロクロロカーボン (HCC、たとえば、1, 1, 1 - トリクロロエタンおよび四塩化炭素) は、乾燥、洗浄 (たとえばプリント回路基板からのフラックス残渣除去) および蒸気脱脂のような、溶媒としての用途で幅広く使用されてきた。これらの物質は、冷凍および伝熱方法においてもまた使用されてきた。これらの物質は、以前は環境に対しては有害でないと信じられていたが、現在ではオゾン層破壊と結びつけて考えられている。モントリオール議定書およびその締約国付属書 (attendant amendments) によれば、CFC の生産および使用は中止しなければならない (たとえば、P. S. Zurer (P. S. Zurer) 「CFC およびハロンの生産禁止の重圧が、代替物への切り替えに拍車をかける (Looming Ban on Production of CFCs, Halons Spurs Switch to Substitutes)」、ケミカル・アンド・エンジニアリング・ニュース (Chemical & Engineering News) 1993 年、11 月 15 日号、12 頁、参照)。代替物質に要求される特性としては、オゾン層破壊係数が低いということに加えて典型的には、各種の溶媒洗浄用途に適した沸点範囲、難燃性、および低毒性などが挙げられる。溶媒代替物質としてはさらに、炭化水素系およびフルオロカーボン系、両方の汚れを溶解させる

10

20

30

40

50

能力も有していなければならない。溶媒代替物質ではさらに、低毒性であること、(ASTM D3278-98e-1「小規模密閉式装置による液体の引火点(Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus)」、別名セタ密閉式(SETFLASH))装置によって測定されるような引火点を示さないこと、受容可能な安定性を有していること、大気中における寿命が短いこと、および地球温暖化係数が低いこと、などの性質を備えていることが好ましい。

【0003】

ある種のペルフルオロ化(PFC)および高度にフルオロ化されたハイドロフルオロカーボン(HFC)物質は、溶媒用途においてはCFCおよびHCFCの代替物質として評価されてきた。しかしながら、PFCおよび不燃性HFCは、高い地球温暖化係数を有している。これらの物質は一般に、溶媒用途で使用するには十分な化学的安定性、非毒性および不燃性を有しているものの、PFCは大気中に残り続ける傾向があり、またPFCもHFCも一般に、炭化水素物質を溶解あるいは分散させる効果が、CFCおよびHCFCよりも低い。さらにHFCによっては、可燃性のものもある。

10

【0004】

ハイドロフルオロエーテル(HFE)または高度にフルオロ化されたエーテル類も、CFCおよびHCFCに対する代替物質として、関心を寄せられていた。HFEもまた、化学的に安定で、低毒性で、不燃性で、そして、オゾン層を破壊しない。PFC、HFCまたはHFEと他の有機溶媒との混合物は、PFC、HFCまたはHFE単独の場合よりも、炭化水素に対して、よりよい溶媒や分散剤となる傾向がある。

20

【0005】

フルオロ化ケトン、消火剤として、およびマグネシウムのカバーガスとして特に有用である。それらは経済性に優れ、地球温暖化係数も低い。しかしながら、それらの溶解力に限度がある。

【0006】

多くの共沸混合物は、有用な溶媒となりうる性質を有している。たとえば、共沸混合物は一定の沸点を有していて、そのために、加工や使用している間の沸騰温度の変動を避けることができる。さらに、共沸混合物を溶媒として使用する場合には、沸騰や還流によって溶媒組成が変化することが無いために、溶媒の性質が一定に保たれる。その上、溶媒として使用した共沸混合物は、蒸留によって容易に回収することができる。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、高い溶解力を有し、難燃性で、オゾン層を破壊せず、そして、大気中における寿命が比較的短くて地球温暖化に対して大きな寄与がない(すなわち、地球温暖化係数が低い)ような、共沸混合物または共沸様組成物が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ハイドロフルオロカーボンおよびフルオロ化ケトンの共沸混合物および共沸様組成物を提供する。好適なことにはそれらの組成物は、不燃性であり、良好な溶解力を有し、オゾン層を破壊せず、そしてその大気中における寿命が比較的短い。さらに、それらは経済性にも優れている。

40

【0009】

一態様において、本発明は、本質的にハイドロフルオロカーボンおよびフルオロ化ケトンからなる共沸混合物および共沸様組成物を提供する。そのハイドロフルオロカーボンは、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンである。そのフルオロ化ケトンは、一般式 $R_fC(O)CF(CF_3)_2$ で表され、ここで R_f は CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ または $(CF_3)_2CF-$ である。

【0010】

50

共沸様組成物に含まれるハイドロフルオロカーボンとフルオロ化ケトンの濃度は、それらの間で形成される共沸混合物中に見出される濃度とは少し異なっているとしてもよく、この共沸様組成物の沸点は最低沸点成分の沸点よりも低い。したがって、本発明の共沸様組成物には、対応する共沸混合物も含む。この共沸様組成物は不燃性であるのが好ましい。

【0011】

また別の態様においては、本発明は、物体を洗浄する方法を提供するが、それには、洗浄すべき物体を1種以上の本発明の共沸様組成物またはそれらの組成物の蒸気と接触させ、その物体上に付着している望ましくない汚染物 (contaminants) または汚れ (soils) を溶解、分散、置換あるいは洗い流してしまう方法を用いる。

【0012】

本発明はさらに、共沸様組成物とコーティング材料とを含む、コーティング方法において有用なコーティング組成物を提供する。

【0013】

さらに他の態様においては、本発明は、共沸様組成物を溶媒またはコーティング材料のためのキャリアとして使用することによって、基材の上にコーティング組成物を付着させる方法を提供する。この方法には、基材の少なくとも1つの表面の少なくとも一部に、(a) 共沸様組成物；および (b) 前記共沸様組成物中に溶解または分散可能な少なくとも1種のコーティング材料を含むコーティング組成物を、塗布する工程を含む。この方法にはさらに、そのコーティング組成物から共沸様組成物を、たとえば蒸発によって、除去する工程を含んでいるのが好ましい。

【0014】

本発明の共沸様組成物は、完全に揮発性の作動流体においても有用である。それらの作動流体は、金属、サーメット、および複合材料部品を製作するために使用される切断または成形工程における潤滑作用を有し、残したとしてもごく微量の残渣しか残さずに、その表面から完全に蒸発する。

【0015】

さらに別の態様においては、本発明は、伝熱流体としての共沸様組成物を使用した熱エネルギーを伝達する方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

共沸組成物または共沸混合物は、単一物質であるかのような挙動をする、2種以上の物質の一定沸点を有する液状混合物で、その沸点における液体の部分蒸発によって得られる気体は、その液体と同一の組成を有している。共沸組成物は、定沸点混合物であって、同一の物質の他の組成に比較して、最高沸点または最低沸点のいずれかを示す。

【0017】

共沸様組成物には、相当する共沸混合物も含まれる。本発明の共沸様組成物は、ハイドロフルオロカーボンとフルオロ化ケトンとの混合物であって、熱力学的には強い非理想性を示す。熱力学的に理想的な、または理想性から少し外れただけの混合物は、その2つの成分の沸点の中間の沸点を有している。しかしながら本発明の共沸様組成物は、最低沸点成分の沸点よりもさらに低い温度で沸騰する。各図を参照されたい。この共沸様組成物は不燃性であるのが好ましい。

【0018】

具体的な共沸様組成物中におけるハイドロフルオロカーボンとフルオロ化ケトンの濃度は、対応する共沸組成物からは実質的に変化しているとしてもよく、許容される変化の程度は、フルオロ化ケトンによって決まってくる。より具体的には、共沸様組成物には、環境圧力においてハイドロフルオロカーボンとフルオロ化ケトンとの間に形成される共沸混合物に含まれるようなものと、本質的には同一の濃度を含む。好適な組成物では、時間が経過してもその組成物の溶解力には大きな変化は認められない。

【0019】

共沸混合物は個々の成分溶媒の多くの特性は維持していて、そのために、性質を組み合

10

20

30

40

50

わせることで、個々の成分を超える性能と有用さを得ることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明の共沸様組成物にはさらに、ハイドロフルオロカーボンとフルオロ化ケトンに加えて、共沸混合物の生成を妨害しない少量の他の成分を含んでいてもよい。たとえば、共溶媒または少量の界面活性剤を本発明の共沸様組成物の中に存在させて、水、汚れまたはコーティング材料（たとえば、ペルフルオロポリエーテル潤滑剤およびフルオロポリマー）のような物質の共沸様組成物中への分散性または溶解性を改良させたり、少量の潤滑性添加物を存在させて共沸様組成物の潤滑性を向上させることもできる。

【 0 0 2 1 】

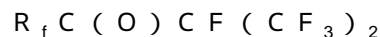
ハイドロフルオロカーボン

本発明のハイドロフルオロカーボンは、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンである。本発明のハイドロフルオロカーボンは、ベルギー国ブリュッセル (Brussels, Belgium) のソルベー (Solvay) (株式会社) からソルカン (SOLKAN) (商標) 365 mfc として商品化されている。

【 0 0 2 2 】

フルオロ化ケトン

本発明において有用なフルオロ化ケトンとしては、次の一般式で表されるものが挙げられる：



ここで R_f は、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、または $(CF_3)_2CF-$ である。

【 0 0 2 3 】

本発明のフルオロ化ケトン（すなわち、ペルフルオロケトン）は、たとえば米国特許第 3, 185, 734 号（フォウセツ (Fawcett) ら）および、J. Am. Chem. Soc.、1962 年、第 84 巻、第 4285 ~ 88 ページの記載に従って調製することが可能で、ヘキサフルオロプロピレンをペルフルオロアシルハライド（たとえば、 CF_3CF_2COF ）に、無水の環境で（たとえば、ジエチレングリコールジメチルエーテルすなわち「ジグリム」の中で）、フッ化物イオンの共存下で、昇温下、典型的には約 50 ~ 80 で反応させる。ジグリム/フッ化物イオン混合物は、湿分への暴露を最小限にとどめるために、たとえばその次のフルオロ化ケトンの調製にリサイクルすることができる。この反応スキームを採用する場合、少量のヘキサフルオロプロピレンジアマーおよび/またはトリマーが、分岐状のペルフルオロケトン生成物中に副生物として存在する可能性がある。ダイマーおよび/またはトリマーの量は、時間を延ばして、たとえば数時間かけて、ヘキサフルオロプロピレンをペルフルオロアシルハライドに徐々に添加することによって、最小限に抑えることができる。これらのダイマーおよび/またはトリマー不純物は通常、蒸留によってペルフルオロケトンから除去することができる。その沸点が分留するには近すぎるような場合には、ダイマーおよび/またはトリマー不純物は、酸化法によって好適に除去することが可能であり、それには、反応生成物を、環境温度または昇温下で好ましくは密閉容器中で、好適な溶媒たとえばアセトン、酢酸またはそれらの混合物の中のアルカリ金属過マンガン酸塩混合物で処理する。この目的には、酢酸を溶媒とするのが好ましい。アセトンを使用すると、場合によってはケトンの分解が認められるのに対し、酢酸はケトンを分解させにくいということが観察されている。この酸化反応は、反応を促進するために、温度を上げて、すなわち室温より高温で、好ましくは約 40 またはそれ以上で実施するのが好ましい。この反応は、特にケトンが低沸点の場合には、加圧下で実施することもできる。この反応は、2つの相が完全には混和しないので、攪拌により完全に混合させながら実施するのが好ましい。

【 0 0 2 4 】

共沸様組成物は一般に、本質的に 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンとフルオロ化ケトンとを含むかそれらからなり、以下のようなものが挙げられる：

(i) 本質的に約 12.5 ~ 約 99.0 重量パーセントの 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンと約 1.0 ~ 約 87.5 重量パーセントの $C_2F_5C(O)CF(CF_3)$

10

20

30

40

50

)₂とからなり、約760トルにおいて約40より低温で沸騰する、組成物；

(ii)本質的に約61.0～約99.0重量パーセントの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと約1.0～約39.0重量パーセントの(CF₃)₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂とからなり、約760トルにおいて約40より低温で沸騰する、組成物；および

(iii)本質的に約73.5～約99.0重量パーセントの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと約1.0～約26.5重量パーセントのCF₃CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂とからなり、約760トルにおいて約40より低温で沸騰する、組成物。

【0025】

この共沸様組成物は不燃性であるのが好ましい。すなわち、それらは密閉式による引火点を有さない。これらの好適な共沸様組成物は一般に、本質的に1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとフルオロ化ケトンとを含むかそれらからなり、以下のようなものが挙げられる：

(i)本質的に約12.5～約95.0重量パーセントの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと約5.0～約87.5重量パーセントのC₂F₅C(O)CF(CF₃)₂とからなり、約760トルにおいて約40より低温で沸騰する、組成物；

(ii)本質的に約61.0～約95.0重量パーセントの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと約5.0～約39.0重量パーセントの(CF₃)₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂とからなり、約760トルにおいて約40より低温で沸騰する、組成物；および

(iii)本質的に約73.5～約95.0重量パーセントの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと約5.0～約26.5重量パーセントのCF₃CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂とからなり、約760トルにおいて約40より低温で沸騰する、組成物。

【0026】

1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとフルオロ化ケトンとを含む共沸組成物としては、以下のようなものが挙げられる：

(i)本質的に約48.3重量パーセントの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと約51.7重量パーセントのC₂F₅C(O)CF(CF₃)₂とからなり、約760トルにおいて約35.4で沸騰する、組成物；

(ii)本質的に約79.0重量パーセントの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと約21.0重量パーセントの(CF₃)₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂とからなり、約760トルにおいて約39.6で沸騰する、組成物；および

(iii)本質的に約86.7重量パーセントの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと約13.3重量パーセントのCF₃CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂とからなり、約760トルにおいて約39.9で沸騰する、組成物。

【0027】

この共沸様組成物は均質であるのが好ましい；すなわち、それらが環境条件下、すなわち、室温大気圧下で単一相を形成する。

【0028】

この共沸様組成物は、所望の量のハイドロフルオロカーボン、フルオロ化ケトン、および界面活性剤または潤滑性添加物のようなその他の各種微量成分を、通常の混合手段を用いて混合することによって調製する。

【0029】

方法

具体的には、本発明の共沸様組成物は、洗浄方法中、伝熱方法中、冷媒として、作動流体として、発泡剤として、コーティング液として、およびその他に使用することができる。

【0030】

洗 浄

本発明の洗浄方法は、汚染された基材を本発明の共沸様組成物の１種と接触させ、基材上の汚染物を共沸様組成物の中へまたは共沸様組成物によって溶解、分散または置換し、次いで、基材から溶解、分散または置換した汚染物を含む共沸様組成物を（たとえば、基材をフレッシュな汚れていない共沸様組成物ですすぎ洗いしたり、共沸様組成物に浸漬させていた基材を浴から取り出し、汚染された共沸様組成物を基材から流れる落ちるようにして）除去することにより、実施することができる。共沸様組成物は、気体状態または液体状態のいずれか（または両方）において使用することができ、基材と「接触させる」公知の各種の方法を使用することができる。たとえば、液体の共沸様組成物を基材の上にスプレーやブラシでかけることもできるし、気体の共沸様組成物を基材の上に吹き付けたり、あるいは基材を気相または液相の共沸様組成物の中に浸漬させたりすることもできる。洗浄を促進させるために、温度を上げたり、超音波を使用したり、および／または攪拌することもできる。各種の溶媒洗浄方法については、B. N. エリス (B. N. Ellis) 著「電子部品およびアセンブリーの洗浄と汚染 (Cleaning and Contamination of Electronics Components and Assemblies)」(エレクトロケミカル・パブリケーション・リミテッド (Electrochemical Publications Limited)、スコットランド国エア (Ayr, Scotland)、1986年、第182～94頁)に記載されている。

【 0 0 3 1 】

本発明の方法によって、有機基材、無機基材のいずれも洗浄することができる。基材の代表的な例を挙げれば、金属；セラミックス；ガラス；シリコンウェーハ；ポリマーたとえば、ポリカーボネート、ポリスチレンおよびアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー；天然繊維（およびそれらからの布）たとえば、綿、絹、リネン、ウール、ラミー；毛皮；レザーおよびスエード；合成繊維（およびそれらからの布）たとえば、ポリエステル、レーヨン、アクリル、ナイロン、ポリオレフィン、アセテート、トリアセテートおよびそれらのブレンド物；天然繊維と合成繊維のブレンドからなる布；以上の材料の複合材料などがある。この方法は、電子部品（たとえば回路板）、光学または磁気媒体、および医療用機器および医療用物品たとえば、注射筒、手術器具、インプラント用器具およびプロテーゼなどの精密洗浄において、特に有用である。

【 0 0 3 2 】

本発明の洗浄方法は、基材の表面からほとんどの汚染物を溶解または除去するのに使用することができる。たとえば、軽質炭化水素汚染物；より分子量の高い炭化水素汚染物たとえば、鉱油、グリース、切削およびスタンプオイルおよびワックス；フルオロカーボン汚染物、たとえばペルフルオロポリエーテル、プロモトリフルオロエチレンオリゴマー（ジャイロスコープ流体）、およびクロロトリフルオロエチレンオリゴマー（油圧油、潤滑剤）；シリコンオイルおよびグリース；はんだフラックス；微粒子；および精密洗浄、電子洗浄、金属洗浄および医療器具洗浄などにおけるその他の汚染物などの物質を除去することができる。この方法は特に、炭化水素の汚染物（特に軽質炭化水素オイル）、フルオロカーボン汚染物および微粒子を除去するのに有用である。

【 0 0 3 3 】

本発明の共沸様組成物はさらに、抽出においても有用である。本明細書では、洗浄には、汚染物（たとえば、油脂、ワックス、オイル、その他の溶媒）を、物質（たとえば、天然物、食品、化粧品、医薬品）から溶解または置換によって除去することを含む。

【 0 0 3 4 】

コーティング方法

この共沸様組成物は、コーティング付着用途においても使用可能で、その場合共沸様組成物はコーティング材料のキャリアとして機能し、基材の表面でその物質を付着できるようにする。したがって本発明は、共沸様組成物を含むコーティング組成物、および共沸様組成物を使用して基材表面の上にコーティングを付着する方法を提供する。この方法には

、基材の少なくとも1つの表面の少なくとも一部に、(a)共沸様組成物；および(b)前記共沸様組成物中に溶解または分散可能な少なくとも1種のコーティング材料を含む液体コーティング組成物のコーティングを、塗布する工程を含む。このコーティング組成物にはさらに、1種以上の添加剤(たとえば、界面活性剤、着色剤、安定剤、抗酸化剤、難燃剤など)を含むことができる。この方法にはさらに、付着したコーティングから、たとえば、蒸発させる(加熱または真空を適用して、促進させることもできる)ことによって、共沸様組成物を除去する工程を含むのが好ましい。

【0035】

この方法によって付着させることが可能なコーティング材料としては、顔料、シリコン潤滑性添加物、安定剤、接着剤・粘着剤、抗酸化剤、染料、ポリマー、医薬品、化粧品、剥離剤、無機酸化物など、およびそれらの組合せが挙げられる。好適な物質を挙げれば、ペルフルオロポリエーテル、炭化水素、およびシリコン潤滑性添加物；テトラフルオロエチレンの非晶質コポリマー；ポリテトラフルオロエチレン；およびそれらの組合せがある。この方法で使用するのに適した物質の代表例としては、二酸化チタン、酸化鉄、酸化マグネシウム、ペルフルオロポリエーテル、ポリシロキサン、ステアリン酸、アクリル系接着剤、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンの非晶質コポリマー、およびそれらの組合せが挙げられる。先に(洗浄用途のところで)挙げた基材はすべて、本発明の方法によってコーティングすることができる。この方法は特に、磁気ハードディスクまたは電気コネクタにペルフルオロポリエーテル潤滑剤をコーティングしたり、医療器具にシリコン潤滑性添加物をコーティングするのに有用である。

【0036】

コーティング組成物を形成させるために、本組成物の成分(すなわち、使用する共沸様組成物、コーティング材料および添加剤)を、コーティング材料を溶解、分散または乳化させるために使用される従来からの各種混合方法、たとえば、機械的攪拌、超音波攪拌、人手による攪拌などと組合せることもできる。共沸様組成物およびコーティング材料は、目的とするコーティングの厚みに応じて、どのような割合で組合せてもよいが、ほとんどのコーティング用途においてはコーティング材料をそのコーティング組成物の約0.1～約10重量パーセントとするのが好ましい。

【0037】

本発明の付着方法は、コーティング組成物を基材に対して各種の従来の方法によって塗布することによって実施することができる。たとえば、組成物を基材の上にブラシ塗りまたは(たとえば、エアロゾルとして)スプレー塗りすることもできるし、あるいは、基材にスピンコートすることもできる。基材を組成物中に浸漬させてコーティングするのが好ましい。浸漬は、適当であればどのような温度でも実施でき、適当な時間の間浸漬状態を保持することができる。基材が、たとえばカテーテルのようにチューブの形態をしていて、組成物を内腔の壁面に確実にコーティングしたいような場合には、減圧を用いて内腔の中に組成物を引き込むと都合がよい。

【0038】

基材にコーティングを塗布した後は、蒸発によって共沸様組成物を付着したコーティングから除去することができる。場合によっては、減圧にしたり穏やかに加熱して蒸発速度を上げてやることもできる。コーティングの厚みは適当でよいが、実際には、厚みは、コーティング材料の粘度、コーティング時の温度、および(浸漬法の場合には)抜き出し速度のような因子によって決まってくる。

【0039】

伝熱方法

この共沸様組成物は、伝熱方法における伝熱流体として使用することもできるが、この方法では、伝熱流体が熱エネルギー(すなわち、熱量)を、直接的または間接的に伝えることができる。直接伝熱(「直接接触伝熱」と呼ばれることもある)とは、流体をヒートシンクまたは熱源と直接接触させることによって、ヒートシンクまたは熱源に向けてまたはそれらから、伝熱流体が熱を直接に(すなわち熱伝導および/または対流によって)伝

達する伝熱方法のことを言う。直接伝熱の例としては、電子部品の浸漬冷却や、内燃機関の冷却などを挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

間接伝熱とは、伝熱流体（「作動流体」と呼ばれることもある）が、流体がヒートシンクまたは熱源と直接接触することなく、ヒートシンクまたは熱源に向けてまたはそれらから、熱を伝達することを言う。間接伝熱の例としては、たとえば、ビル、車両および据置き型の機械設備などに使用される、冷凍、空調および／または加熱（たとえば、ヒートポンプを使用した）方法を挙げることができる。一実施態様において、本発明は、本発明における共沸組成物を２次ループ冷媒に採用することを含む、伝熱方法を提供する。この実施態様においては、２次ループ冷媒（すなわち、温度範囲の広い液状の流体）が、熱源（すなわち、冷却する対象）と１次ループ冷媒（すなわち、低温で沸騰する流体で、ガスに膨張することで熱を吸収し、典型的には圧縮機を使用して液に凝縮することによって熱を放出する流体）との間で熱の交換をする手段を提供する。本発明の共沸組成物が有用に使用できる装置の例を挙げれば、遠心チラー、家庭用冷蔵庫／冷凍庫、自動車用エアコンディショナー、冷凍輸送車、ヒートポンプ、スーパーマーケットの食品クーラーおよびショーケース、および低温貯蔵倉庫などがあるが、これらに限定されるわけではない。

10

【 0 0 4 1 】

間接伝熱方法では、可動部分が含まれているような場合にはその可動部分（たとえばポンプ、バルブ）が長期間にわたって使用できるように、作動流体中に伝熱のための潤滑性添加物を加えることも可能である。これらの潤滑性添加物は、良好な熱安定性と加水分解安定性を有していなければならない、またその流体の中に少なくとも部分的には溶解しなければならない。好適な潤滑性添加物の例を挙げれば、鉱油、脂肪酸エステル、高度にハロゲン化されたオイルたとえばクロロトリフルオロエチレン含有ポリマー、および合成潤滑性添加物たとえばアルキレンオキシドポリマーなどがある。

20

【 0 0 4 2 】

機械加工作業

本発明の共沸様組成物は、本発明の共沸様組成物および少なくとも１種の完全に揮発性の潤滑性添加剤を含む、作動流体または潤滑剤を配合するために使用することができる。本明細書においては、機械加工作業のための潤滑性添加剤とは、工作物と工具との間の摩擦係数を改善する添加剤と定義する。潤滑性添加剤を加えた本発明の共沸様組成物は、機械加工作業のための作動流体を形成する。機械加工作業には、金属、サーメットおよび複合材料工作物が含まれる。

30

【 0 0 4 3 】

金属の例を挙げれば：耐火金属たとえば、タンタル、ニオブ、モリブデン、バナジウム、タングステン、ハフニウム、レニウム、およびチタン；貴金属たとえば、銀、金および白金；高温用金属たとえば、ニッケル、チタン合金およびニッケルクロム；およびその他の金属たとえば、マグネシウム、銅、アルミニウム、鉄（ステンレススチールを含む）、およびその他の合金たとえば真鍮および青銅などがある。これらの作動流体は、機械加工表面を潤滑し、滑らかで実質的に残渣の残らない加工工作物表面を与える。これらの操作においては、本発明の作動流体はさらに、熱と微粒子物質を除去することで、機械加工環境（すなわち、工作物と機械加工用工具の界面）を冷却する。

40

【 0 0 4 4 】

サーメットとは、セラミックと金属成分の混合物からなる半合成製品で、それぞれいずれか一方だけでは得られないような物理的性質を有するものと定義する。その例としては、金属のカーバイド、オキサイドおよびシリサイドなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。ホーリー（Hawley）著「コンデンスド・ケミカル・ディクショナリー（Condensed Chemical Dictionary）第１２版」（ファン・ノストランド・ラインホルド・カンパニー（Van Nostrand Reinhold Company）、１９９３年）を参照されたい。

【 0 0 4 5 】

50

本明細書においては、複合材料とは、ポリマーマトリックス中に耐熱性繊維を積層させたもの、たとえば、エポキシ樹脂中にガラス繊維または炭素繊維を積層させたものを言う。

【0046】

本発明の作動流体は、切断または成形方法を潤滑して、摩擦や、工具または工作物における熱の蓄積を抑制し、工作物から工具へと物質が移動するのを防止するような配合とする。この作動流体が加工工具を完全に濡らし、共沸様組成物が加工工具と工作物から蒸発すると、潤滑性添加剤が薄膜として存在して、それが摩擦や工具および工作物での熱の蓄積を抑制し、工作物から工具へと物質が移動するのを防止する。この潤滑性添加剤を選択するにあたっては、早々と蒸発してしまうことなく加工方法を潤滑するのに十分な高い沸点を有し、同時に、その加工方法から完全に蒸発して残分をほとんどまたは完全に残すことがないほどに十分に低い沸点を有しているようにする。機械加工作業のための潤滑性添加物の例としては、 $C_8 \sim C_{14}$ 脂肪酸のエステル、アルキレングリコールエーテル、炭化水素溜出物および乳酸のエステルなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0047】

発泡体の発泡

本発明の共沸様組成物はさらに、発泡可能な熱可塑性および熱硬化性ポリマーからポリマー発泡体を形成させるための発泡剤としても有用である。この共沸様組成物は、少なくとも1種の発泡可能なポリマー（すなわち、熱可塑性ポリマーの場合）または発泡可能なポリマーの前駆体（すなわち、熱硬化性ポリマー）の存在下で、蒸発させる（または、他の化合物たとえばペルフルオロカーボンと組合せた上で蒸発させる）ことができる。

【0048】

本発明の熱可塑性の発泡可能な組成物で使用するのに適した発泡可能なポリマーとしては、たとえばポリオレフィン、たとえば、ポリスチレン、ポリ（塩化ビニル）およびポリエチレンなどのポリマーが挙げられる。たとえば発泡体を、スチレンポリマーから従来の押出し法を用いて調製することができる。この発泡剤組成物を、押出機中で、熱により可塑化させたスチレンポリマーの流れの中に注入し、その中でそれと混合してから、押出すことにより発泡体を形成させることも可能である。好適なスチレンポリマーの代表例を挙げれば、スチレン、 α -メチルスチレン、環をアルキル化したスチレン、および環をハロゲン化したスチレンの固形ホモポリマー、ならびに、それらのモノマーと少量の容易に共重合可能な他のオレフィン性モノマー（たとえば、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸、N-ビニルカルバゾール、ブタジエン、およびジビニルベンゼンなど）とのコポリマーなどがある。好適な塩化ビニルポリマーとしては、塩化ビニルホモポリマーおよび、塩化ビニルとその他のビニルモノマーとのコポリマーが挙げられる。エチレンホモポリマー、およびエチレンとたとえば、2-ブテン、アクリル酸、プロピレン、またはブタジエンとのコポリマーもまた有用である。異なったタイプのポリマーの混合物を採用してもよい。

【0049】

本発明の発泡可能な組成物において使用するのに適した熱硬化性ポリマーを作るのに用いられる発泡可能なポリマーの前駆体としては、フェノール系ポリマー、シリコンポリマー、ならびにイソシアネート系ポリマー、たとえば、ポリウレタン、ポリイソシアヌレート、ポリウレア、ポリカルボジイミド、およびポリイミドなどの前駆体が挙げられる。本発明の発泡剤組成物はポリウレタンまたはポリイソシアヌレート発泡体を調製するのに特に有用であるので、イソシアネート系ポリマーの前駆体が好ましい。

【0050】

本発明の好適な組成物の中で使用するのに適したポリイソシアネートとしては、脂肪族、脂環族、芳香脂肪族、芳香族、または複素環式ポリイソシアネート、またはそれらの組合せが挙げられる。ポリマー発泡体の製造に使用するのに適したポリイソシアネートならば何を使用してもよい。特に重要なのが、純品、変性品あるいは粗製品の形態の、トルエ

10

20

30

40

50

ンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネートである。MDIの変性体（ジフェニルメタンジイソシアネートを、ウレタン、アロファネート、ウレア、ピウレット、カルボジイミド、ウレトニイミン、またはイソシアヌレート残基を導入して変性したもの）およびジフェニルメタンジイソシアネートとそのオリゴマーとの混合物（当業者にはクルードMDIまたはポリメリックMDIとして公知）（ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート）が特に有用である。

【0051】

好適なポリイソシアネートの代表例を挙げれば、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカレンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および-1,4-ジイソシアネート（およびそれらの異性体混合物）、ジイソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネート（およびそれらの異性体混合物）、ジフェニルメタン-2,4'-および/または-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、4当量の上述のイソシアネート含有化合物と2つのイソシアネート反応性基を有する化合物の反応生成物、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、ベルクロロ化アリアルポリイソシアネート、カルボジイミド基含有ポリイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、アロファネート基含有ポリイソシアネート、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレタン基含有ポリイソシアネート、アクリル化ウレア基含有ポリイソシアネート、ピウレット基含有ポリイソシアネート、テロマー化反応により製造されたポリイソシアネート、エステル基含有ポリイソシアネート、上述のジイソシアネートとアセタールとの反応生成物、ポリマー脂肪酸エステルを含むポリイソシアネート、およびそれらの混合物などがある。（イソシアネートの商業生産の際に得られる）イソシアネート基を有する蒸留残渣も、単独、または上述のポリイソシアネートの1種以上中での溶液として使用することができる。

【0052】

本発明の発泡可能な組成物の中で使用するのに適した反応性水素含有化合物は、好ましくはヒドロキシル、1級または2級アミン、カルボン酸もしくはチオール基、またはそれらの組合せの形態の、イソシアネートと反応性のある少なくとも2つの水素原子を有するものである。ポリオール、すなわち、1分子あたり少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物は、それらのポリイソシアネートに対する反応性が望ましいので、特に好ましい。好適なポリオールは、2～約50、好ましくは2～約8、より好ましくは2～約4個のヒドロキシル基を有するものである。そのようなポリオールとしては、たとえば、ポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリエステルアミド、または、それらの化合物と化学量論未満の量のポリイソシアネートとからのヒドロキシル基含有プレポリマーなどが挙げられる。一般的に、本発明の好適な発泡可能な組成物に使用される反応性水素含有化合物は、約50～約500,000、好ましくは約500～約250,000の重量平均分子量を有している。

【0053】

好適な反応性水素含有化合物の代表例は、たとえば、J.H.サウンダーズ（J.H. Saunders）およびK.C.フリッシュ（K.C. Frisch）著「ポリウレタン・パートI（Polyurethanes Part I）（ハイポリマーズ（High Polymers）第16巻）」第32～54および65～88ページ（ニューヨーク・インターサイエンス（Interscience, New York）、1962年）に記載されている。そのような化合物の混合物もまた有用で、場合によっては、低融点のポリヒドロキシル基含有化合物と高融点のポリヒドロキシル基含有化合物とを互いに組み合わせるのが特に好ましいこともある（DE2,706,297号（バイエル・AG（Bayer AG）参照）。有用なポリオールを列举すると、エチレングリコール、1,2

- および 1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - および 2, 3 - ブチレングリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ジブロモブテンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、キニトール(quinitol)、マンニトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、高分子量ポリエチレングリコール、ジブロピレングリコール、高分子量ポリブプロピレングリコール、ジブチレングリコール、高分子量ポリブチレングリコール、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルプロパン、およびジヒドロキシメチルヒドロキノンなどがある。

10

【0054】

本発明の組成物において使用するのに適したフェノール系ポリマー前駆体としては、触媒の存在下でフェノールとアルデヒドとを反応させた生成物が挙げられる。製造方法はポリウレタン発泡体を作る場合と同様で、独立気泡含量が90%を超える生成物が得られる。本発明のフェノール系発泡体の主な用途を説明すると、屋根の断熱、ビルディングの外部断熱壁の被覆製品および、工業用途でのパイプやブロックのような成形部材などがある(「断熱(Thermal Insulation)」(「エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー(Encyclopedia of Chemical Technology)」第14巻、第648~662ページ)(第4版、ジョン・ワイリー・アンド・ソنز(John Wiley & Sons)、1995年)参照)。

20

【実施例】

【0055】

本発明の共沸様組成物の調製、同定および試験方法について、以下の実施例においてさらに詳しく説明する。これらの実施例に引用した特定の物質およびその量、さらにその他の条件および詳細が本発明を限定すると、不当に受け取ってはならない。特に記さない限り、すべてのパーセント、割合、および比率は重量基準である。

【0056】

フルオロ化ケトンの調製

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$: 1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - ブタン - 3 - オン

30

清浄で乾燥させた、攪拌器、ヒーターおよび熱電対を取り付けた600mLのパール(Parr)反応器の中に、5.6g(0.10モル)の無水フッ化カリウムと250gの無水ジグリム(無水ジエチレングリコールジメチルエーテル、シグマ・アルドリッチ・ケミカル・カンパニー(Sigma Aldrich Chemical Co.)から入手可能、以下の合成すべてで使用)を加えた。この合成、および以下のすべての合成で使用した無水フッ化カリウムは、スプレー乾燥してから125℃で保存し、使用直前に粉碎した。反応器の内容物を攪拌しながら、21.0g(0.13モル)の $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ (純度約95.0パーセント)を密閉した反応器に加えた。次いで反応器とその内容物を加熱して、温度が70℃に達したら、147.3g(0.98モル)の $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ (ヘキサフルオロプロピレン)と163.3g(0.98モル)の $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ とを、3.0時間かけて添加した。ヘキサフルオロプロピレンと $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ の混合物を添加している間は、圧力を95psig(絶対圧で5670トル)未満に保った。ヘキサフルオロプロピレン添加終了時の圧力は30psig(絶対圧2300トル)であったが、この圧力は、45分間の保持時間の間では変化しなかった。反応器の内容物を放冷し、1段の蒸留器で蒸留すると307.1gのものが得られ、これはガスクロマトグラフィーによる分析では、90.6%の1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - ブタン - 3 - オンと0.37%の C_6F_{12} (ヘキサフルオロプロピレンジマー)を含むことが判った。この粗製フルオロ化ケトン进行水洗、蒸留してからシリカゲルと接触させて乾燥させると、0.4%のヘキサフルオロプロピレンジマーを含む、純度が99%の分留フルオロ化ケトンが得られた。

40

50

【 0 0 5 7 】

実施例 1 と同じ手順で作った分留フルオロ化ケトンについて以下の手順を用いてダイマーの精製を行った。清浄で乾燥させた、攪拌器、ヒーターおよび熱電対を取り付けた 6 0 0 m L のパール反応器の中に、6 1 g の酢酸、1 . 7 g の過マンガン酸カリウム、および 3 0 1 g の上記のようにして分留した 1 , 1 , 1 , 2 , 4 , 4 , 5 , 5 , 5 - ノナフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - ブタン - 3 - オンを加えた。この反応器を密封して攪拌しながら 6 0 まで加温すると、その圧力は 1 2 p s i g (絶対圧 1 4 0 0 トル) に達した。6 0 で攪拌を 7 5 分続けた後で、ディップチューブを使用して液体サンプルを抜き出し、サンプルを相分離させて下側の相を水を用いて洗浄した。このサンプルを g l c で分析すると、ヘキサフルオロプロピレンジイマーは検出不能であるが、ヘキサフルオロプロ

10

【 0 0 5 8 】

(C F ₃)₂ C F C (O) C F (C F ₃)₂ : 1 , 1 , 1 , 2 , 4 , 5 , 5 , 5 - オクタフルオロ - 2 , 4 - ビス (トリフルオロメチル) ペンタン - 3 - オン

8 . 1 g (0 . 1 4 モル) の無水フッ化カリウム、2 1 6 g (0 . 5 0 モル) のペルフルオロ (イソブチルイソブチレート) および 2 0 0 g の無水ジグリムを、清浄で乾燥させた 6 0 0 m L のパール加圧反応器に仕込んだ。反応器を 0 未満にまで冷却してから、得られた混合物に 1 6 5 g (1 . 1 0 モル) のヘキサフルオロプロピレンを添加した。反応器の内容物を攪拌しながら 7 0 で一夜反応させ、次いで反応器を放冷して反応器内の過剰の圧力を大気へ放出させた。次いで反応器の内容物を相分離させると、下側の相として 3 6 2 . 5 g が得られた。この下側の相を保存して、それ以前の同様の反応で得られた下側の相と混合した。2 2 % のペルフルオロイソブチリルフルオリドを含む蓄積しておいた下側の相 6 0 4 g と、1 9 7 g (1 . 3 1 モル) のヘキサフルオロプロピレンに、8 g (0 . 1 モル) の無水フッ化カリウムおよび 5 0 g の無水ジグリムを添加し、得られた混合物を、これまでと同じようにしてパール反応器の中で反応させた。この場合には、8 4 7 g の下側の相が得られ、それには目的の物質が 5 4 . 4 % と、わずか 5 . 7 % のペルフルオロイソブチリルフルオリドが含まれていた。次いでこの下側の相を水洗し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥させてから、分留すると、3 5 9 g の 1 , 1 , 1 , 2 , 4 , 5 , 5 , 5 - オクタフルオロ - 2 , 4 - ビス (トリフルオロメチル) ペンタン - 3 - オンが得られたが、このものはガスクロマトグラフィーおよび質量分光光度法 (「 g c m s 」) で求めた純度が 9 5 . 2 % であり (理論収率 4 7 %) であり、7 3 の沸点を有していた。

20

30

【 0 0 5 9 】

C F ₃ C F ₂ C F ₂ C (O) C F (C F ₃)₂ : 1 , 1 , 1 , 2 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 6 - ウンデカフルオロ - 2 - トリフルオロメチルヘキサン - 3 - オン

清浄で乾燥させた、攪拌器、ヒーターおよび熱電対を取り付けた 6 0 0 m L のパール反応器の中に、5 . 8 g (0 . 1 0 モル) の無水フッ化カリウムと 1 0 8 g の無水ジグリムを加えた。この反応器の内容物を攪拌してからドライアイスを用いて冷却しながら、密封した反応器に 2 3 2 . 5 g (1 . 0 2 モル) の n - C ₃ F ₇ C O F (純度約 9 5 . 0 パーセント) を添加した。次いでこの反応器とその内容物を加温して、温度が 7 2 に達したところで、1 4 1 g (0 . 9 4 モル) の C F ₂ = C F C F ₃ (ヘキサフルオロプロピレン) を 8 5 p s i g (絶対圧 5 1 5 0 トル) の圧力で 3 . 2 5 時間かけて添加した。ヘキサフルオロプロピレンを添加している間に反応器の温度が徐々に上がって 8 5 になったが、圧力は 9 0 p s i g (絶対圧 5 4 0 0 トル) 未満に維持した。ヘキサフルオロプロピレン添加終了時の圧力は 4 0 p s i g (絶対圧 2 8 0 0 トル) であったが、この圧力は、さらに 4 時間の保持時間の間では変化しなかった。この下側の相を分留すると、2 4 3 . 5 g

40

50

ラムの 1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ウンデカフルオロ - 2 - トリフルオロメチルヘキサン - 3 - オンが得られたが、このものは 72.5 の沸点を有し、ガスクロマトグラフィーで求めた純度は 99.9 % であった。その構造は g c m s により確認した。

【0060】

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$: 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン

このハイドロフルオロカーボン、ソルカン (SOLKANE、商標) 365 m f c フルオロ化流体として、ベルギー国ブリュッセル (Brussels、Belgium) のソルバー (Solvay) (株式会社) から入手可能である。

【0061】

実施例 1 ~ 3 および比較例 C 1 ~ C 4

1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンと各種のフルオロ化ケトンとからの種々の混合物を 760 トルで蒸留して、それらが 2 成分系共沸混合物を形成するかどうかを調べ、さらに共沸混合物を形成するのなら、その共沸混合物の組成 (重量 %) および沸点 (b. p.) を以下の手順を用いて調べた。混合物を調製して、共軸円筒型蒸留カラム (ニュージャージー州バイナランド (Vineland、NJ) のエース・グラス (Ace Glass) からモデル 9333 とし入手可能) を用い、実験室の環境圧力 (760 ± 1 トル) で蒸留した。いずれの場合においても、少なくとも 60 分間は全還流させて、蒸留を平衡状態にした。いずれの蒸留の場合でも、液の還流比が 20 対 1 になるようにカラムを運転しながら、6 個の連続溜出物サンプルを、それぞれ全液体仕込量の約 5 容積パーセントずつ採取した。次いで溜出サンプルの組成を、RTX - 200 キャピラリーカラム (ペンシルバニア州ベルフォンテ (Bellfonte、PA) のレステック・コーポレーション (Restek Corporation) から入手可能) と熱伝導度検出器を備えた HP - 5890 シリーズ II プラスガスクロマトグラフを使用して分析した。それぞれの溜出物の沸点は、熱電対を使用して測定した。この試験手順に従って、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンは、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ および $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ と共沸混合物を形成することが同定された。

【0062】

さらに、同定された共沸混合物それぞれと親溶媒の密閉式引火点を、ASTM D - 3278 に記載の手順に従って測定した。

【0063】

次いで、共沸混合物とそれらの混じりけのない親溶媒について、米国特許第 5, 275, 669 号 (ファン・デル・ピュイ (Van Der Puy) ら) に記載されているのと同様の試験手順に従って、分子量を上げながら直鎖炭化水素を溶解させる能力を試験した。この試験手順に従って、0.5 ~ 2 mL の試験用共沸様組成物をバイアルに加えた。次いで等容積の n - ヘキサン ($n - \text{C}_6\text{H}_{14}$) を同じバイアルに添加した。蓋を閉じてバイアルを密閉してから、そのバイアルを振盪して 2 成分を混合させた。数分間かき混ぜずに静置したあとでその混合物が濁ったり相分離した場合には、その共沸様組成物の LSH (「最大可溶炭化水素 (largest soluble hydrocarbon)」) 等級は 6 未満とする。n - ヘキサンを用いて透明な溶液が得られたら、n - ヘキサンを n - ヘプタン ($n - \text{C}_7\text{H}_{16}$) に置き換えて試験を繰り返す。n - ヘプタンを使用すると混合物の濁りや相分離が起きた場合には、その共沸様組成物の LSH 等級は 6 とする。順次 n - アルカンの同族列で次第に大きなものを用いて、この試験を繰り返して、混合物の濁りや相分離が起きるまで観察を続ける。こうして与えられる LSH 等級は、試験に用いた共沸様組成物と等容で均質溶液を形成する最大の可溶性 n - アルカンの炭素鎖の長さに相当する。たとえば、n - ノナン ($n - \text{C}_9\text{H}_{20}$) が溶解する最大の n - アルカンであるが、n - デカン ($n - \text{C}_{10}\text{H}_{22}$) では相分離が起きたとすると、その LSH 等級は 9 と記録される。LSH 等級はすべて室温で求めたものである。

【0064】

以下に示す表 1 には、3 種の共沸混合物および混じりけのない親溶媒の組成（重量％）、沸点（760 トルにおける）および密閉式引火点を、それぞれ実施例 1～3 および比較例 C1～C4 として示している。さらに表 1 には、それぞれの共沸混合物および親溶媒の LSH 等級も示している。

【0065】

【表 1】

表 1

実施例	組成	沸点 (°C)	密閉式引火点 (°C)	LSH
1	48.3% $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 51.7% $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	35.4	引火せず	9
2	79.0% $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 21.0% $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	39.6	引火せず	9
3	86.7% $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 13.3% $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	39.9	引火せず	9
C1	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	40.0	-22	9
C2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	49	引火せず	6
C3	$(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	71.5	引火せず	6
C4	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	74	引火せず	6

【0066】

表 1 のデータから、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンと、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ および $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ のそれぞれとの間で、より沸点の低い共沸混合物が形成されていることが判る。さらにこのデータから、それらの共沸混合物が密閉式引火点を有さず、それらの共沸混合物が不燃性であることを示していることも判る。それぞれの共沸混合物について測定した LSH 値は、混じりけのない 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンについて測定した値と同等であって、それぞれの共沸混合物中で 2 種の親溶媒の溶解性が上昇していた。

【0067】

実施例 4～15

この一連の実験では、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン（PFB）と、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ （C6PFK）、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ （i, i - C7PFK）または $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ （n, i - C7PFK）のいずれかとの各種ブレンド物について、密閉式（ASTM D - 3278）引火点を求めた。

【0068】

結果を表 2 に示す。

【0069】

【表 2】

表 2

実施例	重量パーセント				密閉式引火点 (°C)
	PFB	C6 PFK	i, i-C7 PFK	n, i-C7 PFK	
4	70	30	---	---	引火せず
5	80	20	---	---	引火せず
6	85	15	---	---	引火せず
7	90	10	---	---	引火せず
8	95	5	---	---	引火せず
9	60	---	40	---	引火せず
10	70	---	30	---	引火せず
11	80	---	20	---	引火せず
12	90	---	10	---	引火せず
13	95	---	5	---	引火せず
14	90	---	---	10	引火せず
15	95	---	---	5	引火せず

【0070】

表 2 のデータから、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンと 3 種のフルオロ化ケトンを含むすべての共沸様組成物が、PFB レベルが少なくとも 95 % では密閉式引火点を示さないことが判る。

【0071】

実施例 16 ~ 18

本発明の共沸様組成物のパーセント範囲を、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン (PFB) と、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{PFK})$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2(\text{i}, \text{i}-\text{C}_7\text{PFK})$ または $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2(\text{n}, \text{i}-\text{C}_7\text{PFK})$ のいずれかとの試験混合物の沸点を求めることにより決めた。その測定には、エブリオメーター、すなわち沸点測定器 (具体的には、カリフォルニア州コスタ・メサ (Costa Mesa, CA) のカル・グラス・フォア・リサーチ・インコーポレーテッド (Cal-Glass for Research, Inc.) から入手したモデル MBP-100) を使用した。この試験を実施するには、試験組成物の低沸点側の成分 (典型的には 25 ~ 30 mL の量) を沸点測定器に入れ、加熱して、その沸点で平衡状態になるようにした (典型的には約 30 分)。平衡状態になったら、その沸点を記録し、高沸点側の成分を約 1.0 mL 分取して測定器に添加し、得られた新しい組成を約 15 分かけて平衡状態にし、その時点でその沸点を記録した。基本的には上記のよう

【0072】

その結果得られた共沸様組成物範囲を表 3 に示す。沸点測定はすべて、 760 ± 1 トルの圧力で行った。

【0073】

【表 3】

表 3

実施例	フルオロ化ケトン	フルオロ化ケトン濃度 (重量%範囲)	PFB濃度 (重量%範囲)
16	C6 PFK	1.0 - 87.5	12.5 - 99.0
17	i, i-C7 PFK	1.0 - 39.0	61.0 - 99.0
18	n, i-C7 PFK	1.0 - 26.5	73.5 - 99.0

10

【0074】

実施例 19 ~ 22

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{PFK})$ / 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン (PFB) の比が 50 / 50 および 20 / 80 の共沸様組成物 (いずれも不燃性) 中への各種のフルオロ化および非フルオロ化オイル類の溶解性を求めるために、風袋測定済みのねじ蓋式ガラス製バイアルの中に、共沸様組成物のサンプルまたは親溶媒の 1 種 (すなわち、混じりけのない PFB または C_6PFK) を秤り込んだ。次いで、その共沸混合物または親溶媒の中に試験用のオイルを少量ずつ添加していった、試験用オイルが溶解できなくなるまで続けた。この不溶性となるポイントは、その混合物が不均一となった、すなわち、激しく混合した後で 2 相あるいは濁りのある混合物が形成されるポイントとして、目視により求めた。次いで内容物の入ったバイアルを再計量して、不溶性になるまでに添加した試験オイルの量を求め、溶媒中のオイルの最大濃度を計算した。以下のような試験用オイルを使用した：

20

鉱油： 白色軽質パラフィンオイル (密度 = 0.838 g/cm^3)、シグマ・アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Sigma Aldrich Chemical Company) から入手。

シリコンオイル： MED - 361 シリコンオイル (粘度 = 350 cps)、カリフォルニア州サンタ・バーバラ (Santa Barbara, CA) のヌジル・シリコン・テクノロジー (NuSil Silicone Technology) から入手。

30

ペペオイル (PEPE Oil)： ブライコ (BRAYCO) (商標) 815Z ペルフルオロポリエーテルオイル、カリフォルニア州アービン (Irvine, CA) のカストロール・インダストリアル (Castrol Industrial) から入手。

ポリエステルオイル： イセマチック (ICEMATICS) (商標) SW - 22 ポリエステルオイル、カストロール・インダストリアル (Castrol Industrial) から入手。

【0075】

溶解性の結果を表 4 に示す。

40

【0076】

【表 4】

表 4

実施例	試験オイル	溶解性 (%)			
		C6 PFK	PFB	50/50 C6 PFK/PFB	20/80 C6 PFK/PFB
19	鉱油	0.2	0.3	0.1	0.1
20	シリコンオイル	0.1	0.1	0.1	0.3
21	ペペオイル	相溶	2.0	相溶	5.3
22	ポリエステルオイル	0.8	相溶	7.3	相溶

【0077】

表 4 のデータから、鉱油の場合を例外として、本発明の不燃性の共沸様組成物は全体として、オイルの溶解性がいずれの親溶媒の場合と少なくとも同等であることが判る。

【0078】

実施例 23 ~ 24

以下の試験手順に従い、本発明の共沸様組成物を発泡剤として使用して、ポリウレタン発泡体を発泡させた。31.7 g の 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンと、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2(\text{C6 PFK})$ (実施例 23 の場合) または $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2(\text{n, i-C7 PFK})$ (実施例 24 の場合) のいずれか 3.5 グラムとからの混合物に、122 g のポリオール 1832 A2 (ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ当量 520 mg KOH / g、水分含量 4.6 pbw、触媒含量 3.7 g の N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、粘度約 820 cps (25 °C)、バイエル・AG (Bayer AG) からベイサーム (BAYTHERM) (商標) VP - PU1751 A / 2 として入手可能)、3.5 g のシリコン界面活性剤 B - 8423 (T. H. ゴールドシュミット (T. H. Goldschmidt) から入手可能) を加え、ペンドロウリック (Pendraulic) LD - 50 高剪断ミキサーを用い、設定 6000 rpm で乳化させた。このエマルジョンに、199 g のデスモジュール (DESMODUR) (商標) 44 V - 20 (ポリメリックイソシアネート、イソシアネート含量 31.5 重量%、粘度 200 ± 40 cps (25 °C)、バイエル・AG (Bayer AG) から入手可能) を加え、15 秒間 6000 rpm で混合した。得られた混合物を、50 °C に予め加熱しておいた 350 cm × 350 cm × 60 cm のアルミニウム型の中に注入した。キュアさせた発泡体サンプルについて、密度、初期の熱伝導度、50 °C で 2 週間エージングさせた後の熱伝導度を測定した。結果を表 5 に示す。

【0079】

【表 5】

表 5

実施例	フルオロ化ケトン	密度 (kg/m ³)	初期熱伝導度 (mW/mK)	エージング後熱 伝導度 (mW/mK)
23	C6 PFK	28.4	21.1	23.6
24	(n, i-C7 PFK)	29.1	21.2	23.1

【0080】

表5のデータから、本発明の共沸様組成物が発泡剤としての良好な機能を有することが判る。

【0081】

実施例25～38

本発明の共沸様組成物を含む作動流体配合を使用して、作動流体としての評価を実施した。それぞれの配合は、機械加工作業のための2%の潤滑性添加剤と、残りが $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{PFK})/1, 1, 1, 3, 3$ -ペンタフルオロブタン(PFB)が20/80の共沸様組成物からなるものであった。それぞれの配合について、アルミニウムの切断条件における摩擦係数(COF)の試験を行ったが、使用したのは、直径9.5mmの440Cスチールボールと、2024アルミニウムディスク(直径約6.25cm)を備えたCETRマイクロトライボメーター(CETR Microtribometer)(カリフォルニア州マウンテン・ビュー(Mountain View, CA)のセンター・フォア・トライボロジー・インコーポレーテッド(Center for Tribology, Inc.)から入手可能)であった。試験に先立ってディスクを、ビューラー金属研削/研磨ユニット(Buehler metallographic grinding/polishing unit)(イリノイ州レーク・ブラフ(Lake Bluff, IL)のビューラー・リミテッド(Buehler, Ltd)から入手可能)に400グリットの研磨紙を取り付けて研磨した。ディスクをトライボメーターのターンテーブル上に搭載し、ボールを取付具に搭載してボールを固定する。それぞれの試験は、ボールの所での速度一定125, 600mm/分、ボールへの荷重5ニュートンで実施した。荷重は試験の開始の最初の5秒以内にかけ、続く15秒間5ニュートンに保った。時間の経過とともに横向きおよび下向きの力をマイクロトライボメーターのロードセルを用いて記録し、各時間毎の横向きの力を下向きの力で割り算して、COFを計算した。それぞれの作動流体配合について、その配合を注射器を使用して、回転しているディスクの中心に約20mL/分の速度で加えることによって試験した。次いで固定したスチールボールをディスクに接触する様に移動させ、装置で測定した下向きの力が約1ニュートンを超えたところで、流体の注入を停止した。その後は、それ以上の作動流体を添加しなかった。一連の試験のそれぞれは、同一のディスクの別の位置と、スチールボールの新しい部分を用いて行った。それぞれの作動流体配合について3回試験を行い、平均のCOFの値を記録した。次いでそのCOF値を時間の関数としてプロットした。「破損時間(break time)」は、時間の経過のうちにCOFが急激に上昇する時間と定義した。良好な作動流体は約0.1～約0.2のCOF値を有するのに対し、貧弱な作動流体のCOF値は約0.5以上である。最初のうちは良好なCOF値を示すことができるが、時間の経過とともに貧弱なCOF値に変化するような作動流体は、好ましくないと考えられる。良好な作動流体としては、その破損時間が少なくとも20秒であるのが望ましい。低いCOF値を決してもたらさない様な添加剤は、破損時間ゼロとみなした。実験の間にCOFの破損を示さない様な作動流体は、破損時間が20を超えるとみなした。結果を表6にまとめた。

【0082】

【表 6】

表 6

実施例	潤滑性添加剤	COF	破損時間 (秒)
25	エチレングリコールn-ブチルエーテル	0.110	>20
26	ジエチレングリコールn-ブチルエーテル	0.116	>20
27	プロピレングリコールt-ブチルエーテル	0.480	1.5
28	プロピレングリコールn-ブチルエーテル	0.161	18.9
29	ジプロピレングリコールt-ブチルエーテル	0.105	>20
30	ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル	0.104	>20
31	エチルラクテート	0.615	0
32	エチルヘキシルラクテート	0.182	>20
33	イソパール (ISOPAR) (商標) G*	0.640	0
34	イソパール (ISOPAR) (商標) L*	0.224	16.0
35	エチルヘキサノエート	0.552	0
36	エチルオクタノエート	0.073	>20
37	エチルデカノエート	0.064	>20
38	エチルラウレート	0.064	>20

*テキサス州ヒューストン (Houston, TX) のエクソン・ケミカル (EXXON Chemical) から入手可能。その他のすべての潤滑性添加物は、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, WI) のシグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich) から入手可能。

【0083】

表 6 の結果から、本発明の共沸様組成物は潤滑性添加剤を組合せることにより、作動流体として効果があることが判る。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図 1】沸点と、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンおよび $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ の濃度との関係を表したグラフである。点 A および B は、共沸様組成物のための終点を示している。

【図 2】沸点と、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンおよび $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ の濃度との関係を表したグラフである。点 A および B は、共沸様組成物のための終点を示している。

【図 3】沸点と、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンおよび $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ の濃度との関係を表したグラフである。点 A および B は、共沸様組成物のための終点を示している。

【図 1】

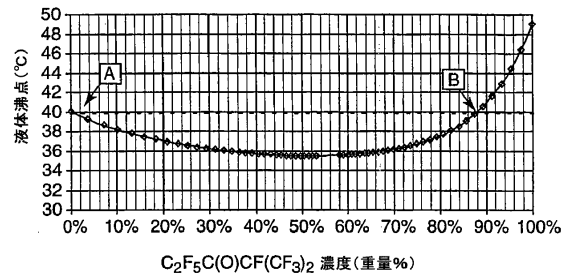


FIG. 1

【図 3】

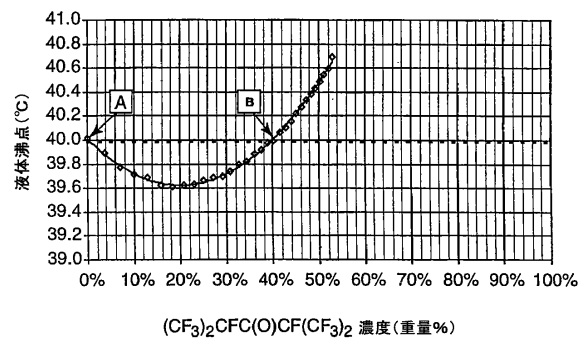


FIG. 3

【図 2】

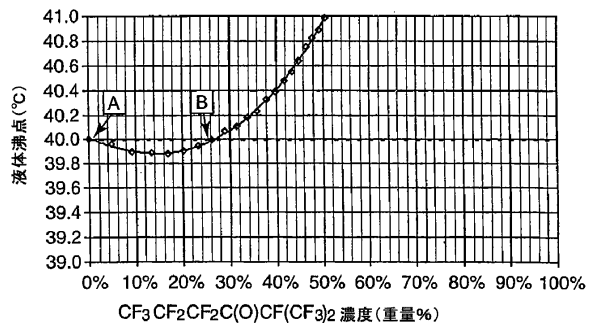


FIG. 2

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 1 1 D	7/28	(2006.01)	C 1 1 D	7/28
C 1 1 D	7/50	(2006.01)	C 1 1 D	7/50

(72)発明者 オ - ウェンス , ジョン ジー .
 アメリカ合衆国 , ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
 3 4 2 7

(72)発明者 ミルプレス , ディーン エス .
 アメリカ合衆国 , ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
 3 4 2 7

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 2 8 5 8 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 5 - 5 0 7 9 5 4 (J P , A)
 特表 2 0 0 2 - 5 3 2 2 3 7 (J P , A)
 特表平 0 8 - 5 0 6 6 1 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C11D