(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6523448号
(P6523448)

(45)発行日　令和1年5月29日(2019.5.29)　(24)登録日　令和1年5月10日(2019.5.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C09K 5/04	(2006.01)	C09K	5/04	D
C07C 69/63	(2006.01)	C07C	69/63	
C07C 67/14	(2006.01)	C07C	67/14	
C10M 107/34	(2006.01)	C09K	5/04	F
F25B 1/00	(2006.01)	C09K	5/04	E

請求項の数 62　(全 25 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-521520(P2017-521520)
(86)(22)出願日　平成27年10月21日(2015.10.21)
(65)公表番号　特表2017-533311(P2017-533311A)
(43)公表日　平成29年11月9日(2017.11.9)
(86)国際出願番号　PCT/GB2015/053148
(87)国際公開番号　WO2016/063056
(87)国際公開日　平成28年4月28日(2016.4.28)
審査請求日　平成29年5月11日(2017.5.11)
(31)優先権主張番号　1418709.0
(32)優先日　平成26年10月21日(2014.10.21)
(33)優先権主張国　英国(GB)

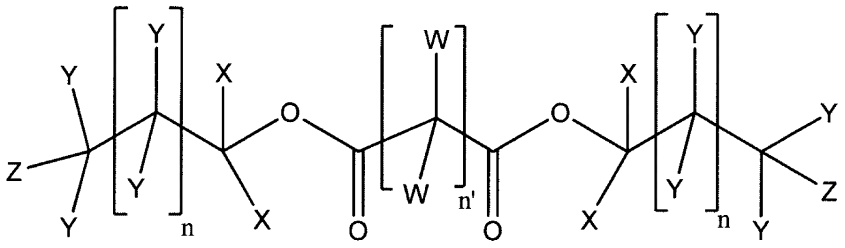
前置審査

(73)特許権者　516030797
メキシケム　フロー　エセ・ア・デ・セ・ヴェ
メキシコ国　エセ・エレ・ペ　サン・ルイス・ポトシ　セ・ペ　７８３９５　ソナ・インドゥストリアル　エフェ　１０６
(74)代理人　100113365
弁理士　高村　雅晴
(74)代理人　100131842
弁理士　加島　広基
(74)代理人　100209336
弁理士　長谷川　悠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ素化ジエステル化合物及び伝熱システムにおけるそれらの使用

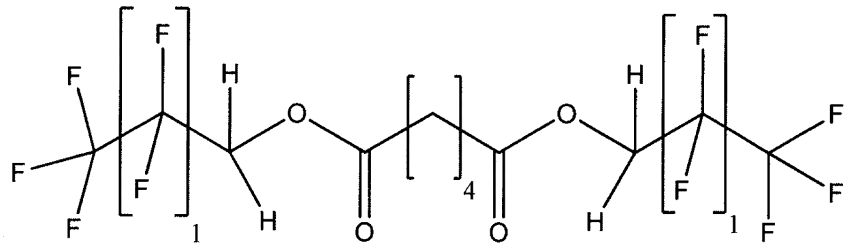
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
１つ以上の式（Ｉ）の化合物と一緒に伝熱流体を含む組成物であって、
【化１】



式（Ｉ）

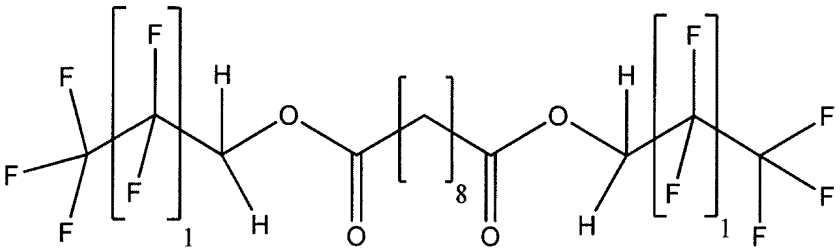
式中、
Ｗが独立して、ＨまたはＦであり、
Ｘが独立して、ＨまたはＦであり、
Ｙが、Ｆであり、
Ｚが独立して、ＨまたはＦであり、
ｎが、１～８の整数であり、
ｎ’が、１～１２の整数である、組成物。
【請求項２】

ＷがＨであり、
Ｘが、Ｈであり、
Ｙが、Ｆであり、
Ｚが独立して、ＨまたはＦである、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
ｎが、１～５の整数である、請求項１または２に記載の組成物。
【請求項４】
ｎ’が、１～１０の整数である、請求項１～３のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項５】
前記式（Ｉ）の化合物が、式（ＩＩ）の化合物である、請求項１に記載の組成物。
【化２】



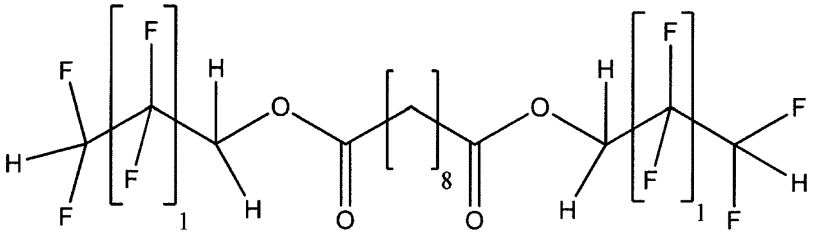
式（ＩＩ）

【請求項６】
前記式（Ｉ）の化合物が、式（ＩＩＩ）の化合物である、請求項１に記載の組成物。
【化３】



式（ＩＩＩ）

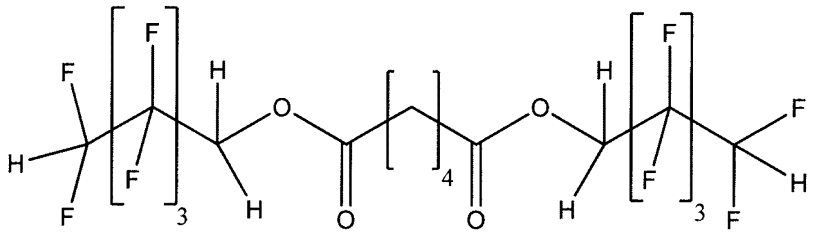
【請求項７】
前記式（Ｉ）の化合物が、式（ＩＶ）の化合物である、請求項１に記載の組成物。
【化４】



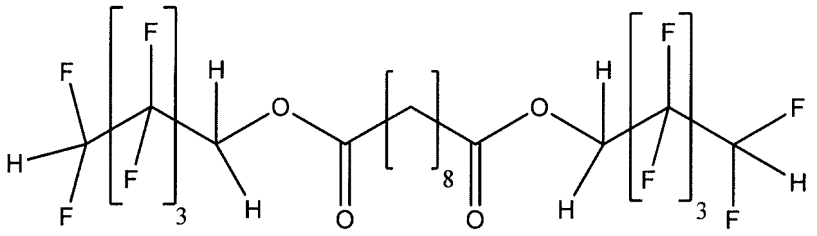
式（ＩＶ）

【請求項８】
少なくとも２つの異なる式（Ｉ）の化合物を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項９】
少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物が、式（Ｖ）の化合物であり、少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物が、式（ＶＩ）の化合物である、請求項８に記載の組成物。

【化５】



式（Ｖ）

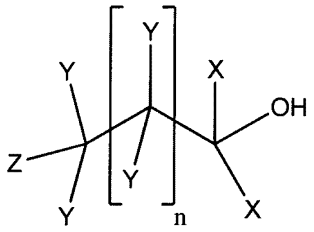


式（ＶＩ）

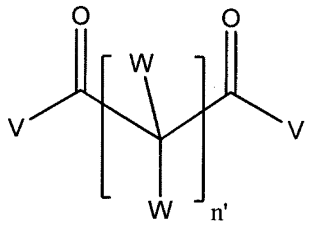
【請求項１０】
前記伝熱流体が、（ヒドロ）フルオロオレフィン（ＨＦＯ）、ヒドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）、クロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）、ヒドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＣ）、及び炭化水素の群から選択される１つ以上の化合物を含む、請求項１～９のいずれかに記載の組成物。
【請求項１１】
前記伝熱流体が、Ｒ－１２３４ｚｅ、Ｒ－１２３４ｙｆ、Ｒ－１２３３ｘｆ、Ｒ－１２３３ｚｄ、Ｒ－１２４３ｚｆ、Ｒ－１３４ａ、Ｒ－１５２ａ、Ｒ－３２、Ｒ－１６１、Ｒ－１２５、Ｒ－１３４、プロパン、プロピレン、Ｒ－２４５ｆａ、Ｒ－２３６ｆａ、Ｒ－２２７ｅａ、Ｒ－１４３ａ、ｎ－ブタン、イソ－ブタン、及びＲ－３６５ｍｆｃの群から選択される１つ以上の化合物を含む、請求項１～９のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１２】
前記伝熱流体が、Ｒ－１２３４ｚｅ、Ｒ－１２３４ｙｆ、Ｒ－１２３３ｘｆ、Ｒ－１２３３ｚｄ、Ｒ－１２４３ｚｆ、Ｒ－１３４ａ、Ｒ－１５２ａ、及びＲ－３２の群から選択される１つ以上の化合物を含む、請求項１１に記載の組成物。
【請求項１３】
前記伝熱流体が、Ｒ－１２３４ｚｅを含む、請求項１２に記載の組成物。
【請求項１４】
前記伝熱流体が、Ｒ－１２３４ｙｆを含む、請求項１２に記載の組成物。
【請求項１５】
ポリアルキレングリコール（ＰＡＧ）と組み合わされた同じ伝熱流体を含む組成物よりも可燃性が低い、請求項１～１４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１６】
前記伝熱流体単独よりも可燃性が低い、請求項１～１４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１７】
５００℃以上の発火温度を有する、請求項１～１４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１８】
非可燃性である、請求項１～１６のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１９】
安定剤をさらに含む、請求項１～１８のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項２０】
前記安定剤が、ジエン系化合物、ホスフェート、フェノール化合物、及びエポキシド、

ならびにそれらの混合物から選択される、請求項１９に記載の組成物。
【請求項２１】
追加の難燃剤を含む、請求項２０に記載の組成物。
【請求項２２】
前記難燃剤が、トリ－（２－クロロエチル）－ホスフェート、（クロロプロピル）ホスフェート、トリ－（２，３－ジブロモプロピル）－ホスフェート、トリ－（１，３－ジクロロプロピル）－ホスフェート、リン酸二アンモニウム、様々なハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミニウム三水和物、ポリ塩化ビニル、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブロモカーボン、トリフルオロヨードメタン、ペルフルオロアルキルアミン、ブロモ－フルオロアルキルアミン、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項２１に記載の組成物。
【請求項２３】
請求項１～２２のいずれかに記載される組成物を含む、伝熱デバイス。
【請求項２４】
伝熱デバイスにおける、請求項１～２２のいずれかに記載される組成物の使用。
【請求項２５】
冷蔵デバイスである、請求項２３に記載の伝熱デバイス。
【請求項２６】
自動車空調システム、住宅空調システム、業務用空調システム、住宅冷蔵庫システム、住宅冷凍機システム、業務用冷蔵庫システム、業務用冷凍機システム、冷却器空調システム、冷却器冷蔵システム、及び業務用または住宅熱ポンプシステムからなる群から選択される、請求項２５に記載の伝熱デバイス。
【請求項２７】
圧縮機を含む、請求項２５または２６に記載の伝熱デバイス。
【請求項２８】
物品を冷却する方法であって、請求項１～２２のいずれか一項に記載される組成物を凝縮し、その後冷却される前記物品の付近で前記組成物を蒸発させることを含む、方法。
【請求項２９】
物品を加熱するための方法であって、加熱される前記物品の付近で請求項１～２２のいずれか一項に記載される組成物を凝縮し、その後前記組成物を蒸発させることを含む、方法。
【請求項３０】
請求項１～２２のいずれか一項に記載される組成物を含む、機械力発生デバイス。
【請求項３１】
ランキンサイクルまたはその修正形態を使用して、熱から仕事を発生させるように適合されている、請求項３０に記載の機械力発生デバイス。
【請求項３２】
伝熱デバイスを改良する方法であって、既存の伝熱流体を除去し、請求項１～２２のいずれか一項に記載される組成物を導入するステップを含む、方法。
【請求項３３】
前記伝熱デバイスが、冷蔵デバイスである、請求項３２に記載の方法。
【請求項３４】
前記伝熱デバイスが、空調システムである、請求項３３に記載の方法。
【請求項３５】
請求項１に記載の式（Ｉ）、請求項５に記載の式（ＩＩ）、請求項６に記載の式（ＩＩＩ）、請求項７に記載の式（ＩＶ）、請求項９に記載の式（Ｖ）及び式（ＶＩ）のうちの１つ以上の化合物の追加によって、組成物の可燃性を減少させる、方法。
【請求項３６】
請求項１に記載の式（Ｉ）の化合物を調製する方法であって、式（Ａ）の化合物を式（Ｂ）の化合物と反応させることを含み、

【化６】



式（Ａ）



式（Ｂ）

式中、
Ｗが独立して、ＨまたはＦであり、
Ｘが独立して、ＨまたはＦであり、
Ｙが、Ｆであり、
Ｚが独立して、ＨまたはＦであり、
Ｖが独立して、Ｃｌ及びＯＨからなる群から選択され、
ｎが、１～８の整数であり、
ｎ’が、１～１２の整数である、方法。

【請求項３７】
Ｗが、Ｈであり、
Ｘが、Ｈであり、
Ｙが、Ｆであり、
Ｚが独立して、ＨまたはＦである、請求項３６に記載の方法。

【請求項３８】
Ｖが、Ｃｌである、請求項３６または３７に記載の方法。

【請求項３９】
ｎが、１～５の整数である、請求項３６～３８のいずれか一項に記載の方法。

【請求項４０】
ｎ’が、１～１０の整数である、請求項３６～３９のいずれか一項に記載の方法。

【請求項４１】
式（Ａ）の化合物の式（Ｂ）の化合物に対する比率が、少なくとも２である、請求項３６～４０のいずれかに記載の方法。

【請求項４２】
式（Ｉ）～（ＶＩ）の化合物を伝熱流体と混合することを含む、請求項１～２２のいずれか一項に記載の組成物を調製する方法。

【請求項４３】
請求項３６～４１のいずれか一項に記載の生成物を伝熱流体と混合することを含む、請求項１～２２のいずれかに記載の組成物を調製する方法。

【請求項４４】
前記伝熱流体が、（ヒドロ）フルオロオレフィン（ＨＦＯ）、ヒドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）、クロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）、ヒドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＣ）、及び炭化水素の群から選択される１つ以上の化合物を含む、請求項４２または４３に記載の方法。

【請求項４５】
前記伝熱流体が、Ｒ－１２３４ｚｅ、Ｒ－１２３４ｙｆ、Ｒ－１２３３ｘｆ、Ｒ－１２３３ｚｄ、Ｒ－１２４３ｚｆ、Ｒ－１３４ａ、Ｒ－１５２ａ、Ｒ－３２、Ｒ－１６１、Ｒ－１２５、Ｒ－１３４、プロパン、プロピレン、Ｒ－２４５ｆａ、Ｒ－２３６ｆａ、Ｒ－２２７ｅａ、Ｒ－１４３ａ、ｎ－ブタン、イソ－ブタン、及びＲ－３６５ｍｆｃの群から選択される１つ以上の化合物を含む、請求項４４に記載の方法。
【請求項４６】
前記伝熱流体が、Ｒ－１２３４ｚｅ、Ｒ－１２３４ｙｆ、Ｒ－１２３３ｘｆ、Ｒ－１２３３ｚｄ、Ｒ－１２４３ｚｆ、Ｒ－１３４ａ、Ｒ－１５２ａ、及びＲ－３２の群から選択される１つ以上の化合物を含む、請求項４５に記載の方法。
【請求項４７】
前記伝熱流体が、Ｒ－１２３４ｚｅを含む、請求項４６に記載の方法。
【請求項４８】
前記伝熱流体が、Ｒ－１２３４ｙｆを含む、請求項４７に記載の方法。
【請求項４９】
請求項５に記載の式（ＩＩ）の化合物を調製する方法であって、ペンタフルオロプロパン－１－オールを請求項３６に記載の式（Ｂ）の化合物（式中、ｎ’が、４であり、Ｖが、ＯＨまたはＣｌである）と反応させることを含む、方法。
【請求項５０】
Ｖが、Ｃｌである、請求項４９に記載の方法。
【請求項５１】
ペンタフルオロプロパン－１－オールの式（Ｂ）の化合物に対する比率が、少なくとも２である、請求項４９または５０に記載の方法。
【請求項５２】
請求項６に記載の式（ＩＩＩ）の化合物を調製する方法であって、ペンタフルオロプロパン－１－オールを請求項３６に記載の式（Ｂ）の化合物（式中、ｎ’が、８であり、Ｖが、ＯＨまたはＣｌである）と反応させることを含む、方法。
【請求項５３】
Ｖが、Ｃｌである、請求項５２に記載の方法。
【請求項５４】
ペンタフルオロプロパン－１－オールの式（Ｂ）の化合物に対する比率が、少なくとも２である、請求項５２または５３に記載の方法。
【請求項５５】
請求項７に記載の式（ＩＶ）の化合物を調製する方法であって、２，２，３，３－テトラフルオロプロパン－１－オールを請求項３６に記載の式（Ｂ）の化合物（式中、ｎ’が、８であり、Ｖが、ＯＨまたはＣｌである）と反応させることを含む、方法。
【請求項５６】
Ｖが、Ｃｌである、請求項５５に記載の方法。
【請求項５７】
２，２，３，３－テトラフルオロプロパン－１－オールの式（Ｂ）の化合物に対する比率が、少なくとも２である、請求項５５または５６に記載の方法。
【請求項５８】
２，２，３，３，４，４，５，５－オクトフルオロペンタン－１－オールを式（Ｂ’）の化合物（式中、ｎ’が、４であり、Ｖが、ＯＨまたはＣｌである）と反応させることと、２，２，３，３，４，４，５，５－オクトフルオロペンタン－１－オールを式（Ｂ’’）の化合物（式中、ｎ’が、８であり、Ｖが、ＯＨまたはＣｌである）と反応させることとを含む、請求項８に記載の組成物を調製する方法。
【請求項５９】
Ｖが、Ｃｌである、請求項５８に記載の方法。
【請求項６０】

１ステップ反応で行われる、請求項５８または５９に記載の方法。
【請求項６１】
２，２，３，３，４，４，５，５－オクトフルオロペンタン－１－オールの、式Ｂ’及びＢ’’の化合物の組み合わされた量に対する比率が、少なくとも２である、請求項５８～６０のいずれかに記載の方法。
【請求項６２】
伝熱剤としての請求項１に記載の式（Ｉ）、請求項５に記載の式（ＩＩ）、請求項６に記載の式（ＩＩＩ）、請求項７に記載の式（ＩＶ）、請求項９に記載の式（Ｖ）及び式（ＶＩ）の化合物のうちのいずれか１つの使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ジエステル化合物、ならびにその使用及びその調製方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
本明細書内の情報または以前に公開された資料の列挙または考察は、必ずしもその情報または資料が、先端技術の一部であるか、または一般共通の知識であるという認識として取られるべきではない。
【０００３】
フルオロカーボン系化合物は、現在、噴霧剤、発泡剤、及び伝熱流体などの多数の商業及び工業用途において使用されている。新たな冷媒が求められているため、伝熱流体としてのフッ素系化合物、特に（ヒドロ）フルオロオレフィンへの関心及びその使用が増加している。
【０００４】
ジクロロジフルオロメタン（冷媒Ｒ－１２）は、冷媒特性の好適な組み合わせを持ち、長年最も広く使用される冷媒であった。ジクロロジフルオロメタン及びクロロジフルオロメタンなどの完全及び部分的にハロゲン化されたクロロフルオロカーボンが、地球の保護オゾン層を損傷させているという国際的な懸念のため、それらの製造及び使用は、厳しく制限され、最終的に完全に廃止されるべきであるというのが一般的な合意であった。ジクロロジフルオロメタンの使用は、１９９０年代に廃止された。
【０００５】
クロロジフルオロメタン（Ｒ－２２）が、そのより低いオゾン層破壊係数のために、Ｒ－１２の代わりとして導入された。Ｒ－２２が強力な温室効果ガスであるという懸念に伴い、その使用もまた廃止されている。Ｒ－４１０Ａ及びＲ－４０７（Ｒ－４０７Ａ、Ｒ－４０７Ｂ、及びＲ－４０７Ｃを含む）が、Ｒ－２２の代わりの冷媒として導入された。しかしながら、Ｒ－２２、Ｒ－４１０Ａ、及びＲ－４０７冷媒はすべて、高い地球温暖化係数（ＧＷＰ、また温室温暖化係数としても既知である）を有する。
【０００６】
１，１，１，２－テトラフルオロエタン（冷媒Ｒ－１３４ａ）が、Ｒ－１２の代わりの冷媒として導入された。しかしながら、低いオゾン層破壊係数を有するにも関わらず、Ｒ－１３４ａは、１４３０のＧＷＰを有する。より低いＧＷＰを有する、Ｒ－１３４ａの代わりのものを見出すことが望ましいであろう。
【０００７】
Ｒ－１５２ａ（１，１－ジフルオロエタン）が、Ｒ－１３４ａの代替物として特定された。それはＲ－１３４ａよりいくらか効率的であり、１２０の温室温暖化係数を有する。しかしながら、Ｒ－１５２ａの可燃性は、例えば可動空調システムにおけるその安全使用を可能にするには高すぎると判断される。具体的には、空気中のその可燃性下限値は低すぎ、その火炎速度は高すぎ、かつその発火エネルギーは低すぎる。
【０００８】
（ヒドロ）フルオロオレフィン、特にテトラフルオロプロペンが、様々な伝熱デバイス

における使用のための可能な冷媒として提唱された。

【０００９】

伝熱流体はしばしば、加熱及び冷蔵システムなどにおいて、潤滑剤と組み合わせて使用される。かかる潤滑剤は、伝熱システムの継続的かつ円滑な運用を確保するために、伝熱組成物中に含まれる。

【発明の概要】

【００１０】

伝熱組成物中で使用される潤滑剤は、組成物中の冷媒と適合性がある必要がある。潤滑剤及び冷媒の適合性は、運用温度範囲の一部での少なくとも部分的混和性への要求、使用において分解または反応する低い傾向、及び適用のための適切な粘度などの多数の要素に基づく。

【００１１】

したがって、伝熱流体と組み合わせて使用され得る潤滑剤の必要性があり、それらは両方、現在、代わりの組成物として使用され、提唱されている。具体的には、潤滑剤は、潤滑剤としてうまく機能することに加えて、様々な伝熱流体との混和性があり、適切な粘度を持ち、伝熱流体の能力を減少させず、低い可燃性を有することすべてが所望される。

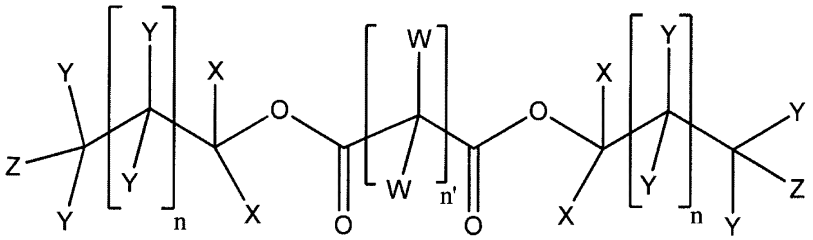
【００１２】

低い可燃性を有する潤滑剤は、かかる組成物が、エンジンの熱い金属表面と接触することになる危険があるため、自動車用空調に使用される伝熱流体にとって特に重要である。

【００１３】

本発明は、式（Ｉ）の化合物の提供によって、上述及び他の不足に対処する。

【化１】



式（Ｉ）

式中、

Ｗが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、

Ｘが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、

Ｙが独立して、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、

Ｚが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、

ｎが、１～８の整数であり、

ｎ’が、１～１２の整数である。

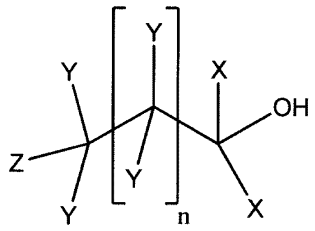
【００１４】

また、本発明によって、式（Ｉ）の１つ以上の化合物と一緒に伝熱流体を含む組成物が提供される。

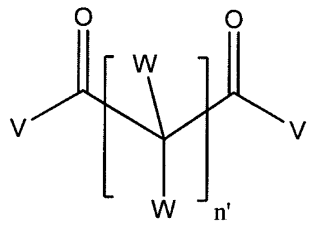
【００１５】

本発明によって、式（Ｉ）の化合物を調製する方法であって、式（Ａ）の化合物を式（Ｂ）の化合物と反応させることを含む方法がさらに提供される。

【化２】

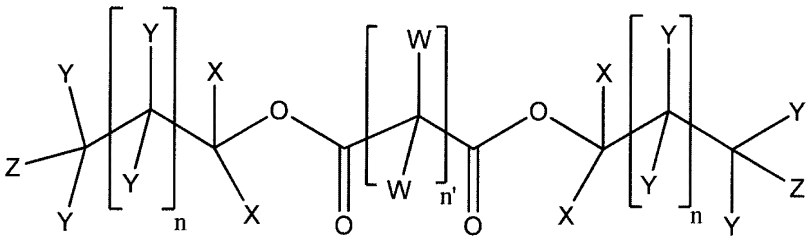


式（A）



式（B）

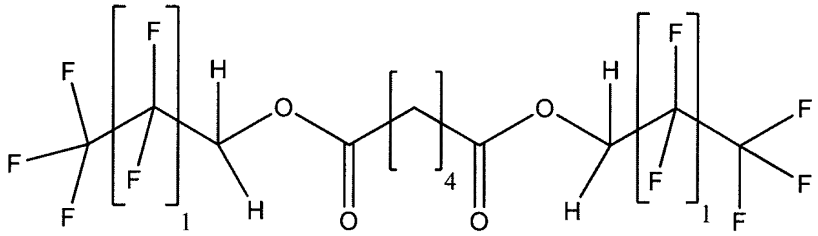
式中、
Ｗが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、
Ｘが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、
Ｙが独立して、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、
Ｚが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、
Ｖが独立して、Ｃｌ及びＯＨからなる群から選択され、
ｎが、１～８の整数であり、
ｎ’が、１～１２の整数である。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明の化合物
一態様では、本発明は、式（Ｉ）の化合物を提供する。
【化３】



式（Ｉ）

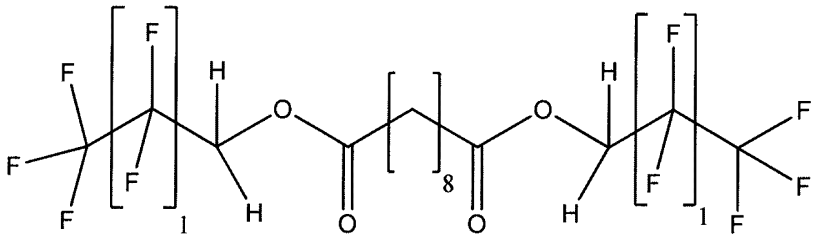
式中、
Ｗが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、
Ｘが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、
Ｙが独立して、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、
Ｚが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、
ｎが、１～８の整数であり、
ｎ’が、１～１２の整数である。
【００１７】
ある実施形態では、Ｗ及びＸは独立して、ＨまたはＦ、好ましくはＨである。好ましくは、Ｙは、Ｆである。好ましくは、Ｚは、ＨまたはＦである。有利に、ｎは、１～５の整数、例えば、２～５の整数である。好ましくは、ｎ’は、１～１０の整数、例えば、２～８の整数、例えば、３、４、５、または６のである。

【００１８】
本発明のある実施形態では、式（Ｉ）の化合物は、式（ＩＩ）の化合物である。
【化４】



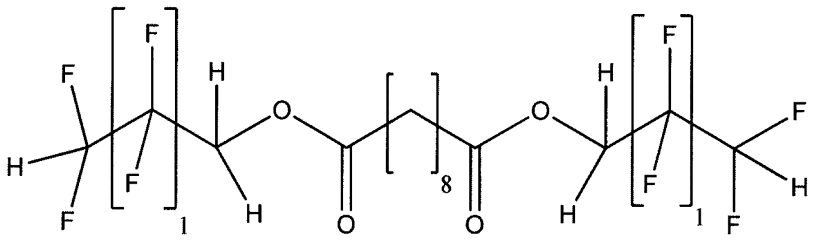
式（ＩＩ）

【００１９】
本発明のさらなる実施形態では、式（Ｉ）の化合物は、式（ＩＩＩ）の化合物である。
【化５】



式（ＩＩＩ）

【００２０】
本発明の代替の実施形態では、式（Ｉ）の化合物は、式（ＩＶ）の化合物である。
【化６】

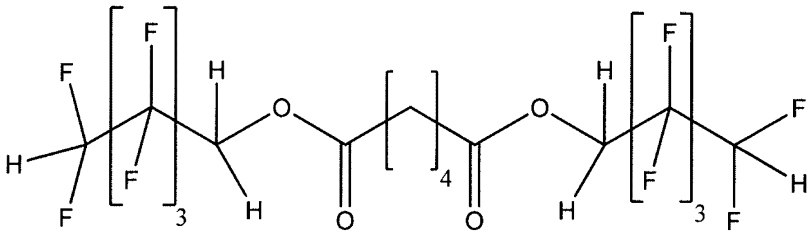


式（ＩＶ）

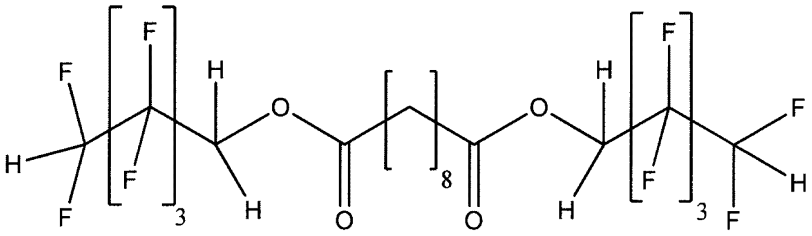
【００２１】
本発明のある実施形態では、少なくとも２つの異なる式（Ｉ）の化合物を含む組成物を備える。
【００２２】
ある実施形態では、ｎの値は、少なくとも２つの式（Ｉ）の化合物において同じである。あるいは、少なくとも２つの式（Ｉ）の化合物におけるｎの値は異なる。
【００２３】
ある実施形態では、ｎ’の値は、少なくとも２つの式（Ｉ）の化合物において同じである。あるいは、ｎ’の１つの値が、その他のものの２倍であるなど、少なくとも２つの式（Ｉ）の化合物におけるｎ’の値は異なる。
【００２４】
ある実施形態では、Ｘ、Ｙ、またはＺのアイデンティティーは、少なくとも２つの式（Ｉ）の化合物において同じかまたは異なり得る。好ましくは、Ｚのアイデンティティーは、両方Ｈ、両方Ｆになり得るか、または式（Ｉ）の化合物のうちの１つにおいてＨ、式（Ｉ）の別の化合物においてＦであり得る。
【００２５】
さらなる実施形態では、少なくとも２つの式（Ｉ）の化合物を含む組成物を備え、少な

くとも１つの式（Ｉ）の化合物が、式（Ｖ）の化合物であり、少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物が、式（ＶＩ）の化合物である。

【化７】



式（Ｖ）



式（ＶＩ）

【００２６】

式（Ｉ）の化合物は、ポリアルキレングリコール（ＰＡＧ）及び／またはポリオールエステル（ＰＯＥ）系潤滑剤よりも可燃性が低い。好ましくは、式（Ｉ）の化合物は、約５００℃以上、例えば５１０℃、５２０℃、５３０℃、５４０℃、５５０℃、５６０℃、５７０℃、５８０℃、５９０℃、好ましくは約６００℃以上、例えば６１０℃、６２０℃、６３０℃、または６４０℃の発火の最も低い温度を有する。

【００２７】

有利に、式の化合物は、伝熱流体、特にフッ素系伝熱流体との高度の混和性を有する。

【００２８】

好ましくは、式（Ｉ）の化合物は、約－２０℃～約－７０℃、例えば約－２５℃～約－６０℃、好ましくは約－３０℃～約－５０℃の融点を有するだろう。

【００２９】

好ましくは、式（Ｉ）の化合物は、冷蔵または空調デバイスなどにおける伝熱流体との使用に適切な粘度を有するだろう。好都合に、式（Ｉ）の化合物は、約２０～約７０ｃＳｔ、例えば約２５～約６５ｃＳｔ、約３０～約６０ｃＳｔ、または約３５～約５５ｃＳｔの粘度を有するだろう。好ましくは、式（Ｉ）の化合物は、約４０～約５０ｃＳｔの粘度を有するだろう。

式（Ｉ）の化合物は、伝熱剤としてさらに使用され得る。

【００３０】

本発明の組成物

別の態様では、本発明は、式（Ｉ）の１つ以上の化合物と一緒に伝熱流体を含む組成物を提供する。

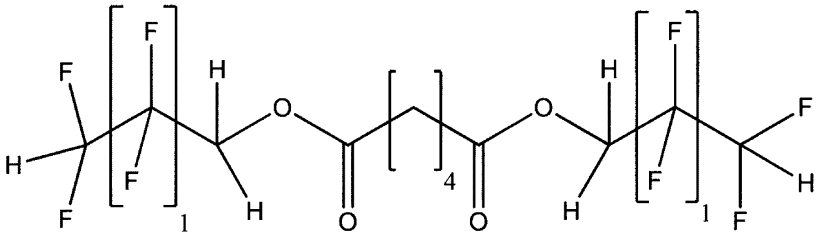
【００３１】

ある実施形態では、組成物は、伝熱流体及び１つ以上の式（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、または（ＩＶ）の化合物を含み得る。あるいはまたは加えて、組成物は、少なくとも２つの式（Ｉ）の化合物を含み得、例えば、少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物が、式（Ｖ）の化合物であり、少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物が、式（ＶＩ）の化合物である。

【００３２】

代替の実施形態では、組成物は、伝熱流体及び式（ＶＩＩ）の化合物を含み得る。

【化８】



式（ＶＩＩ）

【００３３】

好ましくは、伝熱流体は、（ヒドロ）フルオロオレフィン（ＨＦＯ）、ヒドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）、クロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）、ヒドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＣ）、及び炭化水素の群から選択される１つ以上の化合物を含む。

【００３４】

有利に、伝熱流体は、１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（Ｒ－１２３４ｚｅ）、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（Ｒ－１２３４ｙｆ）、３，３，３－トリフルオロプロペン（Ｒ－１２４３ｚｆ）、１，１，１－トリフルオロ－２－クロロプロペン（Ｒ－１２３３ｘｆ）、１，１，１－トリフルオロ－３－クロロプロペン（Ｒ－１２３３ｚｄ）、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（Ｒ－１３４ａ）、１，１－ジフルオロエタン（Ｒ－１５２ａ）、ジフルオロメタン（Ｒ－３２）、フルオロエタン（Ｒ－１６１）、ペンタフルオロエタン（Ｒ－１２５）、１，１，２，２－テトラフルオロエタン（Ｒ－１３４）、プロパン、プロピレン、二酸化炭素、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（Ｒ－２４５ｆａ）、１，１，１，３，３，３－ヘキソフルオロプロパン（Ｒ－２３６ｆａ）、１，１，１，２，３，３，３－ヘプタフルオロプロパン（Ｒ－２２７ｅａ）、１，１，１－トリフルオロエタン（Ｒ－１４３ａ）、ｎ－ブタン、イソ－ブタン、及び１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン（Ｒ－３６５ｍｆｃ）、例えばＲ－１２３４ｚｅ、Ｒ－１２３４ｙｆ、Ｒ－１２４３ｚｆ、Ｒ－１３４ａ、Ｒ－１５２ａ、及びＲ－３２の群から選択される１つ以上の化合物を含み得る。

【００３５】

誤解を避けるために、化合物が、２つの立体配置の異性体、例えば、二重結合周囲のシスまた及びトランス異性体のうちの１つとして存在し得る場合、異性体の指定を伴わない用語の使用（例えば、Ｒ－１２３４ｚｅまたは Ｒ－１２３３ｚｄ）が、どちらかの異性体を指すためであることを理解されたい。

【００３６】

いくつかの実施形態では、伝熱流体は、テトラフルオロプロペンを含む。好ましくは、伝熱流体は、Ｒ－１２３４ｚｅを含み、さらにより好ましくは、伝熱流体は、Ｒ－１２３４ｚｅ（Ｅ）を含む。有利に、伝熱組成物は、Ｒ－１２３４ｙｆを含む。

【００３７】

有利に、本発明の組成物は、ポリアルキレングリコール（ＰＡＧ）及び／またはポリオールエステル（ＰＯＥ）系潤滑剤と組み合わされた同じ伝熱流体を含む組成物よりも可燃性が低い。

【００３８】

好ましくは、本発明の組成物は、伝熱流体単独よりも可燃性が低い。

【００３９】

好ましくは、本発明の組成物は、約５００℃以上、例えば５１０℃、５２０℃、５３０℃、５４０℃、５５０℃、５６０℃、５７０℃、５８０℃、５９０℃、好ましくは約６００℃以上、例えば６１０℃、６２０℃、６３０℃、または６４０℃の発火の最も低い温度を有する。

【００４０】

ある実施形態では、本発明の組成物は、非可燃性であり得る。

【００４１】
可燃性は、２００４年付けのＡｄｄｅｎｄｕｍ　３４ｐの通り、試験方法と共にＡＳＴＭ　Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｅ－６８１を組み込むＡＳＨＲＡＥ　Ｓｔａｎｄａｒｄ　３４に従って決定され得、参考によりその全体の内容が本明細書に組み込まれる。
【００４２】
好都合に、本発明の組成物の地球温暖化係数（ＧＷＰ）は、約３５００、３０００、２５００、または２０００未満であり得る。例えば、ＧＷＰは、２５００、２４００、２３００、２２００、２１００、２０００、１９００、１８００、１７００、１６００、または１５００未満であり得る。本発明の組成物のＧＷＰは、好ましくは１４００、１３００、１２００、１１００、１０００、９００、８００、７００、６００、または５００未満である。
【００４３】
好ましくは、本発明の組成物は、オゾン層破壊を全くまたはほとんど有しない。
【００４４】
ある実施形態では、本発明の組成物は、伝熱流体単独よりも伝熱特性を改善した。
【００４５】
理論によって縛られるのを望む訳ではないが、式（Ｉ）の化合物が、伝熱剤としてさらに作用し、したがって、本発明の組成物の伝熱特性を増し得ると考えられている。
【００４６】
有利に、組成物は、安定剤をさらに含む。
【００４７】
好ましくは、安定剤は、ジエン系化合物、ホスフェート、フェノール化合物、及びエポキシド、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される。
【００４８】
好都合に、組成物は、追加の難燃剤をさらに含む。
【００４９】
好ましくは、難燃剤は、トリ－（２－クロロエチル）－ホスフェート、（クロロプロピル）ホスフェート、トリ－（２，３－ジブロモプロピル）－ホスフェート、トリ－（１，３－ジクロロプロピル）－ホスフェート、リン酸二アンモニウム、様々なハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミニウム三水和物、ポリ塩化ビニル、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブロモカーボン、トリフルオロヨードメタン、ペルフルオロアルキルアミン、ブロモ－フルオロアルキルアミン、及びそれらの混合物からなる群から選択される。
【００５０】
本発明はまた、本発明の組成物を含む伝熱デバイス、及び／または伝熱デバイスにおける本発明の組成物の使用を提供する。
【００５１】
ある実施形態では、伝熱デバイスは、冷蔵デバイスである。
【００５２】
好都合に、伝熱デバイスは、自動車空調システム、住宅空調システム、業務用空調システム、住宅冷蔵庫システム、住宅冷凍機システム、業務用冷蔵庫システム、業務用冷凍機システム、冷却器空調システム、冷却器冷蔵システム、及び業務用または住宅熱ポンプシステムからなる群から選択される。
【００５３】
好ましくは、伝熱デバイスは、圧縮機を含む。
【００５４】
本発明のさらなる態様に従って、物品を冷却する方法が提供され、その方法は、本発明の組成物を凝縮し、その後冷却される物品の付近で組成物を蒸発させることを含む。
【００５５】
本発明の別の態様に従って、物品を加熱するための方法が提供され、その方法は、加熱

される物品の付近で本発明の組成物を凝縮し、その後組成物を蒸発させることを含む。

【００５６】

本発明のさらなる態様に従って、本発明の組成物を含む機械力発生デバイスが提供される。

【００５７】

好ましくは、機械力発生デバイスは、ランキンサイクルまたはその修正形を使用して、熱から仕事を発生させるように適合される。

【００５８】

本発明の別の態様に従って、伝熱デバイスを改良する方法が提供され、その方法は、既存の伝熱流体を除去し、本発明の組成物を導入するステップを含む。好ましくは、伝熱デバイスは、冷蔵デバイスである。有利に、伝熱デバイスは、空調システムである。

【００５９】

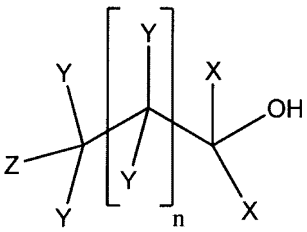
本発明のさらなる態様に従って、式（Ｉ）～（ＶＩ）の１つ以上の化合物の追加によって、組成物の可燃性を減少させる方法が提供される。

【００６０】

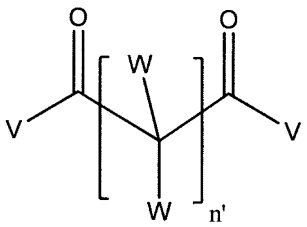
本発明の化合物及び組成物の調製方法

本発明は、式（Ｉ）の化合物を調製する方法を提供し、その方法は、式（Ａ）の化合物を式（Ｂ）の化合物と反応させることを含み、

【化９】



式（Ａ）



式（Ｂ）

式中、

Ｗが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、

Ｘが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、

Ｙが独立して、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群から選択され、

Ｚが独立して、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩからなる群から選択され、

Ｖが独立して、Ｃｌ及びＯＨからなる群から選択され、

ｎが、１～８の整数であり、

ｎ’が、１～１２の整数である。

【００６１】

ある実施形態では、Ｗ及びＸは独立して、ＨまたはＦ、好ましくはＨである。好ましくは、Ｙは、Ｆである。好ましくは、Ｚは、ＨまたはＦである。好都合に、Ｖは、Ｃｌである。有利に、ｎは、１～５の整数である。好ましくは、ｎ’は、１～１０の整数、例えば、３、４、５、または６などの２～８の整数である。

【００６２】

好ましくは、式（Ａ）の化合物対式（Ｂ）の化合物のモル比は、少なくとも２：１であ

る。
【００６３】
本発明のある態様では、式（ＩＩ）の化合物を調製する方法があり、その方法は、ペンタフルオロプロパン－１－オールを式（Ｂ）の化合物（式中、ｎ’が、４であり、Ｗが、ＯＨまたはＣｌであり、好ましくはＷが、Ｃｌである）と反応させることを含む。
【００６４】
有利に、ペンタフルオロプロパン－１－オール対式（Ｂ）の化合物のモル比は、少なくとも２：１である。
【００６５】
本発明のある態様では、式（ＩＩＩ）の化合物を調製する方法があり、その方法は、ペンタフルオロプロパン－１－オールを式（Ｂ）の化合物（式中、ｎ’が、８であり、Ｗが、ＯＨまたはＣｌであり、好ましくはＷが、Ｃｌである）と反応させることを含む。
【００６６】
有利に、ペンタフルオロプロパン－１－オール対式（Ｂ）の化合物のモル比は、少なくとも２：１である。
【００６７】
本発明のある態様では、式（ＩＶ）の化合物を調製する方法があり、その方法は、２，２，３，３－テトラフルオロプロパン－１－オールを式（Ｂ）の化合物（式中、ｎ’が、８であり、Ｗが、ＯＨまたはＣｌであり、好ましくはＷが、Ｃｌである）と反応させることを含む。
【００６８】
有利に、２，２，３，３－テトラフルオロプロパン－１－オール対式（Ｂ）の化合物のモル比は、少なくとも２：１である。

【００６９】
本発明のある態様では、少なくとも２つの式（Ｉ）の化合物を含む組成物を調製する方法があり、少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物が、式（Ｖ）の化合物であり、少なくとも１つの式（Ｉ）の化合物が、式（ＶＩ）の化合物であり、その方法は、２，２，３，３，４，４，５，５－オクトフルオロペンタン－１－オールを式（Ｂ’）の化合物（式中、ｎ’が、４であり、Ｗが、ＯＨまたはＣｌである）と反応させることと、２，２，３，３，４，４，５，５－オクトフルオロペンタン－１－オールを式（Ｂ’’）の化合物（式中、ｎ’が、８であり、Ｗが、ＯＨまたはＣｌであり、好ましくはＷが、Ｃｌである）と反応させることとを含む。
【００７０】
いくつかの実施形態では、本方法は、１ステップ反応で行われる。有利に、２，２，３，３，４，４，５，５－オクトフルオロペンタン－１－オール対式Ｂ’及びＢ’’の化合物の組み合わされた量のモル比は、少なくとも２：１である。
【００７１】
本発明の組成物は、式（Ｉ）～（ＶＩ）の１つ以上の化合物を伝熱流体と混合する方法によって調製され得る。
【００７２】
本発明の組成物は、本発明の方法を通して調製される式（Ｉ）の１つ以上の化合物を伝熱流体と混合することによって調製され得る。
【００７３】

好ましくは、伝熱流体は、（ヒドロ）フルオロオレフィン（ＨＦＯ）、ヒドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）、クロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）、ヒドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＣ）、及び炭化水素の群から選択される１つ以上の化合物を含む。

【００７４】

有利に、伝熱流体は、Ｒ－１２３４ｚｅ、Ｒ－１２３４ｙｆ、Ｒ－１２３３ｘｆ、Ｒ－１２３３ｚｄ、Ｒ－１２４３ｚｆ、Ｒ－１３４ａ、Ｒ－１５２ａ、Ｒ－３２、Ｒ－１６１、Ｒ－１２５、Ｒ－１３４、プロパン、プロピレン、二酸化炭素、Ｒ－２４５ｆａ、Ｒ－２３６ｆａ、Ｒ－２２７ｅａ、Ｒ－１４３ａ、ｎ－ブタン、イソ－ブタン、及びＲ－３６５ｍｆｃの群から選択される１つ以上の化合物を含む。

【００７５】

好都合に、伝熱流体は、Ｒ－１２３４ｚｅ、Ｒ－１２３４ｙｆ、Ｒ－１２３３ｘｆ、Ｒ－１２３３ｚｄ、Ｒ－１２４３ｚｆ、Ｒ－１３４ａ、Ｒ－１５２ａ、及びＲ－３２の群から選択される１つ以上の化合物を含む。

【００７６】

好ましくは、伝熱流体は、Ｒ－１２３４ｚｅを含む。

【００７７】

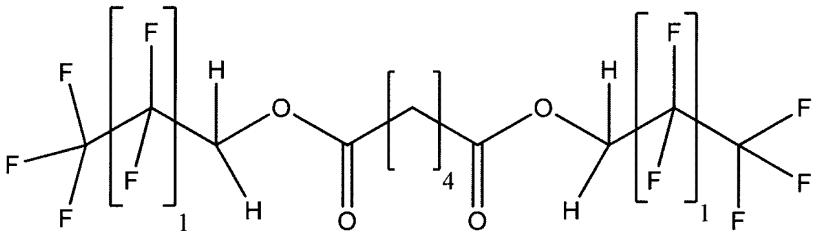
好ましくは、伝熱流体は、Ｒ－１２３４ｙｆを含む。

【実施例】

【００７８】

式（ＩＩ）の化合物の合成

【化１０】



式（ＩＩ）

２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン－１－オール（１１０ｇ、０．７３モル）を、凝縮器及び滴下漏斗を装着した２５０ｍＬの丸底フラスコに充填した。アルコールを撹拌し、４０℃に加熱した。アジピン酸クロリド（４４．６ｇ、０．２４モル）を、滴下漏斗に充填し、アルコールに緩徐に添加した。混合物を、４０℃でおよそ４～５時間撹拌し、室温まで冷却することを可能にし、次いで、過剰なアルコールを、真空下で除去した。残りの透明な油を濾過して、微粒子を除去し、次いで、活性化分子篩上で乾燥させた。反応は、７８．５ｇ（７８．５％の収率）の式（ＩＩ）の化合物をもたらした。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ ４．７４－４．８３（ｔ CH_2）、δ ２．４１－２．４７（ｍ C_2H_4）、δ １．５３－１．６２（ｍ C_2H_4）

^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ １７１．２１（ｓ ＯＣ＝Ｏ）、δ １２０．０５（ｔ CF_2）、δ １１６．２６（ｔ CF_2）、δ １１５．３９－１１２．０２（ｍ CF_3）、δ ５７．７９－５８．７１（ｔ CH_2O）、δ ３２．３５－３２．５１（ｄ CH_2C＝Ｏ）、δ ２３．２８－２３．６２（ｄ CH_2）

^{19}Ｆ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ －６．１７－－５．４９（ｓ ６Ｆ）、δ －４７．３７－－４５．４７（ｓ ４Ｆ）

ＩＲ：１７６４ｃｍ$^{-1}$（ＯＣ＝Ｏ）、１１９７ｃｍ$^{-1}$（Ｃ－Ｏ）、１１３７ｃｍ$^{-1}$（Ｃ－Ｆ）

ＴＧＡ：１つの質量損失は、２４０～２６０℃の沸点範囲内であることが認められる。不純物なし

密度：１．４２ｇ／ｍｌ

粘度：７．０６ｃＰ

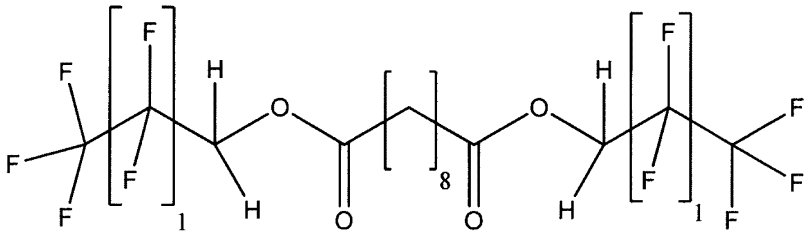
【表１】

ＲＰＭ	センチポイズ（ｃＰ）	トルク（％）
＜１０	範囲外	範囲外
１０	６．６	１１
１２	６．６	１３．２
２０	６．７８	２２．６
３０	６．９４	３４．７
５０	７．０２	５８．５
６０	７．０６	７０．６
１００	範囲外	範囲外

【００７９】

式（ＩＩＩ）の化合物の合成

【化１１】



式（ＩＩＩ）

２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン－１－オール（９６．６ｇ、０．６４モル）を、凝縮器及び滴下漏斗を装着した２５０ｍＬの丸底フラスコに充填した。アルコールを撹拌し、４０℃に加熱した。セバシン酸ジクロリド（５１．３ｇ、０．２１モル）を、滴下漏斗に充填し、アルコールに緩徐に添加した。混合物を、４０℃でおよそ４～５時間撹拌し、室温まで冷却することを可能にし、次いで、過剰なアルコールを、真空下で除去した。残りの透明な油を濾過して、微粒子を除去し、次いで、活性化分子篩上で乾燥させた。反応は、４０．９ｇ（４０．９％の収率）の式（ＩＩＩ）の化合物をもたらした。収率は、秤量する前の生成物の不用意な損失のため、予想よりも低い。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ　４．７３－４．８２（ｔ　CH_2）、δ　２．３７－２．４２（ｔ　C_2H_4）、δ　１．５０－１．５５（ｍ　C_2H_4）、δ　１．２４（ｓ　C_4H_8）

^{13}Ｃ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ　１７１．４３（ｓ　ＯＣ＝Ｏ）、δ　１２０．０６（ｔ　CF_2）、δ　１０８．６９　－　１１６．２７（ｍ　CF_3）、δ　５７．７４－５８．４６（ｔ　CH_2O）、δ　３２．７７（ｓ　CH_2C＝Ｏ）、δ　２７．９７－２８．４４（ｍ　C_2H_4）、δ　２４．０２－２４．３６（ｄ　C_2H_4）

^{19}Ｆ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ　－８．９８－－８．２９（ｓ　６Ｆ）、δ　－４８．２９（ｓ　４Ｆ）

ＩＲ：１７６４ｃｍ$^{-1}$（ＯＣ＝Ｏ）、１１９７ｃｍ$^{-1}$（Ｃ－Ｏ）、１１４９ｃｍ$^{-1}$（Ｃ－Ｆ）

ＴＧＡ：１つの質量損失は、２８０～３１０℃の沸点範囲内であることが認められる。不純物なし

密度：１．３１ｇ／ｍｌ

粘度：１０．５１ｃＰ

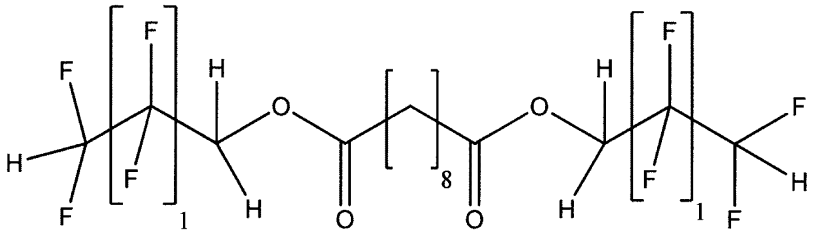
【表２】

ＲＰＭ	センチポイズ（ｃＰ）	トルク（%）
＜１０	範囲外	範囲外
１０	１０．０８	１６．８
１２	１０．１０	２０．２
２０	１０．２６	３４．２
３０	１０．４０	５２．０
５０	１０．５１	８７．６
６０	範囲外	範囲外

【００８０】

式（ＩＶ）の化合物の合成

【化１２】



式（ＩＶ）

２，２，３，３－テトラフルオロプロパン－１－オール（８２．８８ｇ、０．６３モル）を、凝縮器及び滴下漏斗を装着した２５０ｍＬの丸底フラスコに充填した。アルコールを撹拌し、４０℃に加熱した。セバシン酸ジクロリド（５０．０５ｇ、０．２１モル）を、滴下漏斗に充填し、アルコールに緩徐に添加した。混合物を、４０℃でおよそ４～５時間撹拌し、室温まで冷却することを可能にし、次いで、過剰なアルコールを、真空下で除去した。残りの透明な油を濾過して、微粒子を除去し、次いで、活性化分子篩上で乾燥させた。反応は、６０ｇ（６７％の収率）の式（ＩＶ）の化合物をもたらした。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ　６．３８－６．７７（ｔｔ，　CF_2H）、δ　４．５３－４．６３（ｔ　CH_2）、δ　２．３７－２．４２（ｔ　C_2H_4）、δ　１．５１－１．５６（ｍ　C_2H_4）、δ　１．２５（ｓ　C_4H_8）

^{13}Ｃ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ　１７１．７７（ｓ　ＯＣ＝Ｏ）、δ　１１７．８１（ｔ　CF_2）、δ　１１４．１５－１１４．８６（ｔ　CF_2）、δ　１０５．４６－１１２．９２（ｍ　CF_2）、δ　５８．５５－５９．２６（ｔ　CH_2O）、δ　３２．８７（ｓ　CH_2C＝Ｏ）、δ　２８．１０－２８．３４（ｍ　C_2H_4）、δ　２４．１０（ｓ　C_2H_4）

^{19}Ｆ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ　－５０．２０－－５０．１７（ｓ　４Ｆ）、δ　－６４．４０－－６４．３６（ｓ　４Ｆ）

ＩＲ：１７５６ｃｍ$^{-1}$（ＯＣ＝Ｏ）、１１０８ｃｍ$^{-1}$（Ｃ－Ｆ）

ＴＧＡ：１つの質量損失は、３３０～３５０℃の沸点範囲内であることが認められる。不純物なし

密度：１．２８ｇ／ｍｌ

粘度：２６．３３ｃＰ

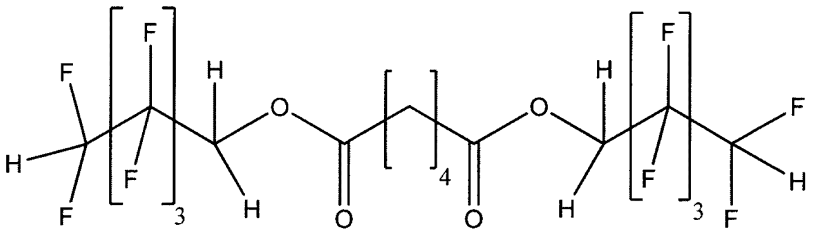
【表３】

ＲＰＭ	センチポイズ（ｃＰ）	トルク（％）
２	範囲外	範囲外
３	２５．４	１２．７
４	２５．６	１７．１
５	２５．７	２１．４
６	２５．７	２５．７
１０	２６．０９	４３．５
１２	２６．０９	５２．２
２０	２６．３３	８７．８
３０	範囲外	範囲外

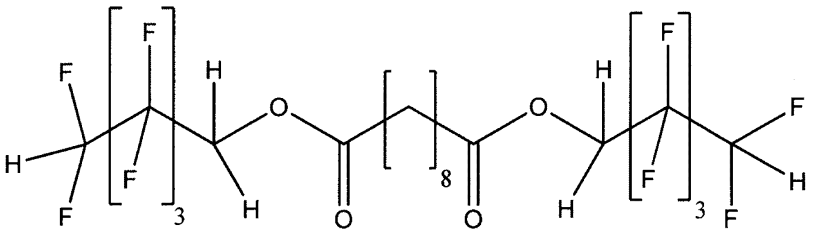
【００８１】

式（Ｖ）及び（ＶＩ）の化合物の１：１の組み合わせの合成

【化１３】



式（Ｖ）



式（ＶＩ）

セバシン酸ジクロリド（３２．６６ｇ、０．１４モル）及びアジピン酸クロリド（２５．００ｇ、０．１４モル）を、凝縮器及び滴下漏斗を装着した２５０ｍＬの丸底フラスコに充填した。酸塩化物混合物を、室温で撹拌した。１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンタン－１－オール（１３３．３１ｇ、０．５５モル）を、滴下漏斗に充填し、混合物に緩徐に添加した。混合物を、４０℃でおよそ７時間撹拌し、室温まで冷却することを可能にし、次いで、反応混合物を、精密検査した。残りの透明な油を濾過して、微粒子を除去し、次いで、活性化分子篩上で乾燥させた。反応は、１２３ｇの式（Ｖ）及び（ＶＩ）の化合物をもたらした。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ ６．８５－７．２３（ｔｔ，CF_2H）、δ ４．７３－４．８３（ｔ CH_2）、δ ２．３８－２．４７（ｍ C_2H_4）、δ １．５１－１．５９（ｍ C_2H_4）、δ １．２４（ｓ C_4H_8）

^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ １７１．５４（ｓ ＯＣ＝Ｏ）、δ １７１．３２（ｓ ＯＣ＝Ｏ）、δ １１８．０６－１１７．６５（ｍ CF_2）、δ １１５．０９－１１３．５３（ｍ CF_2）、δ １１１．５９－１１０．０５（ｍ CF_2）、δ １０９．６４－１０７．４５（ｍ CF_2）、δ １０４．１１－１０４．９２（ｍ CF_2） δ ５８．１６－５８．８６（ｍ CH_2O）、δ ３２．３９－３３．１３（ｓ ｘ２ CH_2C＝Ｏ）、δ ２８．０１－２８．２７（ｄ C_2H_4）、δ ２４．０７（ｓ C_2H_4）、δ ２３．３２（ｓ C_2H_4）

^{19}Ｆ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ）：δ －４３．６４－－４３．５４（ｓ ４Ｆ）、δ －４９．６２－－４９．３７（ｓ ４Ｆ）、δ －５４．４６－－５４．１９（ｓ ４Ｆ）

、δ　－６３．０９－－６２．９０（ｓ　４Ｆ）
ＩＲ：１７５９ｃｍ$^{-1}$（ＯＣ＝Ｏ）、１１２６ｃｍ$^{-1}$（Ｃ－Ｆ）
ＴＧＡ：１つの質量損失は、３２０～３６５℃の沸点範囲内であることが認められる。不純物なし
密度：１．４９ｇ／ｍＬ
粘度：４１．０４ｃＰ
【表４】

ＲＰＭ	センチポイズ（ｃＰ）	トルク（％）
＜２	範囲外	範囲外
２	３９．９	１３．３
３	４０．６	２０．３
４	４０．６	２７．１
５	４０．６	３３．８
６	４０．５	４０．５
１０	４１．０３	６８．４
１２	４１．０４	８２．１
２０	範囲外	範囲外

【００８２】
個々に作製した油（式（Ｖ）及び（ＶＩ）の化合物）を、次いで、それぞれ３つの異なるモル比１：１、１：２、及び２：１で一緒に混合した。粘度及び密度の測定を、次いで、すべての混合物に実施した。

【表５】

油混合物	粘度			密度（ｇ／ｍｌ）
	ＲＰＭ	センチポイズ（ｃＰ）	トルク（％）	
１：１	２	３６．０	１２．０	１．４９
	３	３６．６	１８．３	
	４	３６．４	２４．３	
	５	３６．６	３０．５	
	６	３６．９	３６．９	
	１０	３７．１２	６２．０	
	１２	３７．７４	７４．７	
１：２	２	３５．４	１１．８	１．４７
	３	３７．２	１８．６	
	４	３６．９	２４．６	
	５	３７．２	３１．０	
	６	３７．３	３７．３	
	１０	３７．３７	６２．３	
	１２	３７．１９	７４．４	
２：１	２	３５．４	１１．８	１．５１
	３	３５．８	１７．９	
	４	３７．０	２４．７	
	５	３６．６	３０．５	
	６	３７．０	３７．０	
	１０	３７．１３	６１．９	
	１２	３７．１９	７４．４	

【００８３】

可燃性

本発明の選択したフッ素化流体を試験して、それらの可燃性及び／または燃焼性単独を評価し、フルオロカーボン冷媒組成物と混合した。フッ素化種が、市販のポリアルキレングリコール（ＰＡＧ）及びポリオールエステル（ＰＯＥ）潤滑剤材料と比較して、燃焼温度上昇を示したことを見出した。

【００８４】

実験的方法－ホットマニホルド試験

ＩＳＯ　Ｓｔａｎｄａｒｄ　ＩＳＯ２０８２３：２００３に記載される試験装置及び試験方法を使用して、熱い金属表面との接触時の流体の発火のしやすさの評価を行った。この試験において、流体の液滴が、水平方向に対して浅い角度で傾いた、内部加熱された円柱状の熱い表面上に、垂直に下向きに落ちることを可能にし、その表面は、水平な溝を追加で備え、円柱状の本体の１つの側面で液体を捕捉した。（以下より表面を「マニホルド」として記載する）。

【００８５】

マニホルドの温度を、発火が観察されるまで段階的に増加した。発火の特徴及び勢いにおける観察をまた、各試験中に記録した。本発明の５つの流体、２つのＰＡＧ型潤滑剤（

Ｎｉｐｐｏｎ Ｄｅｎｓｏ ＮＤ１２及びＤａｐｈｎｅ ＦＤ４６ＸＧ）、及び１つのＰＯＥ潤滑剤（Ｅｍｋａｒａｔｅ ＲＬ６８Ｈ）を試験した。全フッ素置換潤滑剤材料（ＤｕＰｏｎｔ Ｋｒｙｔｏｘ（商標）ＧＰＬ１５０）をまた、比較例として試験した。結果を以下に表にする。

【表６】

流体	発火を伴わない最高温度（℃）	発火を伴う最低温度（℃）	観察
式（Ｖ）	６３３	６４３	即時発火
式（ＶＩ）	６０８	６１５	即時発火
式（ＶＩＩ）	６０４	６１５	即時
式（ＩＶ）の化合物	６２６	６３５	発火前に３０秒の遅延
式（Ｖ）及び（ＶＩ）の化合物の２：１の組み合わせ	６３６	６４３	発火前に２８秒の遅延
ＮＤ１２（ＰＡＧ）	４３８	４４３	即時発火、採取した液体を燃焼
ＦＤ４６ＸＧ（ＰＡＧ）	４６２	４６７	即時発火、採取した液体を燃焼
ＲＬ６８Ｈ（ＰＯＥ）	６２８	６３３	即時発火、トレー上の気体もまた液滴によって点火
Ｋｒｙｔｏｘ ＧＰＬ１５０	７７０	６００～７７０℃の範囲で何も観察されず	煙、しかし火炎なし

【００８６】

本発明の流体が、燃焼を引き起こすために、ＰＡＧ流体の温度よりも著しく高い表面温度を必要とすることは明白である。試験された流体のうちの２つはまた、試験されたＰＯＥ流体の発火温度と同等またはより高い発火温度を有する。これらの流体の両方は、ＰＯＥ流体よりも著しく遅延し、より活発性が低い燃焼を示す。

【００８７】

実験的方法－冷媒混合物における試験

熱い金属表面と接触時の、本発明の流体のうちの１つの混合物（式（Ｖ）及び（ＶＩ）の化合物の２：１の組み合わせ）と、冷媒流体２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（Ｒ－１２３４ｙｆ）との燃焼作用を調査した。冷媒Ｒ１２３４ｙｆが、自動車空調システムのための好適な流体として提唱され、そのシステムからの漏出は、熱いエンジン表面に接触する冷媒／油混合物の噴霧をもたらし得る。

【００８８】

使用された装置は、透明な側面、及び正面、ならびにスチールバック、上及び底面を有する、側面が３０ｃｍの封入された立方体の試験チャンバを備えた。２つの側面を、蝶番で動かして、発火の場合に圧力除去の手段を提供した。

【００８９】

直径約７５ｍｍ及び長さ約７０ｍｍの、閉鎖した正面を有する水平で凹んだ鋼製円柱を、底板上からおよそ１６０ｍｍ上にその中心点を有するチャンバのスチールバック面上に取り付けた。この円柱を、火炎ジェットが円柱に向けられた酸素アセチレントーチを使用して、試験セルの外側からその内面上で加熱した。熱電対を、円柱の上面及び底面にスポット溶接し、加熱トーチの気体の割合を、各熱電対において示される温度が安定するまで、かつ互いに１０Ｋ以内で調整した。追加の熱電対を使用して、試験チャンバの上部、中央部、底部で気温を監視した。一度熱い表面が安定状態になると、Ｓｗａｇｅｌｏｋ管（６ｍｍの外径）の短いパイプ接合部を注入点として使用して、冷媒及び潤滑剤の液体混合物を試験チャンバに注入した。管を、試験チャンバの底部内で中心に取り付け、試験チャンバ内へ約１０ｍｍ突出した。これは、液滴の垂直な噴霧をもたらし、チャンバに侵入する冷媒を蒸発させ、その運動量は、チャンバの大気への速い混合を確保した。使用した形

状を例証するために、試験セルの略図を図１に示す。

【００９０】

各実験では、一定量（～２０グラム）の冷媒／油混合物を、電磁弁によって、かつ最初に実験室の室温（典型的には１８～２０℃）でチャンバから分離された供給蓄積容器中に配置した。冷媒内の３重量％の標準濃度の油を使用した。これは、自動車空調システムにおいて循環する冷媒中の油含有量の典型である。

【００９１】

ビデオカメラを使用して、放出及びあらゆるその後の発火現象を撮影した。電磁弁を開放したとき、供給筒内の圧力を、放出が終了したかどうかの指標として監視した。装置を、火炎の証拠のための各注入後に、（視覚的かつ熱電対読み取りを観察することによって）５分間監視した。各注入後に、空気パージを使用して、次の注入の前に供給ライン及び試験チャンバをフラッシュした。

【００９２】

熱い表面の温度を、発火現象が観察されるまで連続的に増加した。発火が観察されなかった各温度について、少なくとも１つの繰り返し試験を、再現性の確認として実行した。

【００９３】

発火が観察されなかった熱い表面の最高温度が、式（Ｖ）及び（ＶＩ）流体の化合物の組み合わせを有するＲ－１２３４ｙｆの組み合わせにおいて８１８℃であったことを見出した。発火が観察された最低温度は、８２２℃であった。

【００９４】

比較試験を、ＰＡＧ潤滑剤ＮＤ１２（Ｒ－１２３４ｙｆ冷媒との使用を意図される潤滑剤）と共にＲ－１２３４ｙｆを使用して行った。この混合物に発火が観察されなかった熱い表面の最高温度が、７９５℃であったことを見出した。発火が観察された最低温度は８０２℃であった。

【００９５】

本発明のフッ素化流体は、したがって、冷媒中に充填する等しい質量のＰＡＧ流体と比較したとき、この試験において発火の発生を遅延させた。

【図面の簡単な説明】

【００９６】

【図１】試験セルの略図である。

【図１】

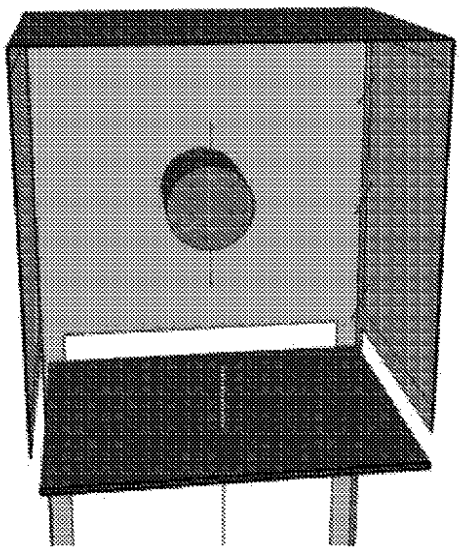


Figure 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C10N	*30/00*	*(2006.01)*	C10M	107/34	
C10N	*40/30*	*(2006.01)*	F25B	1/00	396Z
			C10N	30:00	Z
			C10N	40:30	

(72)発明者 アンドリュー・ポール・シャラット
イギリス国 WA7 4QX チェシャー ランコーン ザ・ヒース・ビジネス・アンド・テクニカル・パーク メキシケム ユーケー リミテッド
(72)発明者 ロバート・エリオット・ロウ
イギリス国 WA7 4QX チェシャー ランコーン ザ・ヒース・ビジネス・アンド・テクニカル・パーク メキシケム ユーケー リミテッド
(72)発明者 エマ・ジェーン・ホジソン
イギリス国 WA7 4QX チェシャー ランコーン ザ・ヒース・ビジネス・アンド・テクニカル・パーク メキシケム ユーケー リミテッド

審査官 五十棲 毅

(56)参考文献 特表2002-543239（JP, A）
特開平04-311797（JP, A）
特開平05-156276（JP, A）
特開2014-141537（JP, A）
特開2012-237001（JP, A）
特表2013-502489（JP, A）
特開平09-227886（JP, A）
特開2007-186679（JP, A）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 5/04
C07C 67/14
C07C 69/63
C10M 107/34
F25B 1/00