(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월24일
(11) 등록번호 10-2759246
(24) 등록일자 2025년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 5/045 (2013.01)
C09K 2205/106 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7033731
(22) 출원일자(국제) 2019년04월30일
심사청구일자 2022년04월28일
(85) 번역문제출일자 2020년11월24일
(65) 공개번호 10-2021-0002626
(43) 공개일자 2021년01월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/029777
(87) 국제공개번호 WO 2019/213004
국제공개일자 2019년11월07일
(30) 우선권주장
62/664,751 2018년04월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2014528987 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
미국 19801 델라웨어 윌밍턴 마켓 스트리트 1007
(72) 발명자
펭, 셍
미국 19707 델라웨어주 호케신 캐보트 드라이브 549
선-블랭크스, 지안
미국 21909 메릴랜드주 얼빌 어구스틴 헤르만 하이웨이 4700
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 조옥경

(54) 발명의 명칭 **안정화된 플루오로올레핀 조성물, 및 그의 제조, 저장 및 사용 방법**

(57) 요 약

본 발명은 적어도 하나의 플루오로올레핀 및 유효량의 적어도 하나의 억제제를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 안정화된 조성물은 냉장, 공조, 냉각기, 및 히트 펌프와 같은 냉각 장치에서뿐만 아니라, 폼 발포제, 용매, 에어로졸 추진제, 소화제, 및 살균제로서의 응용에서 유용할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C09K 2205/122 (2013.01)
C09K 2205/126 (2013.01)
(72) 발명자
마이너, 바르바라 하빌랜드
미국 21921 메릴랜드주 엘크톤 그린 해이븐 드라이브 233
킵, 브라이언 이.
미국 19311 펜실베이니아주 아본데일 쉬네코크 힐 153
코반, 마리 이.
미국 19317 펜실베이니아주 차즈 포드 콩코드 웨이 14

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 HFO-1234yf를 포함하는 적어도 하나의 플루오로올레핀, 및 10 내지 2,000 ppm의 리모넨, α-테르피넨 및 α-토코페롤 중 하나로부터 선택된 적어도 하나의 억제제를 포함하며, 플루오로올레핀으로부터 유도된 올리고머, 단일중합체 또는 다른 중합체 생성물이 실질적으로 없는 조성물로서, 상기 억제제는 플루오로올레핀이 다른 화합물과 상호작용하여 올리고머 또는 중합체를 형성하는 것을 감소시키는 것인, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 0.03 중량% 미만의 올리고머, 단일중합체 또는 다른 중합체 생성물을 포함하는, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 공기, 산소, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 및 플루오로올레핀 폴리퍼옥사이드, 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 퍼설페이트, 퍼카르보네이트, 퍼보레이트 및 하이드로퍼설페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 적어도 하나의 윤활제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 플루오로올레핀은 HFO-1234ze를 추가로 포함하는 것인, 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa, HFC-227ea 및 이산화탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, HFC-134a, HFO-1243zf, HFO-1225ye, HFO-1234ze, 3,3,3-트라이플루오로-1-프로펜, HCFO-1233xf, HFC-244bb 및 HFC-245cb로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, HCC-40, HCFC-22, CFC-115, HCFC-124, HCFC-1122, 및 CFC-1113으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 부틸화 하이드록시톨루엔, 부틸화 하이드록시아니솔, 3차-부틸하이드로퀴논, 갈레이트, 2-페닐-2-프로판올, 1-(2,4,5-트라이하이드록시페닐)-1-부타논, 페놀계, 비스페놀 메탄 유도체, 및 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-t-부틸 페놀)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 억제제는 -80 내지 180℃의 온도에서 액체를 포함하는 것인, 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 적어도 하나의 산화방지제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, HFO-1225yeZ, HFO-1243zf, HFO-1234ze, HFC-236ea, HFC-245fa, 및 3,3,3-트라이플루오로프로펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 구성원은 HFO-1234ze, HFO-1225yeZ 및 3,3,3-트라이플루오로프로펜을 포함하는 것인, 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 암모니아 및 CF_3I 중 적어도 하나가 실질적으로 없는, 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, HFO-1234yf 및 리모넨으로 본질적으로 이루어지며 암모니아 또는 CF_3I를 함유하지 않는, 조성물.

청구항 16

제12항에 있어서, HFO-1234yf, 3,3,3-트라이플루오로프로펜 및 리모넨으로 본질적으로 이루어지는, 조성물.

청구항 17

적어도 HFO-1234yf를 포함하는 적어도 하나의 플루오로올레핀을 포함하는 조성물을, 올리고머 또는 단일중합체 형성을 감소시키기 위한 10 내지 2,000 ppm의 리모넨, α-테르피넨 및 α-토코페롤로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원과 접촉시키는 단계를 포함하는, 올리고머 및 단일중합체의 형성을 감소시키는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 조성물은 상기 접촉시키는 단계 전에 공기, 산소, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 및 플루오로올레핀 폴리퍼옥사이드, 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 퍼설페이트, 퍼카르보네이트, 퍼보레이트 및 하이드로퍼설페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원에 노출된 것인, 올리고머 및 단일중합체의 형성을 감소시키는 방법.

청구항 19

제1항의 조성물을 사용하는 가열 또는 냉각 방법.

청구항 20

제1항의 조성물을 포함하는 냉매를 갖는 용기.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 대체로 적어도 하나의 플루오로올레핀과, 리모넨, α-테르피넨, α-토코페롤, 부틸화 하이드록시톨루

엔, 4-메톡시페놀, 벤젠-1,4-다이올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함하는 적어도 하나의 억제제를 포함하는 안정화된 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 냉매에 대한 새로운 환경 규제로 인하여, 냉장 및 공조 산업은 지구 온난화 지수(GWP)가 낮은 새로운 냉매를 모색하게 되었다.

[0003] 낮은 GWP, 무독성, 불연성, 합리적인 비용 및 탁월한 냉장 성능을 갖는 대체 냉매를 찾고 있다.

[0004] 플루오로올레핀은 단독으로 또는 혼합물로 냉매로서 제안되었다. 이들 제품은 화학적 안정성 및 공조 또는 냉장 시스템에서 전형적으로 사용되는 재료와의 상용성에 대해 광범위하게 시험되었으며(문헌["1234yf - A Low GWP Refrigerant For MAC, Honeywell/DuPont Joint Collaboration" presentation to JAMA/JARIA, October 3, 2007] 참조), 전형적인 작동 조건 하에서 안정한 것으로 나타났다. 그러나, 소정의 플루오로올레핀은 특정 용도 및/또는 응용에서 예기치 않게 일어날 수 있는 오염된 시스템 내의 다른 화합물(예를 들어, 다양한 오염물질 중에서도 과도한 산소, 산화 화학물질, 또는 라디칼 생성 화합물)과의 접촉 또는 극한 온도와 같은 비정상적인 조건 하에서 분해를 나타낼 수 있고/있거나 원치 않는 부산물을 생성할 수 있다. 그러한 분해는 플루오로올레핀이 냉매로서 또는 열전달 유체로서 사용될 때 발생할 수 있다. 이러한 분해는 많은 상이한 메커니즘에 의해 발생할 수 있다. 안정화된 조성물의 예가 일본 특허 출원 공개 제2009298918호; 미국 특허 제6,969,701호; 미국 특허 제8,133,407호; 미국 특허 출원 공개 제2006/0022166호; 미국 특허 출원 공개 제2006/0043330호; 미국 특허 출원 공개 제2008/0157022호; 및 국제특허 공개 WO 2007/126760호뿐만 아니라 유럽 특허 제2057245호; 미국 특허 제8101094호; 미국 특허 제8535555호; 미국 특허 제8097181호; 및 미국 특허 제8075796호에 개시되어 있으며; 이들의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

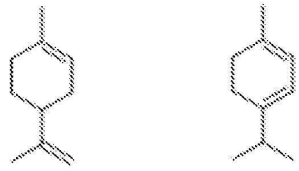
[0005] 소정의 비정상적인 조건 하에서 그리고 개시제로서 기능할 수 있는 원치 않는 오염물질의 존재 하에서, 플루오로올레핀은 존재할 수 있는 소정의 오염물질의 존재 하에 올리고머화 또는 단일중합될 수 있다. 따라서, 당업계에서는 올리고머화 또는 단일중합될 가능성을 없애지는 못하더라도 감소시킨, 안정화된 플루오로올레핀 함유 조성물이 필요하다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 플루오로올레핀 함유 조성물에 적어도 하나의 억제제를 첨가함으로써, 비정상적인 조건을 견디는 하이드로플루오로올레핀 함유 조성물의 능력을 개선할 수 있으며, 또한 플루오로올레핀(예를 들어, 테트라플루오로프로펜)이 올리고머화 또는 단일중합되게 하는 개시제(예를 들어, 오염물질)와 관련된 잠재적인 문제를 해결한다. "억제제"란, 하이드로플루오로올레핀의 올리고머 또는 중합체로의 전환을 없애지는 못하더라도 감소시키는, 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물을 지칭하고자 하는 것이다. 올리고머화 또는 단일중합 반응은 비교적 고온에 의해 가속될 수 있다. 그러한 반응은 또한 개시제(예를 들어, 오염물질)의 농도 및 유형에 따라 주위 조건 하에서 일어날 수 있다. 억제제는 조성물과 냉매 오일 및 부품의 상용성 또는 냉장 성능에 영향을 미치지 않고서 라디칼 억제제로서 기능할 수 있다. 안정화된 조성물은 지구 온난화 지수가 더 높은 기존의 냉매에 대한 대체물로서 그리고 냉각 시스템에서 유용할 수 있다.

[0007] 플루오로올레핀의 가능한 불안정성을 피하기 위하여, 소정의 억제제 화합물, 즉 환형 모노테르펜; α-토코페롤과 같은 토코페롤을 포함하는 친유성 유기 화합물; 페놀류, 벤젠-1,4-다이올을 포함하는 적어도 하나의 화학 모이어티(moiety) $C_6H_4(OH)$를 갖는 방향족 유기 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 탄화수소를 플루오로올레핀 함유 조성물에 첨가하는 것이 냉장 또는 공조 시스템 응용에서 패키징, 저장 및 사용 동안 그의 안정성을 증가시키는 것으로 나타났다. 억제제 화합물의 구체적인 예는 리모넨, α-테르피넨, α-토코페롤, 부틸화 하이드록시톨루엔, 4-메톡시페놀, 벤젠-1,4-다이올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함한다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명의 억제제 조성물은 약 -100 내지 약 220℃, 약 -90 내지 약 200℃, 그리고 일부 경우에는 약 -80 내지 약 185℃의 온도에서 액체를 포함한다.

[0008] 특정 일 실시 형태에서, 본 발명은 O_2 및 플루오로올레핀 폴리퍼옥사이드와 상호작용하거나 반응할 수 있고 결국 그러한 화합물과 하이드로플로오로올레핀의 반응을 억제 또는 배제할 수 있는 억제제를 포함하는 플루오로올레핀 함유 조성물에 관한 것이다. 그러한 억제제의 예는 리모넨 및 a-테르피넨 중 적어도 하나를 포함한다. 리모넨 및 α-테르피넨은 하기 구조를 갖는다:



리모넨 α-테르피넨

[0009]

[0010] 본 발명의 일 실시 형태에서, 억제제는 α-테르피넨을 포함한다. 임의의 이론 또는 설명에 의해 구애되고자 함이 없이, α-테르피넨은 그의 구조 내의 공액 이중 결합의 존재로 인해 산화 시에 방향족 고리를 형성할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0011] 본 발명의 일 실시 형태에서, 선택적으로 산화방지제를 갖는 리모넨 또는 α-테르피넨은 심지어 수 ppm 수준에서도 독특한 향을 갖는다. 이러한 기분 좋은 냄새는 (예를 들어, 1234yf, 1234ze 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함하는) 하이드로플루오로올레핀을 기재로 하는 냉매 및 블렌드를 이용한 냉매 누출 감지에 이용될 수 있다. 이는 가정용 공조기 또는 이동식 공조기에서의 조기 냉매 누출 감지에 특히 유익한데, 준전문(paraprofessional) 전자 누출 감지기가 종종 이들 어느 장소에서도 이용가능하지 않기 때문이다.

[0012] 본 발명의 일 실시 형태는 하기를 포함하는 조성물에 관한 것이다:

[0013] a. 적어도 하나의 플루오로올레핀; 및

[0014] b. 환형 모노테르펜; α-토코페롤을 포함하는 토코페롤을 포함하는 친유성 유기 화합물; 페놀류, 벤젠-1,4-다이올을 포함하는 화학식 $C_6H_4(OH)$를 갖는 방향족 유기 화합물을 포함하는 탄화수소를 포함하는 유효량의 적어도 하나의 억제제.

[0015] 본 발명의 일 실시 형태는 전술한 조성물 중 임의의 것에 관한 것으로, 적어도 하나의 산화방지제를 추가로 포함한다. 임의의 적합한 산화제가 이용될 수 있지만, 적합한 산화제의 예는 페놀계 중에서도, 부틸화 하이드록시톨루엔, 부틸화 하이드록시아니솔, 3차-부틸하이드로퀴논, 갈레이트, 2-페닐-2-프로판올, 1-(2,4,5-트라이하이드록시페닐)-1-부타논, 비스페놀 메탄 유도체, 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-t-부틸 페놀) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함한다.

[0016] 특정 일 실시 형태는 전술한 산화방지제를 리모넨 및 α-테르피넨 중 적어도 하나를 포함하는 억제제와 함께 사용하는 것에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 다른 실시 형태는 적어도 하나의 플루오로올레핀을 포함하는 조성물을 안정화시키는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 적어도 하나의 플루오로올레핀을 포함하는 상기 조성물에 유효량의 적어도 하나의 억제제를 첨가하는 단계를 포함하고, 억제제는 환형 모노테르펜; α-토코페롤을 포함하는 토코페롤을 포함하는 친유성 유기 화합물; 페놀류, 및 벤젠-1,4-다이올을 포함하는 화학식 $C_6H_4(OH)$를 갖는 방향족 유기 화합물, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함하는 탄화수소이다.

[0018] 본 발명의 다른 실시 형태는, 플루오로올레핀 함유 조성물을 취급하는 데 사용되는 도관(conduit), 라인(line) 및 다른 시스템; 패키징(용기), 및 냉장, 공조 또는 히트 펌프 시스템 중 적어도 하나에 존재하는 의도치 않은 또는 원치 않는 오염물질의 존재에 의해 야기되는, 적어도 하나의 플루오로올레핀을 포함하는 조성물의 올리고머화 또는 단일중합을 감소시키는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 환형 모노테르펜; α-토코페롤을 포함하는 토코페롤을 포함하는 친유성 유기 화합물; 페놀류, 벤젠-1,4-다이올을 포함하는 화학식 $C_6H_4(OH)$를 갖는 방향족 유기 화합물, 및 이들의 혼합물을 포함하는 적어도 하나의 탄화수소를 포함하는 억제제를, 적어도 하나의 플루오로올레핀을 포함하는 상기 시스템, 용기 및 조성물 중 적어도 하나에 첨가하는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명의 추가의 실시 형태는, 본 발명의 억제제 조성물이 없는 조성물과 비교하여 플루오로올레핀이 올리고머화 또는 단일중합될 가능성이 감소된, 용기 내의 플루오로올레핀 함유 조성물에 관한 것이다.

[0020] 본 발명의 일 실시 형태는 적어도 하나의 플루오로올레핀 및 유효량의 적어도 하나의 억제제를 포함하는 조성물에 관한 것이며, 본 조성물에는 플루오로올레핀으로부터 유도된 올리고머, 단일중합체 또는 다른 중합체 생성물이 실질적으로 없다.

[0021] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것으로, 이는 약 0.03 중량% 미만의 올리고머, 단일중합체 또는 다른 중합체 생성물을 포함한다.

[0022] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것으로, 공기, 산소, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 및 플루오로올레핀 폴리퍼옥사이드, 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 퍼설페이트, 퍼카르보네이트, 퍼보레이트 및 하이드로퍼설페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함한다.

[0023] 본 발명의 다른 실시 형태는, 억제제가 리모넨, α-테르피넨, α-토코페롤, 부틸화 하이드록시톨루엔, 4-메톡시페놀, 벤젠-1,4-다이올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함하는, 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0024] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 것들 중 임의의 것에 관한 것으로, 적어도 하나의 윤활제를 추가로 포함한다.

[0025] 본 발명의 다른 실시 형태는, 플루오로올레핀이 HFO-1234yf 및 HFO-1234ze 중 적어도 하나의 구성원을 포함하는, 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0026] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것으로, HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, HFC-227ea 및 이산화탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함한다.

[0027] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것으로, HFC-134a, HFO-1243zf, HFO1225ye, HFO-1234ze, 3,3,3-트라이플루오로-1-프로펜, HCFO-1233xf, HFC-244bb 및 HFC-245cb로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함한다.

[0028] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것으로, HCC-40, HCFC-22, CFC-115, HCFC-124, HCFC-1122, 및 CFC-1113으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함한다.

[0029] 본 발명의 다른 실시 형태는, 억제제가 약 30 내지 약 3,000 ppm의 양으로 존재하는, 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0030] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것으로, 부틸화 하이드록시톨루엔, 부틸화 하이드록시아니솔, 3차-부틸하이드로퀴논, 갈레이트, 2-페닐-2-프로판올, 1-(2,4,5-트라이하이드록시페닐)-1-부타논, 페놀계, 비스페놀 메탄 유도체, 및 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-t-부틸 페놀)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함한다.

[0031] 본 발명의 다른 실시 형태는, 억제제가 리모넨 및 α-테르피넨 중 적어도 하나를 포함하는, 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0032] 본 발명의 다른 실시 형태는, 억제제가 약 -80 내지 180℃의 온도에서 액체를 포함하는, 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0033] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물 중 임의의 것에 관한 것으로, 선택적으로 적어도 하나의 산화방지제를 추가로 포함한다.

[0034] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것으로, HFO-1225yeZ, HFO-1243zf, HFO-1234ze, HFC-236ea, HFC-245fa, 및 3,3,3-트라이플루오로프로펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 추가로 포함한다.

[0035] 본 발명의 다른 실시 형태는, 구성원이 HFO-1234ze, HFO-1225yeZ 및 3,3,3-트라이플루오로프로펜을 포함하는, 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0036] 본 발명의 다른 실시 형태는, 조성물에 암모니아 및 CF_3I 중 적어도 하나가 실질적으로 없는, 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0037] 본 발명의 다른 실시 형태는, 조성물이 HFO-1234yf 및 리모넨으로 본질적으로 이루어지며 암모니아 또는 CF_3I를 함유하지 않는, 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0038] 본 발명의 다른 실시 형태는, 조성물이 HFO-1234yf, 3,3,3-트라이플루오로프로펜 및 리모넨으로 본질적으로 이루어지는, 전술한 조성물들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0039] 본 발명의 일 실시 형태는 올리고머 및 단일중합체의 형성을 감소시키는 방법에 관한 것으로, 적어도 하나의 플

루오로올레핀을 포함하는 조성물을, 올리고머 또는 단일중합체 형성을 감소시키기에 효과적인 양의 리모넨, α-테르피넨, α-토코페롤, 부틸화 하이드록시톨루엔, 4-메톡시페놀, 및 벤젠-1,4-다이올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0040] 본 발명의 다른 실시 형태는, 조성물이 상기 접촉시키는 단계 전에 공기, 산소, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 및 플루오로올레핀 폴리퍼옥사이드, 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 퍼설페이트, 퍼카르보네이트, 퍼보레이트 및 하이드로퍼설페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원에 노출된 것인, 전술한 방법들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0041] 본 발명의 다른 실시 형태는, 가열 또는 냉각을 위해 전술한 조성물들 중 임의의 것을 이용하는, 전술한 방법들 중 임의의 것에 관한 것이다.

[0042] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물들 중 임의의 것을 포함하는 냉매를 갖는 용기에 관한 것이다.

[0043] 본 발명의 실시 형태들은 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있으며, 상이한 실시 형태들이 조합되어 본 발명의 일부를 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 발명은 적어도 하나의 플루오로올레핀 및 유효량의 적어도 하나의 억제제를 포함하는 안정화된 조성물을 제공한다. "안정화된"이란, 플루오로올레핀이 다른 화합물과 상호작용하여 이량체, 올리고머, 단일중합체 또는 중합체 생성물을 형성하는 것을 없애지는 못하더라도 억제하는 유효량의 적어도 하나의 억제제 화합물을 포함하는 조성물을 지칭하고자 하는 것이다. 그러한 상호작용을 야기할 수 있는 그러한 화합물의 예에는 개시제 중에서도 산화제, 예를 들어 공기, 산소, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 및 플루오로올레핀 폴리퍼옥사이드, 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 퍼설페이트, 퍼카르보네이트, 퍼보레이트, 하이드로퍼설페이트가 포함된다. 개시제 화합물은 중량 기준으로 약 10 내지 약 15,000 ppm, 약 1,000 내지 약 10,000 ppm, 그리고 일부 경우에는 약 1,000 내지 약 3,000 ppm, 그리고 일부 실시 형태에서는 30 내지 2, 000 ppm의 양으로 존재할 수 있다. 그러한 개시제 화합물은 플루오로올레핀 함유 조성물을 취급하는 데 사용되는 도관, 라인 및 다른 시스템; 패키징(용기), 및 냉장, 공조 또는 히트 펌프 시스템 중 적어도 하나에 오염물질로서 존재할 수 있다. 임의의 이론 또는 설명에 의해 구애되고자 함이 없이, 소정의 오염물질은 라디칼 개시제로서 기능하여 플루오로올레핀이 올리고머화되거나, 단일중합되거나 또는 다른 중합체 생성물을 형성하게 할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0045] 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에는 하이드로플루오로올레핀으로부터 유도된 올리고머, 단일중합체 또는 다른 중합체 생성물이 실질적으로 없다. "실질적으로 없는"이란, IR 또는 NMR에 의해 측정할 때 약 1 중량% 미만, 약 0.07 중량% 미만, 약 0.03 중량% 미만, 그리고 일부 경우에는 약 0 ppm의 그러한 생성물을 함유함을 의미한다.

[0046] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에는 세스퀴테르펜 화합물, 예를 들어 파메솔, 파메센; 이온성 액체, 예를 들어 $[CH_3CO_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[CO_3]^{2-}$, $[HCO_3]^-$, $[NO_2]^-$, $[NO_3]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[H_2PO_4]^-$, [HSO3], 및 소정의 플루오르화 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온을 포함하는 이온성 액체를 포함하는 소정의 통상적인 억제제 화합물이 실질적으로 없으며, 여기서 플루오르화 음이온은 $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[CF_3SO_3]$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$, $[HCClFCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[CF_3CO_2]^-$, $[CF_3OCFHCF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$, $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0047] '실질적으로 없다'란, 본 발명의 조성물이 약 500 ppm 미만, 전형적으로 약 250 ppm 미만, 일부 경우에는 약 100 ppm, 그리고 일부 경우에는 약 0 ppm의 그러한 통상적인 억제제를 함유함을 의미한다.

[0048] 본 발명의 조성물은 특히 발포제, 용매, 에어로졸 추진제, 소화제, 살균제 또는 열전달 매질(예를 들어, 냉장 시스템, 냉장고, 공조 시스템, 히트 펌프, 냉각기 등에 사용하기 위한 열전달 유체 및 냉매)을 포함하는 작동 유체를 포함하는 다양한 유용성을 갖는다. 본 발명의 화합물은 이동식 공조 시스템에서 그리고 고정식 열전달 시스템에 사용하기 위한 냉매 블렌드를 제조하기 위한 성분으로서 사용하기에 특히 적합하다.

[0049] 발포제는 중합체 매트릭스를 팽창시켜 셀 구조를 형성하는 휘발성 조성물이다.

[0050] 용매는 기재(substrate)로부터 오염을 제거하거나 또는 기재 상에 재료를 침착시키거나 또는 재료를 운반하는 유체이다.

[0051] 에어로졸 추진제는 용기로부터 재료를 배출시키기 위하여 1 기압보다 큰 압력을 가하는 하나 이상의 성분의 휘발성 조성물이다.

[0052] 소화제는 화염을 소화하거나 진압하는 휘발성 조성물이다.

[0053] 살균제는 생물학적 활성 재료 등을 파괴하는 휘발성 살생 유체 또는 휘발성 살생 유체를 함유하는 블렌드이다.

[0054] 열전달 매질(본 명세서에서는 열전달 유체, 열전달 조성물 또는 열전달 유체 조성물로도 지칭됨)은 열원으로부터 히트 싱크로 열을 운반하기 위해 사용되는 작동 유체이다.

[0055] 냉매는 유체가 액체에서 기체로 그리고 다시 액체로 상 변화를 겪는 사이클에서 열전달 유체로서 기능하는 화합물 또는 화합물들의 혼합물이다.

[0056] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는", "구비하다", "구비하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 조성물, 공정, 방법, 물품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 조성물, 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 "또는"을 말하며 배타적인 "또는"을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함), A 및 B 둘 모두가 참(또는 존재함).

[0057] 연결구 "~로 이루어지는"은 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 또는 성분을 배제한다. 청구범위 중에서라면, 이는 보통 관련되는 불순물을 제외하고는 언급된 것들 이외의 재료의 포함에 대해 청구항을 폐쇄할 것이다. 어구 "~로 이루어지는"이 전제부(preamble) 직후보다는 청구범위의 특징부(body) 절에 나타나는 경우, 그것은 그러한 절에 나타낸 요소만을 제한하며; 다른 요소는 전체적으로 청구범위로부터 배제되지 않는다.

[0058] 연결구 "~로 본질적으로 이루어지는"은 문자 그대로 개시된 것 이외에도, 재료, 단계, 특징부, 성분, 또는 요소를 포함하는 조성물, 방법을 정의하는 데 사용되나, 단, 이러한 부가적으로 포함된 재료, 단계, 특징부, 성분, 또는 요소는 청구된 발명, 특히 본 발명의 임의의 공정의 원하는 결과를 달성하기 위한 작용 모드의 기본적이고 신규한 특징(들)에 실질적으로 영향을 미친다. 용어 '~로 본질적으로 이루어지는'은 "포함하는"과 '~로 이루어지는' 사이의 중간 입장을 차지한다.

[0059] 본 출원인이 발명 또는 그의 일부를 "포함하는"과 같은 개방형 용어로 규정한 경우, (달리 언급되지 않는 한) 그 기재는 용어 "~로 본질적으로 이루어지는" 또는 "~로 이루어지는"을 사용하는 그러한 발명을 또한 포함하는 것으로 해석되어야 함이 쉽게 이해될 것이다.

[0060] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에 기재된 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 이용된다. 이는 단순히 편의상 그리고 본 발명의 범주의 일반적 의미를 제공하기 위하여 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0061] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 플루오로올레핀은 탄소 원자, 불소 원자 그리고 선택적으로 수소 원자를 포함하는 화합물을 기술한다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 조성물에 사용되는 플루오로올레핀은 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 화합물을 포함한다. 다른 실시 형태에서 플루오로올레핀은 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 화합물을 포함하고, 또 다른 실시 형태에서 플루오로올레핀은 3 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 화합물을 포함한다. 대표적인 플루오로올레핀은 표 1, 표 2 및 표 3에 열거된 바와 같은 모든 화합물을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0062] 본 발명의 일 실시 형태는 화학식 *E*- 또는 *Z*-$R^1CH=CHR^2$(화학식 I)를 갖는 플루오로올레핀을 제공하며, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 C_1 내지 C_6 퍼플루오로알킬 기이다. R^1 및 R^2 기의 예에는 CF_3, C_2F_5, $CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)CF_2CF_3$, $CF_2CF(CF_3)_2$, $C(CF_3)_3$, $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_2CF_2CF(CF_3)_2$, $C(CF_3)_2C_2F_5$, $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)$ $CF_2CF_2C_2F_5$, 및 $C(CF_3)_2CF_2C_2F_5$가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일 실시 형태에

서 화학식 I의 플루오로올레핀은 분자에 적어도 약 4개의 탄소 원자를 갖는다. 다른 실시 형태에서, 화학식 I의 플루오로올레핀은 분자에 적어도 약 5개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적이고 비제한적인 화학식 I의 화합물이 표 1에 제시되어 있다.

[0063] [표 1]

코드	구조식	화학명
F11E	$CF_3CH=CHCF_3$	1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔
F12E	$CF_3CH=CHC_2F_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-옥타플루오로펜트-2-엔
F13E	$CF_3CH=CHCF_2C_2F_5$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-데카플루오로헥스-2-엔
F13iE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)_2$	1,1,1,4,5,5,5-헵타플루오로-4-(트라이플루오로메틸)펜트-2-엔
F22E	$C_2F_5CH=CHC_2F_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-데카플루오로헥스-3-엔
F14E	$CF_3CH=CH(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-도데카플루오로헵트-2-엔
F14iE	$CF_3CH=CHCF_2CF-(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,5,6,6,6-노나플루오로-5-(트라이플루오로메틸)헥스-2-엔
F14sE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)-C_2F_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,6-논플루오로-4-(트라이플루오로메틸)헥스-2-엔
F14tE	$CF_3CH=CHC(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-4,4-비스(트라이플루오로메틸)펜트-2-엔
F23E	$C_2F_5CH=CHCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-도데카플루오로헵트-3-엔
F23iE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,6,6,6-노나플루오로-5-(트라이플루오로메틸)헥스-3-엔
F15E	$CF_3CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-테트라데카플루오로옥트-2-엔
F15iE	$CF_3CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,5,5,6,7,7,7-운데카플루오로-6-(트라이플루오로메틸)헵트-2-엔
F15tE	$CF_3CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,5,5,6,6,6-옥타플루오로-4,4-비스(트라이플루오로메틸)헥스-2-엔
F24E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-테트라데카플루오로옥트-3-엔
F24iE	$C_2F_5CH=CHCF_2CF-(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,7,7,7-운데카플루오로-6-(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F24sE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)-C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로-5-(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F24tE	$C_2F_5CH=CHC(CF_3)_3$	1,1,1,2,2,6,6,6-옥타플루오로-5,5-비스(트라이플루오로메틸)헥스-3-엔
F33E	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-테트라데카플루오로옥트-4-엔
F3i3iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,6,6,6-옥타플루오로-2,5-비스(트라이플루오로메틸)헥스-3-엔
F33iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로-2-(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F16E	$CF_3CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-헥사데카플루오로논-2-엔
F16sE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-4-(트라이플루오로메틸)헵트-2-엔
F16tE	$CF_3CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,6,6,6-옥타플루오로-4,4-비스(트라이플루오로메틸)헵트-2-엔
F25E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-헥사데카플루오로논-3-엔
F25iE	$C_2F_5CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-트라이데카플루오로-7-(트라이플루오로메틸)옥트-3-엔
F25tE	$C_2F_5CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-데카플루오로-5,5-비스(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F34E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-헥사데카플루오로논-4-엔
F34iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8-트라이데카플루오로-7-(트라이플루오로메틸)옥트-4-엔
F34sE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-6-(트라이플루오로메틸)옥트-4-엔
F34tE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-데카플루오로-2,2-비스(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F3i4E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-2(트라이플루오로메틸)옥트-3-엔
F3i4iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-데카플루오로-2,6-비스(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F3i4sE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,5,6,6,7,7,7-데카플루오로-2,5-비스(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F3i4tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,2,6,6,6-헵타플루오로-2,5,5-트리스(트라이플루오로메틸)헥스-3-엔
F26E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-옥타데카플루오로데스-3-엔
F26sE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로-5-(트라이플루오로메틸)논-3-엔
F26tE	$C_2F_5CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8-도데카플루오로-5,5-비스(트라이플루오로메틸)옥트-3-엔
F35E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-옥타데카플루오로데스-4-엔
F35iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,9,9,9-펜타데카플루오로-8-(트라이플루오로메틸)논-4-엔
F35tE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8-도데카플루오로-6,6-비스(트라이플루오로메틸)옥트-4-엔
F3i5E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로-2-(트라이플루오로메틸)논-3-엔
F3i5iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,8-도데카플루오로-2,7-비스(트라이플루오로메틸)옥트-3-엔
F3i5tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,6,6,7,7,7-노나플루오로-2,5,5-트리스(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F44E	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,10-옥타데카플루오로데스-5-엔
F44iE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로-2-(트라이플루오로메틸)논-4-엔
F44sE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로-3-(트라이플루오로메틸)논-4-엔
F44tE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8-도데카플루오로-2,2-비스(트라이플루오로메틸)옥트-3-엔
F4i4iE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,8,8,8-도데카플루오로-2,7-비스(트라이플루오로메틸)옥트-4-엔
F4i4sE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8-도데카플루오로-2,6-비스(트라이플루오로메틸)옥트-4-엔
F4i4tE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,7,7,7-노나플루오로-2,2,6-트리스(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F4s4sE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8-도데카플루오로-3,6-비스(트라이플루오로메틸)옥트-4-엔
F4s4tE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,6,6,7,7,7-노나플루오로-2,2,5-트리스(트라이플루오로메틸)헵트-3-엔
F4t4tE	$(CF_3)_3CCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,6,6,6-헥사플루오로-2,2,5,5-테트라키스(트라이플루오로메틸)헥스-3-엔

[0064]

[0065] 화학식 R^1I의 퍼플루오로알킬 요오다이드를 화학식 $R^2CH=CH_2$의 퍼플루오로알킬트라이하이드로올레핀과 접촉시켜 화학식 $R^1CH_2CHIR^2$의 트라이하이드로요오도퍼플루오로알칸을 형성함으로써 화학식 I의 화합물을 제조할 수 있다. 이어서, 이러한 트라이하이드로요오도퍼플루오로알칸을 탈하이드로요오드화시켜 $R^1CH=CHR^2$를 형성할 수 있다. 대안적으로, 올레핀 $R^1CH=CHR^2$는 화학식 R^2I의 퍼플루오로알킬 요오다이드를 화학식 $R^1CH=CH_2$의 퍼플루오로알킬트라이하이드로올레핀과 반응시킴으로써 형성된 화학식 $R^1CHICH_2R^2$의 트라이하이드로요오도퍼플루오로알칸의 탈하이드로요오드화에 의해 제조될 수 있다.

[0066] 퍼플루오로알킬 요오다이드와 퍼플루오로알킬트라이하이드로올레핀의 상기 접촉은, 반응 온도에서 반응물 및 생성물의 자생 압력(autogenous pressure) 하에 작동할 수 있는 적합한 반응 용기에서 반응물들을 조합함으로써 배치식(batch mode)으로 일어날 수 있다. 적합한 반응 용기는 스테인리스 강, 특히 오스테나이트 유형, 및 잘 알려진 고니켈 합금, 예를 들어 모넬(Monel)(등록상표) 니켈-구리 합금, 하스텔로이(Hastelloy)(등록상표) 니켈계 합금 및 인코넬(Inconel)(등록상표) 니켈-크롬 합금으로부터 제작된 것을 포함한다.

[0067] 대안적으로, 반응은 반응 온도에서 펌프와 같은 적합한 첨가 장치에 의해 퍼플루오로알킬트라이하이드로올레핀 반응물을 퍼플루오로알킬 요오다이드 반응물에 첨가하는 반-배치식으로 수행될 수 있다.

[0068] 퍼플루오로알킬 요오다이드 대 퍼플루오로알킬트라이하이드로올레핀의 비는 약 1:1 내지 약 4:1 바람직하게는 약 1.5:1 내지 2.5:1이어야 한다. 1.5:1 미만의 비는 문헌[Jeanneaux, et. al. in Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 4, pages 261-270 (1974)]에 보고된 바와 같이 다량의 2:1 부가물을 생성하는 경향이 있다.

[0069] 상기 퍼플루오로알킬 요오다이드를 상기 퍼플루오로알킬트라이하이드로올레핀과 접촉시키기 위한 바람직한 온도는 바람직하게는 약 150℃ 내지 300℃, 바람직하게는 약 170℃ 내지 약 250℃, 그리고 가장 바람직하게는 약 180℃ 내지 약 230℃ 범위 내이다. 퍼플루오로알킬 요오다이드와 퍼플루오로알킬트라이하이드로올레핀의 반응을 위한 적합한 접촉 시간은 약 0.5시간 내지 18시간, 바람직하게는 약 4시간 내지 약 12시간이다.

[0070] 퍼플루오로알킬 요오다이드와 퍼플루오로알킬트라이하이드로올레핀의 반응에 의해 제조된 트라이하이드로요오도퍼플루오로알칸은 탈하이드로요오드화 단계에서 직접 사용되거나, 또는 바람직하게는 탈하이드로요오드화 단계 전에 증류에 의해 회수 및 정제될 수 있다.

[0071] 탈하이드로요오드화 단계는 트라이하이드로요오도퍼플루오로알칸을 염기성 물질과 접촉시킴으로써 수행된다. 적합한 염기성 물질은 알칼리 금속 수산화물(예를 들어, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨), 알칼리 금속 산화물(예를 들어, 산화나트륨), 알칼리 토금속 수산화물(예를 들어, 수산화칼슘), 알칼리 토금속 산화물(예를 들어, 산화칼슘), 알칼리 금속 알콕사이드(예를 들어, 소듐 메톡사이드 또는 소듐 에톡사이드), 수성 암모니아, 소듐 아미드, 또는 소다 석회와 같은 염기성 물질들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 염기성 물질은 수산화나트륨 및 수산화칼륨이다. 트라이하이드로요오도퍼플루오로알칸과 염기성 물질의 상기 접촉은 바람직하게는 두 반응물의 적어도 일부를 용해시킬 수 있는 용매의 존재 하에서 액체상에서 일어날 수 있다. 탈하이드로요오드화 단계에 적합한 용매는 하나 이상의 극성 유기 용매, 예를 들어, 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 아이소프로판올, n-부탄올, 아이소부탄올, 및 3차 부탄올), 니트릴(예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 벤조니트릴, 또는 아디포니트릴), 다이메틸 설폭사이드, N,N-다이메틸포름아미드, N,N-다이메틸아세트아미드, 또는 설포레인을 포함한다. 용매의 선택은 생성물의 비점 및 정제 동안 생성물로부터 미량의 용매의 분리 용이성에 따라 좌우될 수 있다. 전형적으로, 에탄올 또는 아이소프로판올이 반응을 위해 양호한 용매이다.

[0072] 전형적으로, 탈하이드로요오드화 반응은 반응물 중 하나(염기성 물질 또는 트라이하이드로요오도퍼플루오로알칸)를 적합한 반응 용기에서 다른 반응물에 첨가함으로써 수행될 수 있다. 상기 반응은 유리, 세라믹, 또는 금속으로부터 제조될 수 있으며 바람직하게는 임펠러 또는 교반 메커니즘으로 교반된다.

[0073] 탈하이드로요오드화 반응에 적합한 온도는 약 10℃ 내지 약 100℃, 바람직하게는 약 20℃ 내지 약 70℃이다. 탈하이드로요오드화 반응은 주위 압력에서 또는 감압 또는 승압에서 수행될 수 있다. 화학식 I의 화합물이 형성될 때 반응 용기로부터 화학식 I의 화합물이 증류되는 탈하이드로요오드화 반응이 주목된다.

[0074] 대안적으로, 탈하이드로요오드화 반응은 상기 염기성 물질의 수용액을 상 전이 촉매의 존재 하에서 알칸(예를 들어, 헥산, 헵탄, 또는 옥탄), 방향족 탄화수소(예를 들어, 톨루엔), 할로겐화 탄화수소(예를 들어, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 또는 퍼클로로에틸렌), 또는 에테르(예를 들어, 다이에틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 다이옥산, 다이메톡시에탄, 다이글라임, 또는 테트라글라임)와 같은 낮은 극성의 하나 이상의 유기 용매 중의 트라이하이드로요오도퍼플루오로알칸 용액과 접촉시켜 수행될 수 있다. 적합한 상 전이 촉매는 4차 암모늄 할라이드(예를 들어, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 하이드로설페이트, 트라이에틸벤질암모늄 클로라이드, 도데실트라이메틸암모늄 클로라이드, 및 트라이카프릴릴메틸암모늄 클로라이드), 4차 포스포늄 할라이드(예를 들어, 트라이페닐메틸포스포늄 브로마이드 및 테트라페닐포스포늄 클로라이드), 또는 크라운 에테르(예를 들어, 18-크라운-6 및 15-크라운-5)로 당업계에 알려진 환형 폴리에테르 화합물을 포함한다.

[0075] 대안적으로, 탈하이드로요오드화 반응은 고체 또는 액체 염기성 물질에 트라이하이드로요오도퍼플루오로알칸을 첨가함으로써 용매의 부재 하에서 수행될 수 있다.

[0076] 탈하이드로요오드화 반응을 위한 적합한 반응 시간은 반응물의 용해도에 따라 약 15분 내지 약 6시간 이상이다. 전형적으로, 탈하이드로요오드화 반응은 신속하며, 완료될 때까지 약 30분 내지 약 3시간을 요한다.

[0077] 화학식 I의 화합물은 물을 첨가한 후 상 분리에 의해, 증류에 의해 또는 이들의 조합에 의해 탈하이드로요오드화 반응 혼합물로부터 회수될 수 있다.

[0078] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 플루오로올레핀은 환형 플루오로올레핀(사이클로-[CX=CY(CZW)$_n$-](화학식 II)을 포함하며, 여기서 X, Y, Z 및 W는 독립적으로 H 및 F로부터 선택되고, n은 2 내지 5의 정수이다. 일 실시 형태에서 화학식 II의 플루오로올레핀은 분자에 적어도 약 3개의 탄소 원자를 갖는다. 다른 실시 형태에서, 화학식 II의 플루오로올레핀은 분자에 적어도 약 4개의 탄소 원자를 갖는다. 또 다른 실시 형태에서, 화학식 II의 플루오로올레핀은 분자에 적어도 약 5개의 탄소 원자를 갖는다. 화학식 II의 대표적인 환형 플루오로올레핀이 표 2에 열거된다.

[0079] [표 2]

환형 플루오로올레핀	구조식	화학명
FC-C1316cc	사이클로-CF_2CF_2CF=CF-	1,2,3,3,4,4-헥사플루오로사이클로부텐
HFC-C1334cc	사이클로-CF_2CF_2CH=CH-	3,3,4,4-테트라플루오로사이클로부텐
HFC-C1436	사이클로-$CF_2CF_2CF_2CH$=CH-	3,3,4,4,5,5,-헥사플루오로사이클로펜텐
FC-C1418y	사이클로-CF_2CF=$CFCF_2CF_2$-	1,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로사이클로펜텐
FC-C151-10y	사이클로-CF_2CF=$CFCF_2CF_2CF_2$-	1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로사이클로헥센

[0080]

[0081] 본 발명의 조성물은 화학식 I 또는 화학식 II의 단일 화합물, 예를 들어, 표 1 또는 표 2의 화합물 중 하나를 포함할 수 있거나, 또는 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물의 조합을 포함할 수 있다.

[0082] 다른 실시 형태에서, 플루오로올레핀은 표 3에 열거된 이들 화합물을 포함할 수 있다.

[0083] [표 3]

이름	구조식	화학명
HFO-1225ye	CF_3CF=CHF	1,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로펜
HFO-1225zc	CF_3CH=CF_2	1,1,3,3,3-펜타플루오로-1-프로펜
HFO-1225yc	CHF_2CF=CF_2	1,1,2,3,3-펜타플루오로-1-프로펜
HFO-1234ye	CHF_2CF=CHF	1,2,3,3-테트라플루오로-1-프로펜
HFO-1234yf	CF_3CF=CH_2	2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜
HFO-1234ze	CF_3CH=CHF	1,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜
HFO-1234yc	CH_2FCF=CF_2	1,1,2,3-테트라플루오로-1-프로펜
HFO-1234zc	CHF_2CH=CF_2	1,1,3,3-테트라플루오로-1-프로펜
HFO-1243yf	CHF_2CF=CH_2	2,3,3-트라이플루오로-1-프로펜
HFO-1243zf	CF_3CH=CH_2	3,3,3-트라이플루오로-1-프로펜
HFO-1243yc	CH_3CF=CF_2	1,1,2-트라이플루오로-1-프로펜
HFO-1243zc	CH_2FCH=CF_2	1,1,3-트라이플루오로-1-프로펜
HFO-1243ye	CH_2FCF=CHF	1,2,3-트라이플루오로-1-프로펜
HFO-1243ze	CHF_2CH=CHF	1,3,3-트라이플루오로-1-프로펜
FC-1318my	CF_3CF=$CFCF_3$	1,1,1,2,3,4,4,4-옥타플루오로-2-부텐
FC-1318cy	CF_3CF_2CF=CF_2	1,1,2,3,3,4,4,4-옥타플루오로-1-부텐
HFO-1327my	CF_3CF=$CHCF_3$	1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐
HFO-1327ye	CHF=$CFCF_2CF_3$	1,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부텐
HFO-1327py	CHF_2CF=$CFCF_3$	1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로-2-부텐
HFO-1327et	$(CF_3)_2C$=CHF	1,3,3,3-테트라플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-1-프로펜
HFO-1327cz	CF_2=$CHCF_2CF_3$	1,1,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부텐
HFO-1327cye	CF_2=$CFCHFCF_3$	1,1,2,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부텐
HFO-1327cyc	CF_2=$CFCF_2CHF_2$	1,1,2,3,3,4,4-헵타플루오로-1-부텐
HFO-1336yf	CF_3CF_2CF=CH_2	2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐
HFO-1336ze	CHF=$CHCF_2CF_3$	1,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐
HFO-1336eye	CHF=$CFCHFCF_3$	1,2,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐
HFO-1336eyc	CHF=$CFCF_2CHF_2$	1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-부텐
HFO-1336pyy	CHF_2CF=$CFCHF_2$	1,1,2,3,4,4-헥사플루오로-2-부텐
HFO-1336qy	CH_2FCF=$CFCF_3$	1,1,1,2,3,4-헥사플루오로-2-부텐
HFO-1336pz	CHF_2CH=$CFCF_3$	1,1,1,2,4,4-헥사플루오로-2-부텐
HFO-1336mzy	CF_3CH=$CFCHF_2$	1,1,1,3,4,4-헥사플루오로-2-부텐
HFO-1336qc	CF_2=$CFCF_2CH_2F$	1,1,2,3,3,4-헥사플루오로-1-부텐
HFO-1336pe	CF_2=$CFCHFCHF_2$	1,1,2,3,4,4-헥사플루오로-1-부텐
HFO-1336ft	CH_2=$C(CF_3)_2$	3,3,3-트라이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-1-프로펜
HFO-1345qz	CH_2FCH=$CFCF_3$	1,1,1,2,4-펜타플루오로-2-부텐
HFO-1345mzy	CF_3CH=$CFCH_2F$	1,1,1,3,4-펜타플루오로-2-부텐
HFO-1345fz	CF_3CF_2CH=CH_2	3,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐
HFO-1345mzz	CHF_2CH=$CHCF_3$	1,1,1,4,4-펜타플루오로-2-부텐
HFO-1345sy	CH_3CF=$CFCF_3$	1,1,1,2,3-펜타플루오로-2-부텐
HFO-1345fyc	CH_2=$CFCF_2CHF_2$	2,3,3,4,4-펜타플루오로-1-부텐
HFO-1345pyz	CHF_2CF=$CHCHF_2$	1,1,2,4,4-펜타플루오로-2-부텐
HFO-1345cyc	CH_3CF_2CF=CF_2	1,1,2,3,3-펜타플루오로-1-부텐

[0084]

[0085]

이름	구조식	화학명
HFO-1345pyy	$CH_2FCF=CFCHF_2$	1,1,2,3,4-펜타플루오로-2-부텐
HFO-1345eyc	$CH_2FCF_2CF=CF_2$	1,2,3,3,4-펜타플루오로-1-부텐
HFO-1345ctm	$CF_2=C(CF_3)(CH_3)$	1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-메틸-1-프로펜
HFO-1345ftp	$CH_2=C(CHF_2)(CF_3)$	2-(다이플루오로메틸)-3,3,3-트라이플루오로-1-프로펜
HFO1345fye	$CH_2=CFCHFCF_3$	2,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐
HFO-1345eyf	$CHF=CFCH_2CF_3$	1,2,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐
HFO-1345eze	$CHF=CHCHFCF_3$	1,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐
HFO-1345eze	$CHF=CHCF_2CHF_2$	1,3,3,4,4-펜타플루오로-1-부텐
HFO-1345eye	$CHF=CFCHFCHF_2$	1,2,3,4,4-펜타플루오로-1-부텐
HFO-1354fzc	$CH_2=CHCF_2CHF_2$	3,3,4,4-테트라플루오로-1-부텐
HFO-1354ctp	$CF_2=C(CHF_2)(CH_3)$	1,1,3,3-테트라플루오로-2-메틸-1-프로펜
HFO-1354etm	$CHF=C(CF_3)(CH_3)$	1,3,3,3-테트라플루오로-2-메틸-1-프로펜
HFO-1354tfp	$CH_2=C(CHF_2)_2$	2-(다이플루오로메틸)-3,3-다이플루오로-1-프로펜
HFO-1354my	$CF_3CF=CHCH_3$	1,1,1,2-테트라플루오로-2-부텐
HFO-1354mzy	$CH_3CF=CHCF_3$	1,1,1,3-테트라플루오로-2-부텐
FC-141-10myy	$CF_3CF=CFCF_2CF_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-데카플루오로-2-펜텐
FC-141-10cy	$CF_2=CFCF_2CF_2CF_3$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-데카플루오로-1-펜텐
HFO-1429mzt	$(CF_3)_2C=CHCF_3$	1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-2-부텐
HFO-1429myz	$CF_3CF=CHCF_2CF_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-노나플루오로-2-펜텐
HFO-1429mzy	$CF_3CH=CFCF_2CF_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-노나플루오로-2-펜텐
HFO-1429eyc	$CHF=CFCF_2CF_2CF_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로-1-펜텐
HFO-1429eze	$CF_2=CHCF_2CF_2CF_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로-1-펜텐
HFO-1429eycc	$CF_2=CFCF_2CF_2CHF_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5-노나플루오로-1-펜텐
HFO-1429pyy	$CHF_2CF=CFCF_2CF_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5-노나플루오로-2-펜텐
HFO-1429myyc	$CF_3CF=CFCF_2CHF_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5-노나플루오로-2-펜텐
HFO-1429myye	$CF_3CF=CFCHFCF_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-노나플루오로-2-펜텐
HFO-1429eyym	$CHF=CFCF(CF_3)_2$	1,2,3,4,4,4-헥사플루오로-3-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1429cyzm	$CF_2=CFCH(CF_3)_2$	1,1,2,4,4,4-헥사플루오로-3-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1429mzt	$CF_3CH=C(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-2-부텐
HFO-1429ezym	$CF_2=CHCF(CF_3)_2$	1,1,3,4,4,4-헥사플루오로-3-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1438fy	$CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$	2,3,3,4,4,5,5,5-옥타플루오로-1-펜텐
HFO-1438eycc	$CHF=CFCF_2CF_2CHF_2$	1,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜텐
HFO-1438ftmc	$CH_2=C(CF_3)CF_2CF_3$	3,3,4,4,4-펜타플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1438czzm	$CF_2=CHCH(CF_3)_2$	1,1,4,4,4-펜타플루오로-3-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1438ezym	$CHF=CHCF(CF_3)_2$	1,3,4,4,4-펜타플루오로-3-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1438ctmf	$CF_2=C(CF_3)CH_2CF_3$	1,1,4,4,4-펜타플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1447fzy	$(CF_3)_2CFCH=CH_2$	3,4,4,4-테트라플루오로-3-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1447fz	$CF_3CF_2CF_2CH=CH_2$	3,3,4,4,5,5,5-헵타플루오로-1-펜텐
HFO-1447fycc	$CH_2=CFCF_2CF_2CHF_2$	2,3,3,4,4,5,5-헵타플루오로-1-펜텐
HFO-1447ezcf	$CF_2=CHCF_2CH_2CF_3$	1,1,3,3,5,5,5-헵타플루오로-1-펜텐
HFO-1447mytm	$CF_3CF=C(CF_3)(CH_3)$	1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-3-메틸-2-부텐
HFO-1447fyz	$CH_2=CFCH(CF_3)_2$	2,4,4,4-테트라플루오로-3-(트라이플루오로메틸)-1-부텐

이름	구조식	화학명
HFO-1447ezz	$CHF=CHCH(CF_3)_2$	1,4,4,4-테트라플루오로-3-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1447qzt	$CH_2FCH=C(CF_3)_2$	1,4,4,4-테트라플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-2-부텐
HFO-1447syt	$CH_3CF=C(CF_3)_2$	2,4,4,4-테트라플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-2-부텐
HFO-1456szt	$(CF_3)_2C=CHCH_3$	3-(트라이플루오로메틸)-4,4,4-트라이플루오로-2-부텐
HFO-1456szy	$CF_3CF_2CF=CHCH_3$	3,4,4,5,5,5-헥사플루오로-2-펜텐
HFO-1456mstz	$CF_3C(CH_3)=CHCF_3$	1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-메틸-2-부텐
HFO-1456fzce	$CH_2=CHCF_2CHFCF_3$	3,3,4,5,5,5-헥사플루오로-1-펜텐
HFO-1456ftmf	$CH_2=C(CF_3)CH_2CF_3$	4,4,4-트라이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-1-부텐
FC-151-12c	$CF_3(CF_2)_3CF=CF_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-1-헥센 (또는 퍼플루오로-1-헥센)
FC-151-12mcy	$CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-3-헥센 (또는 퍼플루오로-3-헥센)
FC-151-12mmtt	$(CF_3)_2C=C(CF_3)_2$	1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2,3-비스(트라이플루오로메틸)-2-부텐
FC-151-12mmzz	$(CF_3)_2CFCF=CFCF_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-노나플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-2-펜텐
HFO-152-11mmtz	$(CF_3)_2C=CHCF_3$	1,1,1,4,4,5,5,5-옥타플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-2-펜텐
HFO-152-11mmyyz	$(CF_3)_2CFCF=CHCF_3$	1,1,1,3,4,5,5,5-옥타플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-2-펜텐
PFBE (또는 HFO-1549fz)	$CF_3CF_2CF_2CF_2CH=CH_2$	3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로-1-헥센 (또는 퍼플루오로부틸에틸렌)
HFO-1549fztmm	$CH_2=CHC(CF_3)_3$	4,4,4-트라이플루오로-3,3-비스(트라이플루오로메틸)-1-부텐
HFO-1549mmtts	$(CF_3)_2C=C(CH_3)(CF_3)$	1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-3-메틸-2-(트라이플루오로메틸)-2-부텐
HFO-1549fycz	$CH_2=CFCF_2CH(CF_3)_2$	2,3,3,5,5,5-헥사플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-1-펜텐
HFO-1549myts	$CF_3CF=C(CH_3)CF_2CF_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-노나플루오로-3-메틸-2-펜텐
HFO-1549mzzz	$CF_3CH=CHCH(CF_3)_2$	1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-2-펜텐
HFO-1558szy	$CF_3CF_2CF_2CF=CHCH_3$	3,4,4,5,5,6,6,6-옥타플루오로-2-헥센
HFO-1558fzcec	$CH_2=CHCF_2CF_2CF_2CHF_2$	3,3,4,4,5,5,6,6-옥타플루오로-2-헥센
HFO-1558mmtzc	$(CF_3)_2C=CHCF_2CH_3$	1,1,1,4,4-펜타플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-2-펜텐
HFO-1558ftmf	$CH_2=C(CF_3)CH_2C_2F_5$	4,4,5,5,5-펜타플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-1-펜텐
HFO-1567fts	$CF_3CF_2CF_2C(CH_3)=CH_2$	3,3,4,4,5,5,5-헵타플루오로-2-메틸-1-펜텐
HFO-1567szz	$CF_3CF_2CF_2CH=CHCH_3$	4,4,5,5,6,6,6-헵타플루오로-2-헥센
HFO-1567fzfc	$CH_2=CHCH_2CF_2C_2F_5$	4,4,5,5,6,6,6-헵타플루오로-1-헥센
HFO-1567sfyy	$CF_3CF_2CF=CFC_2H_5$	1,1,1,2,2,3,4-헵타플루오로-3-헥센
HFO-1567fzfy	$CH_2=CHCH_2CF(CF_3)_2$	4,5,5,5-테트라플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-1-펜텐
HFO-1567myzzm	$CF_3CF=CHCH(CF_3)(CH_3)$	1,1,1,2,5,5,5-헵타플루오로-4-메틸-2-펜텐
HFO-1567mmtyf	$(CF_3)_2C=CFC_2H_5$	1,1,1,3-테트라플루오로-2-(트라이플루오로메틸)-2-펜텐
FC-161-14myy	$CF_3CF=CFCF_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-테트라데카플루오로-2-헵텐
FC-161-14mcyy	$CF_3CF_2CF=CFCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-테트라데카플루오로-2-헵텐
HFO-162-13mzy	$CF_3CH=CFCF_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-트라이데카플루오로-2-헵텐
HFO162-13myz	$CF_3CF=CHCF_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-트라이데카플루오로-2-헵텐
HFO-162-13mczy	$CF_3CF_2CH=CFCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-트라이데카플루오로-3-헵텐
HFO-162-13mcyz	$CF_3CF_2CF=CHCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-트라이데카플루오로-3-헵텐
PEVE	$CF_2=CFOCF_2CF_3$	펜타플루오로에틸 트라이플루오로비닐 에테르
PMVE	$CF_2=CFOCF_3$	트라이플루오로메틸 트라이플루오로비닐 에테르

[0086]

[0087] 표 2 및 표 3에 열거된 화합물은 구매가능하거나, 또는 당업계에 공지되거나 또는 본 명세서에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0088] 1,1,1,4,4-펜타플루오로-2-부텐은 실온에서 증기상으로 고체 KOH를 이용하여 탈하이드로플루오르화에 의해 1,1,1,2,4,4-헥사플루오로부탄($CHF_2CH_2CHFCF_3$)으로부터 제조될 수 있다. 1,1,1,2,4,4-헥사플루오로부탄의 합성은 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,066,768호에 기재되어 있다.

[0089] 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐은 약 60℃에서 상 전이 촉매를 사용하여 KOH와의 반응에 의해 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-요오도부탄($CF_3CHICH_2CF_3$)으로부터 제조될 수 있다. 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-요오도부탄의 합성은 약 8시간 동안 자생 압력 하에 약 200℃에서 퍼플루오로메틸 요오다이드(CF_3I)와 3,3,3-트라이플루오로프로펜($CF_3CH=CH_2$)의 반응에 의해 수행될 수 있다.

[0090] 3,4,4,5,5,5-헥사플루오로-2-펜텐은 200 내지 300℃에서 고체 KOH를 사용하여 또는 탄소 촉매를 이용하여 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로펜탄($CF_3CF_2CF_2CH_2CH_3$)의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다. 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로펜탄은 3,3,4,4,5,5,5-헵타플루오로-1-펜텐($CF_3CF_2CF_2CH=CH_2$)의 수소화에 의해 제조될 수 있다.

[0091] 1,1,1,2,3,4-헥사플루오로-2-부텐은 고체 KOH를 사용하여 1,1,1,2,3,3,4-헵타플루오로부탄($CH_2FCF_2CHFCF_3$)의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다.

[0092] 1,1,1,2,4,4-헥사플루오로-2-부텐은 고체 KOH를 사용하여 1,1,1,2,2,4,4-헵타플루오로부탄($CHF_2CH_2CF_2CF_3$)의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다.

[0093] 1,1,1,3,4,4-헥사플루오로-2-부텐은 고체 KOH를 사용하여 1,1,1,3,3,4,4-헵타플루오로부탄($CF_3CH_2CF_2CHF_2$)의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다.

[0094] 1,1,1,2,4-펜타플루오로-2-부텐은 고체 KOH를 사용하여 1,1,1,2,2,3-헥사플루오로부탄($CH_2FCH_2CF_2CF_3$)의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다.

[0095] 1,1,1,3,4-펜타플루오로-2-부텐은 고체 KOH를 사용하여 1,1,1,3,3,4-헥사플루오로부탄($CF_3CH_2CF_2CH_2F$)의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다.

[0096] 1,1,1,3-테트라플루오로-2-부텐은 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄 ($CF_3CH_2CF_2CH_3$)을 120℃에서 수성 KOH와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0097] 1,1,1,4,4,5,5,5-옥타플루오로-2-펜텐은 약 60℃에서 상 전이 촉매를 사용하여 KOH와의 반응에 의해 ($CF_3CHICH_2CF_2CF_3$)으로부터 제조될 수 있다. 4-요오도-1,1,1,2,2,5,5,5-옥타플루오로펜탄의 합성은 약 8시간 동안 자생 압력 하에 약 200℃에서 퍼플루오로에틸요오다이드(CF_3CF_2I)와 3,3,3-트라이플루오로프로펜의 반응에 의해 수행될 수 있다.

[0098] 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-데카플루오로-3-헥센은 약 60℃에서 상 전이 촉매를 사용하여 KOH와의 반응에 의해 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-데카플루오로-3-요오도헥산($CF_3CF_2CHICH_2CF_2CF_3$)으로부터 제조될 수 있다. 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-데카플루오로-3-요오도헥산의 합성은 약 8시간 동안 자생 압력 하에 약 200℃에서 퍼플루오로에틸요오다이드(CF_3CF_2I)와 3,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐($CF_3CF_2CH=CH_2$)의 반응에 의해 수행될 수 있다.

[0099] 1,1,1,4,5,5,5-헵타플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-2-펜텐은 아이소프로판올에서 KOH를 사용하여 1,1,1,2,5,5,5-헵타플루오로-4-요오도-2-(트라이플루오로메틸)-펜탄($CF_3CHICH_2CF(CF_3)_2$)의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다. $CF_3CHICH_2CF(CF_3)_2$는 약 200℃와 같은 고온에서 $CF_3)_2CFI$와 $CF_3CH=CH_2$의 반응으로부터 제조된다.

[0100] 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-데카플루오로-2-헥센은 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($CF_3CH=CHCF_3$)과 테트라플루오로에틸렌($CF_2=CF_2$) 및 안티몬 펜타플루오라이드(SbF_5)의 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0101] 2,3,3,4,4-펜타플루오로-1-부텐은 승온에서 불화 알루미나(fluorided alumina)를 이용하여 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로부탄의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다.

[0102] 2,3,3,4,4,5,5,5-옥타플루오로-1-펜텐은 고체 KOH를 이용하여 2,2,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로펜탄의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다.

[0103] 1,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜텐은 승온에서 불화 알루미나를 이용하여 2,2,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로펜탄의 탈하이드로플루오르화에 의해 제조될 수 있다.

[0104] 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜은 HCFC-244bb 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 HFO-1234yf로 전환시킴으로써 제조될 수 있다.

[0105] 1,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜은 HFC-245fa를 HFO-1234ze로 전환함으로써 제조될 수 있다.

[0106] 화학식 I, 화학식 II, 표 1, 표 2 및 표 3의 화합물 중 다수는 상이한 배위 이성체 또는 입체이성체로서 존재한다. 특정 이성체가 지정되지 않을 경우, 본 발명은 모든 단일 배위 이성체, 단일 입체이성체, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고자 한다. 예를 들어, F11E는 *E*-이성체, *Z*-이성체, 또는 임의의 비율의 두 이성체의 임의의 조합 또는 혼합물을 나타내고자 하는 것이다. 다른 예로서, HFO-1225ye는 *E*-이성체, *Z*-이성체, 또는 임의의 비율의 두 이성체의 임의의 조합 또는 혼합물을 나타내고자 하는 것이다.

[0107] 특정 일 실시 형태에서, 본 발명의 조성물의 플루오로올레핀 성분은 HFO-1234yf 및/또는 HFO-1234ze를 포함한다. 다른 특정 실시 형태에서, 플루오로올레핀은 순도가 99 중량% 초과, 99.5 중량% 초과, 그리고 일부 경우에는 99.5 중량% 초과 내지 99.98 중량%인 HFO-1234yf 및/또는 HFO-1234ze를 포함한다. 다른 특정 실시 형태에서, 플루오로올레핀은 99.5 중량% 이상의 1234yf 또는 1234ze, 및 0.5 중량% 미만, 0.3 중량% 미만 그리고 일부 경우에는 0.2 중량% 미만 0.0001 중량% 초과의 다른 플루오로올레핀을 포함한다.

[0108] 다른 특정 실시 형태에서, 플루오로올레핀 성분은 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제8,147,709호 및 제8,877,086호에 개시된 조성물을 포함할 수 있다.

[0109] 다른 특정 실시 형태에서, 플루오로올레핀 성분은 약 99.5 중량% 초과의 HFO-1234yf와, HFO-1225ye, HFO-1243zf, HFO-1234ze, HFC-236ea, HFC-244bb, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-245cb, 3,3,3-트라이플루오로프로핀, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구성원을 포함한다. HFO-1225ye(E/Z 이성체)의 양은 중량 기준으로 0 ppm 초과 내지 약 200 ppm, 약 1 내지 약 150 ppm, 그리고 일부 경우에는 약 5 내지 약 50 ppm의 범위일 수 있다. HFO1243zf의 양은 약 0.1 내지 약 250 ppm, 약 10 내지 약 200 ppm, 그리고 일부 경우에는 약 15 내지 약 150 ppm의 범위일 수 있다. HFO-1234ze(E 이성체)의 양은 약 1 내지 약 1,500 ppm, 약 5 내지 약 1,000 ppm, 그리고 일부 경우에는 약 50 내지 500 ppm의 범위일 수 있다. HFC-236ea의 양은 약 1 내지 약 50 ppm, 약 5 내지 약 25 ppm, 그리고 일부 경우에는 약 10 내지 약 20 ppm의 범위일 수 있다. HFC-245fa, HFC-245eb 및/또는 HFC-245cb의 양은 약 0 내지 약 20, 약 1 내지 약 15, 그리고 일부 경우에는 약 5 내지 약 10 ppm의 범위일 수 있다. 3,3,3-트라이플루오로프로핀의 양은 약 0 내지 약 500 ppm, 약 1 내지 약 300 ppm, 그리고 일부 경우에는 약 5 내지 약 100 ppm의 범위일 수 있다.

[0110] 다른 실시 형태에서, 플루오로올레핀 성분은 HFO-1234yf와, 1114, 1123, 1131a, 1131trans, 1140, 1214ya, 1216, 1224yd, 1225ye(E), 1233zd(E), 1234ze(E), 1252, 143a, 225, 245eb, 254eb, 263fb, CF3CF2I, 236fa, 142b, 244cc, 1223, 1132a, 2316, 1327 이성체, 1336mzzE, 1336 이성체, 1234zeZ 및 1224 이성체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함한다. 특정 일 실시 형태에서, 플루오로올레핀 성분은 HFO-1234yf와, 0 중량% 초과 약 1 중량% 미만, 약 0.5 중량% 미만, 그리고 일부 경우에는 0.25 중량% 미만의 추가 화합물을 포함한다. 추가의 실시 형태에서, 본 발명의 억제제는 HCFO-1233zd 및 HCFO-1224yd 중 적어도 하나와 함께, 그리고 HCFO-1233zd 및 HCFO-1224yd 중 적어도 하나를 포함하는 블렌드의 조성물과 함께 사용될 수 있다.

[0111] 임의의 적합한 유효량의 억제제가, 적어도 하나의 플루오로올레핀을 포함하는 전술한 조성물에 사용될 수 있다. 본 명세서에서 기재된 바와 같이, 어구 "유효량"은 적어도 하나의 플루오로올레핀을 포함하는 조성물에 첨가될 때, 억제제가 없는 조성물과 비교하여, 예를 들어 냉각 장치에서 사용되는 경우 플루오로올레핀이 개시제와 상호작용하지 않고/않거나 분해되지 않아 성능을 크게 감소시키지 않을 조성물을 초래하는 본 발명의 억제제의 양을 지칭한다. 냉각 장치의 경우, 억제제의 그러한 유효량은 표준 시험 ASHRAE 97-2007(RA 2017)의 조건 하에서 시험하는 것에 의해 결정될 수 있다. 본 발명의 소정의 실시 형태에서, 유효량은 적어도 하나의 플루오로올레핀을 포함하는 조성물과 조합될 때 적어도 하나의 플루오로올레핀을 포함하는 상기 조성물을 이용하는 냉각 장치가 과거에 유사한 시스템에 어떠한 냉매가 사용될 수 있었는지에 따라 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(R-134a), 또는 다른 표준 냉매(R-12, R-22, R-502, R-507A, R-508, R401A, R401B, R402A, R402B, R408, R-410A, R-404A, R407C, R-413A, R-417A, R-422A, R-422B, R-422C, R-422D, R-423, R-114, R-11, R-113, R-123, R-124, R236fa, 또는 R-245fa)를 포함하는 조성물이 작동 유체로 사용되는 것처럼 동일한 수준의 냉장 성능 및 냉각 용량으로 수행될 수 있게 하는 억제제의 양이라고 할 수 있다.

[0112] 본 발명은 전술한 억제제 중 적어도 하나의 유효량을 이용한다. 임의의 적합한 유효량이 이용될 수 있지만, 유효량은 본 명세서에 기재된 바와 같은 적어도 하나의 플루오로올레핀 함유 조성물을 포함하는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 4 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 1 중량%를 포함한다. 일 실시 형태에서, 유효량은 중량 기준으로 약 10 내지 약 2,000 ppm, 약 10 내지 약 1,000 ppm, 그리고 일부 경우에는 약 10 내지 약 500 ppm의 적어도 하나의 개시제를 포함한다.

[0113] 본 발명의 일 실시 형태는 전술한 조성물 중 임의의 것에 관한 것으로, 적어도 하나의 산화방지제를 추가로 포함한다. 임의의 적합한 산화제가 이용될 수 있지만, 적합한 산화제의 예는 부틸화 하이드록시톨루엔, 부틸화 하이드록시아니솔, 3차-부틸하이드로퀴논, 갈레이트, 2-페닐-2-프로판올, 1-(2,4,5-트라이하이드록시페닐)-1-부타논, 페놀계, 비스페놀 메탄 유도체, 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-t-부틸 페놀), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함한다. 산화방지제의 양은 중량 기준으로 약 0.01 내지 약 5,000 ppm, 약 0.03 내지 약 2000 ppm, 그리고 일부 경우에는 약 0.05 내지 약 1000 ppm의 범위일 수 있다. 특정 일 실시 형태의 예는 전술한 산화방지제를 α-테르피넨 및 리모넨을 포함하는 적어도 하나의 억제제와 함께 사용하는 것에 관한 것이다. 특정 일 실시 형태의 예는 전술한 산화방지제를 α-테르피넨 및 리모넨 중 적어도 하나를 포함하는 억제제와 함께 사용하는 것에 관한 것이다.

[0114] 일 실시 형태에서, 본 발명의 전술한 조성물은 플루오로올레핀(본 명세서에서 전술된 바와 같음), 하이드로플루오로카본, 탄화수소, 다이메틸 에테르, CF_3I, 암모니아, 이산화탄소(CO_2) 및 이들의 혼합물(이는 이 문단에 열거된 임의의 추가 화합물들의 혼합물을 의미함)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 추가 화합물의 양은 약 1 내지 약 90 중량%, 약 5 내지 약 75 중량%, 그리고 일부 경우에는 약 10 내지 약 50%의 범위일 수 있다.

[0115] 일 실시 형태에서, 추가 화합물은 하이드로플루오로카본을 포함한다. 본 발명의 하이드로플루오로카본(HFC) 화합물은 탄소, 수소 및 불소를 함유하는 포화 화합물을 포함한다. 1 내지 7개의 탄소 원자를 가지며 약 -90℃ 내지 약 80℃의 기준 비점을 갖는 하이드로플루오로카본이 특히 유용하다. 하이드로플루오로카본은 다수의 공급처로부터 구매가능한 시판 제품이거나 당업계에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 대표적인 하이드로플루오로카본 화합물에는 플루오로메탄(CH_3F, HFC-41), 다이플루오로메탄(CH_2F_2, HFC-32), 트라이플루오로메탄(CHF_3, HFC-23), 펜타플루오로에탄(CF_3CHF_2, HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(CHF_2CHF_2, HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(CF_3CH_2F, HFC-134a), 1,1,1-트라이플루오로에탄(CF_3CH_3, HFC-143a), 1,1-다이플루오로에탄(CHF_2CH_3, HFC-152a), 플루오로에탄(CH_3CH_2F, HFC-161), 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로프로판($CF_3CF_2CHF_2$, HFC-227ca), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(CF_3CHFCF_3, HFC-227ea), 1,1,2,2,3,3,-헥사플루오로프로판($CHF_2CF_2CHF_2$, HFC-236ca), 1,1,1,2,2,3-헥사플루오로프로판($CF_3CF_3CH_2F$, HFC-236cb), 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판($CF_3CHFCHF_2$, HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판($CF_3CH_2CF_3$, HFC-236fa), 1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판 ($CHF_2CF_2CH_2F$, HFC-245ca), 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판($CF_3CF_2CH_3$, HFC-245cb), 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로판($CHF_2CHFCHF_2$, HFC-245ea), 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판(CF_3CHFCH_2F, HFC-245eb), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판($CF_3CH_2CHF_2$, HFC-245fa), 1,2,2,3-테트라플루오로프로판($CH_2FCF_2CH_2F$, HFC-254ca), 1,1,2,2-테트라플루오로프로판($CHF_2CF_2CH_3$, HFC-254cb), 1,1,2,3-테트라플루오로프로판(CHF_2CHFCH_2F, HFC-254ea), 1,1,1,2-테트라플루오로프로판(CF_3CHFCH_3, HFC-254eb), 1,1,3,3-테트라플루오로프로판($CHF_2CH_2CHF_2$, HFC-254fa), 1,1,1,3-테트라플루오로프로판($CF_3CH_2CH_2F$, HFC-254fb), 1,1,1-트라이플루오로프로판($CF_3CH_2CH_3$, HFC-263fb), 2,2-다이플루오로프로판($CH_3CF_2CH_3$, HFC-272ca), 1,2-다이플루오로프로판($CH_2FCHFCH_3$, HFC-272ea), 1,3-다이플루오로프로판($CH_2FCH_2CH_2F$, HFC-272fa), 1,1-다이플루오로프로판($CHF_2CH_2CH_3$, HFC-272fb), 2-플루오로프로판(CH_3CHFCH_3, HFC-281ea), 1-플루오로프로판($CH_2FCH_2CH_3$, HFC-281fa), 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부탄($CHF_2CF_2CF_2CHF_2$, HFC-338pcc), 1,1,1,2,2,4,4,4-옥타플루오로부탄($CF_3CH_2CF_2CF_3$, HFC-338mf), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄($CF_3CH_2CHF_2$, HFC-365mfc), 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-데카플루오로펜탄($CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, HFC-43-10mee), 및 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-테트라데카플루오로헵탄($CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, HFC-63-14mee)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0116] 다른 실시 형태에서, 추가 화합물은 탄화수소를 포함한다. 본 발명의 탄화수소는 탄소와 수소만을 갖는 화합물을 포함한다. 3 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 화합물이 특히 유용하다. 탄화수소는 많은 화학물질 공급자로부터 구매가능하다. 대표적인 탄화수소에는 프로판, n-부탄, 아이소부탄, 사이클로부탄, n-펜탄, 2-메틸부탄, 2,2-다이메틸프로판, 사이클로펜탄, n-헥산, 2-메틸펜탄, 2,2-다이메틸부탄, 2,3-다이메틸부탄, 3-메틸펜탄, 사이클로헥산, n-헵탄, 및 사이클로헵탄이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0117] 다른 실시 형태에서, 추가 화합물은 헤테로원자를 함유하는 탄화수소, 예를 들어 다이메틸에테르(DME, CH_3OCH_3)를 포함한다. DME는 구매가능하다.

[0118] 다른 실시 형태에서, 추가 화합물은 요오도트라이플루오로메탄(CF_3I)을 포함하며, 이는 다양한 공급처로부터 구매가능하거나 또는 당업계의 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0119] 다른 실시 형태에서, 추가 화합물은 이산화탄소(CO_2)를 포함하며, 이는 다양한 공급처로부터 구매가능하거나 또는 당업계의 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0120] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 전술한 조성물에는 추가 화합물이 실질적으로 없으며, 특히 다이메틸 에테르, CF_3I, 암모니아, 및 이산화탄소 중 적어도 하나가 실질적으로 없다. 이러한 실시 형태의 한 가지 바람직한 태

양에서, 전술한 조성물에는 CF_3I가 실질적으로 없다. "추가 화합물이 실질적으로 없는"이란, 조성물뿐만 아니라 억제제가 약 10% 미만, 보통 약 5% 미만, 그리고 일부 경우에는 0%의 추가 화합물을 포함함을 의미한다.

[0121] HFO-1234yf 및/또는 HFO-1234ze와, HFO-1225ye 및 HFC-32; HFO-1225ye 및 HFC-134a; HFO-1225ye, HFC-134a, 및 HFC-32; HFO-1225ye 및 HFO-1234yf; HFO-1225ye, HFC-32; HFO-1225ye, HFO-1225ye, 및 HFC-125를 포함하는 추가 화합물을 포함하는 플루오로올레핀 조성물이 특히 주목된다. 추가의 플루오로올레핀 조성물은 HFO-1234yf 및 HFO-1234ze 중 적어도 하나와 i) 134a, 32 및 125; ii) 134a; iii) 227ea; iv) 236fa; 및 v) 134의 블렌드를 포함한다.

[0122] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 플루오로올레핀은 약 99 질량% 이상의 HFO-1234yf 및 0 질량% 초과 그러나 1 질량% 미만의, HFC-134a, HFO-1243zf, HFO-1225ye, HFO-1234ze, 3,3,3-트라이플루오로-1-프로펜, HCFO-1233xf, HFC-245cb 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함한다.

[0123] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 플루오로올레핀은 약 99 질량% 이상의 HFO-1234ze 및 0 질량% 초과 그러나 1 질량% 미만의, HFO-1234yf, HFC-245fa, HFC-236fa, HFO-1234ye 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함한다.

[0124] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 플루오로올레핀은 적어도 하나의 하이드로플루오로카본과 블렌딩된 하나 이상의 전술한 플루오로올레핀을 포함한다. 적합한 하이드로플루오로카본의 예는 HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa 및 HFC-227ea로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함한다. 하이드로플루오로카본의 양은 약 25 내지 약 75, 약 30 내지 약 60, 그리고 일부 경우에는 약 30 내지 약 50의 범위일 수 있다. 특정 일 실시 형태에서, 전술한 양의 하이드로플루오로카본은 HFO-1234yf 및 HFO-1234ze 중 적어도 하나와 블렌딩된다.

[0125] 원한다면, 블렌딩된 조성물은 HCC-40, HCFC-22, CFC-115, HCFC-124, HCFC-1122, 및 CFC-1113으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 구성원을 추가로 포함할 수 있다. 추가 구성원의 양은 0 중량% 초과 내지 약 5 중량%, 약 0 중량% 내지 약 2 중량%, 그리고 일부 경우에는 약 0 내지 약 0.5 중량%를 포함할 수 있다. 특정 일 실시 형태에서, 전술한 양의 추가 구성원은 HFO-1234yf 및 HFO-1234ze 중 적어도 하나와 블렌딩된다. 다른 특정 실시 형태에서, 전술한 양의 추가 구성원은 HFO-1234yf 및 HFO-1234ze 중 적어도 하나 및 HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 236fa 및 HFC-227ea로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 하이드로플루오로카본과 블렌딩되고, 일부 경우에는 이산화탄소와 조합된다.

[0126] 일 실시 형태에서, 본 발명의 전술한 조성물은 적어도 하나의 윤활제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 윤활제는 냉장 또는 공조 장치와 함께 사용하기에 적합한 것들을 포함한다. 이들 윤활제 중에는 클로로플루오로카본 냉매를 이용하는 압축 냉장 장치에서 통상적으로 사용되는 것들이 있다. 그러한 윤활제 및 그의 특성은 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 문헌[1990 ASHRAE Handbook, Refrigeration Systems and Applications, chapter 8, titled "Lubricants in Refrigeration Systems", pages 8.1 through 8.21]에 논의되어 있다. 본 발명의 윤활제는 압축 냉장 윤활 분야에서 통상적으로 "광유"로 공지된 것을 포함할 수 있다. 광유는 파라핀(즉, 직쇄 및 분지형 탄소쇄, 포화 탄화수소), 나프텐(즉, 환형 또는 고리 구조 포화 탄화수소, 이는 파라핀일 수 있음) 및 방향족 물질(즉, 교대하는 이중 결합을 특징으로 하는 하나 이상의 고리를 포함하는 불포화 환형 탄화수소)을 포함한다. 본 발명의 윤활제는 압축 냉장 윤활 분야에서 통상적으로 "합성 오일"로 알려진 것을 추가로 포함한다. 합성 오일은 알킬아릴(즉, 선형 및 분지형 알킬 알킬벤젠), 합성 파라핀 및 나프텐, 실리콘 및 폴리-알파-올레핀을 포함한다. 본 발명의 대표적인 통상적인 윤활제는 구매가능한 BVM 100 N(BVA 오일스(Oils)에 의해 판매되는 파라핀계 광유), 크롬톤 컴퍼니(Crompton Co.)에 의해 상표명 서니소(Suniso)(등록상표) 3GS 및 서니소(등록상표) 5GS로 구매가능한 나프텐계 광유, 펜조일(Pennzoil)로부터 상표명 손텍스(Sontex)(등록상표) 372LT로 구매가능한 나프텐계 광유, 칼루멘트 루브리칸츠(Calument Lubricants)로부터 상표명 칼루멧(Calumet)(등록상표) RO-30으로 구매가능한 나프텐계 광유, 슈리브 케미칼스로부터 상표명 제롤(등록상표) 75, 제롤(등록상표) 150 및 제롤(등록상표) 500으로 구매가능한 선형 알킬벤젠, 및 니폰 오일에 의해 HAB 22로 판매되는 분지형 알킬벤젠이다.

[0127] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 윤활제는, 하이드로플루오로카본 냉매와 함께 사용되도록 설계되고 압축 냉장 및 공조 장치의 작동 조건 하에서 본 발명의 냉매와 혼화가능한 것들을 포함한다. 그러한 윤활제 및 그의 특성은 문헌["Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids", R. L. Shubkin, editor, Marcel Dekker, 1993]에 논의되어 있다. 그러한 윤활제에는 폴리올 에스테르(POE), 예를 들어 카스트롤(Castrol)(등록상표) 100(카스트롤(Castrol), 영국 소재), 폴리알킬렌 글리콜(PAG), 예를 들어 다우(Dow)(다우 케미칼(Dow

Chemical), 미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터의 RL-488A 및 폴리비닐 에테르(PVE)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0128] 본 발명의 윤활제는 주어진 압축기의 요건 및 윤활제가 노출될 환경을 고려하여 선택된다. 윤활제의 양은 약 1 내지 약 50, 약 1 내지 약 20, 그리고 일부 경우에는 약 1 내지 약 3의 범위일 수 있다. 특정 일 실시 형태에서, 전술한 조성물은 내연 기관을 갖는 자동차 A/C 시스템에서 사용하기 위해 PAG 윤활제와 조합된다. 다른 특정 실시 형태에서, 전술한 조성물은 전기 또는 하이브리드 전기 구동장치(drive train)를 갖는 자동차 A/C 시스템에서 사용하기 위해 POE 윤활제와 조합된다.

[0129] 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명의 억제제에 더하여, 본 조성물은 냉매 및 공조 시스템 수명 및 압축기 내구성을 개선할 수 있는 적어도 하나의 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 태양에서, 전술한 조성물은 산 제거제(acid scavenger), 성능 향상제, 및 화염 억제제(flame suppressant)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함한다.

[0130] 냉매 및 A/C 수명 및 압축기 내구성을 개선할 수 있는 첨가제가 바람직하다. 본 발명의 일 태양에서, 본 발명의 냉매 함유 조성물은 윤활제뿐만 아니라 다른 첨가제, 예를 들어, a) 산 제거제, b) 성능 향상제, 및 c) 화염 억제제를 A/C 시스템 내로 도입하는 데 사용된다.

[0131] 산 제거제는 실록산, 활성화된 방향족 화합물, 또는 이들 둘 모두의 조합을 포함할 수 있다. 본 명세서에 참고로 포함된 세라노(Serrano) 등의 문헌(미국 특허 출원 공개 제2011/0272624 A1호의 단락 38)은 실록산이 실록시 작용기를 갖는 임의의 분자일 수 있음을 개시한다. 실록산은 알킬 실록산, 아릴 실록산, 또는 아릴 치환체와 알킬 치환체의 조합을 함유하는 실록산을 포함할 수 있다. 예를 들어, 실록산은 다이알킬실록산 또는 폴리다이알킬실록산을 포함하는 알킬 실록산일 수 있다. 바람직한 실록산은 2개의 규소 원자에 결합된 산소 원자, 즉, 구조식 SiOSi를 갖는 기를 포함한다. 예를 들어, 실록산은 화학식 IV: R1[Si(R2R3)4O]nSi(R2R3)R4(여기서, n은 1 이상임)의 실록산일 수 있다. 화학식 IV의 실록산은 n이 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 3 이상(예를 들어, 약 4 이상)이다. 화학식 IV의 실록산은 n이 바람직하게는 약 30 이하, 더욱 바람직하게는 약 12 이하, 가장 바람직하게는 약 7 이하이다. 바람직하게는, R4 기는 아릴 기 또는 알킬 기이다. 바람직하게는, R2 기는 아릴 기 또는 알킬 기 또는 이들의 조합이다. 바람직하게는, R3 기는 아릴 기 또는 알킬 기 또는 이들의 조합이다. 바람직하게는, R4 기는 아릴 기 또는 알킬 기이다. 바람직하게는, R1, R2, R3, R4, 또는 이들의 임의의 조합은 수소가 아니다. 분자 내의 R2 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, 한 분자 내의 R2 기는 동일하다. 한 분자 내의 R2 기는 R3 기와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, 한 분자 내의 R2 기 및 R3 기는 동일하다. 바람직한 실록산은 R1, R2, R3, R4, R5, 또는 이들의 임의의 조합이 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸 기, 또는 이들의 임의의 조합인 화학식 IV의 실록산을 포함한다. 사용될 수 있는 예시적인 실록산에는 헥사메틸다이실록산, 폴리다이메틸실록산, 폴리메틸페닐실록산, 도데카메틸펜타실록산, 데카메틸사이클로-펜타실록산, 데카메틸테트라실록산, 옥타메틸트라이실록산, 또는 이들의 임의의 조합이 포함된다.

[0132] 본 발명의 일 태양에서, 실록산은 약 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 함유하는 알킬실록산, 예를 들어 헥사메틸다이실록산이라는 언급이 세라노 등의 문헌의 단락 [0039]로부터 참고로 포함된다. 실록산은 또한 폴리다이알킬실록산과 같은 중합체일 수 있으며, 여기서 알킬 기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 이들의 임의의 조합이다. 적합한 폴리다이알킬실록산은 분자량이 약 100 내지 약 10,000이다. 매우 바람직한 실록산에는 헥사메틸다이실록산, 폴리다이메틸실록산, 및 이들의 조합이 포함된다. 실록산은 폴리다이메틸실록산, 헥사메틸다이실록산, 또는 이들의 조합으로 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0133] 활성화된 방향족 화합물은 프리델-크래프츠(Friedel-Crafts) 부가 반응에 대해 활성화된 임의의 방향족 분자, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 프리델-크래프츠 부가 반응에 대해 활성화된 방향족 분자는 광산과의 부가 반응이 가능한 임의의 방향족 분자인 것으로 정의된다. 특히, 적용 환경(AC 시스템)에서 또는 ASHRAE 97: 2007 "냉매 시스템 내에서 사용하기 위한 재료의 화학적 안정성을 시험하기 위한 밀봉 유리 튜브 방법" 열안정성 시험 동안 광산과의 부가 반응이 가능한 분자. 그러한 분자 또는 화합물은 전형적으로 방향족 고리의 수소 원자를 하기의 기들 중 하나로 치환함으로써 활성화된다: NH2, NHR, NRz, ADH, AD, NHCOCH3, NHCOR, 4OCH3, OR, CH3, 4C2H5, R, 또는 C6H5(여기서, R은 탄화수소(바람직하게는, 약 1 내지 약 100개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소)임). 활성화된 방향족 분자는, 산소 원자(즉, 알코올 또는 에테르 기의 산소 원자)가 방향족 기에 직접 결합된 알코올 또는 에테르일 수 있다. 활성화된 방향족 분자는, 질소 원자(즉, 아민 기의 질소 원자)가 방향족 기에 직접 결합된 아민일 수 있다. 예로서, 활성화된 방향족 분자는 화학식 ArXRn을 가질 수 있으며, 여기서 X는 O(즉, 산소) 또는 N(즉, 질소)이고; X가 O일 때 n은 1이며; X가 N일 때 n은 2이고; Ar은 방향족 기(즉,

C6H5 기)이고; R은 H 또는 탄소 함유 기일 수 있고; n이 2일 때, R 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, R은 H(즉, 수소), Ar, 알킬 기, 또는 이들의 임의의 조합일 수 있으며, 본 명세서의 교시 내용에 따른 냉매 조성물에 사용될 수 있는 예시적인 활성화 방향족 분자에는 다이페닐 옥사이드(즉, 다이페닐 에테르), 메틸 페닐 에테르(예를 들어, 아니솔), 에틸 페닐 에테르, 부틸 페닐 에테르 또는 이들의 임의의 조합이 포함된다. 프리델-크래프츠 부가 반응에 대해 활성화된 한 가지 고도로 바람직한 방향족 분자는 다이페닐 옥사이드이다.

[0134] 세라노 등의 문헌의 단락 [0045]로부터 참고로 포함된 바와 같이, 산 제거제(예를 들어, 활성화된 방향족 화합물, 실록산, 또는 둘 모두)는 비교적 낮은 총 산가, 비교적 낮은 총 할라이드 농도, 비교적 낮은 총 유기산 농도, 또는 이들의 임의의 조합을 야기하는 임의의 농도로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 산 제거제는 냉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.0050 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 약 0.05 중량% 초과, 더욱 더 바람직하게는 약 0.1 중량% 초과(예를 들어, 약 0.5 중량% 초과)의 농도로 존재한다. 산 제거제는 바람직하게는 냉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 3 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 2.5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 2 중량% 초과(예를 들어, 약 1.8 중량% 미만)의 농도로 존재한다.

[0135] 냉매 조성물에 포함될 수 있으며 바람직하게는 냉매 조성물로부터 배제되는 산 제거제의 추가의 예에는 카네코(Kaneko)(본 명세서에 명백히 참고로 포함된, 미국 특허 출원 공개 제2007/0290164호로 공개된 미국 특허 출원 제11/575,256호, 단락 42)에 의해 기재된 것들, 예를 들어 페닐 글리시딜 에테르, 알킬 글리시딜 에테르, 알킬 렌글리콜글리시딜에테르, 사이클로헥센옥사이드, 오톨렌옥사이드 중 하나 이상, 또는 에폭시 화합물, 예를 들어 에폭시화 대두유, 및 싱(Singh) 등(본 명세서에 명백히 참고로 포함된, 미국 특허 출원 공개 제20060116310호로 공개된 미국 특허 출원 제11/250,219호, 단락 34 내지 42)에 의해 기재된 것들이 포함된다.

[0136] 바람직한 첨가제에는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,152,926호 및 제4,755,316호에 기술된 것들이 포함된다. 특히, 바람직한 극압 첨가제는 (A) 톨릴트라이아졸 또는 그의 치환된 유도체, (B) 아민(예를 들어, 제파민(Jeffamine) M-600) 및 (C) (i) 에톡실화 포스페이트 에스테르(예를 들어, 안타라(Antara) LP-700 유형), 또는 (ii) 포스페이트 알코올(예를 들어, 젤렉(ZELEC) 3337 유형), 또는 (iii) 아연 다이알킬다이티오포스페이트(예를 들어, 루브리졸(Lubrizol) 5139, 5604, 5178, 또는 5186 유형), 또는 (iv) 메르캅토벤조티아졸, 또는 (v) 2,5-다이메르캅토-1,3,4-트라이아다이아졸 유도체(예를 들어, 커반(Curvan) 826) 또는 이들의 혼합물인 제3 성분의 혼합물을 포함한다. 사용될 수 있는 첨가제의 추가의 예가 미국 특허 제5,976,399호(슈너르(Schnur), 5:12 내지 6:51, 본 명세서에 참고로 포함됨)에 제공되어 있다.

[0137] 산가는 ASTM D664-01에 따라 mg KOH/g의 단위로 측정된다. 총 할라이드 농도, 불소 이온 농도, 및 총 유기산 농도는 이온 크로마토그래피에 의해 측정된다. 냉매 시스템의 화학적 안정성은 ASHRAE 97: 2007 (RA 2017) "냉매 시스템 내에서 사용하기 위한 재료의 화학적 안정성을 시험하기 위한 밀봉 유리 튜브 방법"에 따라 측정된다. 윤활제의 점도는 ASTM D-7042에 따라 40℃에서 시험된다.

[0138] 모울리(Mouli) 등(국제특허 공개 WO 2008/027595호 및 WO 2009/042847호)은 플루오로올레핀을 함유하는 냉매 조성물에서 안정제로서 알킬 실란을 사용하는 것을 교시한다. 포스페이트, 포스파이트, 에폭사이드, 및 페놀계 첨가제가 또한 소정의 냉매 조성물에 사용되어 왔다. 이들은 예를 들어 카네코(미국 특허 출원 공개 제2007/0290164호로 공개된 미국 특허 출원 제11/575,256호) 및 싱 등(미국 특허 출원 공개 제2006/0116310호로 공개된 미국 특허 출원 제11/250,219호)에 의해 기재된다. 이들 전술한 출원 모두는 본 명세서에 명백하게 참고로 포함된다.

[0139] 바람직한 화염 억제제에는, 특허 출원 "불소 치환된 올레핀을 함유하는 조성물, 캐나다 특허 CA 2557873 A1호"에 기재되고 HFC-125와 같은 플루오르화된 제품 및/또는 크라이톡스(Krytox)(등록상표) 윤활제와 함께 참고로 포함된 것들 및/또는 특허 출원 "플루오로올레핀을 포함하는 조성물 및 이의 용도, 국제특허 공개 WO2009018117A1호"에 기재되고 또한 참고로 포함된 것들이 포함된다.

[0140] 본 발명의 조성물들은 원하는 양의 개별 성분들을 조합하기 위한 임의의 편리한 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 원하는 성분의 양을 칭량하고 그 후에 적절한 용기에서 그 성분들을 조합하는 것이다. 원하는 경우, 교반을 사용할 수 있다.

[0141] 추가로, 본 발명은 적어도 하나의 플루오로올레핀 및 유효량의 억제제를 포함하는 조성물을 응축하고 그 후 냉각될 물체의 근처에서 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함하는 냉각 생성 방법에 관한 것이다.

[0142] 냉각될 물체는 냉장 또는 공조를 필요로 하는 임의의 공간, 장소 또는 대상일 수 있다. 고정 응용에서, 물체는 구조물, 즉 주거용 또는 상업용 구조물의 내부이거나, 또는 식품 또는 제약과 같은 부패하기 쉬운 것을 위한 보

관 장소일 수 있다. 이동식 냉장 응용의 경우, 물체는 도로, 철도, 해상 또는 항공을 위한 운송 유닛에 포함될 수 있다. 일부 냉장 시스템은 임의의 이동 수단(moving carrier)과 관련하여 독립적으로 작동하며, 이들은 "통합운송"(intermodal) 시스템으로 알려져 있다. 그러한 통합운송 시스템은 "컨테이너(container)"(해상/육상 겸용 운송)뿐만 아니라 "스왑 바디(swap body)"(도로 및 철도 겸용 운송)를 포함한다.

[0143] 추가로 본 발명은 적어도 하나의 플루오로올레핀과 리모넨 및 a-테르피넨 중 적어도 하나를 포함하는 유효량의 억제제를 포함하는 조성물을 가열될 물체의 근처에서 응축하고 그 후 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함하는 열 생성 방법에 관한 것이다.

[0144] 가열될 물체는 가열을 필요로 하는 임의의 공간, 장소 또는 대상일 수 있다. 이들은 냉각될 물체와 유사한 방식의 거주용 또는 상업적 구조의 내부일 수 있다. 추가적으로, 냉각용으로 개시된 이동 유닛은 가열을 필요로 하는 것들과 유사할 수 있다. 일부 수송 유닛은 수송되는 재료가 수송 컨테이너 내에서 고화하는 것을 방지하기 위해 가열을 필요로 한다.

[0145] 본 발명의 다른 실시 형태는 전술한 조성물을 포함하는 공조 또는 냉장 장치에 관한 것이다.

[0146] 본 발명의 다른 실시 형태는 밀봉된 용기 내에 전술한 조성물을 기체상 및/또는 액체상으로 저장하는 것에 관한 것이며, 여기서 기체상 및/또는 액체상 내의 산소 및/또는 물 농도는 약 25℃의 온도에서 약 3 부피 ppm 내지 약 3,000 부피 ppm 미만, 약 5 부피 ppm 내지 약 1,000 부피 ppm 미만, 그리고 일부 경우에는 약 5 부피 ppm 내지 약 500 부피 ppm 미만의 범위이다.

[0147] 전술한 조성물을 저장하기 위한 용기는 기체상 및 액체상을 유지하면서 그 안에 조성물을 밀봉할 수 있는 임의의 적합한 재료 및 디자인으로 구성될 수 있다. 적합한 용기의 예는 탱크, 충전 실린더, 및 2차 충전 실린더와 같은 내압 용기를 포함한다. 용기는 임의의 적합한 재료, 예를 들어 탄소 강, 망간 강, 저-합금 강 중에서도 크롬-몰리브덴 강, 스테인리스 강, 및 일부 경우에는 알루미늄 합금으로 구성될 수 있다. 용기는 가연성 물질을 분배하기에 적합한 관통형 마개(pierce top) 또는 밸브를 포함할 수 있다.

[0148] 임의의 적합한 방법이 플루오로카본 함유 조성물을 안정화시키는 데 사용될 수 있지만, 그러한 방법의 예에는 적합한 방법 중에서도 전술한 억제제를 전술한 플루오로올레핀 조성물과 블렌딩하는 방법, 억제제(예를 들어, 질소 담체를 갖는 억제제, 또는 본 발명의 안정화된 조성물)를 포함하는 재료로 라인 및 용기를 퍼징하는 방법이 포함된다.

[0149] 하기 실시예는 본 발명의 소정의 실시 형태를 예시하기 위해 제공되며 첨부된 청구범위의 범주를 제한하지 않아야 한다.

[0150] **실시예 1**

[0151] HFO-1234yf(30 g, 99.5 중량% 이상의 순도*를 가짐) 및 개시제(그리고 억제제는 없음)의 혼합물을 210 mL 진탕 튜브 내에서 표 4에 주어진 온도 및 기간 동안 가열하였다. 통상적인 방법에 따라 IR을 사용하여 yf 중합체 피크를 검출함으로써 뿐만 아니라 중합체 형성에 대해 시각적으로 진탕 튜브를 검사하였다. 통상적인 NMR 방법을 사용하여 중합체를 또한 검출할 수 있다.

[0152] * HFO-1234yf는 99.7 중량% HFO-1234yf, 1,000 ppm HFO-1234ze, 150 pp HFO-1225yeZ, 3 ppm 트라이플루오로프로펜을 포함하였으며, 나머지는 혼합물 또는 개시제의 성능에 영향을 주지 않는 화합물을 포함하였다.

[0153] [표 4]

예	억제제	농도 (ppm)	개시제	시간	T (°C)	중합체 (중량%)
대조군-1	없음		공기 (3300 ppm)	2 주	75	0.003
1	d-리모넨	50 ppm	공기 (3300 ppm)	2 주	75	N/D
2	d-리모넨	100 ppm	공기 (3300 ppm)	2 주	75	N/D
3	α-테르피넨	100 ppm	공기 (3300 ppm)	2 주	75	N/D
대조군-2	없음		공기 (10,000 ppm)	2 주	100	2.8
4	d-리모넨	500 ppm	공기 (10,000 ppm)	2 주	100	<1
5	d-리모넨	1000 ppm	공기 (10,000 ppm)	2 주	100	<1
6	α-테르피넨	1000 ppm	공기 (10,000 ppm)	2 주	100	<1
대조군-3	없음		쿠멘 하이드로퍼옥사이드 (1700 ppm)	3 일	50	0.07
7	d-리모넨	100 ppm	쿠멘 하이드로퍼옥사이드 (1700 ppm)	3 일	50	N/D
8	α-테르피넨	100 ppm	쿠멘 하이드로퍼옥사이드 (1700 ppm)	3 일	50	N/D
대조군-4	없음		공기 (3300 ppm)	2 주	150	0.05
9	d-리모넨	100 ppm	공기 (3300 ppm)	2 주	150	<0.003
10	d-리모넨	200 ppm	공기 (3300 ppm)	2 주	150	N/D
11	α-테르피넨	200 ppm	공기 (3300 ppm)	2 주	150	N/D
대조군-5	없음		공기 (6600 ppm)	2 주	100	1.34
12	d-리모넨	100 ppm	공기 (6600 ppm)	2 주	100	<0.003
13	d-리모넨	200 ppm	공기 (6600 ppm)	2 주	100	N/D
14	α-테르피넨	200 ppm	공기 (6600 ppm)	2 주	100	N/D
15	α-테르피넨 + 부틸화 하이드록시톨루엔	200 ppm	공기 (6600 ppm)	2 주	100	N/D
16	d-리모넨 + 부틸화 하이드록시톨루엔	200 ppm	공기 (6600 ppm)	2 주	101	N/D
대조군-6	없음		공기 (6600 ppm)	2 주	40	0.003
대조군-7	없음		공기 (10,000 ppm)	2 주	40	0.01
17	d-리모넨	200	공기 (6600 ppm)	2 주	40	N/D
18	d-리모넨	200	공기 (10,000 ppm)	2 주	40	N/D
19	α-테르피넨	200	공기 (6600 ppm)	2 주	40	N/D
20	α-테르피넨	200	공기 (10,000 ppm)	2 주	40	N/D
21	α-테르피넨 + 부틸화 하이드록시톨루엔	200	공기 (6600 ppm)	2 주	40	N/D
22	d-리모넨 + 부틸화 하이드록시톨루엔	200	공기 (10,000 ppm)	2 주	40	N/D

[0154]

[0155] **실시예 2**

[0156] HFO-1234yf(30 g, 실시예 1의 조성을 가짐), 적어도 하나의 추가 화합물 및 개시제(그리고 억제제는 없음)의 혼합물을 포함하는 냉매 블렌드를 210 mL 진탕 튜브 내에서 표 5에 주어진 온도 및 기간 동안 가열하였다. 실시예 1 내지 실시예 6은 옵테온(Opteon)™ XP-10 냉매(R513a) 및 구매가능한 윤활제를 이용하여 억제제를 평가한다. 실시예 7 내지 실시예 12는 옵테온™ XP-40 냉매(R449a) 및 구매가능한 윤활제를 이용하여 억제제를 평가한다. 실시예 13 내지 실시예 18은 HFO-1234yf 및 구매가능한 윤활제를 이용하여 억제제를 평가한다. XP10 냉매는 56 중량%의 HFO1234yf 및 44 중량%의 HFC-134a를 포함하고, XP40 냉매는 24.3 중량%의 R32, 24.7 중량%의 R125, 25.3 중량%의 1234yf, 및 25.7 중량%의 134a를 포함한다. XP10 냉매 및 XP40 냉매는 더 케무어스 컴퍼니(The Chemours Company)로부터 구매가능하다. IR을 사용함으로써 뿐만 아니라 중합체 형성에 대해 시각적으로 진탕 튜브를 검사하였다. 하기에 보고된 데이터는 중량 ppm이다.

[0157] [표 5]

예	억제제	농도 (ppm)	윤활제	개시제	시간	T (°C)	중합체 (중량%)
대조군	없음			공기 (2000 ppm)	2 주	135	0.003
1	d-리모넨	100	POE32-3MAF	공기 (2000 ppm)	2 주	135	N/D
2	α-테르피넨	100	POE32-3MAF	공기 (2000 ppm)	2 주	135	N/D
3	d-리모넨	100	ND-11	공기 (2000 ppm)	2 주	135	N/D
4	α-테르피넨	100	ND-11	공기 (2000 ppm)	2 주	135	N/D
5	d-리모넨	100	ND-12	공기 (2000 ppm)	2 주	135	N/D
6	α-테르피넨	100	ND-12	공기 (2000 ppm)	2 주	135	N/D
대조군	없음			공기 (1000 ppm)	2 주	135	0.003
7	d-리모넨	50	POE32-3MAF	공기 (1000 ppm)	2 주	135	N/D
8	α-테르피넨	50	POE32-3MAF	공기 (1000 ppm)	2 주	135	N/D
9	d-리모넨	50	ND-11	공기 (1000 ppm)	2 주	135	N/D
10	α-테르피넨	50	ND-11	공기 (1000 ppm)	2 주	135	N/D
11	d-리모넨	50	ND-12	공기 (1000 ppm)	2 주	135	N/D
12	α-테르피넨	50	ND-12	공기 (1000 ppm)	2 주	135	N/D
대조군	없음				2 주	100	2.8
13	d-리모넨	100	POE32-3MAF	공기 (10,000)	2 주	100	N/D
14	α-테르피넨	100	POE32-3MAF	공기 (10,000)	2 주	100	N/D
15	d-리모넨	100	ND-11	공기 (10,000)	2 주	100	N/D
16	α-테르피넨	100	ND-11	공기 (10,000)	2 주	100	N/D
17	d-리모넨	100	ND-12	공기 (10,000)	2 주	100	N/D
18	α-테르피넨	100	ND-12	공기 (10,000)	2 주	100	N/D

[0158]

[0159] 소정의 태양, 실시 형태 및 원리가 전술되었지만, 이러한 설명은 단지 예시적인 것이며 본 발명 또는 첨부된 청구범위의 범주를 제한하는 것이 아닌 것으로 이해된다. 전술한 다양한 태양, 실시 형태 및 원리는 단독으로 그리고 서로의 조합으로 사용될 수 있다.