

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4773668号
(P4773668)

(45) 発行日 平成23年9月14日 (2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日 (2011.7.1)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 B 26/22 (2006.01)

B 2 2 D 21/04 (2006.01)

C 2 2 B 9/00 (2006.01)

C 2 3 C 8/06 (2006.01)

C 2 3 C 26/00 (2006.01)

C 2 2 B 26/22

B 2 2 D 21/04

C 2 2 B 9/00

C 2 3 C 8/06

C 2 3 C 26/00

B

A

請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-580443 (P2001-580443)
 (86) (22) 出願日 平成13年3月28日 (2001.3.28)
 (65) 公表番号 特表2003-531965 (P2003-531965A)
 (43) 公表日 平成15年10月28日 (2003.10.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/009899
 (87) 国際公開番号 W02001/083836
 (87) 国際公開日 平成13年11月8日 (2001.11.8)
 審査請求日 平成20年3月4日 (2008.3.4)
 (31) 優先権主張番号 60/202, 169
 (32) 優先日 平成12年5月4日 (2000.5.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/780, 256
 (32) 優先日 平成13年2月9日 (2001.2.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 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, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (72) 発明者 ディーン・エス・ミルブラス
 アメリカ合衆国55133-3427 ミネ
 ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス
 ・ボックス33427

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロカーボン含有ガス状混合物による溶融マグネシウムの処理方法、およびそれにより保護された溶融マグネシウム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融マグネシウムを空気中の酸素との反応から保護するために溶融マグネシウムを処理する方法であって、

溶融マグネシウムを提供して、該マグネシウムをペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびこれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物に露出させること

を含む溶融マグネシウムを処理する方法。

【請求項 2】

露出表面を含んでなる溶融マグネシウムを空気中の酸素との反応から保護するための方法であって、

(a) 溶融マグネシウムを提供すること、

(b) 該マグネシウムを、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびこれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物と接触させること、および

(c) 該マグネシウムの表面に膜を形成すること

を含む、溶融マグネシウムを空気中の酸素との反応から保護するための方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の方法に従って空気中の酸素と反応することから保護された溶融マグネシウム。

10

20

【請求項 4】

その表面に保護膜が形成される溶融マグネシウムであって、前記膜が、該マグネシウムと、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびこれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物との反応によって形成される、溶融マグネシウム。

【請求項 5】

マグネシウムの表面で火を消す方法であって、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびこれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物を前記表面に接触させることを含む、マグネシウムの表面で火を消す方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

発明の分野

本発明は、溶融マグネシウムの発火を防止するための方法であって、溶融マグネシウムを、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびそれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物と接触させることによって溶融マグネシウムの発火を防止するための方法に関する。本発明は、溶融マグネシウムや、該マグネシウム表面に形成された膜を含んで成る固体マグネシウムにも関する。前記膜は、溶融マグネシウムと、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびそれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンとの反応生成物から構成される。固体マグネシウムは、イグノット(ignots)または鋳物の形態であってよい。さらに本発明は、マグネシウムの表面を前記ガス状混合物と接触させることによって、前記マグネシウム表面上の火を消すことにも関する。

20

【0002】

発明の背景

マグネシウム（またはそのアロイ）から製造される成形部品は、自動車や航空機産業における部品として使用の増加が認められている。これらの部品は、通常、鋳物工場で製造され、ここではマグネシウムをるつぼの中で1400°F(760℃)程度の温度に溶融状態まで加熱して、得られる溶融マグネシウムを鋳型またはダイに流し込んでインゴットまたは鋳物を形成する。この鋳造プロセス中、周囲の空気からのマグネシウムの保護は、反応性金属と空気中の酸素との間で自発的な発熱反応が生じるのを防止するのに必須である。空気からの保護は、溶融金属浴から鋳造装置のより冷たい部分へ昇華する反応性マグネシウム蒸気の割合を最小限にするためにも必要である。どの状態でも、非常に熱いマグネシウムの火は、数秒以内の空気との露出によって生じ、その結果、多数の特性損失や、最も悲惨には重症および悲惨な人命の損失を生じさせる。

30

【0003】

溶融マグネシウムの空気との露出を最小限にするために種々の方法が研究されている。ジェイ・ダブリュー・フリューリングら著、トランザクションズ・オブ・ジ・アメリカン・ファウンダリー・ソサイエティ、プロシーディング・オブ・ザ・セヴンティサード・アニニューアル・ミーティング、1969年5月5日～9日、77頁(1969年)を参照のこと。溶融マグネシウムを空気から有効に分離するための最も実行可能な2つの方法は、塩フラックスの使用と被覆ガス(以降、「保護用空気」ともいう)の使用である。塩フラックスは、マグネシウムの融点では流動性であって、マグネシウムの表面に薄い非浸透性の膜を有効に形成し、それによってマグネシウムが空気中の酸素と反応するのを防止する。しかしながら、この塩フラックスの使用には、いくつかの不利益が存在する。第一に、フラックス膜自体は、大気中で酸化されて厚い酸塩化物の堆積物に固化するが、これは容易に分解して(cracked)、溶融マグネシウムを大気に露出させる。第二に、塩フラックスは、通常、吸湿性であり、その結果として、腐食を導き得る塩混入物を金属表面に形成することがある。第三に、フラックスからのフュームおよびダスト粒子は、鋳物工場において鉄金属への深刻な腐食問題を引き起こすことがある。第四に、塩スラッジがるつぼの底に形成することがある。特に、第五には、鋳造したマグネシウム部品の表面から前記フラックスを除去す

40

50

るのが困難であることがある。

【 0 0 0 4 】

結果として、塩フラックスの使用から、不活性な溶融マグネシウムへの被覆ガスの使用へと移行してきている。被覆ガスは、2種（不活性被覆ガスと反応性被覆ガス）のうちの1種として開示され得る。不活性被覆ガスは、非反応性（例えば、アルゴンまたはヘリウム）またはゆっくりとした反応性であり得る（例えば、窒素は溶融マグネシウムとゆっくりと反応して Mg_3N_2 を形成する）。不活性被覆ガスを有効にするには、空気を本質的に除外して、金属発火の可能性を最小限にしなければならない。すなわち、この系は、本質系に閉じられていなければならない。このような閉じた系を利用するために、作業者は、邪魔な自給式の呼吸装置を装着しなければならないか、あるいは作業者が、プロセス領域の範囲外に（例えば、リモートコントロールを用いることによって）配置されなければならない。不活性被覆ガスのもう一つの制限は、溶融金属の昇華を防止できないことである。

10

【 0 0 0 5 】

反応性被覆ガスは、キャリアーガス（通常は大気）中に低濃度で使用されるガスであり、溶融マグネシウムの表面で溶融マグネシウムと反応して、ほとんど見えない熱力学的に安定な膜を生成する。この強靱な膜を形成することにより、大気中の酸素は、溶融マグネシウムの表面から有効に分離され、それによって金属発火を防止して、金属の昇華を最小限にする。

【 0 0 0 6 】

溶融マグネシウムが発火するのを防止するための種々の反応性被覆ガスの使用は、1920年代後半頃に研究されている。 CO_2 を含む大気は、無害であり、そしてマグネシウム表面に保護膜を経済的に形成して、650では1時間に互って発火を防止できる。しかしながら、形成される CO_2 をベースとする膜は、外観が濁っていて、特に、高レベルの空気の存在下では不安定であり、そしてその結果として、周囲の酸素からのマグネシウム表面の保護をほとんど与えない。要するに、 CO_2 は、反応性被覆ガスよりも不活性被覆ガスに似た振る舞いをする。

20

【 0 0 0 7 】

SO_2 は、従来、反応性被覆ガスとして研究されていた。というのも、 SO_2 は、溶融マグネシウムと反応して、薄くてほとんど見えないマグネシウムオキシスルフィドの膜を形成することからである。 SO_2 は、安価で、しかも溶融マグネシウムを発火から防ぐのに、大気中の1%以下のレベルで有効である。しかし、 SO_2 は、強い毒性があり、そのため、作業者を露出から保護するためにはかなりの手段を要する（許容できる露出レベルは、ほんの2体積ppmまたは5体積 mg/m^3 である）。 SO_2 に関するもう一つの問題は、湿気のある空気中での水との反応性であり、非常に腐食性の酸（ H_2SO_4 および H_2SO_3 ）を生成する。この酸は、非保護の作業人や鑄造装置を攻撃することがあって、重大なことには、鑄造工場から排出されると、酸性雨汚染の一因となる。 SO_2 は、マグネシウムと反応し易い堆積物を形成する傾向もあり、この体積物は（特に大気中の SO_2 濃度が非常に高くなると）炉から金属噴出を生じさせる。 SO_2 は、マグネシウムアロイの鑄造において工業的にかつ大規模に使用されているにもかかわらず、前記欠点が、製造者にその使用を禁止するように導いている。

30

40

【 0 0 0 8 】

フッ素含有反応性被覆ガスは、通常は化学的および熱的な分解には非常に安定な、不活性な雰囲気を提供する。しかし、この通常は安定なガスは、溶融マグネシウム表面と接触した途端に分解して、薄くて熱力学的に安定なマグネシウムオキシフルオライド保護膜を形成する。米国特許第1,972,317号公報（ライマーら）は、フッ素含有化合物の使用を開示しており、これは、約750以下の温度で沸騰、昇華または分解して、溶融マグネシウムの酸化を抑制するフッ素含有雰囲気を生成する。開示されている好適な化合物は、 BF_3 、 NF_3 、 SiF_4 、 PF_5 、 SF_6 、 SO_2F_2 、 $(CClF_2)_2$ 、 HF 、 NH_4F および NH_4PF_6 などの気体、液体または固体を包含する。フッ素含有反応性被覆ガス

50

としての BF_3 、 SF_6 、 CF_4 および $(\text{CClF}_2)_2$ の使用は、前述のジェイ・ダブリュー・フリーリングら著の文献に開示されている。

【0009】

前記フッ素含有化合物にはそれぞれ、1つ以上の欠点がある。 BF_3 は、工業的に、かつ SO_2 よりも低レベルで有効に使用されているにもかかわらず、毒性があり、腐食性であって、溶融マグネシウムと潜在的に爆発し得る。 NF_3 、 SiF_4 、 PF_5 、 SO_2F_2 および HF もまた毒性があり、腐食性である。 NH_4F および NH_4PF_6 は、固体であって、加熱すると昇華して毒性でかつ腐食性の蒸気を形成する。 CF_4 は、非常に長い大気寿命を有する。 $(\text{CClF}_2)_2$ 、クロロフルオロカーボンは、非常に高いオゾン層破壊係数(ODP)を有している。化合物のODPは、通常、成層圏に垂直に集積される定常状態のオゾン層の合計破壊として表され、 $\text{CFC}-11(\text{CCl}_3\text{F})$ の単位質量排気量におけるODPに対する前記化合物の単位質量排気量から得られる。ジェイ・エイチ・サインフェルドおよびエス・エヌ・パンディス著、アトモルフエリック・ケミストリー・アンド・フィジックス：フロム・エアー・ポリューション・トゥー・クリメイト・チェンジ、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ・インコーポレイテッド、ニューヨーク(1998年)を参照のこと。現在、モントリオール議定書に準拠して、クロロフルオロカーボンや HCF_3 類を含む、高いODPを有する物質の生成を段階的に取り除く努力がなされている。UNEP(国連環境計画)、オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書およびその付帯する改正(Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer and its attendant amendments)、ナイロビ、ケニア(1987年)。

【0010】

最近まで、 SF_6 は、マグネシウムに最適な反応性被覆ガスであると考えられていた。 SF_6 は、有効でかつ安全である(本質的に不活性で、無臭で、毒性が低く、不燃性であって、装置を腐食させない)。これは、空気中(1%未満)または CO_2 中に低濃度で有効に使用でき、非常に薄いマグネシウムオキシフルオライドとオキシスルフィドの膜を溶融マグネシウムの表面に形成する。このマグネシウムオキシフルオライド/オキシスルフィド膜は、金属表面に本来存在する酸化マグネシウム膜よりも、活発な発熱酸化反応からマグネシウムを保護するのに非常に優れている。マグネシウムオキシスルフィド/オキシフルオライド膜は、金属表面が金属的に見えるほど十分に薄い(すなわち、ほとんど裸眼では見えない)。この優れた保護は、厚い多孔性のマグネシウム-オキサイド、-スルフィドまたは-フルオライド膜の安定性に比べて、マグネシウムオキシスルフィドおよび/またはマグネシウムオキシフルオライド膜のより優れた熱力学的安定性から生じるものと考えられる。

【0011】

反応性被覆ガスを用いる通常の溶融マグネシウム法では、溶融マグネシウム上を通過する少量のガスのみが実際に消費されて前記膜を形成すると共に、残りのガスは大気に排気される。過剰の SF_6 を捕捉してリサイクルしようとする努力は困難であり、そして高い体積の排気流中では非常に低濃度であるため高価である。有効な熱酸化装置は、 SF_6 を排気流から取り除く必要があり、生産コストにかなり付加される。生産コストは、 SF_6 が最も高価な産業上使用される反応性被覆ガスであることから、相当な額になる。

【0012】

しかし、 SF_6 の最も大きな関心事は、恐らく、非常に重要な地球温暖化係数(global warming potential)である(大気寿命が3200年で、地球温暖化係数が二酸化炭素の約22,200倍)。1997年12月の日本における京都サミットでは、160カ国の代表が温室効果ガス排気量(green house gas emissions)に関する制限を含む法律的に拘束的な取り決めを起案した。この取り決めは、 SF_6 を含む6種類のガスに互っており、これらのガスの合計排気量を、2010年までに、1990年における合計排気量よりも5.2%低いレベルまで低下させるという公約(commitment)を包含している。UNEP(国連環境計画)、国連気候変動枠組条約に関する京都議定書(Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change)、ナイロビ、ケニア、1997年。

【 0 0 1 3 】

S F₆ に対する新しい代替品が産業的に入手できないことから、S O₂ を再度活用しようとする努力が進められている。というのも、S O₂ は（その他の重要な欠点にもかかわらず）地球温暖化係数を本質的に有しないためである。エイチ・ゲストランド、ピー・バックキー、エイチ・ウェステンゲンおよびディ・メイガーズ著、ガス・プロテクション・オブ・モルトウン・マグネシウム・アロイズ：S O₂ ・アズ・ア・リプレイスメント・フォア・S F₆ を参照のこと。メタルージ・ドゥ・マグネシウム・エ・リシエルシュ・ダレジメン・ダン・インドゥストリア・デ・トランスポート(Metallurgie du Magnesium et Recherche d'Allegement dans l'Industrie des Transports)会議、インターナショナル・マグネシウム・アソシエーション(I M A) およびポール・ド・リシエルシェ・エ・ド・デヴェロプメン・インダストリエル・ドゥ・マグネシウム(Pole de Recherche et de Development Industriel du Magnesium: P R E D I M A G) クレルモン - フェラン、フランス、1996年10月で発表されたもの。

10

【 0 0 1 4 】

表1中のデータは、熔融マグネシウムの保護に有用であることが現在分かっている化合物についての選ばれた安全性と環境制限をまとめている。アスタリスク(*)を付けた数字は、安全性および/または環境への影響に関して特に問題がある。

【 0 0 1 5 】

【表1】

表 1

化合物	露出量指標 ⁽¹⁾	大気寿命 ⁽³⁾ (年)	地球温暖化係 数-GWP ⁽³⁾ (100 yr ITH)	オゾン層破壊係数 ODP ⁽³⁾ (CFC-11 = 1)
SO ₂	2 ppmv *			
BF ₃	1 ppmv *			
NF ₃	10 ppmv *	740	10800 *	
SiF ₄	F* として 2.5 mg/m ³			
PF ₅	F* として 2.5 mg/m ³			
SF ₆	1000 ppmv	3200	22200 *	
SO ₂ F ₂	5 ppmv *			
(CClF ₂) ₂	1000 ppmv	300	9800 *	0.85 *
HF	3 ppmv 天井値 *			
NH ₄ F	F* として 2.5 mg/m ³			
NH ₄ PF ₆	腐食性、 燃焼を生じさせる ⁽²⁾ *			
CF ₄	吸入により中程度の 毒性を有する	50000 *	5700*	
CHClF ₂	1000 ppmv	11.8	1900*	0.055 *

【 0 0 1 6 】

(1) ザ・コンデンスド・ケミカル・ディクショナリー(The Condensed Chemical Dictionary)、ゲスナー・ジー・ホーレイ編。ニューヨーク、ヴァン・ノストランド・ラインホルド・カンパニー(1981年)。注釈：p p m v = パーツ・パー・ミリオン・バイ・ヴォリューム。

(2) アンモニウムヘキサフルオロホスフェートに関する物質安全性データシート、シグマ・アルドリッチ・コーポレーション、ミルウォーキー、ウィスコンシン州。

(3) 世界気象機関グローバル・リサーチ・アンド・モニタリング・プロジェクト(Glob al Research and Monitoring Project) - レポートNo. 44、「オゾン破壊の科学アセスメント(Scientific Assessment of Ozone Depletion): 1998」、WMO(1999年)。

【 0 0 1 7 】

これら化合物にはそれぞれ、かなりの安全性または環境上の問題があることから、溶融マグネシウムを保護すると同時に、有効で、安全で、環境上容認できかつコスト面でも有効な、新しい反応性被覆ガスを確認するための調査が続いている。

【 0 0 1 8 】

発明の要旨

本発明は、溶融マグネシウムが空気中の酸素との反応するのを防止するために溶融マグネ

シウムを処理する方法に関する。この方法は、熔融マグネシウムを提供すること、およびこの熔融マグネシウムを、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびそれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物に露出させることを含んで成る。

【0019】

ガス状混合物は、キャリアーガスを更に含んでいてもよい。キャリアーガスは、空気、二酸化炭素、アルゴン、窒素、およびそれらの混合物から成る群より選択されてもよい。

【0020】

本発明は、熔融マグネシウムを空気中の酸素との反応から保護する方法にも関する。この方法では、熔融マグネシウムの露出表面を、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびそれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物に露出させるかまたは接触させる。ガス状混合物は、その露出表面で熔融マグネシウムと反応して、ほとんど目に見えない、熱力学的に安定な膜を生成する。この膜を形成することによって、空気中の酸素が熔融マグネシウムの表面から有効に分離され、それにより、金属発火を防止し、しかも金属の昇華を最小限にすることができる。

【0021】

本発明は、本発明の前記方法によって空気中の酸素との反応から保護された熔融マグネシウムにも関する。

【0022】

加えて、本発明は、その表面に保護膜が形成された熔融マグネシウムにも関する。この保護膜は、熔融マグネシウムを、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびそれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物と反応させることによって形成される。この保護膜は、ほとんど目に見えず、熱力学的に安定であり、そして前記マグネシウムの表面から空気中の酸素を有効に分離でき、それにより金属発火を防止し、しかも金属の昇華を最小限にすることができる。

【0023】

別の態様では、本発明は、前記マグネシウムの表面に形成された膜を含む固体マグネシウムに関する。この膜は、熔融マグネシウムと、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびそれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンとの反応生成物から構成される。この固体マグネシウムは、イグノット(ignots)または鋳物の形態であってよい。

【0024】

もう一つの態様において、本発明は、マグネシウム表面上の火を消す方法であって、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびそれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物を前記マグネシウム表面と接触させることを含む、マグネシウム表面上の火を消す方法に関する。

【0025】

この出願において、「マグネシウム」とは、マグネシウムおよびそれから形成される全てのアロイを意味する。

【0026】

公知の技術を上回る本発明の一つの長所は、ペルフルオロケトンおよびハイドロフルオロケトンの地球温暖化係数が非常に低いことである。そのため、本発明の方法は、より環境に優しいものである。

【0027】

発明の詳細な説明

本発明のフルオロカーボンは、構造中に限られた量の水素を含むペルフルオロケトン(PFK)およびハイドロフルオロケトン(HFK)を包含する。これらフルオロカーボンは、発火から熔融マグネシウムのような反応性溶融反応性金属を保護するための反応性被覆ガスとして有効であり得る。公知のフッ素含有反応性被覆ガスを用いる場合と同様に、これらフルオロカーボンは、溶融金属表面と反応して、保護表面膜を生じさせ、それにより

10

20

30

40

50

、熔融金属の発火を防止し得る。

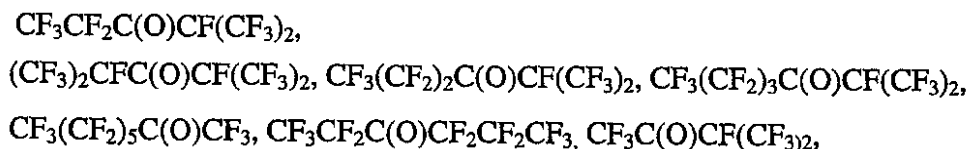
【 0 0 2 8 】

発火からの熔融マグネシウムの保護について、本発明のフルオロカーボンは、現在最もよく用いられる被覆ガス・ SF_6 に対する望ましい代替物である。本発明のフルオロカーボンは、 SF_6 に対する、低 GWP のフルオロカーボン代替物である。すなわち、本発明のフルオロカーボンは、 SF_6 よりも、明確に低い地球温暖化係数（すなわち、22, 200 よりもかなり小さい）を有し、そして大気寿命、オゾン層破壊係数または毒性がそれほど悪くない。

【 0 0 2 9 】

本発明に有用なペルフルッ素化ケトン（perfluorinated ketones、PFK）は、完全にフッ素化されたケトン、すなわち、炭素主鎖中の全ての水素原子がフッ素原子で置換されたものを包含する。炭素主鎖は、直鎖、分岐または環式、あるいはそれらの組み合わせであってよく、好ましくは約 5 ～ 約 9 個の炭素原子を有する。本発明の方法および組成物での使用に適したペルフルッ素化ケトン化合物の代表例としては、

【 化 1 2 】

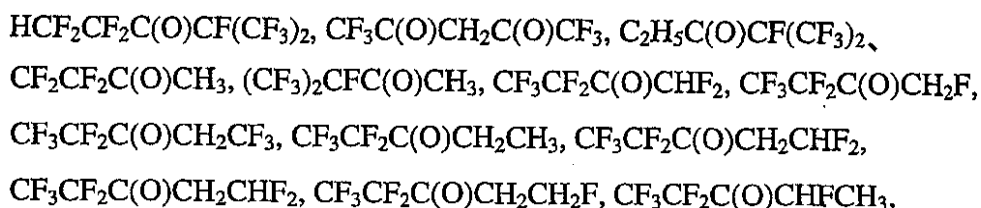


、ペルフルオロシクロヘキサノン、およびそれらの混合物が挙げられる。反応性被覆ガス性能を評価することに加えて、ペルフルッ素化ケトンは、使用の安全性および環境上の特性に更に重要な長所を提供し得る。例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ は、空気中に 100, 000 ppm の濃度で 4 時間露出させたマウスによる短期間の吸入試験に基づいて、低い急性毒性を有する。さらに、300 nm での光分解研究によれば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ は、見積もられた大気寿命が 5 日間である。他のペルフルッ素化ケトンも同様の吸光度を示し、そのため、同様の大気寿命を有すると予想される。より低い気圧での迅速な分解の結果として、ペルフルッ素化ケトンは、短い大気寿命を有し、そして地球温暖化にあまり寄与しない（すなわち、地球温暖化係数が低い）ものと予想される。直鎖または環式のペルフルッ素化ケトンは、米国特許第 5,466,877 号公報（ムーアら）に開示されている通り調製でき、その後、同第 5,399,718 号公報（コストロラ）に記載のフッ素化エステルから誘導できる。分岐したペルフルッ素化ケトンは、米国特許第 3,185,734 号公報（フォーセットら）の記載の通り調製することができる。

【 0 0 3 0 】

本発明に有用なハイドロフルオロケトン（HFK）は、炭素主鎖に結合したフッ素原子と水素原子のみを有するケトンを包含する。炭素主鎖は、直鎖、分岐または環式、あるいはそれらの組み合わせであってよく、好ましくは約 4 個 ～ 約 7 個の炭素原子を有する。本発明の方法および組成物での使用に適したハイドロフルオロケトン化合物の代表例としては、

【 化 1 3 】



【 化 1 4 】

10

20

30

40

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHFCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHFCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CH}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CHF}_2$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{F})\text{C}(\text{O})\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{F})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{F}$,
 および $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{F})\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$

が挙げられる。いくつかのハイドロフルオロケトン、日本特許第2,869,432号公報に開示されているように、フッ化水素をアルキルマグネシウムプロマイドなどのグリニヤール試薬と非プロトン性溶媒中で反応させることによって調製され得る。例えば、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ は、ペンタフルオロプロピオン酸をマグネシウムメチルプロマイドとジブチルエーテル中で反応させることによって調製できる。他のハイドロフルオロケトンは、米国特許出願第09/619306号に記載しているように、部分フッ素化アシルフルオライドをヘキサフルオロプロピレンと無水環境下、フッ素イオンの存在下において高温で反応させることによって調製できる。例えば、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ は、テトラフルオロプロパノールを酸性の重クロム酸塩で酸化し、次に、得られた $\text{HC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ をベンゾトリクロライドと反応させて $\text{HC}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ を形成し、この塩化アシルを無水弗化ナトリウムと反応させてを弗化アシルに転化した後、 $\text{HC}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{F}$ をヘキサフルオロプロピレンと加圧下で反応させることによって調製され得る。

【0031】

ペルフルオロケトンおよびハイドロフルオロケトンから成る群より選択されるフルオロカーボンを含むガス状混合物は、キャリアーガスを更に含有する。いくつかの考えられ得るキャリアーガスとしては、空気、 CO_2 、アルゴン、窒素、およびこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、ペルフルオロケトンと共に使用されるキャリアーガスは、乾燥空気である。

【0032】

ガス状混合物は、少量のフルオロカーボンと大量のキャリアーガスを含む。好ましくは、ガス状混合物は、約1%以下のフルオロカーボンと、つりあいの取れたキャリアーガスから構成される。より好ましくは、ガス状混合物は、ペルフルオロケトン、ハイドロフルオロケトン、およびこれらの混合物から成る群より選択されるフルオロカーボンを0.5体積%以下（最も好ましくは、0.1体積%以下）含有する。

【0033】

前記マグネシウム上に保護層を保持するために、ガス状混合物は、連続して、またはほぼ連続して前記マグネシウムの表面に供給される。その後、薄い保護層中の小さな裂け目は、溶融マグネシウムを空気に晒したり発火したりする可能性を有さず、回復し得る。

【0034】

被覆ガス組成物は、溶融マグネシウムに適用されたときおよび用いられるプロセスから放出されるときに両者において、低い毒性を有する。被覆ガスは、低い毒性のハイドロフルオロケトンとペルフルオロケトン、およびマグネシウムに適用するのに安全なこれらの混合物を包含する。しかし、全てのフッ素含有被覆ガス組成物は、溶融マグネシウムと接触すると、650~750においてある程度の熱分解およびマグネシウムとの反応により、測定可能な量のフッ化水素を生成する。フッ化水素は、腐食性でかつ毒性であって、放出されるガス中のその濃度は最小限にされなければならない。そのため、好ましい被覆ガス組成物は、際少量のフッ化水素を生成するものである。以降の実施例を参照のこと。

【0035】

本発明で用いられる数種のフルオロカーボンと共に、比較例として溶融マグネシウムの保護に有用であることが現在分かっている化合物についての大気寿命と地球温暖化係数を、表2に示す。

【表2】

10

20

30

40

50

表 2

化 合 物	大気寿命 (年) ⁽¹⁾	地球温暖化係数 (GWP) (100 year ITH) ⁽¹⁾	SF ₆ に対する GWP	
ハイドロフルオロケトン				
HCF ₂ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	≤ 0.1 ⁽⁴⁾	≤ 10 ⁽⁴⁾	0.0005	10
ペルフルオロケトン				
C ₂ F ₅ C(O)CF(CF ₃) ₂	0.02 ⁽²⁾	1 ⁽²⁾	0.00005	
比 較 化 合 物 :				
ハイドロフルオロカーボン				
FCH ₂ CF ₃	13.6	1600	0.07	
CF ₃ CHFCHFCF ₂ CF ₃	17.1	1700	0.08	
CF ₃ CHFCF ₃	36.5	3800	0.17	20
HCF ₂ CF ₃	32.6	3800	0.17	
【 表 3 】				
分離される ハイドロフルオロエーテル				
C ₄ F ₉ OCH ₃	5.0	390	0.02	
C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅	0.8	55	0.002	
C ₃ F ₇ CF(OC ₂ H ₅)CF(CF ₃) ₂	2.5 ⁽²⁾	210 ⁽²⁾	0.01	30
分離されない ハイドロフルオロエーテル				
HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H	7 ⁽³⁾	1725 ⁽³⁾	0.08	
HCF ₂ OCF ₂ OC ₂ F ₄ OCF ₂ H	7.1 ⁽³⁾	1840 ⁽³⁾	0.08	
その他のフッ素化合物				
SF ₆	3200	22200	1.00	
NF ₃	740	10800	0.49	40
CClF ₂ CClF ₂	300	9800	0.44	
CF ₄	50000	5700	0.26	
C ₂ F ₆	10,000	11,400	0.51	

【 0 0 3 6 】

(1) 世界気象機関グローバル・リサーチ・アンド・モニタリング・プロジェクト (Global Ozone Research and Monitoring Project) - レポート No. 44、 「オゾン破壊の科

学アセスメント(Scientific Assessment of Ozone Depletion)：1998、第2巻」、第10章、表10-8、10.27～10.28頁。

(²) 非公開データ、スリーエム・カンパニー、セントポール、ミネソタ州

(³) ジー・マルシオーニら著、ジャーナル・オブ・フルオライン・ケミストリー、95、(1999年)、41～50頁。

(⁴) 見積もられた値、以降に記載の通り。

【0037】

本発明のペルフルオロケトンおよびハイドロフルオロケトンは、 SF_6 、ハイドロフルオロカーボンおよびハイドロフルオロエーテルのように当該分野において公知のフルオロカーボンよりも非常に低い地球温暖化係数(GWP)を有する。本明細書中で使用するよう
10
に、「GWP」は、化合物の構造に基づく、化合物の地球温暖化係数の相対的な測度である。化合物のGWPは、1990年の気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change：IPCC)で定義され、かつオゾン破壊の科学アセスメント：1998(世界気象機関、オゾン破壊の科学アセスメント：1998、グローバル・リサーチ・アンド・モニタリング・プロジェクト・レポートNo. 44、ジュネーブ、1999年)でアップデートされており、特定の積算時間範囲(ITH)に互って CO_2 を1kg放出することによる温暖化(the warming)に対する、化合物1kgの放出による温暖化(the warming)として計算される。

【0038】

【数1】

10

20

$$GWP_x(t') = \frac{\int_0^{ITH} F_x C_{ox} e^{-t/\alpha} dt}{\int_0^{ITH} F_{CO_2} C_{CO_2}(t) dt}$$

(ここで、Fは、化合物の単位質量当たりの放射強制力(すなわち、当該化合物のIR吸収による、大気を通じての放射フラックス(the flux of radiation)の変化)であり、Cは、化合物の大気濃度であり、 α は、化合物の大気寿命であり、tは時間であり、およびxは、対象化合物に関するものであることを示す。)

30

【0039】

産業上容認されるITHは、100年であり、これは短期間の効果(20年)と長期間の効果(500年以上)の間の中間点を表す。大気中での有機化合物xの濃度は、擬似的な一次速度論に従うと予想される(すなわち、指数的な減衰)。同じ時間間隔に互る CO_2 の濃度は、大気からの CO_2 の交換および除去のために、より複雑なモデルを組み込んでいる(ベルン炭素サイクルモデル)。

【0040】

アルデヒドやケトンのようなカルボニル化合物は、より低い気圧では、測定可能な光分解速度を有し、その結果非常に短い大気寿命となることが分かった。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノンおよび3-ペンタノンなどの化合物は、光分解により、4時間～38日までの大気寿命を有している(アール・ディ・マーチンズら著、1992年、アトモスフェリック・エンヴァロメント、26、785～792、およびジェイ・エイチ・サインフェルドおよびエス・エヌ・パニス著、アトモスフェリック・ケミストリー・アンド・フィジックス、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ、ニューヨーク、288頁、1998年)。
40
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ は、300nmでの光分解の結果に基づいて、約5日の大気寿命を有している。その他のペルフルオロケトンおよびハイドロフルオロケトンは、300nm付近では同様の吸光度を示しており、同様の大気寿命を有するものと予想される。
50

【 0 0 4 1 】

ペルフルオロケトンおよびハイドロフルオロケトンの非常に短い寿命は、非常に低いGWPを導く。測定されたIR断面を用い、ピノックらの方法（ジャーナル・オブ・ゲオフィジックス・リサーチ(J. Geophys. Res.)、100、23227、1995年）を用いて $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ についての放射強制力を計算した。この放射強制力値と5日の大気寿命を用いると、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ についてのGWP（100年ITH）は1である。最大大気寿命38日および $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ と同様の赤外線吸光度であれば、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ のGWPは9であると算出される。本発明のペルフルオロケトンおよびハイドロフルオロケトンは、通常、GWPが10以下である。

10

【 0 0 4 2 】

より低い気圧でのこの迅速な分解の結果として、ペルフルオロケトンおよびハイドロフルオロケトンは、短い寿命を有し、そして地球温暖化にはほとんど寄与しないものと予想される。ペルフルオロケトンの低いGWPは、ペルフルオロケトンを環境上好ましい被覆ガスとしての使用に上手く適合させる。

【 0 0 4 3 】

本発明のPFKおよびHFKは、さらに、 SF_6 よりも十分に溶融マグネシウムと反応し得る。その結果として、未反応の被覆ガスが大気に放出される。匹敵する性能の保護膜を生成するのに要する被覆ガスは、より少量ですみ、逆も同様である。従って、被覆ガスの有用な濃度が低下され、それにより、地球温暖化への影響を低減し得る。本発明のフルオロカーボンと SF_6 との完全な置換は、作業者の安全に対するリスクを増加させずに達成され得る。というのも、本発明の物質（PFKやHFK）は、毒性が低く、不燃性で、そして一般に非常に無害な物質であるためである。

20

【 0 0 4 4 】

SF_6 をPFKまたはHFKの単体またはそれらの混合物で置換することは、マグネシウムの生成、合金化、インゴットまたは鋳物部品の形成などの種々のプロセスにおいて溶融マグネシウムの保護を提供し得る。この置換は、直接的であって、現在は SF_6 のみが提供している、反応性被覆ガスと同様の有用性を提供し得る。本発明のフルオロカーボンによって生じる表面膜は、 SO_2 で形成されるものよりも高い温度に対してより安定であり、より高い溶融温度で作業できる（例えば、更なるアロイ、より複雑な鋳造部品）。反応性被覆ガスとしての本発明のフルオロカーボンの使用を通じて分かった改良点は、有力な温室化ガス（ SF_6 ）の放出の顕著な低下、保護を提供するのに必要なフッ素含有反応性被覆ガスの量の潜在的な減量、および合計放出量の減量を含み得る。この置換は、本発明のフルオロカーボンが、全て、作業するのに安全な物質であって、毒性が低く、不燃性で、しかも製造装置を損なわないことから、作業者のリスクを増やさずに行われる。

30

【 0 0 4 5 】

ガス混合物中でのペルフルオロケトンまたはハイドロフルオロケトンまたはこれらの混合物の使用は、溶融マグネシウムの表面で既に生じている発火を消す能力も示す。従って、前記ガスは、溶融マグネシウム上の火を消すのに使用してもよい。

【 0 0 4 6 】

40

実施例

以降の実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各試験用フルオロカーボン被覆ガスを評価する標準的な試験手順を以下に示す。

純粋なマグネシウムの試料約3kgを、内径11.4cmの円筒形のスチール鋼るつぼの中に配置して、680℃に加熱した。被覆ガスを、溶融したマグネシウムの表面410cm²に、溶融マグネシウムの約3cm上に配置した直径9.5mmのステンレス鋼から形成された直径10cmのリングを通して連続して適用した。この管は、被覆ガスが、溶融マグネシウム上に直接流れ出すように、溶融マグネシウムに向かい合ったリングの面に穴が空いていた。面積20cm×20cm、高さ30cmで内部体積が約10.8リットルの

50

ステンレス鋼チャンバーを、るつぼ上に取りつけて、被覆ガスを含ませた。チャンバーの頂上には、2個の直径8.9cmの石英のファインダーポートとスキミング用具および熱電対用のポートを取り付けた。被覆ガス導入口、ガスサンプリングポート2個、および新しいマグネシウムを添加したりチャンバーからドロスを取り出すためのドアをチャンバーの側面に取り付けた。

【0047】

被覆ガスの流れを、チャンバーから、テルル化カドミウム水銀(MCT)検出器の付いたFTIR分光光度計(Midac I 200気相FTIR)のフローセルにポンピングした。変更抽出型(Modified Extractive)FTIR(EPAメソッド320)を用いて、実験中に、HFおよび試験被覆ガスの体積濃度(ppmV)を連続して測定した。混合物を安定化させた後、濃度を5分~10分かけて測定した。これらの濃度の平均値を計算し、これら平均値を用いて試験被覆ガスの比較対照を作成した。

10

【0048】

いずれの場合も、初期のマグネシウム溶融は、CO₂中のSF₆が0.5%の標準的な被覆ガスを用いて5.9L/分の流速で行った。次に、実験用ガス混合物を、一連のロータメーターおよび弁を利用して前記の標準的な被覆ガス混合物と置換した。乾燥空気(露点-40を有するもの)を流速5.9L/分で用い、試験流体の流れを蒸発させることによって試験被覆ガスを造った。その結果、空気中のフルオロカーボンの体積濃度0.03~1体積%が生じた。

【0049】

20

試験中、溶融マグネシウムを、約20~30分間観察して(被覆ガスのチャンバー体積交換10~15回に相当)、マグネシウムの燃焼開始を示す、目に見える表面の変化をモニターした。その後、存在する表面膜は、表面を約3~5分間スキミングすることによって除去した。形成される新しい表面膜を、その後、15~30分間観察した。

【0050】

被覆ガス混合物のフルオロカーボン成分の濃度は、空気中約1体積%で開始し、この濃度を半分の工程で連続的に最小フルオロカーボン濃度0.03~0.06%まで減量した。

【0051】

比較例C1

C₄F₉OCH₃(メトキシノナフルオロブタン)、ハイドロフルオロエーテルは、溶融マグネシウムのための有効なフルオロカーボン被覆ガスとして、国際特許出願公開第W000/64614号公報(実施例5)に開示されている。この比較例では、C₄F₉OCH₃(スリーエム・カンパニー(ミネソタ州セントポール)製NOVECTMHF E-7100)をフルオロカーボン被覆ガスとして、空気中の体積濃度が1%および低い濃度において評価した。どの場合も、被覆ガス/空気混合物についての体積流速は、5.9L/分であった。見掛け濃度約1%、0.5%、0.25%および0.125%(それぞれ10000、5000、2500および1250ppmVに対応)において、C₄F₉OCH₃は、スキミング直後に、薄い柔軟な表面膜を溶融マグネシウム上に生成し、その結果、金属燃焼の形跡が観察されなかった。C₄F₉OCH₃の濃度が0.0625%(すなわち、625ppmV)まで下がると、燃焼の形跡がいくつか、溶融マグネシウム表面に白いブルームとして観られたが、火は生じなかった。スキミング中、新しい溶融マグネシウムへの露出は、試験したC₄F₉OCH₃のどの体積濃度においても、HF濃度を本質的には変化させないままにするかまたは増加させた。

30

40

【0052】

C₄F₉OCH₃の種々の体積濃度で測定したHF濃度を表3に示す。

【表4】

表 3

熔融マグネシウム上での 空気中の $C_4F_9OCH_3$ の濃度 (体積 ppm)	安定な表面熔融マグネシウム膜上でのフッ化水素 の濃度 (体積 ppm)	新しい熔融マグネシウム膜 上でのフッ化水素の濃度 (体積 ppm)
8300	4500	4100
4100	2000	2200
2000	980	1000
800	590	480

【0053】

表3中のデータは、 $C_4F_9OCH_3$ の濃度800体積ppm(すなわち、 HF 480~590ppm)で、かなりのフッ化水素が生成することを示しており、この濃度は、溶融マグネシウムの発火を防止するのに必要とされる最小濃度である。

【0054】

実施例1

$CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ (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-ペンタン-3-オン)、ペルフルオロケトン、 $C_4F_9OCH_3$ を用いた比較例C1の記載と本質的に同様の手順を用いて、溶融マグネシウムを発火から防止するための被覆ガスとして評価した。 $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ は、以下の手順を用いて調製および精製した。

【0055】

攪拌器、ヒーターおよび熱電対を取りつけた、清浄な乾燥した600mLパール(Parr)反応器に、無水フッ化カリウム5.6g(0.10モル)および無水ジグリム(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・カンパニー製)250gを添加した。無水フッ化カリウムを噴霧乾燥し、125℃で貯蔵して、使用前に簡単にすり潰した。反応器の内容物を、攪拌しながら、 C_2F_5COF (純度約95.0%)21.0g(0.13モル)をシールした反応器に添加した。次に、反応器とその内容物を加熱して、温度が70℃に達したときに、 $CF_2=CF CF_3$ (ヘキサフルオロプロピレン)147.3g(0.98モル)と C_2F_5COF 163.3g(0.98モル)との混合物を、3.0時間かけて加えた。ヘキサフルオロプロピレンと C_2F_5COF の混合物の添加中、圧力は、95psig(7500torr)以下に保持した。ヘキサフルオロプロピレンの添加終了時の圧力は、30psig(2300torr)であり、45分間変化しなかった。反応器の内容物を冷却させて、ワン-プレート蒸留して(one-plate distilled)、ガスクロマトグラフィーにより決定したところ $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ を90.6%および C_6F_{12} (ヘキサフルオロプロピレン2量体)を0.37%含有するもの307.1gを得た。粗フッ素化ケトン、水洗浄し、蒸留して、シリカゲルと接触させることにより乾燥させて、純度が99%で、ヘキサフルオロプロピレン2量体を0.4%含有する留分・フッ素化ケトンを提供した。

【0056】

上記手順に従って作成した留分 $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ の試料は、以下の手順を用いてヘキサフルオロプロピレン2量体を除去して精製した。攪拌器、ヒーターおよび熱電対を取りつけた、清浄な乾燥した600mLパール反応器に、酢酸61g、過マンガ

10

20

30

40

50

10

20

【表 5】

30

40

【 0 0 5 9 】

表 2 中のデータは、 $C_4F_9OCH_3$ に比べて $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ を被覆ガスとして用いると、同じ体積濃度においてかなり少量のフッ化水素しか生成しないことを示している。例えば、 $C_4F_9OCH_3$ 2000 ppm では、安定な表面膜上に HF が 980 ppm 生じ、そして新しい溶融膜上には HF が 1000 ppm 生じた。対照して、 $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 2400 ppm (フルオロカーボン濃度がわずかに高い) では、安定な表面膜上には、HF が 360 ppm しか生じず、しかも新しい溶融膜上には HF が 640 ppm しか生じなかった。

【 0 0 6 0 】

まとめると、ペルフッ素化ケトン は、溶融マグネシウムのための被覆ガスとしてハイドロフルオロエーテルを凌ぐ能力を発揮し(すなわち、より低い濃度で溶融マグネシウムを保護する)、しかも、溶融金属表面に晒されたときも、分解生成物としてのフッ化水素をあまり発生しなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 2 D 1/02 (2006.01) A 6 2 D 1/02
C 0 9 K 21/08 (2006.01) C 0 9 K 21/08

(72)発明者 ジョン・ジー・オーウェンズ
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7

審査官 河口 展明

(56)参考文献 特開昭 4 8 - 7 4 4 2 5 (J P , A)
特開平 0 4 - 3 1 6 5 7 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C22B 1/00-61/00
A62D 1/00-1/08
B22D 21/04
C09K 21/06-21/14
C23C 8/06
C23C 26/00