



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0070137
(43) 공개일자 2017년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 69/63 (2006.01) C09K 5/04 (2006.01)
C10M 105/54 (2006.01) C10M 171/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 69/63 (2013.01)
C09K 5/045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7012736
(22) 출원일자(국제) 2015년10월21일
심사청구일자 2017년05월11일
(85) 번역문제출일자 2017년05월11일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2015/053148
(87) 국제공개번호 WO 2016/063056
국제공개일자 2016년04월28일
(30) 우선권주장
1418709.0 2014년10월21일 영국(GB)

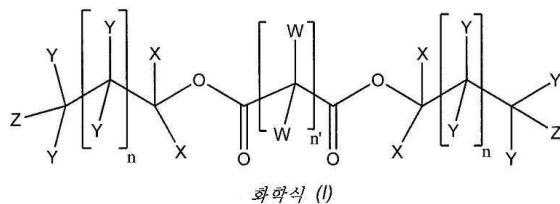
(71) 출원인
멕시코 플루어 소시에다드 아노니마 데 카피탈 바
리아블레
멕시코 산 루이스 포토시 코디고 포스탈 78395 산
루이스 포토시 소나 인두스트리알 에헤 106 (신
누메로)
(72) 발명자
새러트 앤드루 폴
영국 더블유에이7 4큐엑스 체셔 링컨 더 히스 비
즈니스 & 테크니컬 파크 멕시코 유케이 리미티드
로우 로버트 엘리엇
영국 더블유에이7 4큐엑스 체셔 링컨 더 히스 비
즈니스 & 테크니컬 파크 멕시코 유케이 리미티드
호지슨 엠마 제인
영국 더블유에이7 4큐엑스 체셔 링컨 더 히스 비
즈니스 & 테크니컬 파크 멕시코 유케이 리미티드
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 70 항

(54) 발명의 명칭 플루오르화 다이에스터 화합물 및 열 전달 시스템에서의 이의 용도

(57) 요약

하기 화학식 (I)의 화합물:



상기 식 중, W는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며; Y는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; Z는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며; n은 1 내지 8의 정수이고; 그리고 n'는 1 내지 12의 정수이다.

(52) CPC특허분류

C10M 105/54 (2013.01)

C10M 171/008 (2013.01)

C10M 2223/043 (2013.01)

C10N 2210/03 (2013.01)

C10N 2210/05 (2013.01)

C10N 2220/301 (2013.01)

C10N 2220/302 (2013.01)

C10N 2220/303 (2013.01)

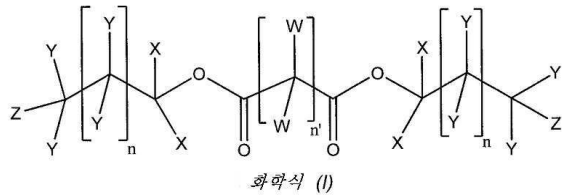
C10N 2220/306 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 화합물:



상기 식 중,

W는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

X는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

Y는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

Z는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

n은 1 내지 8의 정수이고; 그리고

n'는 1 내지 12의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, W는 H 또는 F, 바람직하게는 H인, 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, X는 H 또는 F, 바람직하게는 H인, 화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

W는 H이고;

X는 H이며;

Y는 F, Cl 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

Z는 H, F, Cl 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, Y는 F인, 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, Z는 H 또는 F인, 화합물.

청구항 7

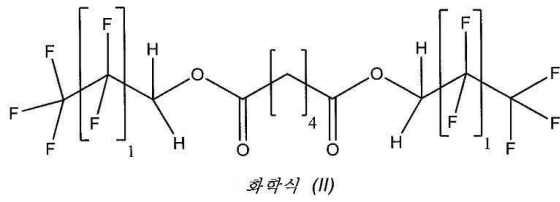
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, n은 1 내지 5의 정수인, 화합물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, n'는 1 내지 10의 정수인, 화합물.

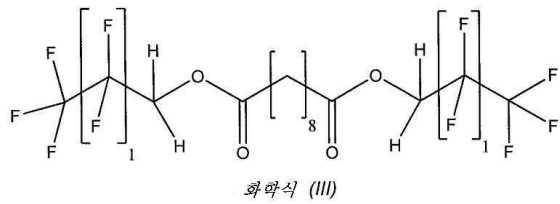
청구항 9

제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 화합물은 하기 화학식 (II)의 화합물인, 화합물:



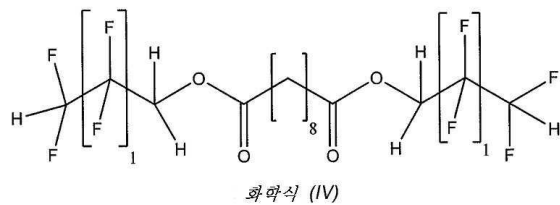
청구항 10

제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 화합물은 하기 화학식 (III)의 화합물인, 화합물:



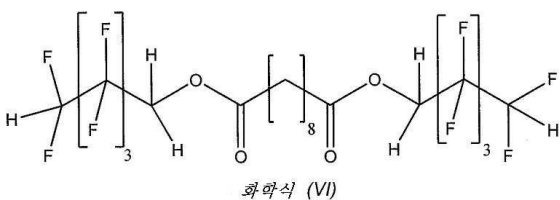
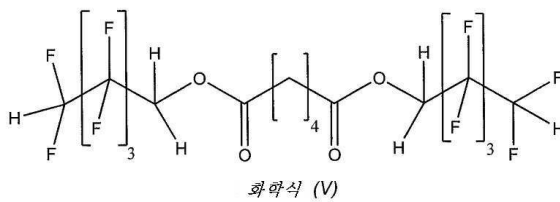
청구항 11

제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 화합물이 하기 화학식 (IV)의 화합물인, 화합물:



청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 적어도 2종의 상이한 화합물을 포함하되, 예를 들어, 화학식 (I)의 적어도 1종의 화합물은 하기 화학식 (V)의 화합물이고, 화학식 (I)의 적어도 1종의 화합물은 하기 화학식 (VI)의 화합물인, 조성물:



청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 1종 이상의 화합물 및/또는 제12항에 정의된 바와 같은 조성물과 함께, 열 전달 유체를 포함하는, 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 (하이드로)플루오로올레핀(HFO), 하이드로플루오로카본(HFC), 클로로플루오로카본(CFC), 하이드로클로로플루오로카본(HCFC) 및 탄화수소의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 R-1234ze, R-1234yf, R-1233xf, R-1233zd, R-1243zf, R-134a, R-152a, R-32, R-161, R-125, R-134, 프로판, 프로필렌, 이산화탄소, R-245fa, R-236fa, R-227ea, R-143a, n-부탄, 아이소-부탄 및 R-365mfc의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 R-1234ze, R-1234yf, R-1233xf, R-1233zd, R-1243zf, R-134a, R-152a 및 R-32의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 R-1234ze를 포함하는, 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리알킬렌 글리콜(PAG)계 윤활제 및/또는 폴리올 에스터(POE)계 윤활제와 조합된 동일한 열 전달 유체를 포함하는 조성물보다 덜 가연성(flammable)인, 조성물.

청구항 20

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 전달 유체 단독보다 덜 가연성인, 조성물.

청구항 21

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 약 500℃ 이상, 바람직하게는 약 600℃ 이상의 발화 온도를 갖는, 조성물.

청구항 22

제13항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 비가연성인, 조성물.

청구항 23

제13항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 안정화제를 더 포함하는, 조성물.

청구항 24

제23항에 있어서, 안정화제가 다이엔계 화합물, 포스페이트, 페놀 화합물 및 에폭사이드, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 조성물.

청구항 25

제24항에 있어서, 추가의 난연제를 포함하는, 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 난연제가 트라이-(2-클로로에틸)-포스페이트, (클로로프로필) 포스페이트, 트라이-(2,3-다이브로모프로필)-포스페이트, 트라이-(1,3-다이클로로프로필)-포스페이트, 다이암모늄 포스페이트, 다양한 할로겐화된 방향족 화합물, 산화 안티모니, 알루미늄 삼수화물, 폴리염화비닐, 플루오르화된 아이오도카본, 플루

오르화된 브로모카본, 트라이플루오로 아이오도메탄, 퍼플루오로알킬 아민, 브로모-플루오로알킬 아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 27

제13항 내지 제26항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물을 함유하는 열 전달 장치.

청구항 28

열 전달 장치에서의, 제13항 내지 제26항 중 어느 한 항에 정의된 조성물의 용도.

청구항 29

냉각 장치인 제27항의 열 전달 장치, 또는 제28항에 따른 용도.

청구항 30

제29항에 있어서, 자동차 공기조화 시스템, 가정용 공기조화 시스템, 상업용 공기조화 시스템, 가정용 냉장 시스템, 가정용 냉동 시스템, 상업용 냉장 시스템, 상업용 냉동 시스템, 칠러(chiller) 공기조화 시스템, 칠러 냉각 시스템, 및 상업용 또는 가정용 열 펌프 시스템으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 열 전달 장치.

청구항 31

제29항 또는 제30항에 있어서, 컴프레서를 포함하는, 열 전달 장치.

청구항 32

물품의 냉각 방법으로서, 제13항 내지 제26항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물을 응축시키는 단계 및 그 후 냉각될 상기 물품의 부근에서 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함하는, 물품의 냉각 방법.

청구항 33

물품의 냉각 방법으로서, 제13항 내지 제26항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물을 가열될 상기 물품의 부근에서 응축시키는 단계 및 그 후 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함하는, 물품의 가열 방법.

청구항 34

제13항 내지 제26항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물을 함유하는 기계식 발전 장치.

청구항 35

제34항에 있어서, 랭킨 사이클(Rankine Cycle) 또는 이의 변형을 사용하여 열로부터 일을 생성하도록 개작된 기계식 발전 장치.

청구항 36

기존의 열 전달 유체를 제거하는 단계 및 제13항 내지 제26항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물을 도입하는 단계를 포함하는, 열 전달 장치의 재조절(retrofitting) 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 냉각 장치인, 방법.

청구항 38

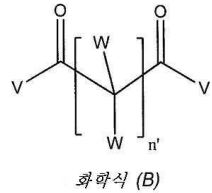
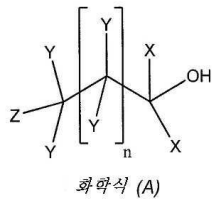
제37항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 공기조화 시스템인, 방법.

청구항 39

화학식 (I) 내지 화학식 (VI)의 1종 이상의 화합물을 첨가함으로써 조성물의 가연성을 감소시키는 방법.

청구항 40

하기 화학식 (A)의 화합물을 하기 화학식 (B)의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법:



상기 식 중,

W는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

X는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

Y는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

Z는 H, F, Cl, Br, 또는 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

V는 Cl 및 OH로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

n은 1 내지 8의 정수이고; 그리고

n'는 1 내지 12의 정수이다.

청구항 41

제40항에 있어서, W는 H 또는 F, 바람직하게는 H인, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법.

청구항 42

제40항 또는 제41항에 있어서, X는 H 또는 F, 바람직하게는 H인, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법.

청구항 43

제40항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,

W는 H이고;

X는 H이며;

Y는 F, Cl, 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; 그리고

Z는 H, F, Cl 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법.

청구항 44

제40항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, Y는 F인, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법.

청구항 45

제40항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, Z는 H 또는 F인, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법.

청구항 46

제40항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, V는 Cl인, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법.

청구항 47

제40항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, n은 1 내지 5의 정수인, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법.

청구항 48

제40항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, n'는 1 내지 10의 정수인, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법.

청구항 49

제40항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (A)의 화합물 대 화학식 (B)의 화합물의 비가 적어도 2:1인, 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법.

청구항 50

화학식 (I) 내지 화학식 (VI)의 화합물을 열 전달 유체와 혼합하는 단계를 포함하는, 제13항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 51

제40항 내지 제49항의 생성물을 열 전달 유체와 혼합하는 단계를 포함하는, 제17항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 52

제50항 또는 제51항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 (하이드로)플루오로올레핀(HFO), 하이드로플루오로카본(HFC), 클로로플루오로카본(CFC), 하이드로클로로플루오로카본(HCFC) 및 탄화수소의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 조성물의 제조 방법.

청구항 53

제52항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 R-1234ze, R-1234yf, R-1233xf, R-1233zd, R-1243zf, R-134a, R-152a, R-32, R-161, R-125, R-134, 프로판, 프로필렌, 이산화탄소, R-245fa, R-236fa, R-227ea, R-143a, n-부탄, 아이소-부탄 및 R-365mfc의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 조성물의 제조 방법.

청구항 54

제53항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 R-1234ze, R-1234yf, R-1233xf, R-1233zd, R-1243zf, R-134a, R-152a 및 R-32의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 조성물의 제조 방법.

청구항 55

제54항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 R-1234ze를 포함하는, 조성물의 제조 방법.

청구항 56

제54항에 있어서, 상기 열 전달 유체는 R-1234yf를 포함하는, 조성물의 제조 방법.

청구항 57

펜타플루오로프로판-1-올을 n'가 4이고 그리고 W가 OH 또는 Cl인 화학식 (B)의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 화학식 (II)의 화합물의 제조 방법.

청구항 58

제57항에 있어서, W는 Cl인, 방법.

청구항 59

제57항 또는 제58항에 있어서, 펜타플루오로프로판-1-올 대 화학식 (B)의 화합물의 비가 적어도 2:1인, 방법.

청구항 60

펜타플루오로프로판-1-올을 n' 가 8이고 그리고 W가 OH 또는 Cl인 화학식 (B)의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 화학식 (III)의 화합물의 제조 방법.

청구항 61

제60항에 있어서, W는 Cl인, 화학식 (III)의 화합물의 제조 방법.

청구항 62

제60항 또는 제61항에 있어서, 펜타플루오로프로판-1-올 대 화학식 (B)의 화합물의 비가 적어도 2:1인, 화학식 (III)의 화합물의 제조 방법..

청구항 63

2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1-올을 n' 가 8이고 그리고 W가 OH 또는 Cl인 화학식 (B)의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 화학식 (IV)의 화합물의 제조 방법.

청구항 64

제63항에 있어서, W는 Cl인, 화학식 (IV)의 화합물의 제조 방법.

청구항 65

제63항 또는 제64항에 있어서, 2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1-올 대 화학식 (B)의 화합물의 비는 적어도 2:1인, 화학식 (IV)의 화합물의 제조 방법.

청구항 66

제12항에 따른 조성물의 제조 방법으로서, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜탄-1-올을 n' 가 4이고 그리고 W가 OH 또는 Cl인 화학식 (B')의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하고; 그리고 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜탄-1-올을 n' 가 8이고 그리고 W가 OH 또는 Cl인 화학식 (B'')의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 조성물의 제조 방법.

청구항 67

제66항에 있어서, W는 Cl인, 조성물의 제조 방법.

청구항 68

제66항 또는 제67항에 있어서, 1단계 반응으로 수행되는, 조성물의 제조 방법.

청구항 69

제66항 내지 제68항 중 어느 한 항에 있어서, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜탄-1-올 대 화학식 (B')의 화합물과 화학식 (B'')의 화합물을 합한 양의 비가 적어도 2:1인, 방법.

청구항 70

화학식 (I) 내지 화학식 (VI)의 화합물 중 어느 1종의 화합물의 열 전달제로서의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다이에스터 화합물, 그의 용도 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 명세서에서 정보 또는 이전에 공개된 문헌의 목록 또는 논의는 그 정보 또는 문헌이 최신 기술의 일부이거나 공통의 일반적인 지식인 것을 인정하는 것으로서 반드시 간주되는 것은 아니다.

배경 기술

[0003] 플루오로카본계 화합물은 현재 다수의 상업적인 응용 및 산업적인 응용, 예컨대 추진제(propellant), 발포제 및

열 전달 유체에서 사용된다. 불소계 화합물, 특히 (하이드로)플루오로올레핀의 열 전달 유체로서의 관심 및 용도는 새로운 냉매가 추구됨에 따라서 증가하였다.

[0004] 다이클로로다이플루오로메탄(냉매 R-12)은 냉매 특성의 적합한 조합을 갖기 때문에, 수 년 동안 가장 널리 사용되는 냉매였다. 완전히 할로겐화된 클로로플루오로카본 및 부분적으로 할로겐화된 클로로플루오로카본, 예컨대 다이클로로다이플루오로메탄 및 클로로다이플루오로메탄이 지구의 보호 오존층을 손상시킨다는 국제적인 염려로 인해서, 그의 제조 및 사용이 엄격하게 제한되어야 하고, 결국에는 완전히 중단되어야 한다는 일반 협정서가 존재한다. 다이클로로다이플루오로메탄의 사용은 1990년대에 중단되었다.

[0005] 클로로다이플루오로메탄(R-22)은 그의 더 낮은 오존 파괴 지수로 인해서 R-12에 대한 대체제로서 도입되었다. R-22가 강력한 온실 가스라는 염려 이후에, 그의 사용이 또한 중단되고 있다. R-410A 및 R-407(R-407A, R-407B 및 R-407C 포함)이 R-22에 대한 대체 냉매로서 도입되었다. 그러나, R-22, R-410A 및 R-407 냉매 모두는 높은 지구 온난화 지수(GWP, 온실 온난화 지수라고도 알려짐)를 갖는다.

[0006] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(냉매 R-134a)이 R-12에 대한 대체 냉매로서 도입되었다. 그러나, 낮은 오존 파괴 지수를 가짐에도 불구하고, R-134a는 1430의 GWP를 갖는다. 더 낮은 GWP를 갖는 R-134a에 대한 대체제를 찾는 것이 바람직할 것이다.

[0007] R-152a(1,1-다이플루오로에탄)가 R-134a에 대한 대안으로서 확인되었다. 그것은 R-134a보다 약간 더 효율적이고, 120의 온실 온난화 지수를 갖는다. 그러나, R-152a의 가연성(flammability)이 너무 높아서, 예를 들어 이동식 공기조화 시스템에서의 그의 안전한 사용을 허용하지 않는다고 판단된다. 특히, 공기 중에서의 그의 가연성 하한은 너무 낮고, 그의 화염 속도는 너무 높고, 그의 발화 에너지는 너무 낮다.

[0008] (하이드로)플루오로올레핀, 특히 테트라플루오로프로펜이 다양한 열 전달 장치에서 사용하기에 가능한 냉매로서 제안되었다.

[0009] 열 전달 유체는 예컨대 가열 시스템 및 냉각 시스템에서 윤활제와 조합되어 종종 사용된다. 그러한, 윤활제는 열 전달 시스템의 연속적인 매끄러운 작동을 보장하기 위해서 열 전달 조성물에 포함된다.

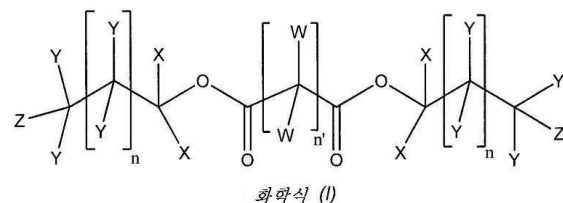
[0010] 열 전달 조성물에서 사용되는 윤활제는 조성물 중의 냉매와 상용성일 필요가 있다. 윤활제와 냉매의 상용성은 다수의 인자, 예컨대 작동 온도 범위의 일부에서의 적어도 부분적인 혼화성에 대한 욕구, 낮은 열화 경향성 또는 사용시 낮은 반응 경향성, 및 응용에 적절한 점도에 관련된다.

[0011] 따라서, 열 전달 유체, 즉 현재 사용되고 있는 것 및 대체 조성물로서 제안된 것 모두와 함께 사용될 수 있는 윤활제에 대한 필요성이 존재한다. 특히, 윤활제로서 성공적으로 기능하는 것 이외에, 매우 다양한 열 전달 유체와 혼화성이고, 적절한 점도를 보유하고, 열 전달 유체의 성능을 감소시키지 않고, 낮은 가연성을 갖는 윤활제가 바람직하다.

[0012] 자동차 공기조화에서 사용되는 열 전달 유체를 위해서는 낮은 가연성을 갖는 윤활제가 특히 중요한데, 그 이유는 그러한 조성물은 엔진의 고온 금속 표면과 접촉하게 될 위험이 있기 때문이다.

발명의 내용

[0013] 본 발명은 하기 화학식 (I)의 화합물을 제공함으로써 상기 문제점 및 다른 문제점을 해결한다:



- [0014]
- [0015] 식 중,
- [0016] W는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;
- [0017] X는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;
- [0018] Y는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

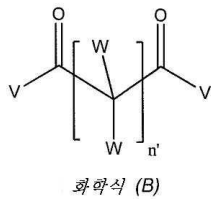
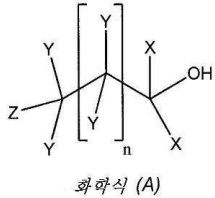
[0019] Z는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

[0020] n은 1 내지 8의 정수이고; 그리고

[0021] n'는 1 내지 12의 정수이다.

[0022] 또한 본 발명에서는 화학식 (I)의 1종 이상의 화합물과 함께, 열 전달 유체를 포함하는 조성물이 제공된다.

[0023] 본 발명에서는 하기 화학식 (A)의 화합물을 하기 화학식 (B)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법이 제공된다:



[0024]

[0025] 상기 식 중,

[0026] W는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0027] X는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

[0028] Y는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0029] Z는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

[0030] V는 Cl 및 OH로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

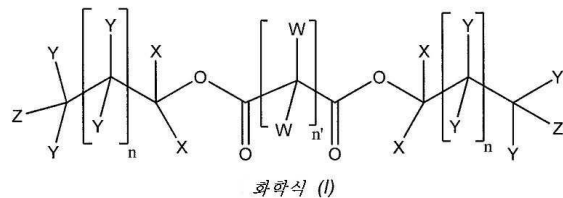
[0031] n은 1 내지 8의 정수이고; 그리고

[0032] n'는 1 내지 12의 정수이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 화합물

[0034] 일 양상에서, 본 발명은 하기 화학식 (I)의 화합물을 제공한다:



[0035]

[0036] 상기 식 중,

[0037] W는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0038] X는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

[0039] Y는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

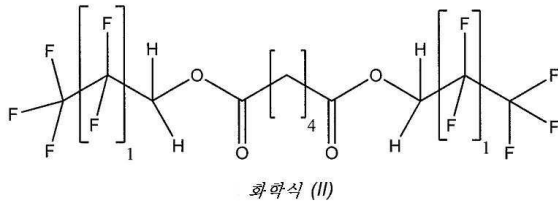
[0040] Z는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

[0041] n은 1 내지 8의 정수이고; 그리고

[0042] n'는 1 내지 12의 정수이다.

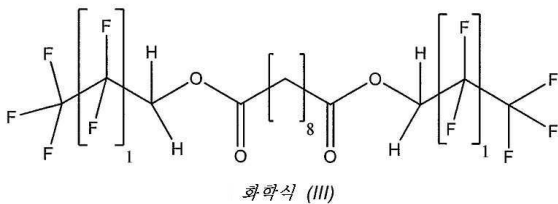
[0043] 실시형태에서, W 및 X는 독립적으로 H 또는 F, 바람직하게는 H이다. 바람직하게는, Y는 F이다. 바람직하게는, Z는 H 또는 F이다. 유리하게는, n은 1 내지 5의 정수, 예를 들어, 2 내지 5의 정수이다. 바람직하게는, n'는 1 내지 10의 정수, 예를 들어, 2 내지 8의 정수, 예를 들어 3, 4, 5 또는 6이다.

[0044] 본 발명의 실시형태에서, 화학식 (I)의 화합물은 하기 화학식 (II)의 화합물이다:



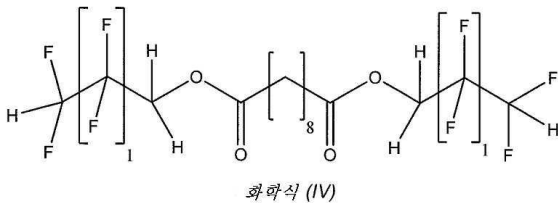
[0045]

[0046] 본 발명의 추가 실시형태에서, 화학식 (I)의 화합물은 하기 화학식 (III)의 화합물이다:



[0047]

[0048] 본 발명의 대안적인 실시형태에서, 화학식 (I)의 화합물은 하기 화학식 (IV)의 화합물이다:



[0049]

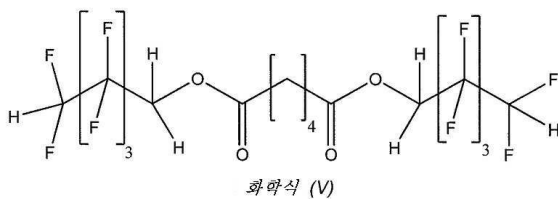
[0050] 본 발명의 실시형태에서, 화학식 (I)의 적어도 2종의 상이한 화합물을 포함하는 조성물이 제공된다.

[0051] 실시형태에서, n의 값은 화학식 (I)의 적어도 2종의 화합물에 대해서 동일하다. 대안적으로, 화학식 (I)의 적어도 2종의 화합물에 대한 n의 값은 상이하다.

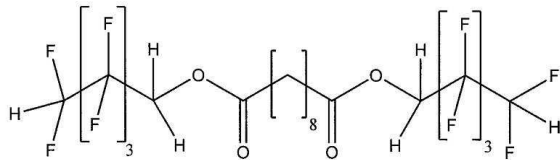
[0052] 실시형태에서, n'의 값은 화학식 (I)의 적어도 2종의 화합물에 대해서 동일하다. 대안적으로, 화학식 (I)의 적어도 2종의 화합물에 대한 n'의 값은 상이하며, 예컨대 하나의 n' 값은 나머지 것의 2배이다.

[0053] 실시형태에서, X, Y 또는 Z의 정의는 화학식 (I)의 적어도 2종의 화합물에 대해서 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, Z의 정의는 모두 H일 수 있거나, 모두 F일 수 있거나, 화학식 (I)의 화합물 중 하나에 대해서는 H이고 또 다른 화학식 (I)의 화합물에 대해서는 F일 수 있다.

[0054] 추가 실시형태에서, 화학식 (I)의 적어도 2종의 화합물을 포함하는 조성물이 제공되며, 여기서 화학식 (I)의 적어도 1종의 화합물은 하기 화학식 (V)의 화합물이고, 화학식 (I)의 적어도 1종의 화합물은 하기 화학식 (VI)의 화합물이다:



[0055]



화학식 (VI)

[0056]

[0057]

화학식 (I)의 화합물은 폴리알킬렌 글리콜(PAG)계 윤활제 및/또는 폴리올 에스터(POE)계 윤활제보다 덜 가연성이다. 바람직하게는, 화학식 (I)의 화합물은 약 500℃ 이상, 예컨대 510℃, 520℃, 530℃, 540℃, 550℃, 560℃, 570℃, 580℃, 590℃, 바람직하게는 약 600℃ 이상, 예를 들어 610℃, 620℃, 630℃ 또는 640℃의 최저 발화 온도를 갖는다.

[0058]

유리하게는, 화학식의 화합물은 열 전달 유체, 특히 불소계 열 전달 유체와 높은 정도의 혼화성을 갖는다.

[0059]

바람직하게는, 화학식 (I)의 화합물은 약 -20℃ 내지 약 -70℃, 예컨대 약 -25℃ 내지 약 -60℃, 바람직하게는 약 -30℃ 내지 약 -50℃의 용융점을 가질 것이다.

[0060]

바람직하게는, 화학식 (I)의 화합물은 예컨대 냉각 또는 공기조화 장치에서 열 전달 유체와 함께 사용하기에 적절한 점도를 가질 것이다. 편리하게는, 화학식 (I)의 화합물은 약 20 내지 약 70 cSt, 예컨대 25 내지 약 65 cSt, 약 30 내지 약 60 cSt 또는 약 35 내지 약 55 cSt의 점도를 갖는다. 바람직하게는, 화학식 (I)의 화합물은 약 40 내지 약 50 cSt의 점도를 가질 것이다.

[0061]

화학식 (I)의 화합물은 추가로 열 전달제로서 사용될 수 있다.

[0062]

본 발명의 조성물

[0063]

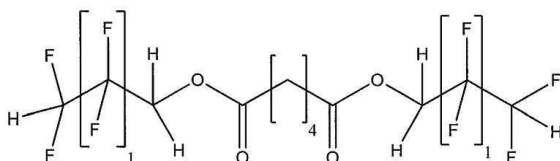
또 다른 양상에서, 본 발명은 화학식 (I)의 1종 이상의 화합물과 함께, 열 전달 유체를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0064]

실시형태에서, 조성물은 열 전달 유체 및 화학식 (II), 화학식 (III) 또는 화학식 (IV)의 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 조성물은 화학식 (I)의 적어도 2종의 화합물을 포함할 수 있고, 예를 들어, 여기서 화학식 (I)의 적어도 1종의 화합물은 화학식 (V)의 화합물이고, 화학식 (I)의 적어도 1종의 화합물은 화학식 (VI)의 화합물이다.

[0065]

대안적인 실시형태에서, 조성물은 열 전달 유체 및 하기 화학식 (VII)의 화합물을 포함할 수 있다:



화학식 (VII)

[0066]

[0067]

바람직하게는, 열 전달 유체는 (하이드로)플루오로올레핀(HFO), 하이드로플루오로카본(HFC), 클로로플루오로카본(CFC), 하이드로클로로플루오로카본(HCFC) 및 탄화수소의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함한다.

[0068]

유리하게는, 열 전달 유체는 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(R-1234ze), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(R-1234yf), 3,3,3-트라이플루오로프로펜(R-1243zf), 1,1,1-트라이플루오로-2-클로로프로펜(R-1233xf), 1,1,1-트라이플루오로-3-클로로프로펜(R-1233zd), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(R-134a), 1,1-다이플루오로에탄(R-152a), 다이플루오로메탄(R-32), 플루오로에탄(R-161), 펜타플루오로에탄(R-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(R-134), 프로판, 프로필렌, 이산화탄소, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(R-245fa), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(R-236fa), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(R-227ea), 1,1,1-트라이플루오로에탄(R-143a), n-부탄, 아이소-부탄 및 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(R-365mfc), 예컨대 R-1234ze, R-1234yf, R-1243zf, R-134a, R-152a 및 R-32의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0069]

의문을 방지하기 위해서, 화합물이 2개의 구조 이성질체, 예를 들어, 이중 결합 주위의 시스 이성질체 및 트랜스 이성질체 중 하나로서 존재할 수 있는 경우, 이성질체를 지정하지 않는(예를 들어 R-1234ze 또는 R-1233zd) 그 용어의 사용은 둘 중 하나의 이성질체를 지칭한다는 것을 이해해야 한다.

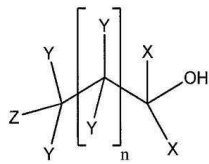
- [0070] 일부 실시형태에서, 열 전달 유체는 테트라플루오로프로펜을 포함한다. 바람직하게는, 열 전달 유체는 R-1234ze를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 열 전달 유체는 R-1234ze(E)를 포함한다. 유리하게는, 열 전달 조성물은 R-1234yf를 포함한다.
- [0071] 유리하게는, 본 발명의 조성물은 폴리알킬렌 글리콜(PAG)계 윤활제 및/또는 폴리올 에스터(POE)계 윤활제와 조합된 동일한 열 전달 유체를 포함하는 조성물보다 덜 가연성이다.
- [0072] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 열 전달 유체 단독보다 덜 가연성이다.
- [0073] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 약 500℃ 이상, 예컨대 510℃, 520℃, 530℃, 540℃, 550℃, 560℃, 570℃, 580℃, 590℃, 바람직하게는 약 600℃ 이상, 예를 들어 610℃, 620℃, 630℃ 또는 640℃의 최저 발화 온도를 갖는다.
- [0074] 실시형태에서, 본 발명의 조성물은 비가연성일 수 있다.
- [0075] 가연성은 (Addendum 34p dated 2004)에 따른 시험 방법을 이용하는 ASTM 표준 E-681을 도입한 ASHRAE 표준 34에 따라서 측정될 수 있고, 그의 전문은 참고로 본 명세서에 포함된다.
- [0076] 편리하게는, 본 발명의 조성물의 지구 온난화 지수(GWP)는 약 3500, 3000, 2500 또는 2000 미만일 수 있다. 예를 들어, GWP는 2500, 2400, 2300, 2200, 2100, 2000, 1900, 1800, 1700, 1600 또는 1500 미만일 수 있다. 본 발명의 조성물의 GWP는 바람직하게는 1400, 1300, 1200, 1100, 1000, 900, 800, 700, 600 또는 500 미만이다.
- [0077] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 0 또는 0 근처의 오존 파괴를 갖는다.
- [0078] 실시형태에서, 본 발명의 조성물은 열 전달 유체 단독보다 개선된 열 전달 특성을 갖는다.
- [0079] 이론에 얽매이지 않더라도, 화학식 (I)의 화합물이 열 전달체로서 추가로 작용할 수 있기 때문에, 본 발명의 조성물의 열 전달 특성을 증가시킨다고 여겨진다.
- [0080] 유리하게는, 조성물은 안정화제를 추가로 포함한다.
- [0081] 바람직하게는 안정화제는 다이엔계 화합물, 포스페이트, 페놀 화합물 및 에폭사이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0082] 편리하게는, 조성물은 추가의 난연제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0083] 바람직하게는, 난연제는 트라이-(2-클로로에틸)-포스페이트, (클로로프로필) 포스페이트, 트라이-(2,3-다이브로모프로필)-포스페이트, 트라이-(1,3-다이클로로프로필)-포스페이트, 다이암모늄 포스페이트, 다양한 할로젠화된 방향족 화합물, 산화 안티모니, 알루미늄 삼산화물, 폴리염화비닐, 플루오르화된 아이오도카본, 플루오르화된 브로모카본, 트라이플루오로 아이오도메탄, 퍼플루오로알킬 아민, 브로모-플루오로알킬 아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0084] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 포함하는 열 전달 장치 및/또는 열 전달 장치에서의 본 발명의 조성물의 용도를 제공한다.
- [0085] 실시형태에서, 열 전달 장치는 냉각 장치이다.
- [0086] 편리하게는, 열 전달 장치는 자동차 공기조화 시스템, 가정용 공기조화 시스템, 상업용 공기조화 시스템, 가정용 냉장 시스템, 가정용 냉각 시스템, 상업용 냉장 시스템, 상업용 냉동 시스템, 칠러(chiller) 공기조화 시스템, 칠러 냉각 시스템, 및 상업용 또는 가정용 열 펌프 시스템으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0087] 바람직하게는, 열 전달 장치는 컴프레서를 포함한다.
- [0088] 본 발명의 추가 양상에 따라서, 물품의 냉각 방법이 제공되며, 그 방법은 본 발명의 조성물을 응축시키고, 그 후 조성물을 냉각될 물품 부근에서 증발시키는 것을 포함한다.
- [0089] 본 발명의 또 다른 양상에 따라서, 물품의 가열 방법이 제공되며, 그 방법은 본 발명의 조성물을 가열된 물품 부근에서 응축시키고, 그 후 조성물을 증발시키는 것을 포함한다.
- [0090] 본 발명의 추가 양상에 따라서, 본 발명의 조성물을 포함하는 기계식 발전 장치가 제공된다.
- [0091] 바람직하게는, 기계식 발전 장치는 랭킨 사이클(Rankine Cycle) 또는 그의 변형을 사용하여 열로부터 일을 생성하도록 개작된다.

[0092] 본 발명의 또 다른 양상에 따라서, 기존의 열 전달 유체를 제거하고, 본 발명의 조성물을 도입하는 단계를 포함하는 열 전달 장치의 재조절(retrofitting) 방법이 제공된다. 바람직하게는, 열 전달 장치는 냉각 장치이다. 유리하게는, 열 전달 장치는 공기조화 시스템이다.

[0093] 본 발명의 추가 양상에 따라서, 화학식 (I) 내지 화학식 (IV)의 1종 이상의 화합물을 첨가함으로써 조성물의 가연성을 감소시키는 방법이 제공된다.

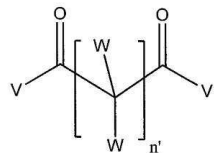
[0094] 본 발명의 화합물 및 조성물의 제조 방법

[0095] 본 발명은 하기 화학식 (A)의 화합물을 하기 화학식 (B)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 화학식 (I)의 화합물의 제조 방법을 제공한다:



화학식 (A)

[0096]



화학식 (B)

[0097]

[0098] 식 중,

[0099] W는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0100] X는 H, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

[0101] Y는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0102] Z는 H, F, Cl, Br, 또는 I로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0103] V는 Cl 및 OH로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0104] n은 1 내지 8의 정수이고; 그리고

[0105] n'는 1 내지 12의 정수이다.

[0106] 실시형태에서 W 및 X는 독립적으로 H 또는 F, 바람직하게는 H이다. 바람직하게는, Y는 F이다. 바람직하게는, Z는 H 또는 F이다. 편리하게는, V는 Cl이다. 유리하게는, n은 1 내지 5의 정수이다. 바람직하게는, n'는 1 내지 10의 정수, 예를 들어 2 내지 8의 정수, 예컨대 3, 4, 5 또는 6이다.

[0107] 바람직하게는, 화학식 (A)의 화합물 대 화학식 (B)의 화합물의 몰비는 적어도 2:1이다.

[0108] 본 발명의 양상에서, 펜타플루오로프로판-1-올을 화학식 (B)(식 중, n'는 4이고, W는 OH 또는 Cl이고, 바람직하게는 W는 Cl임)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 화학식 (II)의 화합물의 제조 방법이 존재한다.

[0109] 유리하게는, 펜타플루오로프로판-1-올 대 화학식 (B)의 화합물의 몰비는 적어도 2:1이다.

[0110] 본 발명의 양상에서, 펜타플루오로프로판-1-올을 화학식 (B)(식 중, n'는 8이고, W는 OH 또는 Cl이고, 바람직하게는 W는 Cl임)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 화학식 (III)의 화합물의 제조 방법이 존재한다.

[0111] 유리하게는, 펜타플루오로프로판-1-올 대 화학식 (B)의 화합물의 몰비는 적어도 2:1이다.

[0112] 본 발명의 양상에서, 2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1-올을 화학식 (B)(식 중, n'는 8이고, W는 OH 또는 Cl이고, 바람직하게는 W는 Cl임)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 화학식 (IV)의 화합물의 제조 방법이 존재한다.

[0113] 유리하게는, 2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1-올 대 화학식 (B)의 화합물의 몰비는 적어도 2:1이다.

[0114] 본 발명의 양상에서, 화학식 (I)의 적어도 2종의 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법이 존재하는데, 여기서 화학식 (I)의 적어도 1종의 화합물은 화학식 (V)의 화합물이고, 화학식 (I)의 적어도 1종의 화합물은 화학식 (VI)의 화합물이며, 그 방법은 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜탄-1-올을 화학식 (B')(식 중, n'는 4이고, W는 OH 또는 Cl임)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하고; 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜탄-1-올을 화학식 (B'')(식 중, n'는 8이고, W는 OH 또는 Cl이고, 바람직하게는 W는 Cl임)의 화합물과 반응시키는 것을 포함한다.

[0115] 일부 실시형태에서, 방법은 1단계 반응으로 수행된다. 유리하게는, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜탄-1-올 대 화학식 (B)의 화합물과 화학식 (B'')의 화합물을 합한 양의 몰비는 적어도 2:1이다.

[0116] 본 발명의 조성물은 화학식 (I) 내지 화학식 (VI)의 1종 이상의 화합물을 열 전달 유체와 혼합하는 방법에 의해서 제조될 수 있다.

[0117] 본 발명의 조성물은 본 발명의 방법을 통해서 제조된 화학식 (I)의 1종 이상의 화합물을 열 전달 유체와 혼합함으로써 제조될 수 있다.

[0118] 바람직하게는, 열 전달 유체는 (하이드로)플루오로올레핀(HFO), 하이드로플루오로카본(HFC), 클로로플루오로카본(CFC), 하이드로클로로플루오로카본(HCFC) 및 탄화수소의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함한다.

[0119] 유리하게는, 열 전달 유체는 R-1234ze, R-1234yf, R-1233xf, R-1233zd, R-1243zf, R-134a, R-152a, R-32, R-161, R-125, R-134, 프로판, 프로필렌, 이산화탄소, R-245fa, R-236fa, R-227ea, R-143a, n-부탄, 아이소-부탄 및 R-365mfc의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함한다.

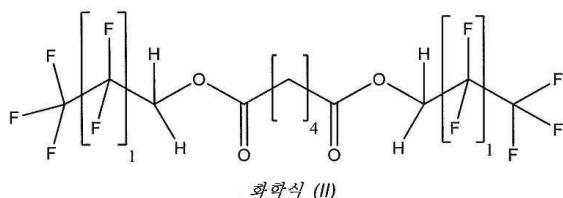
[0120] 편리하게는, 열 전달 유체는 R-1234ze, R-1234yf, R-1233xf, R-1233zd, R-1243zf, R-134a, R-152a 및 R-32의 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함한다.

[0121] 바람직하게는, 열 전달 유체는 R-1234ze를 포함한다.

[0122] 바람직하게는, 열 전달 유체는 R-1234yf를 포함한다.

[0123] 실시예

[0124] **화학식 (II)의 화합물의 합성**



[0125]

[0126] 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판-1-올(110g, 0.73mol)을 응축기 및 첨가 깔때기가 장치된 250ml 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 알코올을 교반하고, 40℃로 가열하였다. 아디포일 클로라이드(44.6g, 0.24mol)를 첨가 깔때기에 주입하고, 알코올에 천천히 첨가하였다. 혼합물을 40℃에서 대략 4 내지 5시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 이어서 과량의 알코올을 진공 하에서 제거하였다. 남아있는 투명한 오일을 여과하여 입자를 제거하고, 이어서 활성 분자체를 상에서 건조시켰다. 반응은 화학식 (II)의 화합물 78.5g(78.5% 수율)을 제공하였다.

[0127] ^1H 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)

[0128] ^{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 $\text{CH}_2\text{C=O}$), δ 23.28 - 23.62(d CH_2)

[0129] ^{19}F NMR (DMSO): δ -6.17 - -5.49 (s 6F), δ -47.37 - -45.47 (s 4F)

[0130] IR: 1764 cm^{-1} (OC=O), 1197 cm^{-1} (C-O), 1137 cm^{-1} (C-F)

[0131] TGA: 240 내지 260℃의 비등 범위를 제공하는 하나의 질량 손실이 인지됨. 불순물 없음

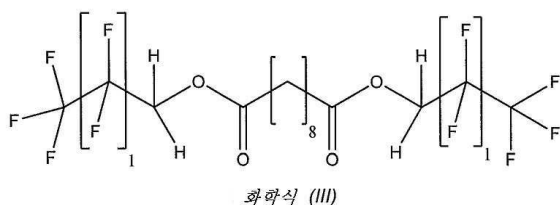
[0132] 밀도: 1.42 g/ml

[0133] 점도: 7.06 cP

RPM	센티푸아즈 (cP)	토크(%)
<10	범위 밖	범위 밖
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	범위 밖	범위 밖

[0134]

[0135] 화학식 (III)의 화합물의 합성



[0136]

[0137] 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판-1-올(96.6g, 0.64mol)을 응축기 및 첨가 깔때기가 장치된 250ml 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 알코올을 교반하고, 40℃로 가열하였다. 세바코일 클로라이드(51.3g, 0.21mol)를 첨가 깔때기에 주입하고, 알코올에 천천히 첨가하였다. 혼합물을 40℃에서 대략 4 내지 5시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 이어서 과량의 알코올을 진공 하에서 제거하였다. 남아있는 투명한 오일을 여과하여 입자를 제거하고, 이어서 활성 분자체 상에서 건조시켰다. 반응은 화학식 (III)의 화합물 40.9g(40.9% 수율)을 제공하였다. 수율은 칭량 전에 생성물의 부주의한 손실로 인해서 예상한 것보다 낮다.

[0138] ^1H 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)

[0139] ^{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 $\text{CH}_2\text{C=O}$), δ 27.97 - 28.44 (m C_2H_4), δ 24.02 - 24.36 (d C_2H_4)

[0140] ^{19}F NMR (DMSO): δ -8.98 - -8.29 (s 6F), δ -48.29 (s 4F)

[0141] IR: 1764 cm^{-1} (OC=O), 1197 cm^{-1} (C-O), 1149 cm^{-1} (C-F)

[0142] TGA: 280 내지 310℃의 비등 범위를 제공하는 하나의 질량 손실이 인지됨. 불순물 없음

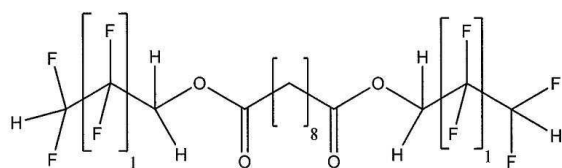
[0143] 밀도: 1.31 g/ml

[0144] 점도: 10.51 cP

RPM	센티푸아즈 (cP)	토크(%)
<10	범위 밖	범위 밖
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	범위 밖	범위 밖

[0145]

[0146] 화학식 (IV)의 화합물의 합성



화학식 (IV)

[0147]

[0148] 2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1-올(82.88g, 0.63mol)을 응축기 및 첨가 깔때기가 장치된 250ml 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 알코올을 교반하고, 40℃로 가열하였다. 세바코일 클로라이드(50.05g, 0.21mol)를 첨가 깔때기에 주입하고, 알코올에 천천히 첨가하였다. 혼합물을 40℃에서 대략 4 내지 5시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 이어서 과량의 알코올을 진공 하에서 제거하였다. 남아있는 투명한 오일을 여과하여 입자를 제거하고, 이어서 활성 분자체 상에서 건조시켰다. 반응은 화학식 (IV)의 화합물 60g(67% 수율)을 제공하였다.

[0149] ^1H 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)

[0150] ^{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 $\text{CH}_2\text{C=O}$), δ 28.10 - 28.34 (m C_2H_4), δ 24.10 (s C_2H_4)

[0151] ^{19}F NMR (DMSO): δ -50.20 - -50.17 (s 4F), δ -64.40 - -64.36 (s 4F)

[0152] IR: 1756 cm^{-1} (OC=O), 1108 cm^{-1} (C-F)

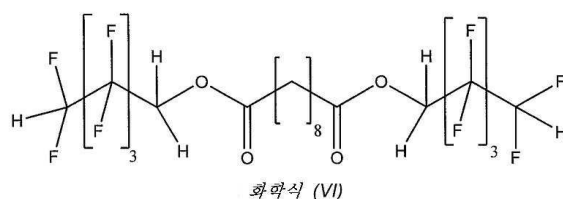
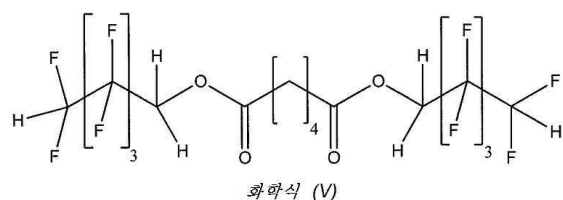
[0153] TGA: 330 내지 350℃의 비등 범위를 제공하는 하나의 질량 손실이 인지됨.

[0154] 밀도: 1.28 g/ml

[0155] 점도: 26.33 cP

RPM	센티푸아즈 (cP)	토크(%)
2	범위 밖	범위 밖
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	범위 밖	범위 밖

[0156]
[0157] 화학식 (V)의 화합물과 화학식 (VI)의 화합물의 1:1 조합물의 합성



[0159]
[0160] 세바코일 클로라이드(32.66g, 0.14mol) 및 아디포일 클로라이드(25.00g, 0.14mol)를 응축기 및 첨가 깔때기가 장치된 250ml 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 산 클로라이드 혼합물을 실온에서 교반하였다. 1H, 1H, 5H-옥타플루오로펜탄-1-올(133.31g, 0.55mol)을 첨가 깔때기에 주입하고, 혼합물에 천천히 첨가하였다. 혼합물을 40℃에서 대략 7시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 이어서 반응 혼합물을 후처리하였다. 남아있는 투명한 오일을 여과하여 입자를 제거하고, 이어서 활성 분자체 상에서 건조시켰다. 반응은 화학식 (V)의 화합물 및 화학식 (VI)의 화합물 123g을 제공하였다.

[0161] ^1H 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)

[0162] ^{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 $\text{CH}_2\text{C=O}$), δ 28.01 - 28.27 (d C_2H_4), δ 24.07 (s C_2H_4), δ 23.32 (s C_2H_4)

[0163] ^{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)

[0164] IR: 1759 cm^{-1} (OC=O), 1126 cm^{-1} (C-F)

[0165] TGA: 320 내지 365℃의 비등 범위를 제공하는 하나의 질량 손실이 인지됨. 불순물 없음.

[0166] 밀도: 1.49 g/ml

[0167] 점도: 41.04 cP

RPM	센티푸아즈 (cP)	토크(%)
<2	범위 밖	범위 밖
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	범위 밖	범위 밖

[0168]

[0169] 이어서 개별적으로 제조된 오일(화학식 (V)의 화합물 및 화학식 (VI)의 화합물)을 3종의 상이한 물비 각각 1:1, 1:2 및 2:1로 함께 혼합하였다. 이어서, 모든 혼합물에 대해서 점도 및 밀도 측정을 수행하였다.

오일 혼합물	점도			밀도 (g/ml)
	RPM	센티푸아즈 (cP)	토크(%)	
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	

[0170]

[0171] 가연성

[0172] 본 발명의 선택된 플루오르화된 유체를 시험하여 그 단독의 가연성 및/또는 연소성(combustibility)을 평가하였고, 플루오로카본 냉매 조성물과 혼합하였다. 플루오르화된 종이 구매 가능한 폴리알킬렌 글리콜(PAG) 및 폴리에스테르(POE) 윤활 재료에 비해서 높은 연소 온도를 나타내는 것을 발견하였다.

[0173] 실험 방법 - 고온 매니폴드(hot manifold) 시험

[0174] ISO 표준 ISO 20823:2003에 기술된 바와 같은 시험 장치 및 시험 방법을 사용하여, 고온 금속 표면과 접촉할 때

유체의 발화 용이성을 평가하였다. 이러한 시험에서, 유체의 액적(droplet)을 수평선에 대해서 작은 각도로 기울어져 있고, 원통형 본체의 한 측면에 액체를 포획하기 위한 수평 홈통(gutter)이 추가로 장치된 내부의 가열된 원통형의 고온 표면 상에 수직으로 아래로 떨어뜨렸다(상기 표면을 이하에서 "매니폴드"라 기재한다).

[0175] 발화가 관찰될 때까지 매니폴드의 온도를 단계적으로 증가시켰다. 각각의 시험 동안 발화의 특징 및 활기에 대한 관찰을 또한 기록하였다. 본 발명의 5종의 유체, 2종의 PAG 유형 윤활제(니뽀 덴소(Nippon Denso) ND12 및 다폰(Daphne) FD46XG) 및 1종의 POE 윤활제(엠카레이트(Emkarate) RL68H)를 시험하였다. 퍼플루오르화된 윤활 재료(듀폰 크리톡스(DuPont Krytox)TM GPL150)를 또한 비교예로서 시험하였다. 결과를 하기에 표로 나타낸다.

유체	발화가 일어나지 않는 온도(° C)	발화가 일어난 최저 온도 (° C)	관찰
화학식 (V)	633	643	즉시 발화됨
화학식 (VI)	608	615	즉시 발화됨
화학식 (VII)	604	615	즉시
화학식 (IV)의 화합물	626	635	30 초 지연 후 발화됨
화학식 (V)의 화합물과 화학식 (VI)의 화합물의 2:1 조합물	636	643	28 초 지연 후 발화됨
ND12 (PAG)	438	443	즉시 발화됨; 액체를 태워버림
FD46XG (PAG)	462	467	즉시 발화됨; 수집된 액체를 태워버림
RL68H (POE)	628	633	즉시 발화됨; 트레이 상부의 기체 또한 소적에 의해서 발화됨
크리톡스 GPL150	770	600 내지 770° C 범위에서 관찰되지 않음	연기가 나지만 화염은 없음

[0176]

[0177] 본 발명의 유체는 연소를 개시하기 위해서 PAG 유체보다 상당히 더 높은 표면 온도가 필요한 것이 명백하였다. 시험된 유체 중 2종은 또한 시험된 POE 유체와 대등하거나 더 높은 발화 온도를 갖는다. 이들 유체 둘 모두는 POE 유체보다 상당히 지연되고 덜 격렬한 연소를 나타낸다.

[0178] 실험 방법 - 냉매 혼합물 중에서의 시험

[0179] 고온 금속 표면과 접촉할 때, 본 발명의 유체 중 하나(화학식 (V)의 화합물과 화학식 (VI)의 화합물의 2:1 조합물)와 냉매 유체 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(R-1234yf)의 혼합물의 연소 거동을 연구하였다. 냉매 R1234yf는 자동차 공기조화 시스템에 적합한 유체로서 제안되어 있는데, 시스템으로부터의 누출은 고온 엔진 표면을 접촉하는 냉매/오일 혼합물의 분무를 유발할 수 있다.

[0180] 한 측면이 30cm이고, 투명한 측면 및 전면부 및 강철 후면, 상단부 및 하단부를 갖는 밀폐된 육면체 시험 챔버를 포함하는 장치를 사용하였다. 2개의 측면부를 경첩으로 고정(hinging)시켜서 발화 이벤트 시 압력 경감의 수단을 제공하였다.

[0181] 밀폐된 전면부를 갖고, 직경이 약 75mm이고, 길이가 약 70mm인 수평 중공 강철 실린더를 그의 중심점이 바닥판 위로 대략 160mm에 놓이도록 챔버의 강철 후면부 상에 장착하였다. 화염 제트가 실린더로 향하는 옥시-아세틸렌

토치를 사용함으로써 시험 셀 외부로부터 내부 표면 상에서 이 실린더를 가열하였다. 열전대를 실린더의 상단 및 하단에 스팟 용접하고, 각각의 열전대가 나타내는 온도가 일정하고, 서로 10 K 이내일 때까지 가열 토치 기체 비율을 조정하였다. 추가 열전대를 사용하여 시험 챔버의 상단, 중간 및 하단에서 공기 온도를 모니터링하였다. 뜨거운 표면이 정상 상태일 때, 냉매와 윤활제의 액체 혼합물을 주입 지점으로서 스와겔록 튜빙(Swagelok tubing)(외경 6mm)의 더 짧은 파이프 부분을 사용하여, 시험 챔버에 주입하였다. 튜브는 시험 챔버의 기저부에서 중심에 장착되어 있고, 시험 챔버 내로 약 10mm 돌출되어 있었다. 이것이 챔버로 들어가는 기화된 냉매 및 액체의 수직 분무를 유발하였고, 그의 모멘텀이 챔버 분위기로의 신속한 혼합을 보장하였다. 사용된 기하학적 형상을 설명하기 위해서 시험 셀의 도면을 도 1에 도시한다.

- [0182] 각각의 실험의 경우, 일정한 양(약 20 그램)의 냉매/오일 혼합물을 공급물 저장 용기에 넣고, 솔레노이드 밸브에 의해서 그리고 초기에는 실험실 주위 온도(전형적으로는 18 내지 20℃)에서 챔버로부터 단리하였다. 냉매 중의 3중량%의 표준 농도를 사용하였다. 이것은 자동차 공기조화 시스템에서 순환하는 냉매의 오일 함량을 대표한다.
- [0183] 비디오 카메라를 사용하여 방출 및 임의의 후속 발화 이벤트를 촬영하였다. 솔레노이드 밸브를 개방할 때, 방출이 종결되었는지에 대한 지표로서 공급물 실린더 내부의 압력을 모니터링하였다. 화염(육안으로 그리고 열전대 판독치를 관찰함으로써)의 증거를 위해서 각각의 주입 후에 장치를 5분 동안 모니터링하였다. 각각의 주입 이벤트 후에, 다음 주입 전에 공기 퍼지를 사용하여 공급물 라인 및 시험 챔버를 플러싱하였다.
- [0184] 발화 이벤트가 관찰될 때까지 고온 표면의 온도를 계속해서 증가시켰다. 발화가 관찰되지 않은 각각의 온도의 경우, 재현성을 확인하기 위해서 적어도 하나의 반복 시험을 수행하였다.
- [0185] 화학식 (V)의 화합물과 화학식 (VI)의 화합물의 조합물 유체와 R-1234yf의 조합물의 경우 발화가 관찰되지 않은 최고 고온 표면 온도는 818℃인 것을 발견하였다. 발화가 관찰된 최저 온도는 822℃였다.
- [0186] R-1234yf와 PAG 윤활제 ND12(R-1234yf 냉매와 함께 사용되려는 목적인 윤활제)를 사용하여 비교 시험을 실시하였다. 이 혼합물을 사용할 경우 발화가 관찰되지 않은 최고 고온 표면 온도는 795℃임을 발견하였다. 발화가 관찰되지 않은 최저 온도는 802℃였다.
- [0187] 따라서 본 발명의 플루오르화된 유체는 이러한 시험에서 냉매 중의 동등한 질량 적재량에서 PAG 유체에 비해서 발화 개시를 지연시켰다.

도면

도면1

