

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5962827号
(P5962827)

(45) 発行日 平成28年8月3日 (2016.8.3)

(24) 登録日 平成28年7月8日 (2016.7.8)

(51) Int.Cl. F I

C O 7 C 21/18 (2006.01)

C O 9 K 5/04 (2006.01)

C 1 O M 107/34 (2006.01)

C O 9 K 3/30 (2006.01)

C O 9 K 3/00 (2006.01)

C O 7 C 21/18

C O 9 K 5/04 F

C 1 O M 107/34

C O 9 K 3/30 T

C O 9 K 3/00 1 1 1 B

請求項の数 14 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-157995 (P2015-157995)	(73) 特許権者	000002853
(22) 出願日	平成27年8月10日 (2015.8.10)		ダイキン工業株式会社
(65) 公開番号	特開2016-69371 (P2016-69371A)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(43) 公開日	平成28年5月9日 (2016.5.9)		梅田センタービル
審査請求日	平成27年8月10日 (2015.8.10)	(74) 代理人	110000796
(31) 優先権主張番号	特願2014-196451 (P2014-196451)		特許業務法人三枝国際特許事務所
(32) 優先日	平成26年9月26日 (2014.9.26)	(72) 発明者	高橋 一博
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	土屋 立美
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	山田 康夫
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロオレフィン類組成物及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロオレフィン類と水とを含み、
前記ハロオレフィン類の全量に対して、前記水の含有量が 2 0 0 重量 p p m 以下であり

、
熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤及び消火剤の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の用途に用いるハロオレフィン類組成物。

【請求項 2】

さらに酸素を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ハロオレフィン類の全量に対して、酸素の含有量が 0 . 3 5 m o l % 以下である、
請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ハロオレフィン類が、テトラフルオロプロペンである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記テトラフルオロプロペンが、2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンである、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記テトラフルオロプロペンが、1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンである、請

求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

ポリアルキレングリコール及びポリオールエーテルの少なくとも一方を潤滑油として含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

ハロオレフィン類と水とを含み、前記ハロオレフィン類の全量に対して、前記水の含有量が 200 重量 ppm 以下であるハロオレフィン類組成物の、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤及び消火剤の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の用途としての使用。

【請求項 9】

前記組成物がさらに酸素を含む、請求項 8 に記載の使用。

【請求項 10】

前記ハロオレフィン類の全量に対して、前記酸素の含有量が 0.35 mol % 以下である、請求項 9 に記載の使用。

【請求項 11】

前記ハロオレフィン類が、テトラフルオロプロペンである、請求項 8 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 12】

前記テトラフルオロプロペンが、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンである、請求項 11 に記載の使用。

【請求項 13】

前記テトラフルオロプロペンが、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンである、請求項 11 に記載の使用。

【請求項 14】

前記組成物がポリアルキレングリコール及びポリオールエーテルの少なくとも一方を潤滑油として含む、請求項 8 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロオレフィン類組成物及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

HFC - 125、HFC - 32 等に代表されるヒドロフルオロカーボン「HFC」は、オゾン層を破壊する物質として知られる CFC、HCFC 等に替わる重要な代替物質として広く用いられている。このような代替物質として、HFC - 32 と HFC - 125 の混合物である「HFC - 410A」や、HFC - 125、HFC - 134a 及び HFC - 143a の混合物である「HFC - 404A」等が知られている。

【0003】

上記代替物質は、例えば、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤等、多岐にわたる用途に利用されており、消費量も多い。一方で、上記物質はいずれも CO₂ の数千倍の温暖化能力（いわゆる「GWP」と称される）をもつため、これらの物質の拡散によって、地球温暖化におよぼす影響が大きいことが懸念されている。この地球温暖化対策として使用後の物質回収が行われているが、すべてを回収できるわけではなく、また、漏洩等による拡散も無視できない。冷媒、熱媒体の用途においては、CO₂ や炭化水素系物質による代替も検討されているものの、CO₂ 冷媒自体は効率が悪く、また、機器も大型化するので消費エネルギーを含めた総合的な温暖化ガス排出量の削減には課題が多い。また、炭化水素系物質は、その燃焼性の高さから安全性の面で問題が残る。

【0004】

上記問題を解決する物質として、現在では温暖化係数の低いハイドロハロオレフィン類が注目されている。ハイドロハロオレフィン類とは、水素、フッ素、塩素を含む不飽和炭

10

20

30

40

50

化水素の総称であり、たとえば、以下のような化学式で示される物質が含まれる。尚、化学式の後のカッコ内は、冷媒用途において一般的に用いられている冷媒番号を表している。

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (HFO-1216yc、ヘキサフルオロプロペンともいう。)
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (HFO-1225ye)
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf)
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFO-1234ze)
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (HFO-1243zf)
 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1233xf)
 $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1232xf)
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (HCFO-1233zd)
 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$ (HCFO-1223xd)
 $\text{CClF}_2\text{CCl}=\text{CHCl}$ (HCFO-1222xd)
 $\text{CFCl}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1231xf)
 $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ (HCO-1230xa)

これらの中でも特にフルオロプロペン類は、低GWPの冷媒、熱媒体の候補として有望な物質であるが、時間の経過等により徐々に分解が生じることがあり、決して安定性が高い物質とはいえない。そのため、このような物質を種々の用途に使用するにあたっては、その使用状況又は使用環境によって性能が徐々に低下する等の問題がある。

【0005】

フルオロプロペン類の安定性を高める方法としては、HFO-1234yfと CF_3I とを含む組成物にフェノール化合物を添加する方法が知られている（例えば、特許文献1等を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2005/103187号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記の方法では、フェノール化合物の作用によりHFO-1234yfの安定性が向上するものの、配合時のハンドリング性の観点からは課題が残るものである。また、上記のようにフェノール化合物を添加して安定性を向上させる方法では、フェノール化合物の作用によってフルオロプロペン類そのものの性能を低下させるおそれもあり、性能を維持しつつ安定性を向上させるという点においても課題が残るものであった。

【0008】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、分解及び酸化が抑制された安定性に優れるハロオレフィン類を含み、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤に用いるハロオレフィン類組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、分解及び酸化が抑制された安定性に優れるハロオレフィン類を含むハロオレフィン類組成物の熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤への使用を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ハロオレフィン類と水とを含む組成物を使用することで、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明は、下記のハロオレフィン類組成物及びその使用に関する。

1. ハロオレフィン類と水とを含み、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤及び消火剤の群から選ばれる少なくとも1種以上の用途に用いるハロオレフィン類組成物。

2. 前記ハロオレフィン類の全量に対して、前記水の含有量が200重量ppm以下である、上記項1に記載の組成物。

3. さらに酸素を含む、上記項1又は2に記載の組成物。

4. 前記ハロオレフィン類の全量に対して、酸素の含有量が0.35mol%以下である、上記項3に記載の組成物。

5. 前記ハロオレフィン類が、テトラフルオロプロペンである、上記項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

6. 前記テトラフルオロプロペンが、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンである、上記項5に記載の組成物。

7. 前記テトラフルオロプロペンが、1,3,3,3-テトラフルオロプロペンである、上記項5に記載の組成物。

10

8. ポリアルキレングリコール及びポリオールエーテルの少なくとも一方を潤滑油として含む、上記項1～7のいずれか1項に記載の組成物。

9. ハロオレフィン類と水とを含むハロオレフィン類組成物の、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤及び消火剤の群から選ばれる少なくとも1種以上の用途としての使用。

10. 前記ハロオレフィン類の全量に対して、前記水の含有量が200重量ppm以下である、上記項9に記載の使用。

11. 前記組成物がさらに酸素を含む、上記項9又は10に記載の使用。

12. 前記ハロオレフィン類の全量に対して、前記酸素の含有量が0.35mol%以下である、上記項9～11のいずれか1項に記載の使用。

20

13. 前記ハロオレフィン類が、テトラフルオロプロペンである、上記項9～12のいずれか1項に記載の使用。

14. 前記テトラフルオロプロペンが、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンである、上記項13に記載の使用。

15. 前記テトラフルオロプロペンが、1,3,3,3-テトラフルオロプロペンである、上記項13に記載の使用。

16. 前記組成物がポリアルキレングリコール及びポリオールエーテルの少なくとも一方を潤滑油として含む、上記項9～15のいずれか1項に記載の使用。

【発明の効果】

30

【0011】

本発明に係るハロオレフィン類組成物は、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤及び消火剤のうちのいずれかの用途に用いられ、水分を必須の成分として含有する。この水分が含まれることにより、ハロオレフィン類の安定性が向上する。すなわち、ハロオレフィン類の分子内二重結合が安定に存在することができ、また、ハロオレフィン類の酸化も起こりにくくなるので、ハロオレフィン類が有する性能が長期間にわたって損なわれにくい。従って、上記組成物は、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤として、安定した性能を発揮することができるので、これらの用途のいずれにも適している。

【0012】

40

また、本発明では、ハロオレフィン類と水とを含むハロオレフィン類組成物を、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤として使用する。上述のようにハロオレフィン類組成物中のハロオレフィン類は安定した状態であるので性能が低下しにくい。よって、上記組成物は熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤にいずれの用途の使用にも適している。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0014】

熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤及び消火剤の群から選ばれる少なくとも

50

1 種以上の用途に用いるハロオレフィン類組成物（以下「組成物」という）は、少なくともハロオレフィン類と水とを含む。

【0015】

組成物は、水分を必須の成分として含むことで、ハロオレフィン類の分子内二重結合が安定に存在でき、また、ハロオレフィン類の酸化も起こりにくくなるので、結果としてハロオレフィン類の安定性が向上する。

【0016】

上記ハロオレフィン類とは、フッ素、塩素等のハロゲン原子を置換基として有する不飽和炭化水素をいう。また、ハロオレフィン類は、すべての水素がハロゲン原子で置換されていてもよいし、一部の水素がハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロオレフィン類の炭素数は特に制限されるわけではないが、例えば、炭素数 3 ~ 10 である。ハロオレフィン類の炭素数は、組成物中におけるハロオレフィン類の安定性がより高まるという点で、3 ~ 8 であることが好ましく、3 ~ 6 であることが特に好ましい。組成物中に含まれるハロオレフィン類は、1 種のための化合物であってもよいし、異なる 2 種以上の化合物であってもよい。

【0017】

特に好ましいハロオレフィン類としては、テトラフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペンやトリフルオロプロペンが挙げられる。これらの化合物はいずれも、その異性体の種類については特に制限されない。特に好ましいハロオレフィン類の具体例としては、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yf)、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234ze)、1, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234ye)、1, 1, 2, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yc)、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン (HFO - 1225ye)、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン (HFO - 1225zc)、3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (HFO - 1243zf)、1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン (HFO - 1336mzz)、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロペンテン (HFO - 1429myz) 等が例示される。

【0018】

上記ハロオレフィン類は、公知の製造方法によって製造されたものを使用することができる。そのような製造方法の一例としては、フルオロアルカンを触媒の存在下に脱フッ化水素する方法が挙げられる（例えば、特表 2012 - 500182 号公報に記載の方法）。フルオロアルカンの炭素数は特に制限はないが、3 ~ 8 であることが好ましく、3 ~ 6 であることが特に好ましい。例えば、ハロオレフィン類がテトラフルオロプロペンであれば、原料としてペンタフルオロプロパンを使用し、これを触媒の存在下で脱フッ化水素反応を行うことで、テトラフルオロプロペンを製造することができる。具体的に、ハロオレフィン類が 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yf) であれば、原料として 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン及び/又は 1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロパンを使用し、これを触媒の存在下で脱フッ化水素反応を行えば 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yf) を得ることができる。また、ハロオレフィン類が 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234ze) であれば、原料として 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを使用し、これを触媒の存在下で脱フッ化水素反応を行えば 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234ze) が得られる。

【0019】

上記製造方法によってハロオレフィン類を製造する場合は、目的のハロオレフィン類の他に副生成物も含まれ得る。この場合、得られた生成物を精製するなどして副生成物を除去して、目的物の 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを純度良く得てもよい。あるいは、精製をしないか、精製の精度を下げるなどして副生成物を含んだ状態でハロオレフィン類を得るようにしてもよい。例えば、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを上述の製造法で製造する場合、副生成物として E 体及び Z 体の 1, 3, 3, 3 - テトラフル

10

20

30

40

50

オロプロペン等が生成する。この場合、得られた生成物を精製するなどして上記の副生成物を除去して、目的物の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを純度良く得てもよいし、E体及びZ体の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを副生成物として含んでいてもよい。従って、ハロオレフィン類が、フルオロアルカンを触媒の存在下に脱フッ化水素する方法によって製造された場合は、ハロオレフィン類には副生成物が含まれた状態であってよい。なお、上記製造方法では、触媒としては酸化クロム又はフッ素化された酸化クロム等のクロム触媒、その他の金属触媒を用いることができ、反応温度は200～500の範囲内で行うことができる。

【0020】

上記副生成物は、ハロオレフィン類の全量に対して0.1重量ppm以上10000重量ppm未満含まれていることが好ましく、この範囲であれば、ハロオレフィン類の安定化作用が阻害されるおそれは小さい。

10

【0021】

水の種類としては特に限定されず、蒸留水、イオン交換水、濾過水、水道水、その他、市販の純水生成機等で得られる超純水等の精製水等を使用することができる。ただし、水にHCl等の酸分が含まれると、設備を腐食させたり、ハロオレフィン類を安定化させる効果が低減したりするおそれがあるので、通常採用される分析手法において検出限界以下となる程度にまでにHCl等を除去しておくことが好ましい。この場合の酸分の含有量は、組成物中に含まれるハロオレフィン類、水及び副生成物の全量に対して、好ましくは10重量ppm以下、より好ましくは1重量ppm以下である。

20

【0022】

水のpHについては、特に限定されないが通常は6～8の範囲内であればよい。水に含まれる酸分が上記範囲内であれば、水のpHは通常この範囲内に入るはずである。

【0023】

組成物に含まれる水の含有量は、ハロオレフィン類の全量に対して200重量ppm以下であることが好ましい。この場合、ハロオレフィン類を安定化させる作用が充分に発揮される。また、水の含有量がハロオレフィン類の全量に対して200重量ppm以下、より好ましくは30重量ppm未満であれば、機器を腐食させたり、ハロオレフィン類の分解を逆に促進させたりするのを防止しやすくなる。組成物に含まれる水の含有量の下限値は、本発明の効果が発揮される限り限定はされないが、例えば、0.1重量ppmとすることができ、より好ましくは3重量ppmとすることができる。この範囲であれば、組成物中におけるハロオレフィン類の安定性がさらに向上する。

30

【0024】

組成物に含まれる水の含有量は、3重量ppmを超え、30重量ppm未満であることが特に好ましく、この場合、組成物中におけるハロオレフィン類の安定性がさらに向上する。また、組成物に含まれる水の含有量が30重量ppm未満であることで、冷媒性能が阻害されるのも抑制される。

【0025】

ハロオレフィン類を製造した際に上記の副生成物を含有する場合にあっては、その副生成物の組成物に含まれる含有量は、ハロオレフィン類の全量に対して0.1重量ppm以上10000重量ppm未満であることが好ましい。この範囲であれば、ハロオレフィン類の安定化作用が充分に発揮される。

40

【0026】

組成物には、本発明の効果が阻害されない程度であれば、その他の公知の添加物を含有していてもよい。その他の添加物は、組成物の全量に対して50重量%以下であることが好ましく、40重量%以下であることがより好ましい。

【0027】

組成物を調製する方法は特に限定されず、例えば、各成分をそれぞれ準備し、これらを所定の配合量で混合することで組成物を得ることができる。

【0028】

50

上記の組成物では、水が存在することによって、ハロオレフィン類の二重結合が安定に存在し、酸化等も起こりにくいので、ハロオレフィン類の安定性が高い。そのため、通常のハロオレフィン類に比べて長期間の保存ができるようになる。しかも、ハロオレフィン類の安定性が高いことで、ハロオレフィン類が有する性能が損なわれるおそれも小さい。

【 0 0 2 9 】

従って、上記組成物は、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤及び消火剤の各種用途に対して安定した性能を付与することができる。すなわち、ハロオレフィン類の分解や酸化が起こりにくいので、各種用途において性能の低下を引き起こしにくく、例えば、長期間経過したとしても安定な性能が保持される。よって、上記組成物は、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤のいずれの用途に用いても、それらの用途に対して優れた機能を発揮することができる。

10

【 0 0 3 0 】

上記組成物はさらに酸素を含むこともできる。組成物が酸素を含む場合、酸素の含有量はハロオレフィン類の全量に対して 0 . 3 5 m o l % 以下であることが好ましい。酸素の含有量この範囲であれば、組成物中におけるハロオレフィン類の安定性がさらに向上する。この観点から、組成物における酸素の含有量は少ないほど好ましいが、上述のように組成物は水を含んでいるので、上記の範囲内の酸素量であれば、その水的作用によって、ハロオレフィン類の安定性は保持され得る。組成物における酸素の含有量の下限値は、例えば、ガスクロマトグラフィーの検出限界である 1 p p m とすることができる。

20

【 0 0 3 1 】

ハロオレフィン類は従来から熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤として使用されているが、上記組成物におけるハロオレフィン類は、特にその安定性が優れているので、上記組成物は、上記各種用途いずれの用途への使用にも特に適している。

【 0 0 3 2 】

熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤及び消火剤の用途に用いられるハロオレフィン類の具体例としては、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y f)、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 z e)、1, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y e)、1, 1, 2, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y c)、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン (H F O - 1 2 2 5 y e)、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン (H F O - 1 2 2 5 z c)、3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (H F O - 1 2 4 3 z f)、1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン (H F O - 1 3 3 6 m z z)、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロペンテン (H F O - 1 4 2 9 m y z) 等が挙げられる。

30

【 0 0 3 3 】

組成物を冷媒や熱媒体として使用する場合は、ハロオレフィン類としては、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y f)、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 z e)、1, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y e)、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン (H F O - 1 2 2 5 y e)、3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (H F O - 1 2 4 3 z f) 等が特に有利である。

40

【 0 0 3 4 】

組成物を冷媒や熱媒体として使用する場合は、潤滑油としてポリアルキレングリコール及びポリオールエーテルの少なくとも一方を組成物中に含んでいてもよい。この場合、潤滑油は、組成物に含まれるハロオレフィン類、水及び副生成物の全量に対して、10 ~ 50 質量% 含むことができるが、冷凍機のオイルタンクの仕様により異なるので、特にこの範囲に限定されるものではない。この範囲であれば、ハロオレフィン類の安定性が損なわれるおそれはない。また、潤滑油は、ポリビニルエーテル (P V E) をさらに含んでもよいし、ポリビニルエーテル単独で構成されるものであってもよい。

50

【 0 0 3 5 】

ポリアルキレングリコール（PAG）としては、たとえば、日本サン石油株式会社製「SUNICE P56」等が挙げられる。また、ポリオールエーテル（POE）としては、たとえば「X日鉱日石エネルギー株式会社製「Ze - G L E S R B 3 2」等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

ハロオレフィン類を主成分とする冷媒や熱媒体は、従来、金属等と接触した際に分解や酸化が起こりやすく、冷媒、熱媒体としての性能が損なわれやすいが、上記組成物を冷媒や熱媒体として使用すれば、ハロオレフィン類の高い安定性により、性能の低下が抑制される。

10

【実施例】

【 0 0 3 7 】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

（実施例 1）

2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン（以下「HFO - 1 2 3 4 y f」と略記する）と、水とを準備し、これらを配合することで、HFO - 1 2 3 4 y f に対して水の含有量が 10 重量 ppm、200 重量 ppm、10000 重量 ppm の 3 種類のハロオレフィン類組成物を調製した。なお、上記 HFO - 1 2 3 4 y f は、たとえば、特開 2012 - 500182 号公報の実施例 1、特開 2009 - 126803 号公報に示されるような方法で製造した。このとき生成する HF は水洗塔、NaOH 水溶液のアルカリ塔により脱酸した。得られたハロオレフィン類組成物は、HFO - 1 2 3 4 y f の製造において生成した副生成物（例えば、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン）が含まれ得る。

20

【 0 0 3 9 】

（実施例 2）

1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン（以下「HFO - 1 2 3 4 z e」と略記する）と、水とを準備し、これらを配合することで、HFO - 1 2 3 4 z e に対して水の含有量が 10 重量 ppm、200 重量 ppm、10000 重量 ppm の 3 種類のハロオレフィン類組成物を調製した。なお、上記 HFO - 1 2 3 4 z e は、たとえば、特開 2012 - 500182 号公報に記載の方法のように HFC - 245 e b の脱 HF により HFO - 1 2 3 4 y f と共に得た。このとき生成した HF は水洗塔、NaOH 水溶液のアルカリ塔により脱酸した。

30

【 0 0 4 0 】

（比較例 1）

水を配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様の方法にてハロオレフィン類組成物を得た。

【 0 0 4 1 】

（比較例 2）

水を配合しなかったこと以外は実施例 2 と同様の方法にてハロオレフィン類組成物を得た。

40

【 0 0 4 2 】

（ハロオレフィン類の安定性試験 1）

上記実施例及び比較例で得られたハロオレフィン類組成物の各々について、以下のようにハロオレフィン類の安定性試験を行った。片側を溶封済みのガラス製チューブ（ID 8 mm φ × OD 12 mm φ × L 300 mm）に、ハロオレフィン類組成物をハロオレフィン類の含有量が 0.01 mol となるように加えた。チューブは溶封により密閉状態とした。このチューブを 150 の雰囲気下の恒温槽内に静置させ、この状態で 1 週間保持した。その後、恒温槽から取り出して冷却し、チューブ内のガス中の酸分の分析を行うことで、ハロオレフィン類の安定性を評価した。

50

【 0 0 4 3 】

(ハロオレフィン類の安定性試験 2)

上記実施例及び比較例で得られたハロオレフィン類組成物の各々について、以下のようにハロオレフィン類の安定性試験を行った。片側を溶封済みのガラス製チューブ (ID 8 mmφ × OD 12 mmφ × L 300 mm) にハロオレフィン類組成物をハロオレフィン類の含有量が 0.01 mol となるように加えた。次いで、酸素濃度がハロオレフィン類の充填モル数に対し所定のモル濃度 (0.010 モル%、0.115 モル%又は 0.345 モル%) になるように調整して酸素をチューブ内に封入した。このチューブを 150 の雰囲気下の恒温槽内に静置させ、この状態で 1 週間保持した。その後、恒温槽から取り出して冷却し、チューブ内のガス中の酸分の分析を行うことで、ハロオレフィン類の安定性を評価した。

10

【 0 0 4 4 】

ここで、ガス中の酸分の分析は次のような方法で行った。上記冷却後のチューブを、液体窒素を用いて、チューブ内に滞留するガスを完全に凝固させた。その後、チューブを開封し、徐々に解凍してガスをテドラーバッグに回収した。このテドラーバッグに純水 5 g を注入し、回収ガスとよく接触させながら酸分を純水に抽出するようにした。抽出液をイオンクロマトグラフィーにて検出して、フッ化物イオン (F^-) 及びトリフルオロ酢酸イオン (CF_3COO^-) の含有量 (重量 ppm) を測定した。

【 0 0 4 5 】

表 1 に試験結果を示す。尚、表 1 中「y f」及び「z e (E)」はそれぞれ、「HFO - 1234 y f」及び「HFO - 1234 z e」を示す。また、「z e (E)」における (E) は、HFO - 1234 z e が E 体であることを示す。

20

【 0 0 4 6 】

【表 1】

No.	実施例 ／比較例	ハロオレフィン 類の種類	酸素の添加量 (モル%)	水の添加量 (重量 ppm)	酸分の含有量 (重量 ppm)	
					F ⁻	CF ₃ COO ⁻
1	比較例 1	y f	0	0 (N.D.)	< 1	< 1
2	実施例 1		0	1 0	< 1	< 1
3	実施例 1		0	2 0 0	< 1	< 1
4	実施例 1		0	1 0 0 0 0	< 1	< 1
5	比較例 1		0 . 0 1 0	0 (N.D.)	7 0	5 5 0
6	実施例 1		0 . 0 1 0	1 0	3 5	9 0
7	実施例 1		0 . 0 1 0	2 0 0	1 0	2 5
8	実施例 1		0 . 0 1 0	1 0 0 0 0	< 1	1 0
9	比較例 1		0 . 1 1 5	0 (N.D.)	3 0 0	1 8 5 0
1 0	実施例 1		0 . 1 1 5	1 0	1 0 0	3 3 0
1 1	実施例 1		0 . 1 1 5	2 0 0	3 0	1 0 0
1 2	実施例 1		0 . 1 1 5	1 0 0 0 0	3	2 0
1 3	比較例 1		0 . 3 4 5	0 (N.D.)	1 0 0 5	5 8 5 0
1 4	実施例 1		0 . 3 4 5	1 0	3 3 0	1 9 0 0
1 5	実施例 1		0 . 3 4 5	2 0 0	1 1 0	6 7 5
1 6	実施例 1		0 . 3 4 5	1 0 0 0 0	5 0	2 7 5
1 7	比較例 2	z e (E)	0	0 (N.D.)	< 1	< 1
1 8	実施例 2		0	1 0	< 1	< 1
1 9	実施例 2		0	2 0 0	< 1	< 1
2 0	実施例 2		0	1 0 0 0 0	< 1	< 1
2 1	比較例 2		0 . 0 1 0	0 (N.D.)	8 0	6 1 0
2 2	実施例 2		0 . 0 1 0	1 0	3 0	9 5
2 3	実施例 2		0 . 0 1 0	2 0 0	1 5	4 0
2 4	実施例 2		0 . 0 1 0	1 0 0 0 0	3	2 0
2 5	比較例 2		0 . 1 1 5	0 (N.D.)	4 1 0	1 9 0 0
2 6	実施例 2		0 . 1 1 5	1 0	1 0 5	3 8 5
2 7	実施例 2		0 . 1 1 5	2 0 0	5 0	1 2 0
2 8	実施例 2		0 . 1 1 5	1 0 0 0 0	1 0	4 5
2 9	比較例 2		0 . 3 4 5	0 (N.D.)	1 1 0 0	6 0 2 0
3 0	実施例 2		0 . 3 4 5	1 0	3 3 5	1 9 3 0
3 1	実施例 2		0 . 3 4 5	2 0 0	1 3 0	7 0 0
3 2	実施例 2		0 . 3 4 5	1 0 0 0 0	5 5	2 9 0

【 0 0 4 7 】

表 1 の No . 5 ~ 8 はいずれも酸素の添加量を 0 . 0 1 0 モル%としたものであるが、No . 5 では、水を含有しない組成物であるので、水を含有する No . 6 ~ 8 に比べると酸分の含有量が多くなっていることがわかる。つまり、No . 5 では、酸分の含有量が多いことから、ハロオレフィン類である H F O - 1 2 3 4 y f の分解や酸化が No . 6 ~ 8 に比べて促進していることがわかる。この結果から、水を含有する組成物では、ハロオレフィン類である H F O - 1 2 3 4 y f が安定化していることがわかる。また、No . 9 ~

10

20

30

40

50

12はいずれも酸素の添加量を0.115モル%、No.13~16はいずれも酸素の添加量を0.345モル%としたものであるが、酸素の添加が0.115モル%の場合と同様の傾向が見られた。さらに、ハロオレフィン類がHFO-1234zeの場合においても(No.21~24, 25~28, 29~32)同様の傾向が見られた。尚、No.1~4及びNo.17~20ではいずれも、酸分の含有量は1重量ppmを下回っており、ハロオレフィン類の分解はほとんど進行していないことがわかる。これは、系内へ酸素を添加しなかったため、酸化等が起こらなかったためであると考えられる。従って、酸素がほとんど存在しない系では、組成物中に水が含まれるか否かによらず、いずれのハロオレフィン類も安定な状態である。

【0048】

10

以上より、本発明のように、組成物に含まれる水がハロオレフィン類を安定化していることは明らかである。このことから、上記組成物は、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤のいずれに対しても優れた性能を発揮することができ、その性能は安定的に保持されるものであるといえる。従って、上記組成物は、熱媒体、冷媒、発泡剤、溶媒、洗浄剤、噴射剤、消火剤のいずれの使用にも適しているといえる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 1 D 7/30 (2006.01) C 1 1 D 7/30

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特表 2 0 0 7 - 5 3 5 6 1 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 3 2 7 6 8 (W O , A 1)
特表 2 0 1 2 - 5 0 9 3 9 2 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 3 9 4 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C 2 1 / 1 8
C 0 9 K 3 / 0 0
C 0 9 K 3 / 3 0
C 0 9 K 5 / 0 4
C 1 0 M 1 0 7 / 3 4
C 1 1 D 7 / 3 0