

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7076886号

(P7076886)

(45)発行日 令和4年5月30日(2022.5.30)

(24)登録日 令和4年5月20日(2022.5.20)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 211/24 (2006.01)

C 0 7 C 211/24

C 0 7 C 209/54 (2006.01)

C 0 7 C 209/54

C 0 7 D 265/30 (2006.01)

C 0 7 D 265/30

C 0 7 D 207/10 (2006.01)

C 0 7 D 207/10

C 0 9 K 5/04 (2006.01)

C 0 9 K 5/04

A

請求項の数 5 (全30頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-510608(P2019-510608)

(86)(22)出願日 平成29年8月21日(2017.8.21)

(65)公表番号 特表2019-535642(P2019-535642

A)

(43)公表日 令和1年12月12日(2019.12.12)

(86)国際出願番号 PCT/US2017/047720

(87)国際公開番号 WO2018/039096

(87)国際公開日 平成30年3月1日(2018.3.1)

審査請求日 令和2年8月19日(2020.8.19)

(31)優先権主張番号 62/377,879

(32)優先日 平成28年8月22日(2016.8.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

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 5 5 1 3

3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー

エム センター

(74)代理人 100110803

弁理士 赤澤 太朗

(74)代理人 100135909

弁理士 野村 和歌子

(74)代理人 100133042

弁理士 佃 誠玄

(74)代理人 100171701

弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

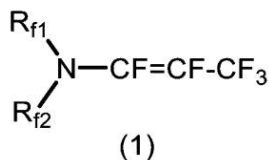
(54)【発明の名称】 プロペニルアミン、並びにその製造方法及び使用方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の一般式(1)で表されるパーフルオロプロペニルアミンを含む組成物であって、

【化1】

[式中、R_{f1}及びR_{f2}は:]

(i) 独立に、任意選択により1個以上の鎖中ヘテロ原子を含む、1~8個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のパーフルオロアルキル基であるか、又は

(ii) 共に結合して、任意選択により1個以上の鎖中ヘテロ原子を含む、4~8個の炭素原子を有するパーフルオロ環構造を形成する]

前記組成物中の前記パーフルオロプロペニルアミンの総重量に基づいて少なくとも60重量%の前記パーフルオロプロペニルアミンが、E異性体の形態である、組成物。

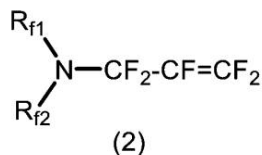
【請求項2】

前記組成物中の前記パーフルオロプロペニルアミンの総重量に基づいて少なくとも70重量%の前記パーフルオロプロペニルアミンが、E異性体の形態である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の組成物の製造方法であって、
一般式 (2) のパーフルオロアリルアミンを、ルイス酸金属フッ化物、半金属フッ化物、
ルイス酸金属塩化物、及び半金属フッ化物から選択される活性異性化触媒と接触させるこ
とと、

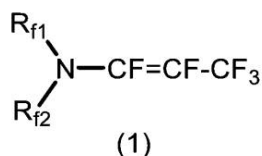
【化 2】



10

選択的接触異性化を行って、一般式 (1) の 1 - プロペニルアミンを形成することを含み、

【化 3】



式 (1) の E 異性体の形成の選択性が、前記組成物中の前記プロペニルアミンの総重量に基づいて少なくとも 60 重量 % である、製造方法。

20

【請求項 4】

請求項 1 に記載の組成物を含む作動流体であって、前記組成物が、前記作動流体中に、前記作動流体の総重量に基づいて少なくとも 25 重量 % の量で存在する、作動流体。

【請求項 5】

デバイスと、
前記デバイスへ又は前記デバイスから熱を伝達するための機構とを含み、前記機構が、請求項 1 に記載の組成物を含む熱伝達流体を含む、熱伝達装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

[技術分野]

本開示は、プロペニルアミン並びにその製造方法及び使用方法、並びにそれを含む作動流体に関する。

【0002】

[背景技術]

様々なプロペニルアミン化合物が、例えば、日本特許第 01070444 (A) 号 (T . Abe) ; 日本特許第 0107445 (A) 号 (T . Abe) ; 及び国際公開第 2015 / 095285 号 (M . Bulinski) に記載されている。

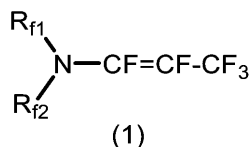
【0003】

[発明の概要]

40

いくつかの実施形態において、組成物が提供される。組成物は、以下の一般式 (1) で表されるパーフルオロプロペニルアミンを含み、

【化 1】



R_{f1} 及び R_{f2} の各出現は :

(i) 独立に、任意選択により 1 個以上の鎖中ヘテロ原子を含む、 1 ~ 8 個の炭素原子を

50

有する直鎖若しくは分岐鎖のパーフルオロアルキル基である、又は

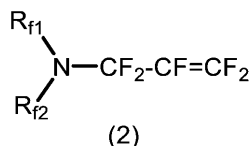
(i i) 共に結合して、任意選択により 1 個以上の鎖中ヘテロ原子を含む、4 ~ 8 個の炭素原子を有する環構造を形成し；

組成物中のパーフルオロプロペニルアミンの総重量に基づいて少なくとも 60 重量 % のパーフルオロプロペニルアミンは、E 異性体の形態である。

【 0 0 0 4 】

いくつかの実施形態において、上述の組成物の製造方法が提供される。この方法は、一般式 (2) のパーフルオロアリルアミンを活性異性化触媒と接触させることと、

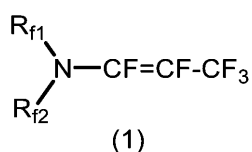
【 化 2 】



10

選択的接触異性化を行って、一般式 (1) の 1 - プロペニルアミンを形成することとを含み、

【 化 3 】



20

式 (1) の E 異性体の形成の選択性は、組成物中のプロペニルアミンの総重量に基づいて少なくとも 60 重量 % である。

【 0 0 0 5 】

いくつかの実施形態において、作動流体が提供される。作動流体は、上述の組成物を含む。上述の組成物は、作動流体中に、作動流体の総重量に基づいて少なくとも 25 重量 % の量で存在する。

【 0 0 0 6 】

いくつかの実施形態において、熱伝達装置が提供される。この装置は、デバイスと、デバイスへ又はデバイスから熱を伝達するための機構とを含む。この機構は、上述の組成物又は作動流体を含む熱伝達流体を含む。

30

【 0 0 0 7 】

いくつかの実施形態において、熱を伝達する方法が提供される。この方法は、デバイスを準備することと、上述の組成物又は作動流体を含む熱伝達流体を用いて、デバイスへ又はデバイスから熱を伝達することとを含む。

【 0 0 0 8 】

上記の本開示の概要は、本開示の各実施形態を説明することを意図したものではない。本開示の 1 つ以上の実施形態の詳細は、以下の説明にも記載される。本開示の他の特徴、目的及び利点は、本明細書及び特許請求の範囲から明らかになる。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

環境に優しい低毒性化合物の需要漸増にかんがみて、環境影響度及び毒性を更に低減し、多種多様な用途（例えば、熱伝達、二相式の浸漬冷却、発泡剤、溶媒洗浄、付着コーティング溶媒、並びに電解質溶媒及び添加剤）の性能要件（例えば、不燃性、溶解力、安定性及び作動温度範囲）を満たすことができ、かつ費用効率よく製造することができる新規の作動流体の必要性が今なお存在することが認められる。

【 0 0 1 0 】

一般的に、本開示は、少なくとも 1 個のカテナリー窒素原子を含み、E（又はトランス）異性体が高度に富化したプロペニルアミン化合物に関する。本開示はまた、このような E

50

富化化合物を高収率で生成する方法も記載する。驚くべきことに、E 富化プロペニルアミンは、対応する Z（若しくはシス）異性体又は E 及び Z 異性体の平衡混合物と比較して顕著に短い大気寿命を有し、したがってその分低い地球温暖化係数を有することが発見された。本開示のプロペニルアミンはまた、一般的に不燃性でもあり、ゼロのオゾン層破壊係数を有し、安全取り扱いに関して低毒性である。

【0011】

本明細書で用いる場合、「鎖中ヘテロ原子」は、炭素鎖（直鎖若しくは分枝鎖又は環内）の少なくとも2個の炭素原子に結合して炭素 - ヘテロ原子 - 炭素結合を形成する、炭素以外の原子（例えば、酸素、窒素、又は硫黄）を意味する。

【0012】

本明細書で用いる場合、「フルオロ -」（例えば、「フルオロアルキレン」又は「フルオロアルキル」又は「フルオロカーボン」の場合の、基又は部分に関して）又は「フッ素化」は、（i）炭素に結合した水素原子が少なくとも1つは存在するように、部分的にフッ素化されているか、又は（ii）パーフルオロ化されていることを意味する。

【0013】

本明細書で用いる場合、「パーフルオロ（perfluoro -）」（例えば、「パーフルオロアルキレン」又は「パーフルオロアルキル」又は「パーフルオロカーボン」の場合の、基又は部分に関して）又は「パーフルオロ（化）（perfluorinated）」は、完全にフッ素化されており、したがって、別様に指示されている場合を除き、フッ素で置き換えることが可能な炭素結合水素原子が存在しないことを意味する。

【0014】

本明細書で用いる場合、単数形「a」、「an」及び「the」は、その内容が他のことを明確に指示しない限り、複数の指示対象を含む。本明細書及び添付の実施形態において用いる場合、用語「又は」は、その内容が他のことを明確に指示しない限り、一般的に「及び／又は」を包含する意味で用いられる。

【0015】

本明細書で用いる場合、端点による数値範囲の記載は、その範囲内に含まれる全ての数を含む（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.8、4及び5を含む）。

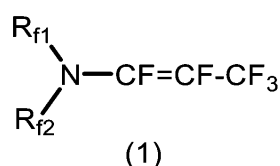
【0016】

特に指示がない限り、本明細書及び実施形態で使用する量又は成分、特性の測定値等を表す全ての数は、全ての場合において、「約」という用語によって修飾されていると理解するものとする。したがって、特に矛盾しない限り、前述の明細書及び添付の実施形態の列挙に記載される数値パラメータは、本開示の教示を利用する当業者が得ようとする所望の特性に応じて変化し得る。最低でも、各数値パラメータは少なくとも、報告される有効桁の数に照らして通常の丸め技法を適用することにより解釈されるべきであるが、このことは請求項記載の実施形態の範囲への均等論の適用を制限しようとするものではない。

【0017】

いくつかの実施形態において、本開示は、一般式（1）のプロペニルアミンを対象とする。

【化4】



【0018】

一般式（1）のプロペニルアミンは、E 又は Z 異性体の2つの異性体の形態のうちの1つで存在することができ、これらは、それぞれ、以下の一般式（1A）及び1（B）で表される。

10

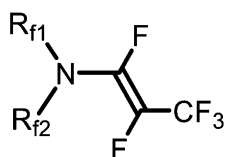
20

30

40

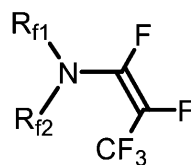
50

【化 5】



(1A)

E異性体



(1B)

Z異性体

10

【0019】

驚くべきことに、E異性体[一般式(1A)]は、Z異性体[構造式(1B)]より顕著に短い大気寿命を有し、したがってその分低い地球温暖化係数(GWP)を有することが発見された。したがって、プロペニルアミンが低GWPのE異性体を豊富に含み得る(したがって、混合物の平均GWPが低減する)場合、環境維持の観点から有利である。

【0020】

いくつかの実施形態において、本開示は更に、上述のE異性体を豊富に含む一般式(1)のプロペニルアミンの製造方法を対象とする。しかし、このようなプロペニルアミンの既知の製造方法は全て、E及びZ異性体の混合物を生成し、熱力学的により安定性のZ異性体が一般的に主要な異性体として存在するため、これまでこの方法は不可能であった。加えて、E及びZ異性体を異性化するように設計された既知のプロセスは、熱力学的により安定性のZ異性体を優先する傾向があると考えられている。更に、E及びZ異性体の沸点は、典型的に非常に類似しており(互いに数又はそれ以下の範囲内)、そのためE異性体に富む有意なレベルに達成させるための蒸留による分離も不可能又は非実用的である。本開示は、熱力学的に不安定なE異性体に高度に富化したプロペニルアミンと、全体の収率を犠牲にせず、不要なZ異性体の処理の必要性を回避した、このようなE富化混合物を高収率で調製する方法とを広範に説明することで、この課題に対する解決策を提供する。

20

【0021】

いくつかの実施形態において、本開示は、一般式(1)のプロペニルアミンを含む組成物であって、組成物中の一般式(1)のプロペニルアミンの総重量に基づき、少なくとも60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、95重量%又は98重量%のプロペニルアミンが、E異性体(式1A)の形態である(残りはZ異性体(式1B)である)、組成物を対象とする。

30

【0022】

例示的な実施形態において、一般式(1)中のRf1及びRf2は、独立に、1~8個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のパーフルオロアルキル基であってもよい。更なる実施形態において、Rf1及びRf2は、共に結合して、4~8個の炭素原子、4~6個の炭素原子、又は4個の炭素原子を有する環構造を形成してもよい。任意選択により、Rf1及びRf2は、1個以上の鎖中ヘテロ原子を含んでもよい。いくつかの実施形態において、Rf1及びRf2が、共に結合して、第2の窒素ヘテロ原子を含む環構造を形成した場合、上記第2の窒素ヘテロ原子は第3級であってもよく、1~3個又は2~3個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基に結合することができる。

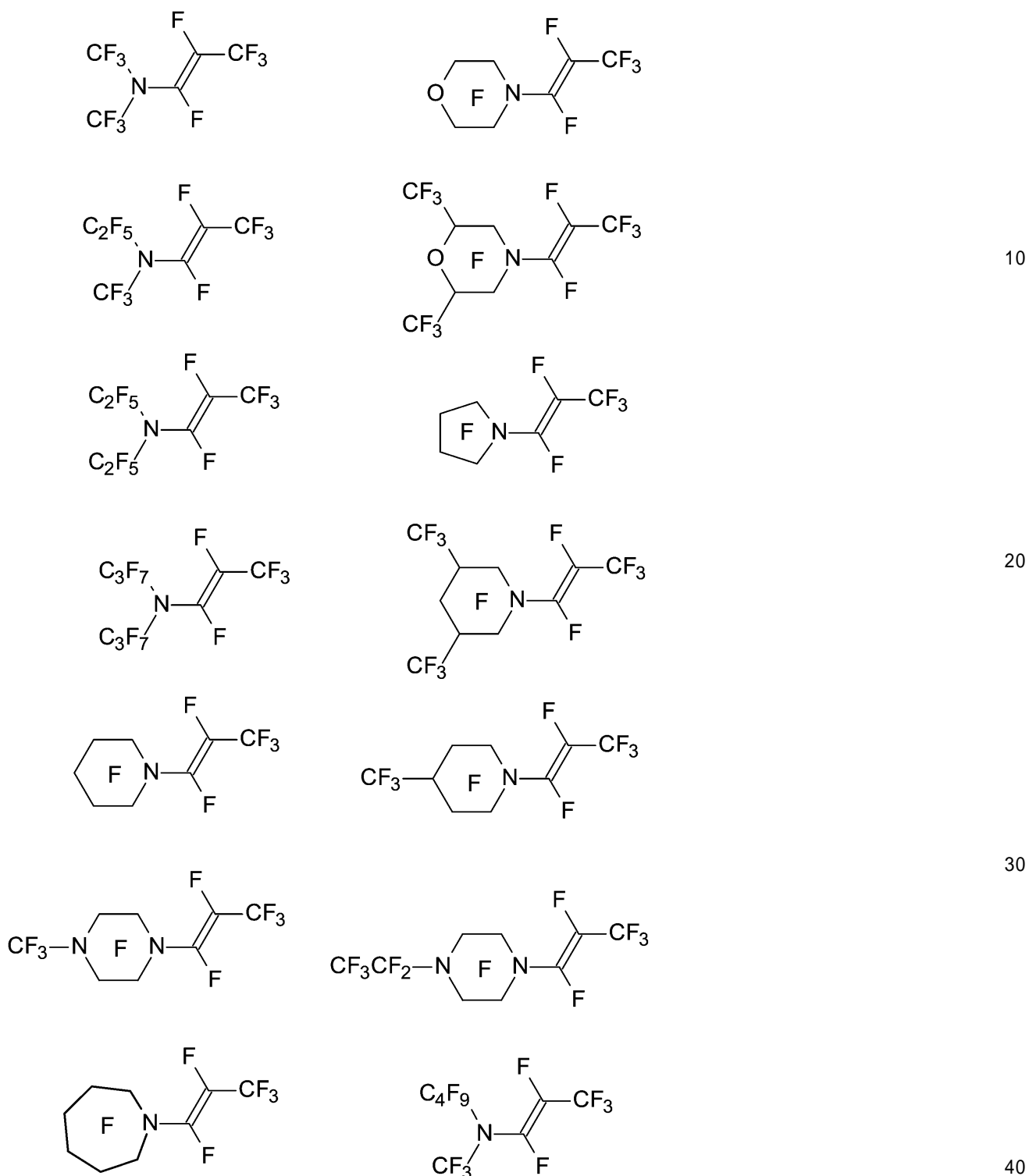
40

【0023】

様々な実施形態において、一般式(1)の化合物の代表例として、以下が挙げられる：

50

【化 6】



【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態において、本開示の E 異性体富化プロペニルアミン化合物は、疎水性で、相対的に化学的に非反応性で、かつ熱的に安定であり得る。上で考察したように、E 異性体富化プロペニルアミン化合物は、低い環境影響度を有し得る。この関連で、E 異性体富化 1 - プロペニルアミン化合物は、500 未満、300 未満、200 未満、100 未満、80 未満、又は 60 未満の地球温暖化係数 (GWP、100 年超の ITH) を有し得る。本明細書で用いる場合、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尺度である。化合物の GWP は、1990 年に気候変動に関する政府間パネル (IPCC) (Intergovernmental Panel on Climate Change) によって規定され、20

07年に改訂されており、特定の積分期間（ITH）にわたる、1キログラムのCO₂放出による温暖化に対する、1キログラムの化合物放出による温暖化として計算される。

【数1】

$$GWP_i(t') = \frac{\int_0^{ITH} a_i [C(t)] dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt} = \frac{\int_0^{ITH} a_i C_{0i} e^{-t/\tau_i} dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt}$$

10

【0025】

この式中、 a_i は大気中の化合物の単位質量増加当たりの放射強制力（その化合物のIR吸光度に起因する大気を通る放射束の変化）であり、 C は化合物の大気濃度であり、 τ_i は化合物の大気寿命であり、 t は時間であり、 i は対象化合物である。一般的に許容されるITHは、短期間の効果（20年）と長期間の効果（500年以上）との間の折衷点を表す100年である。大気中の有機化合物 i の濃度は、擬一次速度論（すなわち、指数関数的減衰）に従うと仮定する。同じ時間間隔のCO₂の濃度は、大気からのCO₂の交換及び除去に関する、より複雑なモデルを組み込む（Bern炭素循環モデル）。

【0026】

一般式（1）のパーフルオロプロペニルアミンは、適切な窒素含有炭化水素カルボキシレート誘導体の電気化学的パーフルオロ化の後、当該技術分野で周知の手順、例えば、日本特許第01070444（A）号（T. Abe）、日本特許第0107445（A）号（T. Abe）、又は国際公開第2015/095285号（M. Bulinski）に記載の手順を用いてパーフルオロ化窒素含有カルボキシレート、フッ化カルボニル、又はエステルを脱カルボキシル化することによって調製することができ、上記特許は参照によりその全体を本明細書に援用する。しかし、上で考察したように、このような方法は、熱力学的に好ましいZ異性体が主成分である、パーフルオロ化されたE及びZ1-プロペニルアミンの混合物を生成する。

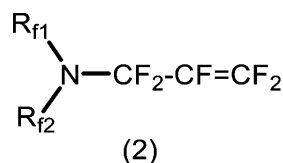
20

【0027】

いくつかの実施形態において、本開示は、実用的でない分離方法の利用並びに高GWPのZ異性体の処理に関連する費用及び廃棄物がない、E異性体を豊富に含む一般式（1）のプロペニルアミンを高収率かつ選択的に合成する方法を対象とする。いくつかの実施形態において、方法は、異性化触媒上で一般式（2）のパーフルオロアリルアミンを選択的に異性化して一般式（1A）のE-1-プロペニルアミンを主に形成し、一方で熱力学的により安定性の一般式（1B）のZ-1-プロペニルアミンの顕著な形成を回避することを含む。

30

【化7】



40

【0028】

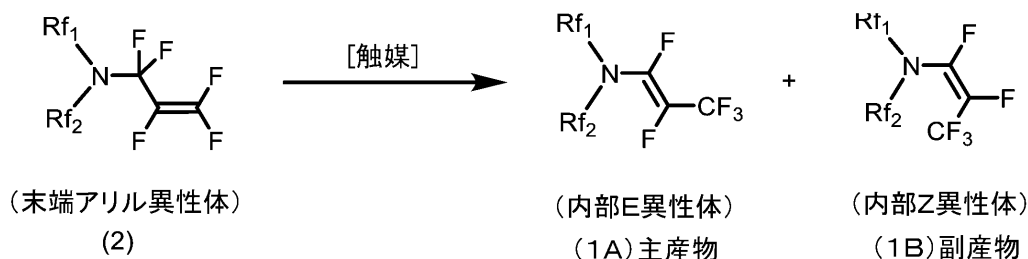
いくつかの実施形態において、本開示の合成方法は、一般構造（2）のパーフルオロアリルアミンを異性化して、驚くほど高度な選択性で、対応する一般構造（1A）のE-1-プロペニルアミンを形成するための機構を提供する接触異性化プロセスを含んでもよい。いくつかの実施形態において、プロセスは、パーフルオロアリルアミンの末端オレフィンを、対応する内部オレフィンに触媒作用で異性化することを含んでもよく、（Z異性体が熱力学的により安定性の異性体であっても）（Zに対して）E内部オレフィン異性体が驚くほど強力に優先される。

50

【 0 0 2 9 】

いくつかの実施形態において、接触異性化プロセスは、スキーム 1 に示す反応によって説明することができ、スキーム 1 において、E - 1 - プロペニルアミンが主要な異性化生成物であり、Z - 1 - プロペニルアミンは副次的な異性化生成物である。

【 化 8 】



スキーム 1 : 末端アリルアミンの、内部 E - 1 - プロペニルアミンへの選択的接触異性化

【 0 0 3 0 】

いくつかの実施形態において、スキーム 1 に示す接触異性化プロセスにおいて使用される触媒には、ルイス酸金属フッ化物及び半金属フッ化物（例えば、 TiF_4 、 ZrF_4 、 NbF_5 、 TaF_5 、 BF_3 、 SbF_5 のいずれか又は全てを含む）を挙げることができる。様々な実施形態において、触媒には、 TiF_4 、 NbF_5 、 TaF_5 、及び SbF_5 のいずれか又は全てを挙げることができる。いくつかの実施形態において、触媒には、 NbF_5 及び TaF_5 のいずれか又は全てを挙げることができる。例示的な実施形態において、上述の触媒に加えて又はその代替として、本開示の方法における使用に適した触媒には、特定の他のフッ素化ルイス酸（パーフルオロ化ルイス酸及び特定のルイス酸混合クロロフッ化物を含む）、例えば ACF （クロロフッ化アルミニウム）、希土類金属フッ化物（ランタニド及びアクチニド金属フッ化物を含む）、クロロフッ化アンチモン（ $SbCl_2F_3$ 及び $SbCl_4F$ を含む）、並びにプレnstッド酸 $HSbF_6$ のいずれか又は全てを挙げることができる。他の実施形態において、触媒には、ルイス酸金属塩化物及び半金属塩化物（例えば、 $AlCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $TiCl_4$ 等のいずれか又は全てを含む）を挙げることができる。後者のルイス酸触媒は、フッ素化アリルアミンを出発物質とするハロゲン交換反応によって *in situ* で混合クロロフッ化物を形成すると考えられ、こうした混合クロロフッ化物は、活性異性化触媒である。驚くべきことに、ルイス酸金属塩化物及び半金属塩化物が、そのフッ化物対応物と同等に有効であることが発見され、これは、塩化物が、かなり安い材料費で入手できることから重要である。本開示のプロセスにおける触媒として有用なルイス酸金属及び半金属フッ化物、クロロフッ化物、及び塩化物は、ランタニド及びアクチニド系列を含めた、周期表（最新の IUPAC 規約）の 3 ~ 15 族から選択することができる。一実施形態において、触媒は、周期表の 4、5、13 及び 15 族から選択される。

【 0 0 3 1 】

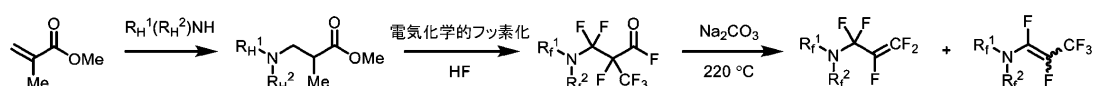
いくつかの実施形態において、スキーム 1 に記載の反応は、必要に応じて、パーフルオロ化炭化水素等の不活性溶媒も用いることができるが、ニート（すなわち、溶媒の不在下）で実施してもよい。反応温度及び反応時間は、使用する触媒に基づいて選択してもよい。例えば、一部の触媒に対して、低温（例えば、0 以下）及び短い反応時間（例えば、約 1 時間）を採用し得るが、その理由は、高温では、触媒は E / Z 異性化に触媒作用を及ぼし、その結果、選択性の損失につながるためである。追加の例として、20 ~ 100 及び更に高い反応温度を採用して、約 1 ~ 20 時間又はそれより短時間で異性化反応を完了させる又はほぼ完了させるように反応速度を高めてもよい。本開示の触媒を使用すると、スキーム 1 の接触異性化プロセスを、無視できるほど少ない副反応を伴って進めることができ、それにより、検出可能な副産物は形成されず、又はその形成は比較的少なく（5 重量%未満、3 重量%未満、2 重量%未満、又は 1 重量%未満）、そうでなければ副産物は、プロペニルアミン生成物を汚染し得る。

【 0 0 3 2 】

いくつかの実施形態において、一般式 (2) のパーフルオロアリルアミンは、日本特許第 0 1 0 7 0 4 4 4 (A) 号 (T . A b e) 及び日本特許第 0 1 0 7 4 4 5 (A) 号 (T . A b e) (これらは両方とも、参照によりその全体を本明細書に援用する) に記載の方法並びにスキーム 2 に記載の方法を含めた、当該技術分野で周知の方法によって調製することができる。第 1 の工程は、第二級アミン ($R_H^1 (R_H^2) NH$) のメチルメタクリレートへのマイケル付加からなる。各 - アミノエステルは、電気化学的フッ素化を経て、所望のパーフルオロ化酸フッ化物中間体を生成し、これを、 Na_2CO_3 の存在下で熱分解させて、パーフルオロアリル型アミンとパーフルオロ 1 - アミノプロペンとの混合物を得る。所望のパーフルオロアリルアミン生成物は、蒸留によって精製することができ、純粋な形態で、フルオロポリマー合成 (Y . H a y a k a w a ら、P o l y m e r 1 9 9 5、3 6、2 8 0 7) 及びビス (トリフルオロメチル) アミノ - オキシル試薬による付加 (G . N e w s h o l m e ら、J . F l u o r i n e C h e m . 1 9 9 4、6 9、1 6 3) に使用した。

10

【 化 9 】



スキーム 2 :

20

【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態において、本開示は更に、上述のプロペニルアミン化合物を主成分として含む作動流体を対象とする。例えば、作動流体は、作動流体の総重量に基づいて少なくとも 2 5 重量 %、少なくとも 5 0 重量 %、少なくとも 7 0 重量 %、少なくとも 8 0 重量 %、少なくとも 9 0 重量 %、少なくとも 9 5 重量 % 又は少なくとも 9 9 重量 % の上述のプロペニルアミン化合物を含んでもよい。プロペニルアミン化合物に加えて、作動流体は、作動流体の総重量に基づいて、合計で、最大 7 5 重量 %、最大 5 0 重量 %、最大 3 0 重量 %、最大 2 0 重量 %、最大 1 0 重量 % 又は最大 5 重量 % の、以下の成分：アルコール、エーテル、アルカン、アルケン、ハロアルケン、パーフルオロカーボン、パーフルオロ化第三級アミン、パーフルオロエーテル、シクロアルカン、エステル、ケトン、オキシラン、芳香族、シロキサン、ハイドロクロロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロオレフィン、ハイドロクロロオレフィン、ハイドロクロロフルオロオレフィン、ハイドロフルオロエーテル、又はこれらの混合物、のうちの 1 種以上を含むことができる。このような追加成分は、組成物の特性を、特定の用途向けに改変又は強化するために選択できる。

30

【 0 0 3 4 】

いくつかの実施形態において、本開示は更に、デバイスと、デバイスへ又はデバイスから熱を伝達する機構とを含む、熱伝達装置を対象とする。熱を伝達するための機構は、本開示の 1 - プロペニルアミン化合物を含む熱伝達作動流体を含んでもよい。

【 0 0 3 5 】

提供される熱伝達装置は、デバイスを含んでもよい。デバイスは、冷却される、加熱される又は所定の温度若しくは温度範囲に維持される、コンポーネント、加工対象物、アセンブリ等であってもよい。そのようなデバイスとしては、電気コンポーネント、機械コンポーネント及び光学コンポーネントが挙げられる。本開示のデバイスの例としては、マイクロプロセッサ、半導体デバイスを製造するために使用されるウエハ、電力制御半導体、配電スイッチ装置、電力変圧器、回路基板、マルチチップモジュール、パッケージされた及びパッケージされていない半導体デバイス、レーザー、化学反応器、燃料電池、熱交換器並びに電気化学セルが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、デバイスは、冷却器、加熱器、又はこれらの組み合わせを含むことができる。

40

【 0 0 3 6 】

50

更なる他の実施形態において、デバイスは、マイクロプロセッサを含むプロセッサのような、電子デバイスを含むことができる。これらの電子デバイスがより強力になるにつれ、単位時間当たりに生成される熱量は増加する。したがって、熱伝達の機構は、プロセッサの性能において重要な役割を果たす。熱伝達流体は、典型的には、良好な熱伝達性能、良好な電気適合性（冷却板を採用するもの等の「間接接触」用途で 사용되는場合であっても）、並びに低い毒性、低い燃焼性（又は不燃性）及び低い環境影響度を有する。電気適合性が良好であることは、熱伝達流体候補が、高絶縁耐力、高体積抵抗率及び極性物質に対する乏しい溶解性を呈することを示唆する。加えて、熱伝達流体は、良好な機械適合性を示す必要があり、すなわち、構造体の典型的材料に悪影響を与えないものとする。

【0037】

提供される装置は、熱を伝達するための機構を備えてもよい。当該機構は、熱伝達流体を含んでもよい。熱伝達流体は、1種以上の本開示の1-プロペニルアミン化合物を含んでもよい。デバイスと熱接触するように熱伝達機構を配置することによって、熱が伝達され得る。熱伝達機構は、デバイスと熱接触するように配置されるとき、デバイスから熱を除去するか、若しくはデバイスに熱を供給するか、又は選択された温度若しくは温度範囲にデバイスを維持する。熱流の方向（デバイスから又はデバイスへ）は、デバイスと熱伝達機構との間の相対的温度差によって決定される。

【0038】

熱伝達機構は、ポンプ、弁、流体収納システム、圧力制御システム、凝縮器、熱交換器、熱源、ヒートシンク、冷蔵システム、能動型温度制御システム及び受動型温度制御システムが挙げられるがこれらに限定されない、熱伝達流体を管理するための設備を備えることができる。好適な熱伝達機構の例としては、プラズマ強化化学蒸着（plasma enhanced chemical vapor deposition、PECVD）ツールの温度制御ウエハチャック、ダイ性能試験のための温度制御試験ヘッド、半導体加工装置内の温度制御作業領域、熱衝撃試験槽液体収容容器及び恒温槽が挙げられるが、これらに限定されない。エッチャー、アッシャー、PECVDチャンバ、気相はんだ付けデバイス、及び熱衝撃試験器等の一部の系では、所望の動作温度の上限は、170 と同じ高さ、200 と同じ高さ、又は更には230 と同じ高さであり得る。

【0039】

デバイスと熱接触するように熱伝達機構を配置することによって、熱が伝達され得る。熱伝達機構は、デバイスと熱接触するように配置されるとき、デバイスから熱を除去するか、若しくはデバイスに熱を供給するか、又は選択された温度若しくは温度範囲にデバイスを維持する。熱流の方向（デバイスから又はデバイスへ）は、デバイスと熱伝達機構との間の相対的温度差によって決定される。提供される装置として、冷蔵システム、冷却システム、試験装置及び機械加工装置も挙げることができる。いくつかの実施形態において、提供される装置は、恒温槽又は熱衝撃試験槽であり得る。

【0040】

いくつかの実施形態において、本開示は、消火組成物を対象とする。組成物は、1種以上の本開示のプロペニルアミン化合物及び1種以上の共消火剤を含んでもよい。

【0041】

例示的な実施形態において、共消火剤としては、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロフルオロポリエーテル、クロロフルオロカーボン、ブromoフルオロカーボン、ブromoクロロフルオロカーボン、ハイドロブromoカーボン、ヨードフルオロカーボン、フッ素化ケトン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロフルオロポリエーテル、クロロフルオロカーボン、ブromoフルオロカーボン、ブromoクロロフルオロカーボン、ヨードフルオロカーボン、ハイドロブromoフルオロカーボン、フッ素化ケトン、ハイドロブromoカーボン、フッ素化オレフィン、ハイドロフルオロオレフィン、フッ素化スルホン、フッ素化ビニルエーテル、不飽和フルオロエーテル、ブ

10

20

30

40

50

ロモフルオロオレフィン、クロロフルオロオレフィン、ヨードフルオロオレフィン、フッ素化ビニルアミン、フッ素化アミノプロペン及びこれらの混合物を挙げることができる。

【 0 0 4 2 】

そのような共消火剤を選択し、消火能力を強化するか、又は特定の種類（又は規模若しくは場所）の火災用に消火組成物の物理的特性を変更する（例えば、噴射剤として機能することによって導入速度を変更する）ことができ、好ましくは、得られる組成物が空気中に可燃性混合物を形成しない比率（プロペニルアミン化合物に対する共消火剤の比率）で利用することができる。

【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態において、プロペニルアミン化合物及び共消火剤は、鎮火又は消火に十分な量で消火組成物中に存在し得る。プロペニルアミン化合物及び共消火剤は、約 9 : 1 ~ 約 1 : 9 の重量比で存在し得る。

10

【 0 0 4 4 】

いくつかの実施形態において、本開示は、ランキンサイクルで熱エネルギーを機械エネルギーに変換する装置を対象とする。この装置は、1 種以上の本開示のプロペニルアミン化合物を含む作動流体を含んでもよい。装置は、作動流体を気化させて気化作動流体を形成するための熱源と、気化作動流体を通過させることにより熱エネルギーを機械エネルギーに変換するタービンと、タービンを通過した後の気化作動流体を冷却するための凝縮器と、作動流体を再循環させるためのポンプとを更に含んでもよい。

【 0 0 4 5 】

20

いくつかの実施形態において、本開示は、ランキンサイクルで熱エネルギーを機械エネルギーに変換するプロセスに関する。このプロセスは、熱源を使用して、1 種以上の本開示のプロペニルアミン化合物を含む作動流体を気化し、気化作動流体を形成することを含んでもよい。いくつかの実施形態において、熱は、熱源からエバポレーター又はボイラー内の作動流体に伝達される。気化作動流体は、加圧されてもよく、膨張により作動するように使用することができる。熱源は、化石燃料（例えば、石油、石炭又は天然ガス）由来のもの等、任意の形態であってもよい。加えて、いくつかの実施形態において、熱源は、原子力、太陽エネルギー、又は燃料電池から得ることができる。他の実施形態において、熱は、他の場合であれば大気に失われていたと思われる他の熱伝達システムからの「廃熱」であり得る。いくつかの実施形態において、「廃熱」は、第 2 のランキンサイクルシステムから（第 2 のランキンサイクル中の凝縮器又は他の冷却デバイスから）回収される熱であることができる。

30

【 0 0 4 6 】

「廃熱」の更なる供給源は、メタンガスが燃焼処理される埋立地で見出すことができる。メタンガスが環境に入って地球温暖化の一因になることを防止するために、埋立地によって発生するメタンガスを「フレア」によって燃焼させ、二酸化炭素と水を生成することができ、この二酸化炭素と水はいずれも、地球温暖化係数の点から環境有害性がメタンよりも低い。提供されるプロセスにおいて有用であり得る「廃熱」の他の供給源は、地熱源、並びに排気ガスから著しい熱を出すガスタービンエンジン等の他の種類のエンジンから水及び潤滑剤等の冷却液への熱である。

40

【 0 0 4 7 】

提供されるプロセスにおいて、気化作動流体は、デバイスを通して膨張し、デバイスは、加圧した作動流体を機械的エネルギーに変換することができる。いくつかの実施形態において、気化作動流体は、タービンを通して膨張し、タービンは気化作動流体の膨張圧からシャフトを回転させることができる。このタービンは、その結果、いくつかの実施形態では発電機を作動させ、それにより発電するといった、機械的仕事を行うために使用することができる。他の実施形態では、このタービンは、ベルト、ホイール、ギア、又は取り付けられた若しくは連結したデバイスで使用するための機械的仕事若しくはエネルギーを伝達できる他のデバイスを駆動するために使用することができる。

【 0 0 4 8 】

50

気化作動流体が機械エネルギーに変換された後、気化した（その時点で膨張した）作動流体を、冷却源を用いて凝縮し、再利用のために液化することができる。凝縮器によって放出された熱は、同じ又は別のランキンサイクルシステムに再循環させる等、他の目的に使用して、エネルギーを節約することができる。最後に、凝縮された作動流体は、閉鎖系で再利用するため、ポンプによってボイラー又はエバポレーターに戻すことができる。

【0049】

有機ランキンサイクル作動流体の所望の熱力学的特性は、当業者には公知であり、例えば、米国公開特許出願第2010/0139274号（Z y h o w s k i ら）に説明されている。熱源の温度と凝縮液体又は凝縮後の準備されたヒートシンクの温度との差が大きいほど、ランキンサイクルの熱力学的効率は高い。熱力学的効率は、作動流体を熱源温度とマッチさせることにより、影響を受ける。作動流体の気化温度が熱源温度に近いほど、システムの効率は高い。トルエンは、例えば、79 ～ 約260 の温度範囲で使用できるが、トルエンは、毒性及び可燃性の点で懸念される。1, 1 - ジクロロ - 2, 2, 2 - トリフルオロエタン及び1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン等の流体を代替としてこの温度範囲で使用する事ができる。しかし、1, 1 - ジクロロ - 2, 2, 2 - トリフルオロエタンは、300 未満では毒性化合物を形成する可能性があり、気化温度を約93 ～ 約121 に限定する必要がある。したがって、ガスタービン及び内燃機関排気ガス等の供給源の温度を作動流体とより良くマッチさせることができるように、より高い臨界温度を有する他の環境に優しいランキンサイクル作動流体が望まれている。

【0050】

いくつかの実施形態において、本開示は、ポリマー発泡体の製造、特に、ポリウレタン発泡体及びフェノール系発泡体の製造における核形成剤としての本開示のプロベニルアミン化合物の使用に関する。これに関連して、いくつかの実施形態において、本開示は、1種以上の発泡剤と、1種以上の発泡性ポリマー又はその前駆体組成物と、本開示の1 - プロベニルアミン化合物を含む1種以上の核形成剤とを含む、発泡性組成物を対象とする。

【0051】

いくつかの実施形態において、生成される発泡性組成物中に、ポリマーを発泡させるために気化される液体又は気体状の発泡剤、あるいはポリマーを発泡させるために *in situ* で生成される気体状の発泡剤を含む様々な発泡剤を用いることができる。発泡剤の代表例としては、ハイドロクロロフルオロカーボン（H C F C）、ハイドロフルオロカーボン（H F C）、ハイドロクロロカーボン（H C C）、ヨードフルオロカーボン（I F C）、炭化水素、ハイドロフルオロオレフィン（H F O）及びハイドロフルオロエーテル（H F E）が挙げられる。生成される発泡性組成物中に使用する発泡剤は、大気圧で約 - 45 ～ 約100 の沸点を有し得る。典型的には、大気圧では、発泡剤は、少なくとも約15、より典型的には約20 ～ 約80 の沸点を有する。発泡剤は、約30 ～ 約65 の沸点を有し得る。使用可能な発泡剤の更なる代表例としては、約5 ～ 約7個の炭素原子を有する脂肪族及び脂環式炭化水素、例えば *n* - ペンタン及びシクロペンタン；ギ酸メチル等のエステル；H F C、例えば $C F_3 C F_2 C H F C H F C F_3$ 、 $C F_3 C H_2 C F_2 H$ 、 $C F_3 C H_2 C F_2 C H_3$ 、 $C F_3 C F_2 H$ 、 $C H_3 C F_2 H$ （H F C - 152 a）、 $C F_3 C H_2 C H_2 C F_3$ 及び $C H F_2 C F_2 C H_2 F$ ；H C F C、例えば、 $C H_3 C C l_2 F$ 、 $C F_3 C H C l_2$ 及び $C F_2 H C l$ ；H C C、例えば、2 - クロロプロパン；I F C、例えば、 $C F_3 I$ ；及びH F E、例えば、 $C_4 F_9 O C H_3$ ；並びにH F O、例えば、 $C F_3 C F = C H_2$ 、 $C F_3 C H = C H F$ 、 $C F_3 C H = C H C l$ 及び $C F_3 C H = C H C F_3$ が挙げられる。特定の配合物では、水とイソシアネート等の発泡体前駆体との反応から発生する $C O_2$ を発泡剤として使用することができる。

【0052】

様々な実施形態において、生成される発泡性組成物は、1種以上の発泡性ポリマー又はその前駆体組成物も含んでもよい。生成される発泡性組成物中での使用に適した発泡性ポリマーとしては、例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリスチレン、ポリ（塩化ビニル）及びポリエチレン）が挙げられる。発泡体は、従来の押出法を用いてスチレンポリマーから

調製することができる。発泡剤組成物は、押出機内の熱可塑性スチレンポリマー流に注入され、熱可塑性スチレンポリマー流と混合された後、押出されて発泡体を形成することができる。好適なスチレンポリマーの代表例としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、環アルキル化スチレン及び環ハロゲン化スチレンの固体ホモポリマー、並びにこれらのモノマーと微量の他の容易に共重合可能なオレフィン性モノマー（例えば、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸、N-ビニルカルバゾール、ブタジエン、及びジビニルベンゼン）とのコポリマーが挙げられる。好適な塩化ビニルポリマーとしては、例えば、塩化ビニルホモポリマー及び塩化ビニルと他のビニルモノマーとのコポリマーが挙げられる。エチレンホモポリマー及びエチレンと例えば、2-ブテン、アクリル酸、プロピレン又はブタジエンとのコポリマーも有用となり得る。異なる種類のポリマーの混合物を使用することができる。

10

【0053】

様々な実施形態において、本開示の発泡性組成物は、核形成剤と発泡剤とのモル比が、1:50、1:25、1:9又は1:7、1:3又は1:2以下であってもよい。

【0054】

発泡体配合物の他の通常の成分が、任意選択により、本開示の発泡性組成物中に存在してもよい。例えば、架橋剤又は鎖延長剤、泡安定剤又は界面活性剤、触媒及び難燃剤を使用できる。他の可能な成分としては、フィラー（例えば、カーボンブラック）、着色剤、抗真菌剤、殺菌剤、酸化防止剤、補強剤、静電気防止剤及び他の添加剤又は加工助剤が挙げられる。

20

【0055】

いくつかの実施形態において、ポリマー発泡体は、少なくとも1種の発泡性ポリマー又はその前駆体組成物及び上記の核形成剤の存在下で少なくとも1種の液体若しくは気体状発泡剤を気化させる又は少なくとも1種の気体状発泡剤を発生させることによって調製することができる。更なる実施形態において、ポリマー発泡体は、生成される発泡性組成物を使用して、上記の核形成剤と、少なくとも1種の有機ポリイソシアネートと、少なくとも2個の反応性水素原子を含有する少なくとも1種の化合物との存在下で、少なくとも1種の発泡剤を（例えば、前駆体反応の熱を利用することによって）気化させることによって調製することができる。ポリイソシアネート系発泡体の製造において、一般的に、ポリイソシアネートと、反応性水素含有化合物と、発泡剤組成物とを合わせて、十分に混合し（例えば、様々な既知の種類の混合ヘッド及び噴霧装置のいずれかをを用いて）、膨張させ、硬化させて、多孔性ポリマーにすることができる。ポリイソシアネートと反応性水素含有化合物の反応前に、発泡性組成物の特定の成分を予めブレンドしておくことは便利であることが多いが、必須ではない。例えば、反応性水素含有化合物と、発泡剤組成物と、ポリイソシアネートを除く任意の他の成分（例えば、界面活性剤）とをまずブレンドし、次いで、得られた混合物をポリイソシアネートと合わせると有用であることが多い。あるいは、発泡性組成物の全ての成分を別々に導入することができる。反応性水素含有化合物の全て又は一部とポリイソシアネートとを予備反応させて、プレポリマーを形成することも可能である。

30

【0056】

いくつかの実施形態において、本開示は、1種以上の本開示のプロピニルアミン化合物を含む誘電性流体、並びにそのような誘電性流体を含む電気デバイス（例えば、コンデンサ、スイッチギヤ、変圧器、電気ケーブル又は電気バス）を対象とする。本出願の目的のために、用語「誘電性流体」は、液体誘電体及び気体状誘電体の両方を包含する。流体、気体又は液体の物理的状態は、それが使用される電気デバイスの温度動作条件及び圧力動作条件で決まる。

40

【0057】

いくつかの実施形態において、誘電性流体は、1種以上の本開示のプロピニルアミン化合物と、任意選択の1種以上の第2の誘電性流体とを含む。好適な第2の誘電性流体としては、例えば、空気、窒素、ヘリウム、アルゴン及び二酸化炭素又はこれらの組み合わせが

50

挙げられる。第2の誘電性流体は、非凝縮性ガス又は不活性ガスであってもよい。一般に、第2の誘電性流体は、25又は電気デバイスの動作温度において、蒸気圧が少なくとも70kPaである量で使用され得る。

【0058】

本出願の誘電性流体は、電気絶縁に、並びに電気エネルギーの送電及び配電に使用されるアーク消去及び電流遮断機器に有用である。概して、本開示の流体を使用できる3つの主要な種類の電気装置があり、それは(1)ガス絶縁回路遮断器及び電流遮断設備、(2)ガス絶縁送電線、並びに(3)ガス絶縁変圧器である。このようなガス絶縁設備は、送配電システムの主要構成要素である。

【0059】

いくつかの実施形態において、本開示は、コンデンサの、気体誘電体が電極間の空間を満たすように互いに離れた金属電極を備える電気デバイスを提供する。電気デバイスの内部空間は、気体誘電性流体と平衡状態にある液体誘電性流体の収容容器を備えることもある。したがって、収容容器は、誘電性流体のいかなる損失も補充し得る。

【0060】

いくつかの実施形態において、本開示は、1種以上の本開示のプロペニルアミン化合物を含む溶媒組成物と、溶媒組成物に可溶性又は分散性である1種以上のコーティング材料と、を含むコーティング組成物に関する。

【0061】

様々な実施形態において、コーティング組成物のコーティング材料としては、顔料、潤滑剤、安定剤、接着剤、酸化防止剤、染料、ポリマー、医薬品、離型剤、無機酸化物等、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。例えば、コーティング材料としては、パーフルオロポリエーテル、炭化水素、及びシリコン潤滑剤；テトラフルオロエチレンの非晶質コポリマー；ポリテトラフルオロエチレン、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。好適なコーティング材料の更なる例としては、二酸化チタン、酸化鉄、酸化マグネシウム、パーフルオロポリエーテル、ポリシロキサン、ステアリン酸、アクリル接着剤、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンの非晶質コポリマー又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0062】

いくつかの実施形態において、上記コーティング組成物は、コーティング付着に有用となる可能性があり、この場合、プロペニルアミン化合物がコーティング材料の担体として機能し、基材表面への材料の付着を可能にする。これに関連して、本開示は、更に、コーティング組成物を使用して基材表面にコーティングを付着させるプロセスに関する。当該プロセスは、基材の少なくとも1つの表面の少なくとも一部に、(a)1種以上の1-プロペニルアミン化合物を含有する溶媒組成物と、(b)溶媒組成物に可溶性又は分散性である1種以上のコーティング材料と、を含む液体コーティング組成物を適用する工程を含む。溶媒組成物は、1種以上の共分散剤若しくは共溶媒及び/又は1種以上の添加剤(例えば、界面活性剤、着色剤、安定剤、酸化防止剤、難燃剤等)を更に含んでもよい。好ましくは、プロセスは、例えば、蒸発させることによって(蒸発は、例えば、熱又は真空の適用によって促進することができる)、コーティングから溶媒組成物を除去する工程を更に含む。

【0063】

様々な実施形態において、コーティング組成物を形成するために、コーティング組成物の構成成分(すなわち、用いられるプロペニルアミン化合物(複数可)、コーティング材料(複数可)及び任意の共分散剤(複数可)又は共溶媒(複数可))を、コーティング材料を溶解、分散又は乳化するために用いられる任意の従来の混合技術によって、例えば、機械的攪拌、超音波攪拌、及び手動攪拌等によって組み合わせることができる。溶媒組成物及びコーティング材料(複数可)は、所望のコーティング厚に応じて任意の比率で組み合わせることができる。例えば、コーティング材料(複数可)は、コーティング組成物の約0.1~約10重量パーセントを構成し得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

例示的な実施形態において、本開示の付着プロセスは、任意の従来技術によりコーティング組成物を基材に適用することによって実行することができる。例えば、組成物を基材上にはけ塗りすること若しくは噴霧すること（例えば、エアゾールとして）ができる、又は基材にスピンコーティングすることができる。いくつかの実施形態において、基材は、組成物に浸漬することによりコーティングされてもよい。浸漬は、任意の好適な温度で行うことができ、任意の都合のよい長さの時間にわたって維持することができる。基材が、カテーテル等の管であり、管腔壁に組成物を確実にコーティングすることが望ましい場合、減圧の適用により管腔内に組成物を引き込んでよい。

【 0 0 6 5 】

様々な実施形態において、コーティングを基材に適用した後、溶媒組成物をコーティングから（例えば、蒸発によって）除去することができる。必要に応じて、蒸発速度を、減圧又は穏やかな熱の適用により加速することができる。コーティングは、任意の都合のよい厚さであってよく、実際には、厚さは、コーティング材料の粘度、コーティングが適用される温度及び引き上げ速度（浸漬が用いられる場合）等の要因によって決定されるものとなる。

【 0 0 6 6 】

有機基材及び無機基材の両方を本開示のプロセスによってコーティングすることができる。基材の代表例としては、金属、セラミック、ガラス、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンコポリマー、天然繊維（及び天然繊維に由来する布地）、例えば、綿、絹、毛皮、スエード、革、リネン及びウール、合成繊維（及び布地）、例えば、ポリエステル、レーヨン、アクリル、ナイロン又はこれらの混紡、天然繊維と合成繊維の混紡を含む布地、並びに上記材料の複合材が挙げられる。いくつかの実施形態において、コーティングされ得る基材としては、例えば、パーフルオロポリエーテル潤滑剤を用いた磁気ハードディスク若しくは電気コネクタ、又はシリコン潤滑剤を用いた医療機器が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

いくつかの実施形態において、本開示は、1種以上の本開示のプロペニルアミン化合物と、1種以上の共溶媒とを含む、洗浄組成物に関する。

【 0 0 6 8 】

いくつかの実施形態において、プロペニルアミン化合物は、プロペニルアミン化合物と共溶媒（複数可）の総重量に基づいて、50重量％超、60重量％超、70重量％超又は80重量％超の量で存在してもよい。

【 0 0 6 9 】

様々な実施形態において、洗浄組成物は、界面活性剤を更に含んでもよい。好適な界面活性剤としては、フッ素化オレフィンに十分に可溶性である界面活性剤及び汚れを溶解、分散又は排除することによって汚れの除去を促進する界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の1つの有用な分類は、約14未満の親水性 - 親油性バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤である。例としては、エトキシ化アルコール、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪酸、アルキルアリールスルホネート、グリセロールエステル、エトキシ化フルオロアルコール及びフッ素化スルホンアミドが挙げられる。1種の界面活性剤が油性汚れの除去を促進するために洗浄組成物に添加され、別の界面活性剤が水溶性の汚れの除去を促進するために添加された、相補的特性を有する界面活性剤の混合物を使用してもよい。界面活性剤は、使用する場合、汚れ除去を促進するのに十分な量で添加することができる。典型的には、界面活性剤は、洗浄組成物の約0.1～5.0重量％の量、好ましくは約0.2～2.0重量％の量で添加される。

【 0 0 7 0 】

代表的な実施形態において、共溶媒としては、アルコール、エーテル、アルカン、アルケン、ハロアルケン、パーフルオロカーボン、パーフルオロ化第三級アミン、パーフルオロエーテル、シクロアルカン、エステル、ケトン、オキシラン、芳香族、ハロ芳香族、シロ

10

20

30

40

50

キサン、ハイドロクロロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロオレフィン、ハイドロクロロオレフィン、ハイドロクロロフルオロオレフィン、ハイドロフルオロエーテル又はこれらの混合物を挙げることができる。洗浄組成物に使用できる共溶媒の代表例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*t*-ブチルアルコール、メチル *t*-ブチルエーテル、メチル *t*-アミルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、シクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-デカン、テルペン（例えば、*a*-ピネン、カンフェン、及びリモネン）、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、メチルシクロペンタン、デカリン、デカン酸メチル、酢酸 *t*-ブチル、酢酸エチル、フタル酸ジエチル、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、ナフタレン、トルエン、*p*-クロロベンゾトリフルオライド、トリフルオロトルエン、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロ*N*-メチルモルホリン、パーフルオロ2-ブチルオキサシクロペンタン、塩化メチレン、クロロシクロヘキサン、1-クロロブタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロ-3, 3-ジクロロプロパン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロ-1, 3-ジクロロプロパン、2, 3-ジハイドロパーフルオロペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 4-ヘキサフルオロブタン、1-トリフルオロメチル-1, 2, 2-トリフルオロシクロブタン、3-メチル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロシクロブタン、1-ハイドロペンタデカフルオロヘプタン、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0071】

いくつかの実施形態において、本開示は、基材を洗浄するプロセスに関する。洗浄プロセスは、汚染された基材を上述のような洗浄組成物と接触させることによって実施できる。プロペニルアミン化合物は、単独で用いることも、互いとの混合物若しくは他の一般に使用されている洗浄溶媒（例えば、アルコール、エーテル、アルカン、アルケン、ハロアルケン、パーフルオロカーボン、パーフルオロ化第三級アミン、パーフルオロエーテル、シクロアルカン、エステル、ケトン、オキシラン、芳香族、ハロ芳香族、シロキサン、ハイドロクロロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロオレフィン、ハイドロクロロオレフィン、ハイドロクロロフルオロオレフィン、ハイドロフルオロエーテル又はこれらの混合物）との混合物で用いることもできる。このような共溶媒は、特定の用途のために洗浄組成物の溶解特性を改変又は強化するように選択でき、得られる組成物が引火点を持たない比率（1-プロペニルアミン化合物に対する共溶媒の比率）で用いることができる。特定の用途に望ましい場合、洗浄組成物は、1種以上の溶解又は分散された気体、液体又は固体添加剤（例えば、二酸化炭素ガス、界面活性剤、安定剤、酸化防止剤又は活性炭）を更に含有することができる。

【0072】

いくつかの実施形態において、本開示は、1種以上の本開示のプロペニルアミン化合物と、任意選択の1種以上の界面活性剤とを含む、洗浄組成物に関する。好適な界面活性剤としては、プロペニルアミン化合物に十分に可溶性である界面活性剤、及び汚れを溶解、分散又は排除することによって汚れの除去を促進する界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の1つの有用な分類は、約14未満の親水性-親油性バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤である。例としては、エトキシ化アルコール、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪酸、アルキルアリアルスルホネート、グリセロールエステル、エトキシ化フルオロアルコール及びフッ素化スルホンアミドが挙げられる。1種の界面活性剤が油性汚れの除去を促進するために洗浄組成物に添加され、別の界面活性剤が水溶性の汚れの除去を促進するために添加された、相補的特性を有する界面活性剤の混合物を使用してもよい。界面活性剤は、使用する場合、汚れ除去を促進するのに十分な量で添加することができる。典型的には、界面活性剤は、洗浄組成物の0.1~5.0重量%又は0.2~2.0重量%の量で添加されてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

本開示の洗浄プロセスを用いて、基材の表面から大部分の汚染物質を溶解又は除去することもできる。例えば、軽質炭化水素汚染物質等の物質；鉱油及びグリース等の高分子量炭化水素汚染物質；パーフルオロポリエーテル、プロモトリフルオロエチレンオリゴマー（ジャイロスコープ流体）、及びクロロトリフルオロエチレンオリゴマー（油圧油、潤滑剤）等のフルオロカーボン汚染物質；シリコン油及びグリース；はんだフラックス；微粒子；水；並びに、精密、電子、金属、及び医療機器の洗浄で遭遇するその他の汚染物質を除去することができる。

【 0 0 7 4 】

洗浄組成物は、気体状態又は液体状態のいずれか（又は両方）で 사용할 ことができ、基材と「接触させる」ための既知技法又は次世代技法のいずれかを用いることができる。例えば、液体洗浄組成物を基材上に噴霧若しくははけ塗りすることができ、気体洗浄組成物を基材に吹き付けることができ、又は基材を気体若しくは液体組成物のいずれかに浸漬することができる。高温、超音波エネルギー及び/又は攪拌を使用して、洗浄を促進することができる。様々な異なる溶媒洗浄技術が、B. N. EllisによってCleaning and Contamination of Electronics Components and Assemblies, Electrochemical Publications Limited, Ayr, Scotland, 182~94 (1986)に記載されている。

【 0 0 7 5 】

有機基材及び無機基材の両方を本開示のプロセスによって洗浄することができる。基材の代表例としては、金属、セラミック、ガラス、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、天然繊維（及び天然繊維に由来する布地）、例えば、綿、絹、毛皮、スエード、革、リネン及びウール、合成繊維（及び布地）、例えば、ポリエステル、レーヨン、アクリル、ナイロン又はこれらの混紡、天然繊維と合成繊維の混紡を含む布地、並びに上記材料の複合材が挙げられる。いくつかの実施形態において、上記プロセスは、電子部品（例えば回路基板）、光媒体若しくは磁気媒体又は医療機器の精密洗浄に使用され得る。

【 0 0 7 6 】

いくつかの実施形態において、本開示は更に、1種以上の本開示のプロペニルアミン化合物を含む電解質組成物に関する。電解質組成物は、(a) 1種以上の1-プロペニルアミン化合物を含む溶媒組成物と、(b) 少なくとも1種の電解質塩とを含んでもよい。本開示の電解質組成物は、優れた酸化安定性を呈し、高圧電気化学セル（例えば、充電式リチウムイオン電池）に使用すると、卓越したサイクル寿命及びカレンダー寿命をもたらす。例えば、黒鉛化炭素電極を有する電気化学セルにこのような電解質組成物を使用すると、電解質は、少なくとも4.5 V、最大6.0 V（対Li/Li⁺）の最大充電電圧に対して安定なサイクルをもたらす。

【 0 0 7 7 】

本開示の電解質組成物の調製における使用に好適な電解質塩としては、少なくとも1つのカチオン及び少なくとも1つの弱配位アニオン（炭化水素スルホン酸以上の酸性度を有するアニオン（例えば、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）イミドアニオン）の共役酸）を含む塩、選択されたプロペニルアミン化合物（又はそれと1種以上の他のプロペニルアミン化合物若しくは1種以上の従来電解質溶媒とのブレンド）に少なくとも部分的に可溶性の塩、並びに少なくとも部分的に解離して導電性電解質組成物を形成する塩が挙げられる。塩は、動作電圧の範囲にわたって安定な場合があり、非腐食性であり、かつ熱及び加水分解に安定性である。好適なカチオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、IIB族金属、IIIB族金属、遷移金属、希土類金属及びアンモニウム（例えば、テトラアルキルアンモニウム又はトリアルキルアンモニウム）カチオン、並びにプロトンが挙げられる。いくつかの実施形態において、電池に使用するためのカチオンとしては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のカチオンが挙げられる。好適なアニオンとしては、（

10

20

30

40

50

$\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、及び SbF_6^- 等のフッ素含有無機アニオン； ClO_4^- ； HSO_4^- ； H_2PO_4^- ；アルカン、アリール、及びアルカリルスルホネート等の有機アニオン；フッ素含有及び非フッ素化テトラアリールボレート；カルボラン及びハロゲン置換、アルキル置換、又はハロアルキル置換カルボランアニオン（メタロカルボランアニオンを含む）；並びにパーフルオロアルカンスルホネート、シアノパーフルオロアルカンスルホニルアミド、ビス（シアノ）パーフルオロアルカンスルホニルメチド、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）イミド、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド及びトリス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド等のフッ素含有有機アニオン等が挙げられる。電池に使用するのに好ましいアニオンとしては、フッ素含有無機アニオン（例えば、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 及び AsF_6^- ）並びにフッ素含有有機アニオン（例えば、パーフルオロアルカンスルホネート、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）イミド及びトリス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド）が挙げられる。フッ素含有有機アニオンは、完全にフッ素化されているか、すなわちパーフルオロ化されているか、又は（その有機部分内で）部分的にフッ素化されているかのいずれかであってよい。いくつかの実施形態において、フッ素含有有機アニオンは、少なくとも約80%がフッ素化されている（すなわち、アニオンの炭素結合置換基のうちの少なくとも約80%がフッ素原子である）。いくつかの実施形態において、アニオンはパーフルオロ化されている（すなわち、完全にフッ素化されており、炭素結合置換基の全てがフッ素原子である）。パーフルオロ化アニオンを含め、アニオンは、例えば、窒素、酸素又は硫黄等の1個以上の鎖中ヘテロ原子を含有してもよい。いくつかの実施形態において、フッ素含有有機アニオンとしては、パーフルオロアルカンスルホネート、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）イミド及びトリス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチドが挙げられる。

10

20

【0078】

いくつかの実施形態において、電解質塩は、リチウム塩を含んでもよい。好適なリチウム塩としては、例えば、リチウムヘキサフルオロホスフェート、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウムビス（パーフルオロエタンスルホニル）イミド、リチウムテトラフルオロボレート、リチウムパークロレート、リチウムヘキサフルオロアルシネート、リチウムトリフルオロメタンスルホネート、リチウムトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ Li-FSI ）及びこれらの2つ以上の混合物が挙げられる。

30

【0079】

本開示の電解質組成物は、少なくとも1種の電解質塩と、少なくとも1種の本開示のプロペニルアミン化合物を含む溶媒組成物とを組み合わせ、それにより塩を所望の動作温度で溶媒組成物中に少なくとも部分的に溶解させることによって調製することができる。プロペニルアミン化合物（又は通常は、それを含み、それからなり、若しくは本質的にそれからなる液体組成物）は、このような調製において使用することができる。

【0080】

いくつかの実施形態において、電解質塩は、電解質組成物の伝導率が最大値又はその近傍となる濃度（典型的には、例えば、リチウム電池用電解質の場合、 Li モル濃度約0.1～4.0 M、又は1.0～2.0 M）で、電解質組成物中に用いられるが、広範囲の他の濃度も使用してもよい。

40

【0081】

いくつかの実施形態において、1種以上の従来の電解質溶媒が、プロペニルアミン化合物（複数可）と混合される（例えば、プロペニルアミン（複数可）は、得られる溶媒組成物の約1～約80又は90%を構成する）。有用な従来の電解質溶媒としては、例えば、有機及びフッ素含有電解質溶媒（例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、ジメトキシエタン、7-ブチロラクトン、ジグリム（すなわち、ジエチレングリコールジメチルエーテル）、テトラグリム（すなわち、テトラエチレングリコールジメチルエーテル）、炭酸モノフルオロエチレン、炭酸ビニレン、酢

50

酸エチル、酪酸メチル、テトラヒドロフラン、アルキル置換テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル置換1,3-ジオキソラン、テトラヒドロピラン、アルキル置換テトラヒドロピラン等、及びこれらの混合物)が挙げられる。他の従来の電解質添加剤(例えば、界面活性剤)も、所望であれば存在してもよい。

【0082】

本開示は更に、上記の電解質組成物を含む電気化学セル(例えば、燃料電池、電池、コンデンサ、エレクトロクロミックウインドウ)に関する。このような電気化学セルは、正極、負極、セパレータ及び上記の電解質組成物を含んでもよい。

【0083】

様々な負極及び正極を電気化学セルに用いてもよい。代表的な負極としては、黒鉛炭素、例えば、(002)結晶面同士の間隔(d_{002})が $3.45 \text{ \AA} > d_{002} > 3.354 \text{ \AA}$ であり、粉末、フレーク、繊維又は球(例えば、メソカーボンマイクロビーズ)等の形態で存在するもの; 表題「ELECTRODE FOR A LITHIUM BATTERY」の米国特許第6,203,944号(Turner)及び表題「ELECTRODE MATERIAL AND COMPOSITIONS」のPCT公開特許出願第WO00103444号(Turner、PCT)に記載の $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ のリチウム合金組成物; 並びにこれらの組み合わせが挙げられる。代表的な正極としては、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 及びこれらの組み合わせが挙げられる。負極又は正極は、当業者によく知られる添加剤、例えば、負極にはカーボンブラック、正極にはカーボンブラック、フレーク状黒鉛等を含有してもよい。

【0084】

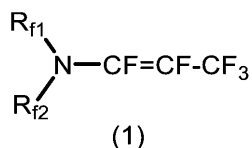
本開示の電気化学デバイスは、コンピュータ、電動工具、自動車、通信デバイス等の様々な電子物品に使用することができる。

【0085】

実施形態

1. 以下の一般式(1)で表されるパーフルオロプロペニルアミンを含む組成物であって、

【化10】



[式中、 R_{f1} 及び R_{f2} の各出現は:]

(i) 独立に、任意選択により1個以上の鎖中ヘテロ原子を含む、1~8個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のパーフルオロアルキル基である、又は

(ii) 共に結合して、任意選択により1個以上の鎖中ヘテロ原子を含む、4~8個の炭素原子を有する環構造を形成する]

組成物中のパーフルオロプロペニルアミンの総重量に基づいて少なくとも60重量%のパーフルオロプロペニルアミンが、E異性体の形態である、組成物。

【0086】

2. 組成物中のパーフルオロプロペニルアミンの総重量に基づいて少なくとも70重量%のパーフルオロプロペニルアミンが、E異性体の形態である、実施形態1に記載の組成物。

【0087】

3. R_{f1} 及び R_{f2} の各出現が、独立に、任意選択により1個以上の鎖中ヘテロ原子を含む、1~8個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のパーフルオロアルキル基である、実施形態1又は2に記載の組成物。

【0088】

4. R_{f1} 及び R_{f2} の各出現が、共に結合して、任意選択により1個以上の鎖中ヘテロ原子を含む、4~8個の炭素原子を有する環構造を形成する、実施形態1又は2に記載の

組成物。

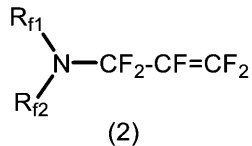
【 0 0 8 9 】

5 . パーフルオロプロペニルアミンが、100未満のGWPを有する、実施形態1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【 0 0 9 0 】

6 . 実施形態1～5のいずれか一項に記載の組成物の製造方法であって、一般式(2)のパーフルオロアリルアミンを活性異性化触媒と接触させることと、

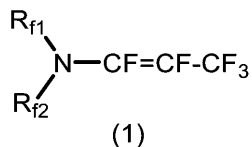
【 化 1 1 】



10

選択的接触異性化を行って、一般式(1)の1-プロペニルアミンを形成することとを含み、

【 化 1 2 】



20

式(1)のE異性体の形成の選択性が、組成物中のプロペニルアミンの総重量に基づいて少なくとも70重量%である、製造方法。

【 0 0 9 1 】

7 . 実施形態1～5のいずれか一項に記載の組成物を含む作動流体であって、組成物が、作動流体の総重量に基づいて少なくとも25重量%の量で作動流体中に存在する、作動流体。

【 0 0 9 2 】

8 .

デバイスと、

30

デバイスへ又はデバイスから熱を伝達するための機構とを含み、機構が、実施形態1～5又は7のいずれか一項に記載の組成物又は作動流体を含む熱伝達流体を含む、熱伝達装置。

【 0 0 9 3 】

9 . デバイスが、マイクロプロセッサ、半導体デバイスを製造するために使用される半導体ウエハ、電力制御半導体、電気化学セル、配電スイッチ装置、電力変圧器、回路基板、マルチチップモジュール、パッケージ化された又はパッケージ化されていない半導体デバイス、燃料電池、及びレーザーから選択される、実施形態8に記載の熱伝達装置。

【 0 0 9 4 】

10 . 熱を伝達するための機構が、電子デバイスの温度又は温度範囲を維持するためのシステムの構成要素である、実施形態8に記載の熱伝達装置。

40

【 0 0 9 5 】

11 .

デバイスを準備することと、

実施形態1～5又は7のいずれか一項に記載の組成物又は作動流体を含む熱伝達流体を用いて、デバイスへ又はデバイスから熱を伝達することとを含む、熱を伝達する方法。

【 0 0 9 6 】

12 . 組成物中のパーフルオロプロペニルアミンの総重量に基づいて少なくとも95重量%のパーフルオロプロペニルアミンが、E異性体の形態である、実施形態1～5又は7のいずれか一項に記載の組成物又は作動流体。

【 0 0 9 7 】

50

本開示の実施を、以下の詳細な実施例に関連して更に説明する。これらの実施例は、様々な実施形態及び技術を更に例示するために提供される。しかしながら、本開示の範囲内に留まりつつ、多くの変更及び修正を加えることができるということが理解されるべきである。

【実施例】

【0098】

本開示の目的及び利点を、以下の比較例及び実施例によって更に説明する。

【表1】

材料一覧

名称	説明	供給元
フッ化アンチモン(V)	SbF ₅	Acros Organics (New Jersey)
フッ化ニオブ(V)	NbF ₅	Oakwood Chemical (W. Columbia, SC)
フッ化チタン(IV)	TiF ₄	Alfa-Aesar (Ward Hill, MA)
フッ化ジルコニウム(IV)	ZrF ₄	Alfa-Aesar, Ward Hill, MA
フッ化タンタル(V)	TaF ₅	Oakwood Chemical (W. Columbia, SC)
フルオロアンチモン酸	HSbF ₆	Aldrich (Milwaukee, WI)
ジクロロトリフッ化アンチモン(V)	SbCl ₂ F ₃	Oakwood Chemical (W. Columbia, SC)
テトラクロロモノフッ化アンチモン(V)	SbCl ₄ F	Oakwood Chemical (W. Columbia, SC)
トリフルオロメタンスルホン酸(無水)	CF ₃ SO ₃ H (>99%)	Aldrich (Milwaukee, WI)
フッ化水素ピリジン	ピリジンHF (70%HF)	Aldrich (Milwaukee, WI)
フッ化水素カリウム	KF-HF (99%)	Aldrich (Milwaukee, WI)
フッ化水素酸(無水)	HF (g)	Matheson (New Brighton, MN)
フッ化セシウム(無水)	CsF粉末	Cabot Corp. (Boston, MA)
炭酸カリウム	K ₂ CO ₃	Aldrich (Milwaukee, WI)

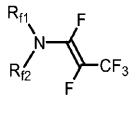
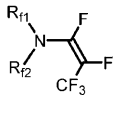
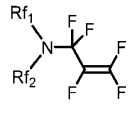
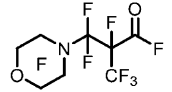
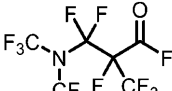
【0099】

比較例1：炭酸カリウム上でのパーフルオロ化酸フッ化物の脱カルボキシル化によって調製されるプロペニルアミン異性体分布

表1に列挙したパーフルオロ化酸フッ化物を、対応する炭化水素エステルの電気化学的フッ素化によって調製し、ひいては、当該技術分野で周知である前述の方法を用いて適当な第二級炭化水素アミンをメチルメタクリレートにマイケル付加することによって調製した。国際公開第2015/095285号に記載の方法による、過剰炭酸カリウム上でのこれらのパーフルオロ化酸フッ化物の熱的脱カルボキシル化は、結果としてパーフルオロプロペニルアミン異性体の混合物を形成した。反応条件、プロペニルアミンの全収率(3種の異性体全ての合計)及びGC-FIDによって決定される異性体分布を表1にまとめる。GCピーク割り当てを、GC-MS及びNMR分光法によって確認した。GC-FID面積百分率によって決定する、存在する各異性体の百分率を、以下の表1に列挙する。この結果は、内部オレフィンのZ異性体が、一貫して形成される主要な異性体であり、これが熱力学的に最も安定性の異性体であるという我々の知見と一致することを示す。

【表2】

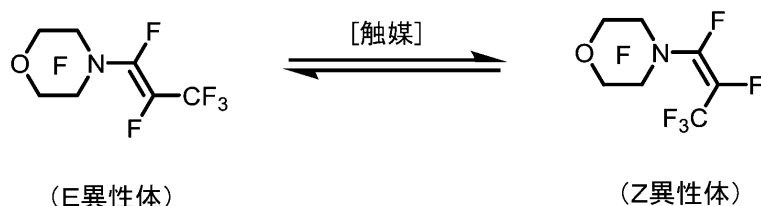
表1：比較例1の反応条件及び異性体分布

開始剤とする 酸フッ化物	反応時間 (°C)	全オレフィン 収率(%)	生成異性体分布		
			 (1A) (E異性体)	 (1B) (Z異性体)	 (2) (末端アリル異性体)
	220	50	40.5	54.2	5.2
	220	62	38.5	58.2	3.3

【 0 1 0 0 】

比較例 2 : 2 , 2 , 3 , 3 , 5 , 5 , 6 , 6 - オクタフルオロ - 4 - (1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパ - 1 - エニル) モルホリンの E / Z 異性化のための触媒スクリーニング及び平衡 E : Z 異性体比率の決定

【 化 1 3 】



10

【 0 1 0 1 】

国際公開第 2 0 1 5 / 0 9 5 2 8 5 号の実施例 2 に記載の手順を用いて、GC により、E 及び Z 異性体の比率が 4 4 : 5 6 で、全体的な純度が 9 8 . 5 % の 2 , 2 , 3 , 3 , 5 , 5 , 6 , 6 - オクタフルオロ - 4 - (1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパ - 1 - エニル) モルホリンを調製した。次いで、E 及び Z 異性体の非平衡混合物を、分別蒸留並びに早期及び後期留分の単離によって得た。次いで、これらの高純度の混合物を触媒スクリーニング実験に使用して、どの触媒が 2 0 ~ 8 8 の温度範囲で E / Z 異性化に有効であるかを判定した。触媒異性化反応は、乾燥窒素雰囲気下、ニート（溶媒の不在下）で実行し、水による触媒被毒を防止した。各実験で使用した触媒及び条件並びに出発及び最終 E : Z 比を、以下の表 2 にまとめる。

20

【 表 3 】

表 2 : 反応条件及び E : Z 比—比較例 2

触 媒	触媒使用量 (重量%)	反応時間 (時間)	反応温度 (°C)	出発 E:Z 比	最終 E:Z 比	有効性 (Y/N)
SbF ₅	2.82	67.0	20	20:80	22:78	Y
SbF ₅	8.27	67.5	20	62:38	33:67	Y
SbF ₅	5.55	24.0	88	20:80	32:68	Y
HSbF ₆	11.49	67.5	20	20:80	25:75	Y
HSbF ₆	10.36	67.5	20	62:38	32:68	Y
NbF ₅	7.37	97.0	20	62:38	62:38	N
TaF ₅	9.30	97.0	20	62:38	62:38	N
SbCl ₄ F	7.31	97.0	20	62:38	62:38	N
SbCl ₂ F ₃	8.83	97.0	20	62:38	62:38	N
TiF ₄	7.67	97.0	20	62:38	62:38	N
ZrF ₄	7.02	97.0	20	62:38	62:38	N
CsF(無水粉末)	6.56	21.5	20	20:80	20:80	N
CF ₃ SO ₃ H(無水)	22.2	67.5	20	62:38	62:38	N
HF(無水)	4.85	67.0	20	20:80	20:80	N
KF-HF	4.69	67.0	20	20:80	20:80	N
HF-ピリジン(70%HF)	12.42	67.0	20	20:80	20:80	N

30

【 0 1 0 2 】

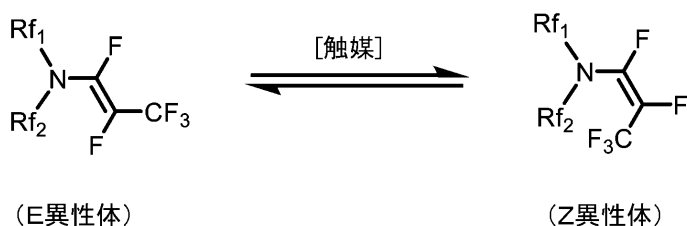
これらの条件下でスクリーニングした触媒のうち、SbF₅ 及び HSbF₆ のみが、E / Z 異性化に対して相当の触媒活性を示した。予測されたように、触媒活性及び異性化速度は、高温で高かった。興味深いことに、SbF₅ 又は HSbF₆ 触媒の場合、E 富化又は Z 富化出発物質のいずれで開始しても、最終 E : Z 比はほぼ同じ 3 2 : 6 8 という結果となり、これは、2 , 2 , 3 , 3 , 5 , 5 , 6 , 6 - オクタフルオロ - 4 - (1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパ - 1 - エニル) モルホリンの異性体が熱力学的平衡比にあるに違いないことを示す。更に、E 富化出発混合物は、同様の反応条件下で、Z 富化出発混合物より迅速に平衡に達し、Z 異性体の方が低エネルギーであり、熱力学的に好ましい異性体であるという結論を支持することに留意した。したがって、E が Z へ異性化する逆

50

反応に対して、Z 異性体は、E 異性体への異性化中、より大きな活性化障壁を克服しなければならない。

【 0 1 0 3 】

比較例 3：様々なパーフルオロ 1 - プロペニルアミンの熱力学的に好ましい異性体の決定
【化 1 4】



10

【 0 1 0 4 】

実施例 2 による対応するパーフルオロアリルアミンの選択的接触異性化によって調製された、高純度のパーフルオロ 1 - プロペニルアミンの非平衡の E 富化混合物を、N₂ 雰囲気下で、水冷式凝縮器及び N₂ 入口を備えた、乾燥した 25 mL の二口丸底フラスコに充填した。1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - N, N - ビス(トリフルオロメチル)プロパ - 1 - エン - 1 - アミン等の低沸点のパーフルオロ 1 - プロペニルアミンの場合、ステンレス製圧力水頭を備えたガラス製 Fischer - Porter ピンを反応器として用い、蒸発減なしで沸点を超えて加熱させた。それぞれの場合において、触媒量の SbF₅ をプラスチック製ピペットを介してニートのプロペニルアミン混合物に添加し、フラスコ(又は圧力容器)を即座に密封し、反応混合物を N₂ 下で撹拌しながら反応温度まで加熱し、この温度で、表 3 に示す時間の間、保持した。反応の終了時に、反応混合物を - 10 未満まで冷却し、メタノール、続いて過剰の水を徐々に添加してクエンチした。激しく撹拌した後、クエンチした反応混合物を相分離させ、低フルオロケミカル相を単離し、シリンジを介して 0.2 ミクロンのテフロン膜に通して濾過し、不溶性の微粒子を除去した。次いで、透明な濾液をニートで GC - FID によって分析した。GC によって決定された単離生成物の最終 E : Z 異性体比を表 3 にまとめ、出発 E : Z 異性体比を比較のために列挙する。E 及び Z 異性体の GC 割り当ては、GC - MS 及び ¹⁹F NMR 分光法によって確認した。GC による有意な副生成物の検出はなく、これらの接触異性化反応が非常にクリーンであったことを示した。この結果は、これらの異性化反応の全てが、E 異性体より Z 異性体を優先する異性体の平衡比に向かって進行したことを示す。したがって、このデータは、表 3 の各実施例では、1 - プロペニルアミンの Z 異性体が、より熱力学的に安定性であり、E 異性体が熱力学的に不安定であることを示す。更に、このデータは、Z 異性体の熱力学的に優先傾向にあることが、一般式(1)の 1 - プロペニルアミンで一般的な現象であることを示唆する。

20

30

【表 4】

表 3: 反応条件及び E : Z 比 - 比較例 3

1-プロペニルアミン	触媒	触媒使用量 (重量%)	反応時間 (時間)	反応温度 (°C)	出発 E:Z 比	最終 E:Z 比
	SbF ₅	18.51	15	70	91.3:8.7	31.1:68.9
	SbF ₅	12.5	20	80	99.7:0.3	33.3:66.7

40

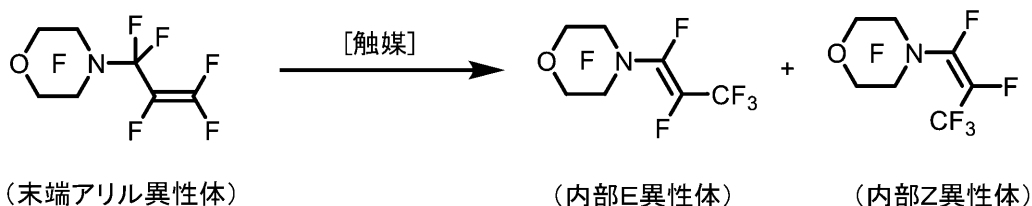
【 0 1 0 5 】

実施例 1：様々な遷移金属フッ化物触媒を使用した、2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - (パーフルオロアリル) モルホリンの、E - 2, 2, 3, 3, 5,

50

5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - (1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパ - 1 - エニル) モルホリンへの選択的異性化

【化 1 5】



10

【 0 1 0 6】

純度が98%超の2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - (パーフルオロアリル) モルホリンの試料 (WO 2 0 1 5 / 0 9 5 2 8 5 の実施例 2 に記載の手順を用いて調製した) を、水冷式凝縮器及び窒素入口を備えた乾燥パイレックス丸底フラスコに充填した。次いで、パーフルオロアリルモルホリン出発物質を、窒素雰囲気下で、触媒量の様々な無水遷移金属フッ化物と合わせ、表 4 に記載の温度及び期間で、溶媒の不在下で磁気撹拌しながら反応させた。反応の終了時に、反応混合物をシリンジを介して 0 . 4 5 ミクロンのテフロン膜に通して周囲温度で濾過し、不溶性の触媒を除去し、次いで透明な濾液をニートで GC - F I D によって分析した。末端アリル出発物質から内部オレフィン異性体 (E & Z が合わさった) への % 変換率及び最終の単離生成物中の E : Z 異性体比 (GC により判定) を表 4 にまとめる。E 及び Z 異性体の GC 割り当ては、GC - MS 及び ^{19}F NMR 分光法によって確認した。GC による有意な副生成物の検出はなく、これらの接触異性化反応が非常にクリーンであったことを示した。この結果は、驚くべきことに、これらの異性化触媒が、パーフルオロアリルモルホリンから熱力学的に非優先的な内部オレフィンの E 異性体への異性化において高度に選択的であることを示す。それぞれの場合において、最大 85 の比較的高温であっても、熱力学的に優先的な Z 異性体の形成はごく僅かである。したがって、この接触異性化反応は、高度に E 富化の 2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - (1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパ - 1 - エニル) モルホリンを高収率かつ全体的に高純度で生成する選択的かつ費用効率性の方法を表す。

20

30

【表 5】

表 4 : 反応条件及び E : Z 比 — 実施例 1

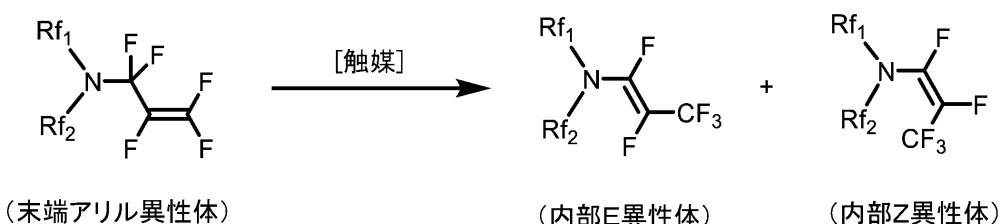
触媒	触媒使用量 (重量%)	反応時間 (時間)	反応温度 (°C)	%変換率 (GC FIDによる)	最終E:Z 異性体比
TaF ₅	12.61	88.5	20	99.60	98.1:1.9
ZrF ₄	8.06	18.5	85	84.09	96.6:3.4
TiF ₄	9.77	18.5	85	99.89	92.9:7.1
NbF ₅	1.19	3.0	85	99.99	98.3:1.7

【 0 1 0 7】

実施例 2 : NbF₅ 触媒を使用した、様々なその他のパーフルオロアリルアミンから E - 1 - プロベニルアミンへの選択的な異性化

40

【化 1 6】



【 0 1 0 8】

50

表 5 中の高純度のパーフルオロアリルアミンの試料を、独立に、水冷式凝縮器及び窒素入口を備えた乾燥パイレックス丸底フラスコに充填した。1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロ - N, N - ビス(トリフルオロメチル)プロパ - 2 - エン - 1 - アミン等の低沸点のパーフルオロアリルアミンの場合、ステンレス製圧力水頭を備えたガラス製 Fischer - Porter ピンを反応器として用い、蒸発減なしで沸点を超えて加熱させた。次いで、パーフルオロアリルアミン出発物質を、窒素雰囲気下で、触媒量の無水 NbF₅ と合わせ、表 5 に示す温度及び期間で、溶媒の不在下で磁気撹拌しながら反応させた。反応の終了時に、反応混合物をシリンジを介して 0.45 ミクロンのテフロン膜に通して室温で濾過し、不溶性の触媒を除去し、次いで透明な濾液をニートで GC - FID によって分析した。末端アリル出発物質から内部オレフィン異性体 (E & Z が合わさった) への % 変換率及び最終の単離生成物中の E : Z 異性体比 (GC により判定) を表 5 にまとめる。E 及び Z 異性体の GC 割り当ては、GC - MS 及び ¹⁹F NMR 分光法によって確認した。GC による有意な副生成物の検出はなく、これらの接触異性化反応が非常にクリーンであったことを示した。この結果は、これらの異性化反応が、熱力学的に非優先的な内部オレフィンの E 異性体を形成する上で高度に選択的であることを示す。それぞれの場合において、熱力学的に優先的な Z 異性体の形成はごく僅かである。したがって、これらの接触異性化反応は、高度に E 富化の 1 - プロペニルアミンを高収率かつ全体的に高純度で選択的に生成する一般的な方法を表す。

【表 6】

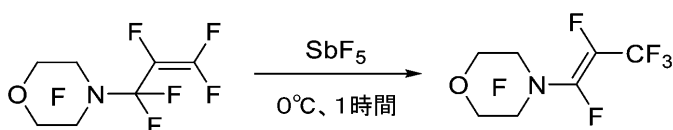
表 5 : 反応条件及び E : Z 比 - 実施例 2

パーフルオロアリルアミン	NbF ₅ 触媒使用量 (重量%)	反応時間 (時間)	反応温度 (°C)	% 変換率 (GC FID による)	最終 E : Z 異性体比
	4.14	3	80	99.6	99.7:0.3
	5.58	3	90	99.4	97.3:2.7
	3.80	3	75	99.67	91.3:8.7

【0109】

実施例 3 : SbF₅ 触媒を使用した、2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - (1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパ - 2 - エニル) モルホリンから 2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - [(E) - 1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパ - 1 - エニル] モルホリンへの選択的な異性化

【化 17】



【0110】

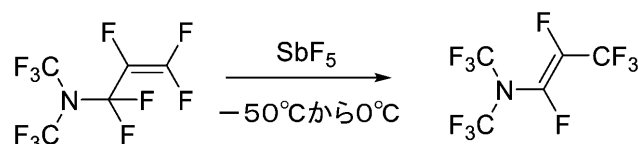
磁気撹拌子、ゴムセプタム、及び乾燥窒素源に連結された入口アダプタを備えた二口丸底フラスコ中、ニートの 2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - (1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロアリル) モルホリン (20 g、55.3 mmol) を 0 で SbF₅ (0.6 g、3 mmol) を用いてゆっくり処理した。得られた溶液を 0 で 1 時間撹拌させ、次いで 0 で水 (10 mL) を添加することによって反応をクエンチし

た。低フルオロケミカル生成物相を分離し、 Na_2SO_4 上で乾燥した。濾過して乾燥剤を除去することにより、18 gの透明な液体生成物を得た。GC-FIDによる分析は、末端アリル二重結合から内部二重結合への変換率が85+%であり、生成した1-プロペニルアミン生成物の最終E:Z比が97:3であることを明らかにした。E及びZ異性体のGC割り当ては、GC-MS及び ^{19}F NMR分光法によって確認した。

【0111】

実施例4： SbF_5 触媒を使用した、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-N,N-ビス(トリフルオロメチル)-プロパ-2-エン-1-アミンから(E)-1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-N,N-ビス(トリフルオロメチル)-プロパ-1-エン-1-アミンへの選択的な異性化

【化18】



【0112】

磁気攪拌子、ゴムセプタム、及び乾燥室素源に連結された入口アダプタを備えた二口丸底フラスコ中、ニートの1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-N,N-ビス(トリフルオロメチル)-プロパ-2-エン-1-アミン(25 g、88.3 mmol)を -50°C で SbF_5 (1.0 g、4.6 mmol)を用いてゆっくり処理した。得られた溶液を60分かけて 0°C までゆっくり温め、この温度で30分間攪拌した。続いて、 0°C で水(10 mL)を添加することによって反応をクエンチした。低フルオロケミカル相を分離し、 Na_2SO_4 上で乾燥した。濾過して乾燥剤を除去することにより、20 gの透明な液体生成物を得た。GC-FIDによる生成物の分析は、末端アリル二重結合から内部二重結合への変換率が98+%であり、生成した1-プロペニルアミン生成物の最終E:Z比が93:7であることを明らかにした。E及びZ異性体のGC割り当ては、GC-MS及び ^{19}F NMR分光法によって確認した。

【0113】

実施例5：E及びZ-1-プロペニルアミンの大気寿命及び推定GWP

1-プロペニルアミンの大気寿命は、ヒドロキシル基とその反応速度から決定した。気体1-プロペニルアミンとヒドロキシル基との反応の擬一次析速度を、クロロメタン及びエタン等の基準化合物に対する一連の実験において測定した。測定は、研磨した半導体グレードの石英ウィンドウを備える5.7 Lの加熱したFTIRガスセル中で実施した。480 Wの水銀-キセノンバルブを備えるOriental Instruments UV Lamp, Model 66921を用いて、水蒸気の下でオゾンを経過してヒドロキシル基を発生させた。1-プロペニルアミン及び基準化合物の濃度を、反応時間の関数として、Midac Corporation製のI-Series FTIRを用いて測定した。大気寿命を、基準化合物に対する1-プロペニルアミンの反応速度と、報告された基準化合物の寿命とから、以下に示すように算出した。

【数2】

$$\tau_x = \tau_r \cdot \frac{k_r}{k_x}$$

(式中、 τ_x は、1-プロペニルアミンの大気寿命であり、 τ_r は、基準化合物の大気寿命であり、 k_x 及び k_r は、ヒドロキシル基と、それぞれ1-プロペニルアミン異性体及び基準化合物との反応の速度定数である)。

【0114】

地球温暖化係数(GWP)を、1-プロペニルアミン異性体について、それらの大気寿命

を用いて推定した。GWPを、国連気候変動に関する政府間パネル（IPCC）2013の方法に従って、100年積分時間地平線（integration time horizon、ITH）を用いて算出した。それらの計算で用いた放射効率は、各1-プロペニルアミンのE及びZ異性体の混合物で測定した赤外線断面に基づいた。1-プロペニルアミンのE及びZ異性体についての結果を、表6に示す。

【表7】

表6:E及びZ-1-プロペニルアミンの測定された大気寿命並びに推定GWP

1-プロペニルアミン	大気寿命(年)		推定GWP(100年ITH)	
	E異性体	Z異性体	E異性体	Z異性体
$(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{CF}=\text{CFCF}_3$	0.71	1.9	50	140
$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CF}_3)\text{N}-\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1.4	3.5	110	270
	0.80	2.6	80	250

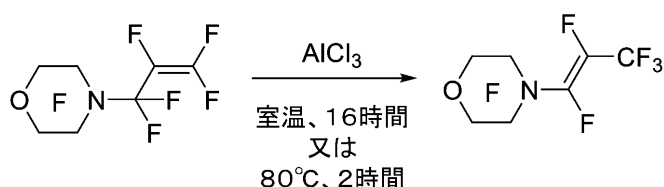
10

【0115】

実施例6: A1C13を用いた、2,2,3,3,5,5,6,6-オクタフルオロ-4-(1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパ-2-エニル)モルホリンから(E)-2,2,3,3,5,5,6,6-オクタフルオロ-4-(1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパ-1-エニル)モルホリンへの異性化

20

【化19】



【0116】

磁気攪拌子、熱電対、及びシュレンクラインへの管を介して連結された入口アダプタを備えた25mLの二口丸底フラスコ中、2,2,3,3,5,5,6,6-オクタフルオロ-4-(1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパ-2-エニル)モルホリン(10g、27.7mmol)を乾燥窒素流下で導入した後、A1C13(5mol%、0.18g、1.4mmol)を導入した。得られた懸濁液を室温で16時間又は80で2時間攪拌した。続いて4で水(10mL)を添加することによって反応をクエンチした。低フルオロケミカル相を分離し、Na2SO4上で乾燥した。濾過して乾燥剤を除去することにより、9.3gの透明な液体生成物を得た。GC-FIDによる生成物の分析は、末端アリル二重結合から内部二重結合への変換率が99.9%であり、生成した1-プロペニルアミン生成物の最終E:Z比が97:3であることを明らかにした。E及びZ異性体のGC割り当ては、GC-MS及び¹⁹F NMR分光法によって確認した。

30

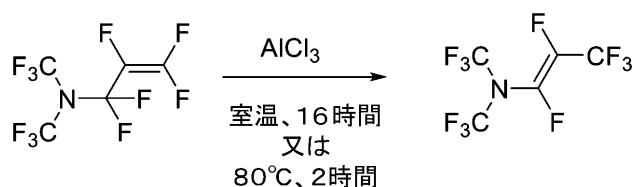
40

【0117】

実施例7: A1C13を用いた、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-N,N-ビス(トリフルオロメチル)プロパ-2-エン-1-アミンから(E)-1,2,3,3,3-ペンタフルオロ-N,N-ビス(トリフルオロメチル)プロパ-1-エン-1-アミンへの異性化

50

【化 2 0】



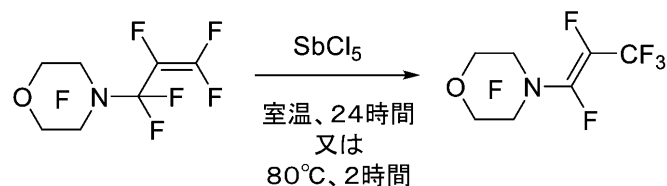
【 0 1 1 8】

磁気攪拌子、ゴムセプタム、及びシュレンクラインへの管を介して連結された入口アダプタを備えた 25 mL の二口丸底フラスコ中、1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロ - N, N - ビス(トリフルオロメチル)プロパ - 2 - エン - 1 - アミン(10 g、35.3 mmol)を乾燥窒素流下で導入した後、AlCl₃(5 mol %、0.23 g、1.76 mmol)を導入した。得られた懸濁液を室温で 16 時間攪拌した。高温の異性化(すなわち、80 °C)では、基材及び触媒をガラス製圧力容器に入れ、2 時間加熱した。続いて 4 mL で水(10 mL)を添加することによって反応をクエンチした。低フルオロケミカル相を分離し、Na₂SO₄上で乾燥した。濾過して乾燥剤を除去することにより、9.1 g の透明な液体生成物を得た。GC - FID による生成物の分析は、末端アリル二重結合から内部二重結合への変換率が 99.9 % であり、生成した 1 - プロペニルアミン生成物の最終 E : Z 比が 97 : 3 であることを明らかにした。E 及び Z 異性体の GC 割り当ては、GC - MS 及び ¹⁹F NMR 分光法によって確認した。

【 0 1 1 9】

実施例 8 : SbCl₅ を用いた、2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - (1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパ - 2 - エニル)モルホリンから(E) - 2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - (1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパ - 1 - エニル)モルホリンへの異性化

【化 2 1】



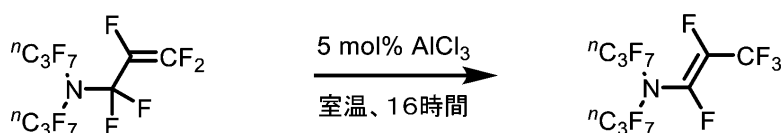
【 0 1 2 0】

磁気攪拌子、熱電対、及びシュレンクラインへの管を介して連結された入口アダプタを備えた 25 mL の二口丸底フラスコ中、2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 4 - (1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパ - 2 - エニル)モルホリン(10 g、27.7 mmol)を乾燥窒素流下で導入した後、SbCl₅(5 mol %、0.42 g、1.4 mmol)を導入した。得られた溶液を室温で 24 時間又は 80 °C で 2 時間攪拌した。続いて、4 mL で水(10 mL)を添加することによって反応をクエンチした。低フルオロケミカル相を分離し、Na₂SO₄上で乾燥した。濾過して乾燥剤を除去することにより、9.5 g の透明な液体生成物を得た。GC - FID による生成物の分析は、25 °C 及び 80 °C での末端アリル二重結合から内部二重結合への変換率がそれぞれ 90 % 及び 99.9 % であり、生成した 1 - プロペニルアミン生成物の最終 E : Z 比がいずれの場合にも 97 : 3 であることを明らかにした。E 及び Z 異性体の GC 割り当ては、GC - MS 及び ¹⁹F NMR 分光法によって確認した。

【 0 1 2 1】

実施例 9 : AlCl₃ を用いた、1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロ - N, N - ビス(パーフルオロプロピル)プロパ - 2 - エン - 1 - アミンから(E) - 1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - N, N - ビス(パーフルオロプロピル)プロパ - 1 - エン - 1 - アミンへの異性化

【化 2 2】



【 0 1 2 2】

攪拌子を備えた 8 mL のバイアルに、 AlCl_3 (28 mg、2.1 mmol、5.0 mol%) 及び 1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-N,N-ビス(パーフルオロプロピル)プロパン-2-エン-1-アミン(2.0 g、4.1 mmol)を充填した。得られた混合物を室温で16時間攪拌した後、0.45 μm のPVDFシリンジフィルターに通して濾過し、無色の液体濾液(1.95 g)を得た。濾液のGC分析により、99%の出発物質の変換率及び98:2のE:Z-1-アミノプロペン比を確認した。GC分析はまた、少なくとも96.5%の濾液が、所定の異性化生成物E及びZ-1-アミノプロペンを含

10

【 0 1 2 3】

本開示に対する様々な改変及び変更が、当業者には、本開示の範囲及び趣旨を逸脱することなく明らかとなるであろう。本開示は、本明細書に記載した例示的な実施形態及び実施例によって不当に制限されることは意図していないこと、並びにそのような実施例及び実施形態は、以下のような本明細書に記載の特許請求の範囲によってのみ限定されることを意図した本開示の範囲内の例示としてのみ提示されることを理解されたい。本開示に引用される参考文献は全て、参照によりその全体が本明細書に援用される。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

F 2 5 B 1/00 (2006.01)

F 2 5 B 1/00 3 9 6 Z

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 ラマンナ, ウィリアム エム.
アメリカ合衆国, 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, ス
リーエム センター
- (72)発明者 ブリンスキー, マイケル ジェイ.
アメリカ合衆国, 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, ス
リーエム センター
- (72)発明者 スミス, シーン エム.
アメリカ合衆国, 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, ス
リーエム センター
- (72)発明者 モンテイク, アレクサンドル アール.
アメリカ合衆国, 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, ス
リーエム センター
- (72)発明者 コステロ, マイケル ジー.
アメリカ合衆国, 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, ス
リーエム センター
- (72)発明者 オーウェン, ジョン ジー.
アメリカ合衆国, 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, ス
リーエム センター

審査官 早乙女 智美

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

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 7 C

C 0 7 D

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

C A S R E A C T (S T N)