

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6557671号
(P6557671)

(45) 発行日 令和1年8月7日 (2019. 8. 7)

(24) 登録日 令和1年7月19日 (2019. 7. 19)

(51) Int. Cl. F I

C O 9 K 5 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1)
C O 9 K 3 / 3 0 (2 0 0 6 . 0 1)
F 2 5 B 1 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)
C O 9 K 1 5 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1)
C O 9 K 1 5 / 0 6 (2 0 0 6 . 0 1)

C O 9 K 5 / 0 4 C
C O 9 K 3 / 3 0 J
F 2 5 B 1 / 0 0 3 9 6 Z
C O 9 K 1 5 / 0 4
C O 9 K 1 5 / 0 6

請求項の数 7 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-552989 (P2016-552989)	(73) 特許権者	500307340
(86) (22) 出願日	平成27年2月10日 (2015. 2. 10)		アーケマ・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2017-512848 (P2017-512848A)		アメリカ合衆国19406ペンシルベニア
(43) 公表日	平成29年5月25日 (2017. 5. 25)		州キング・オブ・プロシア、ファースト・
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/015139		アベニュー900
(87) 国際公開番号	W02015/126662		900 First Avenue, Ki
(87) 国際公開日	平成27年8月27日 (2015. 8. 27)		ng of Prussia, Penns
審査請求日	平成30年2月6日 (2018. 2. 6)		ylvania 19406 U. S. A
(31) 優先権主張番号	14/183, 856		.
(32) 優先日	平成26年2月19日 (2014. 2. 19)	(74) 代理人	110000523
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	マハー・ワイ・エルシェイク
			アメリカ合衆国19087ペンシルベニア
			州ウェイン、エヌ・ウェイン・アベニュー
			784
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化ヒドロクロロフルオロオレフィンおよびヒドロフルオロオレフィン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロクロロフルオロオレフィンである E - 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン (E - 1 2 3 3 z d) と、 - メチルスチレン、 p - メトキシフェノール、 4 - t e r t - ブチルカテコール、 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノールおよびそれらの混合物からなる群から選択される不飽和基または - O H 基で置換されたベンゼン環を含む安定剤とを含む、組み合わせ。

【請求項 2】

前記安定剤が、 1 ~ 5 0 , 0 0 0 p p m の量で存在する、請求項 1 に記載の組み合わせ。

【請求項 3】

前記安定剤が、 1 0 0 ~ 1 , 0 0 0 p p m の量で存在する、請求項 1 に記載の組み合わせ。

【請求項 4】

ヒドロクロロフルオロオレフィンである E - 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペンと、 - メチルスチレン、 p - メトキシフェノール、 4 - t e r t - ブチルカテコール、 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノールおよびそれらの混合物からなる群から選択される不飽和基または - O H 基で置換されたベンゼン環を含む安定剤とを含む、熱伝達流体組成物。

【請求項 5】

前記安定剤が、1 ~ 50 , 000 ppmの量で存在する、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

前記安定剤が、100 ~ 1 , 000 ppmの量で存在する、請求項4に記載の組成物。

【請求項7】

E - 1233zdおよび前記安定剤の140 での24時間のエイジング後に、0.1重量%未満のZ - 1233zdが形成する、請求項4 ~ 6のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定化ヒドロクロロフルオロオレフィンおよびヒドロフルオロオレフィン組成物に関し、その組成物は、フルオロオレフィンおよび少なくとも1種類の安定化成分を含む。本発明の組成物は、冷却または加熱をもたらすプロセスにおいて、熱伝達流体、発泡体用発泡剤、エアロゾル噴射剤、火災抑制剤、消火剤として、および溶剤用途において有用である。

10

【背景技術】

【0002】

1987年10月に調印されたオゾン層保護のためのモントリオール議定書によって、クロロフルオロカーボン(CFC)の使用の廃止が規定されている。ヒドロフルオロカーボン(HFC)、例えばHFC - 134aなどのオゾン層により「優しい」材料がクロロフルオロカーボンに取って代わった。後者の化合物は、地球温暖化の原因となる温室効果ガスであることが判明しており、気候変動に関する京都議定書によって規制された。新たに出現しつつある代替材料、ヒドロフルオロプロペンは、環境上許容できることが示され、すなわちオゾン層破壊係数(ODP)ゼロおよび150よりもかなり低い低地球温暖化係数(GWP)を有する。

20

【0003】

HFC - 134aなどの、現在提案されているヒドロフルオロカーボンの代替冷媒としては、HFC - 152a、ブタンまたはプロパンなどの純炭化水素、またはCO₂などの「天然」冷媒が挙げられる。提案されているこれらの代替品の多くは、引火性であり、かつ/またはエネルギー効率が低い。したがって、新規な他の冷媒が求められている。ヒドロフルオロプロペンおよび/またはヒドロクロロフルオロプロペンなどのフルオロオレフィン材料は、HFCの代替品として関心を集めている。低い気圧におけるこれらの材料の固有の化学的不安定性によって、求められている低い地球温暖化係数およびゼロまたはゼロに近いオゾン破壊特性が提供される。しかしながら、かかる固有の不安定性はまた、保存、取り扱い、および使用中に分解するであろう、かかる材料の工業用途に影響を及ぼすと思われる。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、現在のHFCと比較して、低いまたはゼロのオゾン層破壊係数および低い地球温暖化係数の要求を満たす固有の特性を提供する、冷媒および熱伝達流体ならびに発泡剤、溶剤洗浄剤、エアロゾル噴射剤、消火剤等としての役割を果たす新規な組成物を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、ヒドロフルオロオレフィンおよび/またはヒドロクロロフルオロオレフィンと安定剤との組み合わせに関し、安定剤は、保管、取り扱いおよび使用中のヒドロフルオロオレフィンおよびヒドロクロロフルオロオレフィンの分解を最小限に抑え、さらに大気中での分解を可能にし、その結果としてオゾン層破壊係数が低く、またはゼロとなり、かつ地球温暖化係数が低くなる。本発明の組み合わせは、ラジカル捕捉剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、腐食防止剤、重合防止剤およびそれらの組み合わせから選択される安定剤と併せ

50

て、ヒドロフルオロオレフィン（HFO）および／またはヒドロクロロフルオロオレフィン（HCFO）を含む。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明は、使用、保管および輸送中に化学的に安定性であるが、対流圏で分解する（対流圏分解性）、ヒドロフルオロオレフィン（HFO）および／またはヒドロクロロフルオロオレフィン（HCFO）を提供する組み合わせに関する。本発明の組み合わせは、低地球温暖化係数GWP（150未満）およびゼロまたはゼロに近いオゾン層破壊係数ODPを示す、熱伝達流体、発泡剤、金属の脱脂および脱水用の溶剤洗浄剤、消火剤およびエアロゾル噴射剤として使用されるヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンを提供する。ヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンは、低地球温暖化係数および低オゾン層破壊値を示す、熱伝達流体ならびに発泡剤、溶剤洗浄剤等として提案されている。直鎖ヒドロフルオロオレフィンおよびヒドロクロロフルオロオレフィンの例としては、限定されないが、単独での、または組み合わせでの、1225ye EおよびZ異性体（ $\text{CF}_3 - \text{CF} = \text{CFH}$ ）、1234ze EおよびZ異性体（ $\text{CF}_3 - \text{CH} = \text{CHF}$ ）、1234yf（ $\text{CF}_3 - \text{CF} = \text{CH}_2$ ）、1233zd EおよびZ異性体（ $\text{CF}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$ ）、1233xf（ $\text{CF}_3 - \text{CCl} = \text{CH}_2$ ）および1223zaの異性体（ $\text{CF}_3 - \text{CH} = \text{CCl}_2$ ）および1223xdの異性体（ $\text{CF}_3 - \text{CCl} = \text{CHCl}$ EおよびZ）が挙げられる。

【0007】

低地球温暖化係数およびオゾン層破壊値は、下部対流圏においてヒドロキシラジカルOHと反応することによって、ヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンが大気中で分解した結果である。実際に使用される間、提案されているHFOおよびHCFOの化学安定性を維持することが、同様に重要である。アルケン結合が存在するために、HFOおよびHCFOは、HFCまたはCFC前駆物質に対して化学的に不安定であると考えられる。本発明者らは、ポリスチレン発泡体（XPS）またはポリウレタン発泡体（PUR）の製造中に、1234zeなどのHFOが、HFを排除してトリフルオロプロピンを形成することを発見した。

【0008】

本発明の発明者らは、ラジカル捕捉剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、重合防止剤、腐食防止剤、およびそれらの組み合わせから選択される安定剤と併せて、1種または複数種の安定剤を添加することによって、使用、保管および取り扱い中の分解に対して、ヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンを安定化することができることを発見した。本発明の安定剤は、大気中に放出された場合に、ヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンの分解に対する影響が最小限である。例示的な安定剤としては、限定されないが：1,2-エポキシブタン；グリシジルメチルエーテル；d, l-リモネン；d, l-リモネンオキシド；1,2-エポキシ-2-メチルプロパン；ニトロメタン；ジエチルヒドロキシルアミン；-メチルスチレン；イソブレン；p-メトキシフェノール；3-メトキシフェノール；ヒドラジン；2,6-ジ-t-ブチルフェノールおよびヒドロキノンが挙げられる。

【0009】

本発明のヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンの組み合わせは、対流圏分解性であると同時に、使用、保管および輸送中の化学安定性を提供する。本発明の組み合わせの安定性は、エイジング後の組み合わせ中の0.1%（1000ppm）以下の不純物の存在によって証明される。熱伝達剤の分野では、組み合わせ中の0.1%（1000ppm）未満の量の成分は、その組み合わせの成分ではなく不純物と見なされる。この組み合わせは、活性金属、酸素含有化合物、水分の存在下での、かつ高温および高圧にさらされる際の、酸化生成物、酸、ラジカルおよび腐食開始剤などの望ましくない反応物の形成を制御することによって、「用途」安定性を提供すると思われる。本発明の組み合わせの安定剤成分のレベルは、組み合わせに対して、約1～50,0

10

20

30

40

50

0 0 p p m、好ましくは約 1 0 0 p p m ~ 1 0 0 0 p p m の範囲であることができる。ヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンの組み合わせは、ゼロまたはゼロに近いオゾン層破壊値、低い（約 1 5 0 未満の）地球温暖化係数を有し、非引火性、非毒性または低毒性である。本発明の安定性ヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンは、以下のような様々な用途で 사용할 ことができる。

【 0 0 1 0 】

1 . 移動式空気調和（ M A C ）および他の冷媒用途：

冷媒は、冷凍サイクル中に化学的に安定でなければならず、例えば（ a ）鉄、アルミニウムおよび銅が原因の腐食などの、システムにおける活性金属との反応に対して耐性でなければならず；（ b ）操作圧力および温度の下で、 H F および／または H C l などの腐食性酸を発生する二量体化／重合などの化学反応に対して耐性でなければならない。さらに、冷媒は、冷媒オイルに可溶性であり、かつそれと相溶性でなければならない。

【 0 0 1 1 】

本発明の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンは、冷凍、空気調和、または熱ポンプシステムにおける高 G W P 冷媒の代替品として有効であることが見出された。かかるシステムにおける従来の高 G W P 冷媒としては、 R 1 3 4 a、 R 2 2、 R 2 4 5 f a、 R 1 1 4、 R 2 3 6 f a、 R 1 2 4、 R 4 1 0 A、 R 4 0 7 C、 R 4 1 7 A、 R 4 2 2 A、 R 5 0 7 A、および R 4 0 4 A などの材料が挙げられる。本発明の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンは、従来の高 G W P 冷媒を使用する、それを使用した、またはそれを使用するように設計されている、冷凍、空気調和、または熱ポンプ装置における有効な作動流体である。

【 0 0 1 2 】

蒸気圧縮冷凍、空気調和、または熱ポンプシステムは、蒸発器、圧縮機、凝縮器、および膨張装置を含む。蒸気圧縮サイクルでは、 1 つの段階で冷却効果および異なる段階で加熱効果を生み出す複数の段階において冷媒が再使用される。このサイクルは以下のように簡単に説明することができる：液体冷媒が膨張装置を通り蒸発器に入り、蒸発器内のその液体冷媒が低温で沸騰し、ガスを発生し、冷却を生み出す。低圧ガスが圧縮機に入り、そこでガスが圧縮されて、その圧力および温度が上昇する。次いで、高圧（圧縮）気体冷媒が凝縮器に入り、その中で冷媒が凝縮し、環境にその熱を放出する。冷媒は膨張装置に戻り、液体はそれを通して凝縮器内の高圧レベルから蒸発器内の低圧レベルへと膨張し、このようにサイクルが繰り返される。

【 0 0 1 3 】

本明細書で使用される、移動式冷凍装置および移動式空気調和（ M A C ）装置とは、道路、鉄道、海上または航空の輸送ユニットに組み込まれる、あらゆる冷凍または空調装置を意味する。本発明は、自動車用空調装置または冷蔵道路輸送装置などの道路輸送冷蔵に特に有用である。

【 0 0 1 4 】

本発明の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンは、静止した空気調和および熱ポンプ、例えば深冷器、高温ポンプ、住宅用および軽工業用および工業用空気調和システムにおいても有用であり得る。静止冷凍用途において、本発明の組成物は、家庭用冷蔵庫、製氷機、ウォークイン式およびリーチイン式クーラーおよびフリーザー、およびスーパーマーケットシステムなどの装置において有用であり得る。

【 0 0 1 5 】

冷媒として使用する場合、本発明のヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンの組み合わせは一般に、冷凍潤滑剤、すなわち、冷凍、空気調和、または熱ポンプ装置で使用するのに適した潤滑剤を含む。これらの潤滑剤の中でも、クロロフルオロカーボン冷媒を用いた圧縮冷凍装置で従来から使用されている潤滑剤が挙げ

10

20

30

40

50

られる。かかる潤滑剤およびその特性は、「冷凍システムにおける潤滑剤 (Lubricants in Refrigeration Systems)」というタイトルの 1990 ASHRAE Handbook, Refrigeration Systems and Applications, chapter 8 に論述されている。本発明の潤滑剤は、圧縮冷凍潤滑の分野で一般に「鉱油」として知られている潤滑剤を含み得る。鉱油は、パラフィン（すなわち、直鎖および分枝状炭素鎖の、飽和炭化水素）、ナフテン（すなわち、環状パラフィン）および芳香族（すなわち、1つおきの二重結合を特徴とする、1つまたは複数の環を含有する環状不飽和炭化水素）を含む。本発明の潤滑剤はさらに、圧縮冷凍潤滑の分野で「合成油」として一般に知られている潤滑剤を含む。合成油は、アルキルアリール（すなわち、直鎖状および分枝状アルキルアルキルベンゼン）、合成パラフィンおよびナフテン、およびポリ（オレフィン）を含む。本発明の潤滑剤はさらに、ヒドロフルオロカーボン冷媒と共に使用するために設計されており、かつ圧縮冷凍、空気調和、または熱ポンプ装置の操作条件下にて本発明の冷媒と混和性である潤滑剤を含む。かかる潤滑剤としては、限定されないが、Castrol（登録商標）100（Castrol, United Kingdom）などのポリオールエステル（POE）、RL-488A（Dow（Dow Chemical, Midland, Mich.））などのポリアルキレングリコール（PAG）、およびポリビニルエーテル（PVE）が挙げられる。これらの潤滑剤は、様々な供給元から容易に入手することができる。

【0016】

本発明の潤滑剤は、所定の圧縮機の必要条件および潤滑剤がさらされる環境を考慮することによって選択される。潤滑性およびシステム安定性を高めるために、必要に応じて、一般に使用される冷凍システムの添加剤を本発明の組成物に添加することができる。これらの添加剤は、冷凍圧縮機潤滑の分野において一般に知られており、耐摩耗剤、極圧潤滑剤、腐食および酸化防止剤、金属面不活性化剤、発泡および消泡制御剤、漏れ検出剤（leak detectant）等が挙げられる。一般に、これらの添加剤は、潤滑剤組成物全体に対して少量でのみ存在する。それらは一般に、各添加剤の約 0.1% 未満から約 3% もの濃度で使用される。これらの添加剤は、個々のシステムの必要条件に基づいて選択される。かかる添加剤の一部の一般的な例としては、限定されないが、リン酸およびチオリン酸のアルキルまたはアリールエステルなどの潤滑向上添加剤が挙げられる。さらに、ジアルキルジチオリン酸金属および化学物質のこのファミリーの他のメンバーを本発明の組成物において使用することができる。他の耐摩耗添加剤としては、天然物油および非対称ポリヒドロキシ潤滑添加剤、例えば Synergol TMS（International Lubricants）が挙げられる。

【0017】

2. 発泡剤

制御条件下にて、MDI、ポリオール、発泡剤および添加剤、すなわち触媒、界面活性剤、水、および難燃剤を混合することによって、硬質ポリウレタン発泡体などの熱硬化発泡体を製造することができる。通常、ポリマーMDIと組み合わせて、異なる種類のポリオールを使用することができ、添加剤は一般に、ポリオールに予めブレンドされる。高架橋均一ガラス質網状構造の形成が、得られるポリマーの最終特性に必須である。これらの特性としては、良好な熱安定性、低密度での高い圧縮強さおよび良好な遮断性が挙げられる。

【0018】

最適な加工性および最終性質を同時に達成するためには、多くの配合物が必要とされる。硬質ポリウレタン発泡体の重要な特性の一つは低い熱伝導性であり、これは、水および物理的共発泡剤を使用して、必要な密度の微細および独立気泡発泡体を製造することによって達成される。物理的発泡剤は、それが気泡にとどまると低熱伝導性を有することが必要であり、発泡体の熱伝導性のレベルおよび安定性に寄与する。

【0019】

硬質ポリウレタン発泡体については、最初の発熱反応は通常、イソシアネートと水との

間で起こり、アミンおよび二酸化炭素が形成され、次いでそのアミンがさらにイソシアネートと反応してポリ尿素が形成される。他の主要な発熱反応は、イソシアネートとポリオールとの反応であり、ポリウレタンおよびイソシアネート三量体化が起こる。適切な触媒は、反応全体の速度およびその間のバランスを制御するように、発泡、ゲル化および三量体化などの特定の関数に対して選択される。

【 0 0 2 0 】

イソシアネートおよびポリオールブレンドを十分に混合した後、反応すると、体積が通常 3 0 倍増加し、個々の気泡の形成は、混合物における核の存在に関係する。気泡形成および安定化もまた、適切な界面活性剤に関係する。網状構造の形成が確立されると、硬質発泡体ポリマー構造は自立構造となる。

10

【 0 0 2 1 】

発泡体の中心は、発熱反応のために 1 9 0 と高い温度に達するが、発泡の最後に反応は完了しておらず、何時間も続く。同様に、発泡体の中心を周囲温度まで完全に冷却するのに数日かかる。

【 0 0 2 2 】

本発明の発泡剤の組み合わせは、ポリオール混合物（一般に、B側と呼ばれる）中で混合することによって、ポリウレタン発泡体の発泡剤として使用することができ、ポリマー M D I 混合物（一般に、A側と呼ばれる）と混合した場合に発泡体を形成する。

【 0 0 2 3 】

熱可塑性発泡体を製造する場合、本発明の好ましい組み合わせは、ポリマー樹脂の溶融および/またはガラス転移温度より低い沸点、通常約 1 0 0 未満、好ましくは約 - 4 0 ~ 約 1 0 の沸点を有する。

20

【 0 0 2 4 】

熱可塑性発泡製品を製造する方法は以下のとおりである。発泡性ポリマー組成物を含む成分を任意の順序で共にブレンドすることによって、発泡性ポリマー組成物を調製する。典型的には、ポリマー樹脂を可塑化し、次いで初期圧力で発泡剤組成物の成分中でブレンドすることによって、発泡性ポリマー組成物を調製する。ポリマー樹脂を可塑化する一般的な方法は、熱可塑化であり、発泡剤組成物中でブレンドするのに十分に軟化させるために、ポリマー樹脂を十分に加熱することを含む。一般に、熱可塑化は、結晶質ポリマーに関しては、そのガラス転移温度（ T_g ）または溶融温度（ T_m ）付近またはその温度を超えて、熱可塑性ポリマー樹脂を加熱することを含む。

30

【 0 0 2 5 】

発泡性ポリマー組成物は、核剤、気泡制御剤、染料、顔料、充填剤、酸化防止剤、押出し成形助剤、安定剤、帯電防止剤、難燃剤、赤外線減衰剤および断熱性添加剤などの更なる添加剤を含有し得る。核剤としては、特に、タルク、炭酸カルシウム、安息香酸ナトリウム、および化学発泡剤、例えばアゾジカーボンアミドまたは重炭酸ナトリウムおよびクエン酸などの材料が挙げられる。赤外線減衰剤および断熱性添加剤としては、特にカーボンブラック、グラファイト、二酸化ケイ素、金属フレークまたは粉末が挙げられる。難燃剤としては、特にヘキサブプロモシクロデカンおよびポリ臭化ビフェニルエーテルなどの臭化材料が挙げられる。

40

【 0 0 2 6 】

本発明の発泡体製造方法としては、バッチ式、セミバッチ式、および連続プロセスが挙げられる。バッチプロセスは、貯蔵可能な状態で発泡性ポリマー組成物の少なくとも一部を調製し、次いで、その後のある時点で発泡性ポリマー組成物のその部分を使用して、発泡体を製造することを含む。

【 0 0 2 7 】

セミバッチプロセスは、発泡性ポリマー組成物の少なくとも一部を調製し、その発泡性ポリマー組成物をすべて単一プロセスで発泡体へと断続的に発泡させることを含む。参照により本明細書に組み込まれる、例えば米国特許第 4 , 3 2 3 , 5 2 8 号明細書には、押出し成形プロセスを積重ねることによって、ポリオレフィン発泡体を製造する方法が開示

50

されている。その方法は、１）熱可塑性材料および発泡剤組成物を混合して、発泡性ポリマー組成物を形成する工程、２）発泡性ポリマー組成物を発泡させない温度および圧力で維持された保持領域へと発泡性ポリマー組成物を押出す工程であって、その保持領域が、発泡性ポリマー組成物が発泡する、より低い圧力の領域へのオリフィス開口部を定めるダイ、およびダイオリフィスを閉める開閉可能なゲートを有する工程、３）可動ラムによって発泡性ポリマー組成物に機械圧力を実質的に同時にかけながら、ダイオリフィスを通して、保持領域から低圧の領域へとそれを射出すると同時に、一定間隔でゲートを開く工程、４）射出発泡性ポリマー組成物を発泡させて、発泡体を形成する工程を含む。

【００２８】

連続プロセスは、発泡性ポリマー組成物を形成し、次いで中断することなく発泡性ポリマー組成物を発泡することを含む。例えば、ポリマー樹脂を加熱して溶融樹脂を形成することによって、発泡性ポリマー組成物を押出機内で調製し、初期圧力にて発泡剤組成物を溶融樹脂にブレンドし、発泡性ポリマー組成物を形成し、次いで発泡圧力にて発泡性ポリマー組成物をダイに通してある領域内に押出し成形し、発泡性ポリマー組成物を発泡させて発泡体を形成する。望ましくは、発泡体の特性を最適化するために、発泡剤を添加した後およびダイを通して押出し成形する前に、発泡性ポリマー組成物を冷却する。例えば、熱交換器で発泡性ポリマー組成物を冷却する。

【００２９】

本発明の発泡体は、シート、厚板、ロッド、チューブ、ビーズまたはその任意の組み合わせを含む、想定可能な任意の形状であることができる。互いに結合される、区別可能な複数の縦方向発泡体部材を含むラミネート発泡体が本発明に包含される。

【００３０】

他の実施形態において、本発明は、発泡体の製造で使用される、本明細書に記載の安定剤の組み合わせと共にヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンを含む発泡剤組成物に関する。他の実施形態において、本発明は、発泡性組成物、好ましくはポリウレタン、ポリイソシアネートおよび熱可塑性発泡体組成物、例えばEPSおよびXPS発泡体、ならびに発泡体を製造する方法を提供する。かかる発泡体実施形態において、安定剤の組み合わせを有する本発明のヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンのうちの１種または複数種が、発泡剤組成物に発泡剤として含まれ、その組成物は好ましくは、発泡体または気泡構造を形成するのに適切な条件下にて、反応および発泡することができる、１種または複数種の更なる成分を含む。本発明の発泡体実施形態に従って使用するために、当技術分野でよく知られている方法のいずれかを使用または適応させることができる。

【００３１】

本発明はさらに、（a）本発明の安定剤の組み合わせと共に、ヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンを発泡性組成物に添加すること；（b）発泡体を形成するのに有効な条件下にて、発泡性組成物を反応させること；含む、発泡体を形成する方法に関する。

【００３２】

本発明のヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンは、一般式 $C_nH_{2n-a-b}F_aCl_b$ （式中、 $n = 3 \sim 8$ 、 $b = 0 \sim 3$ 、 $a = 0 \sim 14$ であり、 $2n$ は $a + b$ を超える）の開鎖 C_2 、 C_3 および C_4 ヒドロクロロフルオロオレフィン、一般式 $C_nH_{2n-2a-x-y}F_xCl_y$ （式中、 $n = 3, 4$ または 5 、 $x = 0 \sim 7$ 、 $y = 0 \sim 3$ であり、 a は不飽和二重結合の数であり、 $a = 2n - 2a - x - y$ ）の環状 $C_3 \sim C_5$ ヒドロクロロフルオロオレフィンを含む。

【００３３】

本発明の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンの安定化成分は、１種または複数種のラジカル捕捉剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、重合防止剤、腐食防止剤およびそれらの組み合わせを含む。例示的な酸捕捉剤としては、限定されないが、１，２-エポキシブタン；グリシジルメチルエーテル

10

20

30

40

50

；d，1 - リモネンオキシド；1，2 - エポキシ - 2，2 - メチルプロパンおよびニトロメタンなどのニトロアルカンが挙げられる。例示的な酸素捕捉剤としては、限定されないが、メチルスチレンおよびイソプレンが挙げられる。例示的な重合防止剤としては、限定されないが、d，1 - リモネンおよびイソプレンが挙げられる。

【0034】

本発明の直鎖状ヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィン化合物としては、HFC - 1225ye、HFC - 1234ze、HFC - 1234yf、1233zd、1243zf、1233xf、1223za、1223xdおよび開鎖および環状化合物について上記の式による同様な材料が挙げられる。ヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンは、異なる光学異性体または幾何異性体として存在し得る。本発明は、すべての幾何異性体および光学異性体またはその任意の組み合わせまたは混合物を包含するように意図される。例えば、1，3，3，3 - テトラ - フルオロプロペン（HFC - 1234ze）は、そのシス異性体、トランス異性体、または両方の異性体の任意の比での任意の組み合わせまたは混合物を表すことを意味する。他の例はHFC - 1225yeであり、それによって、そのシス異性体、トランス異性体、または両方の異性体の任意の比での任意の組み合わせまたは混合物が表される。

【0035】

3．エアロゾル噴射剤：

本発明の他の実施形態は、噴霧可能な組成物において噴射剤として使用される、本明細書に記載の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンの使用に関する。さらに、本発明は、本明細書に記載の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンを含む噴霧可能な組成物に関する。不活性成分、溶剤および他の材料と共に噴霧される活性成分もまた、噴霧可能な組成物中に存在し得る。好ましくは、その噴霧可能な組成物はエアロゾルである。噴霧される適切な活性成分としては、限定されないが、化粧品材料、例えば脱臭剤、香料、ヘアスプレー、洗浄剤、および艶出剤、ならびに医薬品材料、例えば抗喘息薬および口臭防止薬が挙げられる。

【0036】

本発明はさらに、エアロゾル容器内の活性成分に、本明細書に記載の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンを添加する工程を含むエアロゾル製品を製造する方法であって、前記組成物が噴射剤として機能する方法に関する。

【0037】

4．消火剤：

更なる実施形態では、本発明の安定剤の組み合わせと共にヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンを含む薬剤を提供すること；加圧放出システムに薬剤を入れること；ある区域に薬剤を放出してその区域の火を消火または鎮火すること；を含む、トータルフラッド（total - flood）用途において消火または鎮火する方法を提供する。他の実施形態では、火災または爆発を防止するために、ある区域を不活性にする方法であって、本発明の安定剤の組み合わせと共にヒドロフルオロオレフィンおよび／またはヒドロクロロフルオロオレフィンを含む薬剤を提供すること；加圧放出システムに薬剤を入れること；その区域に薬剤を放出して、火災または爆発が起こるのを防ぐこと；を含む方法を提供する。

【0038】

「消火」という用語は通常、完全な火の除去を示すために使用されるのに対して；「鎮火」を用いて、火災または爆発の低減を示すが、必ずしも完全な除去を示すものではない場合が多い。本明細書で使用される「消火」および「鎮火」は区別なく使用される。一般的な4種類のハロカーボン防火および防爆用途がある。（1）トータルフラッド式消火および／または鎮火において、薬剤は、存在する火を消火または鎮火するのに十分な濃度を達成するように空間内に放出される。トータルフラディングでは、コンピューター室な

10

20

30

40

50

どの閉鎖された、潜在的に占有される空間、ならびに航空機エンジンナセルおよび乗り物のエンジンルームなどの占有されていない場合が多い特殊な空間の保護を含む。(2) ストリーミング (streaming) 用途において、薬剤は、火の上に、または火の領域内に直接適用される。これは通常、手で操作される車輪付きユニットまたは移動式ユニットを用いて行われる。ストリーミング用途として含まれる第2の方法では、1つまたは複数の固定ノズルに向かって薬剤を放出する「局所化」システムが使用される。局所化システムは、手動で、または自動的に作動することができる。(3) 爆発鎮静において、本発明の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび/またはヒドロクロロフルオロオレフィンが、既に開始している爆発を鎮静するために放出される。爆発は一般に自己制限的であることから、「鎮静」という用語が通常、本出願で使用される。しかしながら、この用語の使用は、爆発が薬剤によって消されることを必ずしも意味しない。本出願において、爆発から広がる火の玉を検出するために、検出器が通常使用され、爆発を鎮静するために薬剤が迅速に放出される。爆発鎮静は、防御用途において単独ではないが、主として使用される。(4) 不活性化において、本発明の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび/またはヒドロクロロフルオロオレフィンが、爆発または火災が起こるのを防ぐために空間内に放出される。トータルフラッド式消火または鎮火に使用されるシステムと同様な、または同一のシステムが使用される。通常、危険な条件(例えば、危険な濃度の引火性または爆発性ガス)の存在が検出され、次いで、条件を軽減することができるまで、爆発または火災が起こるのを防ぐために、本発明の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび/またはヒドロクロロフルオロオレフィンが放出される。

10

20

【0039】

消火法は、火の周囲の密閉領域内に組成物を導入することによって行うことができる。密閉領域内に適切な量の組成物が適切な間隔で計量供給されるという条件で、公知の導入方法のいずれも用いることができる。例えば、ストリーミングによって、例えば従来の移動式(または固定)消火装置を使用して; ミスティングによって; またはフラッディングによって、例えば組成物を(適切なパイプ、バルブ、およびコントロールを用いて)放出することによって; 組成物を火の周囲の密閉領域内に導入することができる。不活性噴射剤、例えば窒素、アルゴン、グリシジルアジドポリマーの分解生成物または二酸化炭素と組成物を任意に組み合わせ、用いられるストリーミングまたはフラッディング装置からの組成物の放出速度を増加することができる。

30

【0040】

好ましくは、消火プロセスは、火または炎を消すのに十分な量で、本発明の安定剤の組み合わせを有するヒドロフルオロオレフィンおよび/またはヒドロクロロフルオロオレフィンを火または炎に導入することを含む。当業者であれば、特定の火を消すのに必要な鎮火剤の量は、危険要因の性質および程度に応じて異なることは理解されよう。フラッディング、カップバーナーによって、鎮火剤が導入される場合、試験データは、特定の種およびサイズの火災を消すのに必要な鎮火剤の量または濃度を決定するのに有用である。

【0041】

5. 溶剤:

40

溶剤用途に適している理想的なヒドロクロロフルオロオレフィンおよび/またはヒドロフルオロオレフィンは、沸点約10~60を有する。その生成物は、金属との接触到化学的に安定性であり、アクリロニトリルブタジエンスチレン、PVC、ポリブチレンテトラフタレート、ポリエチレンHD、ポリエチレンLD、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ポリスチレン結晶、ポリスチレン1160、ポリプロピレン、ポリアミド11、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルブロッカミド; またはエラストマー材料、例えばスチレンブタジエン6510、エチレンプロピレンEP710、水素化ニトリル7DT1566、ポリクロロブレンN658、ポリアクリレートDA65、hypalon DH70、フルオロカーボンdf、ニトリルPB701、シリコーンSL1002、ポリイソブレンポリブタジエンc6514、Te

50

f l o n (登録商標) 6 2 9 4 5 R などの様々なプラスチックにさらされる場合にも膨潤に対して耐性である。

【実施例】

【 0 0 4 2 】

実施例 1 ~ 4 P U R 配合物における発泡剤としての 1 2 3 4 z e、1 2 3 3 z d、1 2 4 3 z f および F 1 2 3 3 x f の安定性

A 側のメチレンジフェニルジイソシアネート (M D I) 用シリンダーと B 側 (ポリオール混合物) 用シリンダーの 2 つの加圧シリンダーからなる、小さなポリウレタンディスペンサーによって、発泡体を製造した。シリンダー内の圧力は調整器によって調節することができた。B 側混合物を予めブレンドし、次いで加圧シリンダーに装入した。次いで、発泡剤を B 側シリンダーに添加し、完全に混合した。静的ミキサーを備えたディスペンサーにシリンダーを連結した。A 側と B 側の所望の比が達成されるように、両方のシリンダーの圧力を調節した。試験した配合物 (すべて、I S O 指数 1 1 0 を有した) は、R u b i n a t e M (H u n t s m a n 社から市販のポリマーメチレンジフェニルジイソシアネート (M D I)) ; J e f f o l S G - 3 6 0 および R - 4 2 5 - X (H u n t s m a n 社から市販のポリオール) ; T E A P - 2 6 5 (C a r p e n t e r C o m p a n y から市販のポリオール) ; T e g o s t a b B 8 4 6 5 (E v o n i k - D e g u s s a 社から市販の界面活性剤) ; J e f f c a t T D 3 3 A および Z R - 7 0 (H u n t s m a n 社から市販の触媒) ; N P 9 . 5 (H u n t s m a n 社から市販の相溶化剤) を含有した。総発泡剤レベルは 2 6 . 0 m l / g であった。表 1 に研究対象の配合物をまとめる。

【 0 0 4 3 】

10

20

【表 1】

表1 PUR発泡体の製造に使用されたB側とA側の組み合わせ

配合物 (重量%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
Jeffol SG-360	15.10	15.45	14.77	14.77
Jeffol R-425-X	4.31	4.41	4.22	4.22
TEAP-265	8.63	8.83	8.44	8.44
DEG	2.16	2.21	2.11	2.11
Jeffcat TD33A	0.23	0.23	0.23	0.23
Jeffcat ZR70	0.23	0.23	0.23	0.23
NP 0.5	6.50	6.50	6.50	6.50
水	0.42	0.42	0.42	0.42
HFO-1234ze	10.57	0	0	0
HFO-1243zf	0	8.92	0	0
HCFO-1223zd	0	0	12.11	0
HCFO-1233xf	0	0	0	12.11
Rubinate M	50.95	51.89	50.08	50.08
A/B	1.04	1.08	1.02	1.06

【0044】

ガス密閉シリンジ内で1片の発泡体を粉砕し、ガスを分析することによって、表1のセットアウトを用いて製造された発泡体の気泡ガスを分析した。この結果を表2にまとめる。

【0045】

10

20

30

40

【表 2】

表2 発泡体ガス分析

発泡剤(%)	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
	前 ¹	後 ²	前	後	前	後	前	後
1234ze	99.96%	99.66%			5090	4014	138	13.7
1233zd					99.2%	99.2%	20	
1243zf			99.96%	99.91%			173	
1233xf							99.95%	99.95%
トリフルオ ロプロピン						27.5		43.5
SiMe ₂ F ₂		2336		0		6		0
SiMe ₃ F		239		63		0		0
他				0.04				

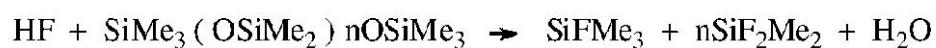
1. 出発原料の純度%を示す。生成物はPPMで表される他の不純物を含有し得る。

2. 発泡体製造後の出発原料の純度%を示す。

【0046】

表2のデータから、PUR発泡体を製造するプロセス中に1234zeが著しい分解を受けたことが示されている。ジフルオロジメチルシランおよびフルオロトリメチルシランの形成によって示されるように、分解のレベルは約2336ppmである。これらの副生成物が存在することによって、HFが除去され、トリフルオロプロピンが形成される。このプロセスで生成されるHFは、B側配合物に存在するシリコン界面活性剤と反応し、2種類のシラン生成物、ジフルオロジメチルシランおよびフルオロトリメチルシランが生成される。

【化1】



【0047】

表2のデータから、PUR発泡体を製造するプロセス中、1234zeは1233zdおよび1243zfよりも不安定であることが示されている。これは、実施例3のデータによっても確認され、1233zd中の5090ppmレベルの1234ze純度のみが

、4041 ppmに減少したことが示されている。この減少は27.5のトリフルオロプロピンとして現れた。さらに、1233xfの場合には、138 ppmの1234zeのみが13.7 ppmに減少した。この減少はトリフルオロプロピン43.5 ppmとして現れた。

【0048】

実施例5 PUR発泡体における1234zeの安定性

B側配合物に表3に記載の種々の安定剤200 ppmおよび発泡体用発泡剤として使用されるHFO1234zeを添加して、実施例2を繰り返した。表3に、1234zeの分解を証明するであろう、予想されたシラン副生成物の形成をまとめる。

【0049】

【表3】

表3 PUR発泡体に対する安定剤およびHFO1234ze発泡剤の作用

安定剤 (200ppm)	シラン副生成物 (ppm)
なし	2500
α -メチルスチレン	<<100
ニトロメタン	<<100
1,2-エポキシブタン	<<100
グリシジルメチルエーテル	<<100
イソブレン	<<200

【0050】

このデータは、分解レベルが実質的に、 SiF_2Me_2 および SiFMe_3 2500 ppmから、100 ppmよりかなり低いシラン化合物へと減少したことを示すと考えられるだろう。

【0051】

実施例6～7 ポリスチレン発泡体(XPS)における1243zfおよび1234zeの安定性

ポリスチレンビーズおよびXPS発泡体の製造プロセスを模倣する他の添加剤の存在下にてオートクレーブにおいて、これらの発泡剤の安定性を調べた。

【0052】

オートクレーブに：汎用ポリスチレン樹脂(MFI = 11.0 g/10分)、タルク濃縮物(ポリスチレン中にタルク50%)、水および難燃剤(トリス(2-クロロエチル)ホスフェート)を添加した。次いで、オートクレーブを密閉し、試験されるヒドロフルオロオレフィンを充填した。ヒドロフルオロオレフィンを添加しない1つの「ブランク試験」を行い、エイジングに続いて蒸気空間のサンプリングができるように窒素で30 psiまで超過圧力をかけた。表4には、発泡剤として1243zf(実施例6)および1234ze(実施例7)を使用して試験された配合物をまとめる。140で24時間エイジングした後に、オートクレーブ内の気相をガスクロマトグラフにより分析した。表5に、エイジング試験の結果をまとめる。

【0053】

10

20

30

40

【表 4】

表4 XPS中のHFO1234zfおよび1234zeの配合物

実施例	ポリスチレン (g)	タルク (g)	水 (g)	難燃剤 (g)	1234xf (g)	1234ze (g)
ブランク	73.51	3.01	1.54	1.52	0	0
HFO1243zf	73.52	3.01	1.51	1.52	8	0
HFO1234ze	73.51	3.01	1.51	1.50	0	10

10

【 0 0 5 4 】

【表 5】

表5 蒸気分析

	HFO-1243zf		HFO-1234ze	
	オリジナル	エイジング後	オリジナル	エイジング後
HFO	99.96	99.96	99.963	99.533
3,3,3-トリフルオ ロプロピン	/	/	0.028	0.233
HFC-245fa	/	/	0	0.097

20

【 0 0 5 5 】

H F O 1 2 4 3 z f を使用した実施例 5 の蒸気分析から、エイジング前または後に蒸気組成物における有意な差は示されず、H F O 1 2 4 3 z f 純度は 9 9 . 9 6 % のままであった。

30

【 0 0 5 6 】

表 5 は、3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピンおよび H F C - 2 4 5 f a がそれぞれ、H F O - 1 2 3 4 z e の脱フッ化水素化およびフッ化水素化処理によって発生される、実施例 6 の蒸気分析を示す。

【 0 0 5 7 】

実施例 8 X P S 発泡体における 1 2 3 4 z e 分解に対する安定剤の作用

種々の安定剤 2 0 0 p p m の存在下にて、1 2 3 4 z e を有する実施例 7 を繰り返し行った。分解レベルは、約 2 3 0 0 p p m から 1 0 0 p p m よりかなり低いトリフルオロプロピンの形成の減少によって証明されるように、著しく減少すると考えられる。表 6 に、期待される結果を示す。

40

【 0 0 5 8 】

【表 6】

表6 XPS配合物における1234zeの安定化に対する防止剤の作用

安定剤(200ppm)	トリフルオロプロピン
なし	2300
α -メチルスチレン	<<100
ニトロメタン	<<100
1,2-エポキシブタン	<<100
グリシジルメチルエーテル	<<100
イソブレン	<<200

10

【 0 0 5 9 】

実施例 9 ~ 1 9

E - 1 2 3 3 z d と 0 . 1 重量 % の表 7 に示す安定剤とを含有するオートクレーブを 1 5 0 で 1 0 日間エイジングし、次いでガスクロマトグラフにより分析して、Z - 1 2 3 3 z d の量を定量した。表 7 中のデータは、二重反復試験の平均である。

20

【 0 0 6 0 】

【表 7】

表7 1233zd に対する安定剤の作用

		Z-1-クロロ-3,3,3- トリフルオロプロピンの重量%	E-1-クロロ-3,3,3- トリフルオロプロピンの重量%
実施例 9	エイジングして いない材料	< 0.05	> 99.95
実施例 10	安定剤なし	4.4	95.6
実施例 11	ニトロメタン	3.8	96.2
実施例 12	1,2-エポキシブタン	2.3	97.7
実施例 13	イミダゾール	1.6	98.4
実施例 14	リモネン	1.55	98.45
実施例 15	α -メチルスチレン	<0.05	>99.95
実施例 16	リモネンオキシド	<0.05	>99.95
実施例 17	p-メトキシフェノール	<0.05	>99.95
実施例 18	4-tert- ブチルカテコール	<0.05	>99.95
実施例 19	2,6-ジ- tert ブチルフェノール	<0.05	>99.95

30

40

【 0 0 6 1 】

50

表 7 のデータから、不飽和置換または - O H 置換を有するベンゼン環からなるラジカル捕捉剤が、この促進老化試験における E - 1 2 3 3 z d の劣化を妨げた、すなわち組み合わせを安定化したことが示されている。実施例 1 0 は、安定剤がない場合、エイジングに伴って 4 . 4 重量 % を超える不純物が形成することを示している。実施例 1 6 ~ 1 9 は、不飽和置換または - O H 置換を有するベンゼン環を含む安定剤を E - 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペンに添加した場合、エイジング後の不純物レベルが 0 . 0 5 重量 % 未満であったことを示している。

【 0 0 6 2 】

本発明は、その特定の実施形態に関して記載されているが、本発明の多くの他の形態および修正形態は当業者には明白であることは理解されよう。添付の特許請求の範囲および本発明は一般に、本発明の真の趣旨および範囲内にある、このようなすべての明白な形態および修正形態を包含すると解釈される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 15/08 (2006.01) C 0 9 K 15/08

- (72)発明者 ベンジャミン・ピン・チェン
アメリカ合衆国 1 9 0 8 7 ペンシルベニア州ウェイン、パークシャー・テラス 3
- (72)発明者 ブレット・エル・ヴァン・ホーン
アメリカ合衆国 1 9 4 0 6 ペンシルベニア州キング・オブ・プロシア、ビー・ストリート 5 6 2
- (72)発明者 ローラン・アバ
アメリカ合衆国 1 9 0 7 2 ペンシルベニア州ナーバース、グリーンツリー・レーン 1 1 2 0
- (72)発明者 スリー・アール・セイシャドリ
アメリカ合衆国 1 8 9 6 6 ペンシルベニア州ホランド、パドック・ウェイ 4 6

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 特表 2 0 1 0 - 5 3 1 9 2 4 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 8 7 1 8 7 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 3 1 9 2 6 (J P , A)

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