

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-128738

(P2017-128738A)

(43) 公開日 平成29年7月27日(2017.7.27)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K	5/04	(2006.01)	C O 9 K	5/04 C
C O 9 K	3/00	(2006.01)	C O 9 K	5/04 F
			C O 9 K	3/00 1 1 1 B

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2017-47038 (P2017-47038)	(71) 出願人	500575824
(22) 出願日	平成29年3月13日 (2017. 3. 13)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(62) 分割の表示	特願2016-220254 (P2016-220254) の分割		アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・ブレインズ, テイバー・ロード 115
原出願日	平成18年6月26日 (2006. 6. 26)	(74) 代理人	100140109
(31) 優先権主張番号	60/693, 853		弁理士 小野 新次郎
(32) 優先日	平成17年6月24日 (2005. 6. 24)	(74) 代理人	100118902
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山本 修
		(74) 代理人	100106208
			弁理士 宮前 徹
		(74) 代理人	100120112
			弁理士 中西 基晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素置換オレフィンを含む組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 冷却用冷媒として、発泡剤として、エアゾール噴射剤として、溶媒組成物として、そして消火剤および火災抑制剤として実用性を有する組成物の提供。

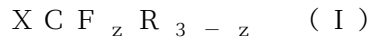
【解決手段】 (a) 式 I で表される少なくとも 1 種のフルオロアルケンと、(b) 潤滑剤、安定剤、金属不動態化剤、腐食抑制剤、燃焼抑制剤、公知のハロゲン化炭化水素系冷媒、水、CO₂ 及びそれらの 2 種以上の組み合わせから選択される少なくとも 1 種の追加成分と、を含む組成物。XCF_zR_{3-z}(I) (X は C1～C5 の不飽和の、置換／非置換のアルキル基；R は各々独立してハロゲン原子又は H；z は 1～3 の整数；但し、化合物中に Br が存在する場合、化合物は水素を含まず、更に化合物が少なくとも 4 個のハロゲン置換基を有する)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 式 I :



(式中、Xは、C₁、C₂、C₃、C₄またはC₅不飽和の、置換もしくは非置換基であり、各Rは、独立して、Cl、F、Br、IまたはHであり、そしてzは1～3であるが、ただし、化合物中にBrが存在する場合、化合物は水素を含まないことを条件とし、そしてさらに化合物が少なくとも4個のハロゲン置換基を有することを条件とする)の少なくとも1種のフルオロアルケンと、

(b) 潤滑剤、安定剤、金属不動態化剤、腐食抑制剤、燃焼抑制剤、トリクロロフルオロメタン(CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、ジフルオロメタン(HFC-32)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、ジフルオロエタン(HFC-152a)、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236fa)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)、水、CO₂およびそれらの2種以上の組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種の追加分と

を含む組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物を含む熱伝達流体。

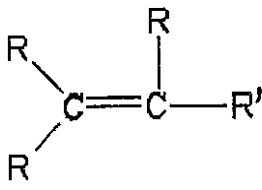
【請求項 3】

約1000以下の地球温暖化係数(GWP)を有する請求項 2 に記載の熱伝達流体。

【請求項 4】

前記少なくとも1種のフルオロアルケンが式 II :

【化 1】



(式中、各Rは、独立して、Cl、F、Br、IまたはHであり、

R'は(CR₂)_nYであり、

YはCRF₂であり、

そしてnは0または1である)の化合物である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

YがCF₃である請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

不飽和末端炭素上の少なくとも1個のRがHである請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

nが0である請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

nが0である請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 9】

YがCF₃であり、そしてnが0である請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記少なくとも1種のフルオロアルケンが、少なくとも1種のテトラフルオロプロペン(HFO-1234)を含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

前記少なくとも１種のテトラフルオロプロペンがH F O－１２３４z eである請求項１０に記載の組成物。

【請求項１２】

前記組成物が、少なくとも約５０重量％の式Ⅰの化合物を含む、請求項１に記載の組成物を含む熱伝達流体。

【請求項１３】

前記組成物が、少なくとも約７０重量％の式Ⅰの化合物を含む、請求項１に記載の組成物を含む熱伝達流体。

【請求項１４】

前記式Ⅰの化合物が、H F O－１２３４z e、H F O－１２３４y fおよびそれらの組み合わせから本質的になる群から選択される、請求項１３に記載の組成物を含む熱伝達流体。

10

【請求項１５】

前記式Ⅰの化合物が、トランスH F O－１２３４z eから本質的になる、請求項１４に記載の組成物を含む熱伝達流体。

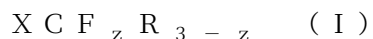
【請求項１６】

前記式Ⅰの化合物が、H F O－１２３４y fから本質的になる、請求項１４に記載の組成物を含む熱伝達流体。

【請求項１７】

熱伝達装置中に含まれる既存の熱伝達流体の交換方法であって、
H F C、H C F C、C F Cおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される前記既存の熱伝達流体の少なくとも一部を前記装置から除去すること；および
式Ⅰ：

20



（式中、Xは、C₂またはC₃不飽和の、置換もしくは非置換基であり、Rは、独立して、C l、F、B r、IまたはHであり、そしてzは１～３である）の少なくとも１種のフルオロアルケンを含む熱伝達組成物を前記装置中に導入することによって前記既存の熱伝達流体の少なくとも一部を交換すること；

を含む方法。

【請求項１８】

少なくとも１種の式Ⅰのフルオロアルケンを含む前記熱伝達組成物が、実質的に前記既存の冷媒の熱伝達能力以上の熱伝達能力を有する請求項１７に記載の方法。

30

【請求項１９】

少なくとも１種の式Ⅰのフルオロアルケンを含む前記熱伝達組成物が、実質的に前記既存の冷媒のG W P以下のG W Pを有する請求項１７に記載の方法。

【請求項２０】

前記既存の熱伝達組成物がH F C－１３４aを含む請求項１７に記載の方法。

【請求項２１】

前記既存の熱伝達組成物がH F C－２２を含む請求項１７に記載の方法。

【請求項２２】

前記既存の熱伝達組成物がR－４０４Aを含む請求項１７に記載の方法。

40

【請求項２３】

前記既存の熱伝達組成物がR－４０７Cを含む請求項１７に記載の方法。

【請求項２４】

前記既存の熱伝達組成物がH F C－１３４を含む請求項１７に記載の方法。

【請求項２５】

前記既存の熱伝達組成物がH F C－１５２aを含む請求項１７に記載の方法。

【請求項２６】

前記既存の熱伝達組成物がH F C－１３４を含む請求項１７に記載の方法。

【請求項２７】

50

前記既存の熱伝達組成物が R-500 を含む請求項 17 に記載の方法。

【請求項 28】

前記既存の熱伝達組成物が HFC-125 を含む請求項 17 に記載の方法。

【請求項 29】

前記既存の熱伝達組成物が HFC-32 を含む請求項 17 に記載の方法。

【請求項 30】

前記既存の熱伝達組成物が R-410C を含む請求項 17 に記載の方法。

【請求項 31】

前記既存の熱伝達組成物が R-410A を含む請求項 17 に記載の方法。

【請求項 32】

前記既存の熱伝達組成物が R-507A を含む請求項 17 に記載の方法。

【請求項 33】

前記既存の熱伝達組成物が R-407A を含む請求項 17 に記載の方法。

【請求項 34】

前記既存の熱伝達組成物が R-407D を含む請求項 17 に記載の方法。

【請求項 35】

前記既存の熱伝達装置が電気冷却機を含む請求項 17 に記載の方法。

【請求項 36】

前記既存の熱伝達装置が、少なくとも 1 個の遠心圧縮機を備えるチラー装置である請求項 17 に記載の方法。

【請求項 37】

前記既存の熱伝達装置が輸送冷却装置である請求項 17 に記載の方法。

【請求項 38】

前記交換工程が、前記既存の熱伝達装置のいずれかの実質的な変更と関連しない請求項 17 に記載の方法。

【請求項 39】

前記交換工程が、前記既存の熱伝達装置のいずれかの実質的な設計変更と関連しない請求項 17 に記載の方法。

【請求項 40】

前記交換後の装置の能力が、交換前の装置能力の少なくとも約 70% である請求項 38 に記載の方法。

【請求項 41】

前記交換後の装置の能力が、交換前の装置の能力の少なくとも約 85% である請求項 38 に記載の方法。

【請求項 42】

前記交換後の装置の能力が、交換前の装置の能力の少なくとも約 90% である請求項 38 に記載の方法。

【請求項 43】

前記交換後の前記装置の吸込圧力および／または吐出圧力が、それぞれ、交換前の吸込圧力および／または吐出圧力の少なくとも約 90% である請求項 38 に記載の方法。

【請求項 44】

前記交換後の前記装置の質量流量が、交換前の前記装置の質量流量の少なくとも約 80% である請求項 38 に記載の方法。

【請求項 45】

前記既存の熱伝達装置が中温装置である請求項 17 に記載の方法。

【請求項 46】

前記既存の熱伝達装置が冷却／冷凍装置である請求項 17 に記載の方法。

【請求項 47】

前記既存の熱伝達装置が自動車 AC 装置である請求項 17 に記載の方法。

【請求項 48】

10

20

30

40

50

前記既存の熱伝達装置がチラーAC装置である請求項17に記載の方法。

【請求項49】

超臨界または近超臨界状態で、材料を、式I：



(式中、Xは、 C_2 または C_3 不飽和の、置換もしくは非置換基であり、Rは、独立して、Cl、F、Br、IまたはHであり、そしてzは1～3である)の化合物と接触させることによって前記材料を溶媒抽出することを含む溶媒抽出法。

【請求項50】

前記材料が少なくとも1種のアルカロイドを含む請求項49に記載の方法。

【請求項51】

前記少なくとも1種のアルカロイドが少なくとも1種の植物源に由来する請求項50に記載の方法。

【請求項52】

前記少なくとも1種のアルカロイドが、カフェイン、コデインおよびパパベリンからなる群から選択される請求項51に記載の方法。

【請求項53】

前記材料が少なくとも1種の有機金属材料を含む請求項49に記載の方法。

【請求項54】

前記有機金属材料がメタロセンを含む請求項53に記載の方法。

【請求項55】

超臨界または近超臨界状態で、式I：



(式中、Xは、 C_2 または C_3 不飽和の、置換もしくは非置換基であり、Rは、独立して、Cl、F、Br、IまたはHであり、そしてzは1～3である)の化合物から触媒の粒子を沈殿させることを含む、固体担体上に触媒を付着させる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に冷却装置のような熱伝達装置を含む多くの用途で実用性を有する組成物、方法および装置に関する。好ましい態様において、本発明は、少なくとも1種の本発明の多フッ素化オレフィンを含む冷媒組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロカーบอนをベースとする流体は、多くの商業用途および工業用途で、空調、ヒートポンプおよび冷却装置のような装置中の作動流体として、エアゾール噴射剤として、発泡剤として、熱伝達媒体として、そして気体誘電体としての使用を含む広範囲にわたる用途が見出されている。これらの用途で従来使用されてきたいくつかの組成物の使用に関連する比較的高い地球温暖化係数を含むある種の懸念される環境問題のため、ヒドロフルオロカーボン類(「HFCs」)のようなオゾン層破壊係数が低い、さらにはオゾン層破壊係数が0の流体を使用することがますます望ましくなっている。従って、クロロフルオロカーボン類(「CFCs」)またはヒドロクロロフルオロカーボン類(「HCFCs」)を含有しない流体の使用が望ましい。さらにいくつかのHFC流体は、それに関連する比較的高い地球温暖化係数を有し得るため、使用特性について所望の性能を維持しながら、可能な限り低い地球温暖化係数を有するヒドロフルオロカーボンまたは他のフッ素化流体を使用することが望ましい。加えて、ある種の状況では、単一成分流体、または沸騰および蒸発時に実質的に分留しない共沸様混合物の使用が望ましい。

【0003】

ある種のフルオロカーボン類は、長年、多くの用途で、冷媒のような多くの熱交換流体の好ましい成分であった。例えば、クロロフルオロメタンおよびクロロフルオロエタン誘導体のようなフルオロアルカン、それらの化学特性および物理特性のユニークな組み合

10

20

30

40

50

わせのため、空調およびヒートポンプを含む用途で冷媒として広範囲に使用されている。蒸気圧縮装置で一般的に利用される冷媒の多くは、単一成分流体または共沸混合物のいずれかである。

【0004】

上記で提示されたように、地球大気および気候への潜在的ダメージについての懸念が近年増加しており、そしてそれに関連して、ある種の塩素ベース化合物が特に問題をはらんでいることが確認されている。冷却装置および空調装置のような熱伝達装置での作動流体としての塩素含有組成物（例えば、クロロフルオロカーボン類（CFCs）、ヒドロクロロフルオロカーボン類（HCFCs）等）の使用については、かかる化合物の多くと関連するオゾン層破壊特性のため、不評を招いている。従って、これらおよび他の用途で従来使用されてきた組成物に代わる魅力的な代替である新規フルオロカーボンおよびヒドロフルオロカーボン化合物および組成物がますます必要になっている。例えば、ヒドロフルオロカーボン類（HFCs）のようなオゾン層を破壊しない非塩素含有冷媒化合物を塩素含有冷媒の代わりに用いることによって、塩素含有冷却装置を改造することが望ましい。一般に産業、特に熱伝達産業では、CFCsおよびHCFCsの代替を提供し、またそれらの環境的に安全な代替品と考えられる新規フルオロカーボンをベースとする混合物が絶えず求められている。しかしながら、少なくとも熱伝達流体に関しては、いずれの可能な代替品も、中でも優れた熱伝達特性、化学安定性、低毒性または無毒性、不燃性および／または潤滑剤相溶性のような、最も広く使用されている流体の多くが有する特性を示さなければならないことが一般に重要であると考えられる。

【0005】

出願人は、多くの用途で潤滑剤相溶性が特に重要であることを認識するに至った。特に冷却流体に関して、大抵の冷却装置で使用される圧縮装置で利用される潤滑剤と相容性であることが非常に望ましい。残念なことに、HFCsを含む多くの非塩素含有冷却流体は、例えば、鉱油、アルキルベンゼンまたはポリ（アルファオレフィン）を含むCFCsおよびHFCsと従来一緒に使用されてきた種類の潤滑剤に対して比較的不溶性および／または非混和性である。圧縮冷却装置、空調装置および／またはヒートポンプ装置で冷却流体－潤滑剤の組み合わせが所望のレベルで効率的に作動するには、広範囲の動作温度にわたって潤滑剤が冷却液に十分に溶解性でなければならない。このような溶解性によって潤滑剤の粘度が低下し、そして装置を通してより容易な流動が可能となる。このような溶解性がない場合、潤滑剤が、冷却装置、空調装置またはヒートポンプ装置のエバポレーターのコイル、ならびに装置の他の部品に留まる傾向があり、従って、装置効率が低下する。

【0006】

使用効率に関しては、冷媒の熱力学的性能またはエネルギー効率の低下から、電気エネルギーの需要増加から生じる化石燃料使用の増加によって、二次的な環境影響を及ぼし得ることに留意することが重要である。

【0007】

さらに、CFC冷媒代替品に関して、一般に、CFC冷媒を用いて現在使用されている従来の蒸気圧縮技術に対して主要な技術変更をせずに有効であることが望ましいと考えられる。

【0008】

燃焼性（可燃性）は、多くの用途に関して重要なもう1つの特性である。すなわち、特に熱伝達用途を含む多くの用途で、不燃性である組成物を使用することは重要または必須であると考えられている。従って、かかる組成物中に不燃性である化合物を使用することは、しばしば有利である。本明細書で使用される場合、「不燃性」という用語は、参照によって本明細書に援用される2002年ASTM基準E-681に従って決定した場合に不燃性であると決定される化合物または組成物を指す。残念なことに、冷媒組成物中での使用に関して他の点では望ましい多くのHFCsは不燃性でない。例えば、フルオロアルカンジフルオロエタン（HFC-152a）およびフルオロアルケン1, 1, 1-トリフ

ルオロプロペン（H F O - 1 2 4 3 z f）はそれぞれ可燃性であり、従って、多くの用途での使用に関して実行不可能である。

【0009】

少なくとも5個の炭素原子を有するフッ素置換アルケンである高級フルオロアルケンの冷媒としての使用が提案されている。スムトニー（Smutny）の（特許文献1）は、少なくともいくつかの不飽和度を有するフッ素化C₅～C₈化合物の製造に関する。スムトニーの特許は、冷媒として、殺虫剤として、誘電流体として、熱伝達流体として、溶媒として、そして様々な化学反応での中間体として実用性を有することが既知であるものとして、かかる高級オレフィンを識別している（第1欄、第11～22行を参照のこと）。

【0010】

スムトニーの特許に記載されたフッ素化オレフィンは、熱伝達用途でいくつかのレベルの有効性を有するが、かかる化合物はある種の欠点も有すると考えられる。例えば、これらの化合物のいくつかは、基材、特にアクリル樹脂およびABS樹脂のような汎用プラスチックを攻撃する傾向があり得る。さらにまたスムトニーの特許に記載された高級オレフィン化合物は、スムトニーの特許に記載される殺虫剤活性の結果として生じ得る、かかる化合物の潜在的な毒性レベルのため、ある種の用途では望ましくない。また、かかる化合物は非常に高い沸点を有し、ある種の用途では冷媒として有用ではない。

【0011】

ブロモフルオロメタンおよびブロモクロロフルオロメタン誘導体、特にプロモトリフルオロメタン（ハロン（Halon）1301）およびブロモクロロジフルオロメタン（ハロン（Halon）1211）は、飛行機客室およびコンピュータ室のような密閉された場所で消火剤として広範囲に使用されている。しかしながら、様々なハロンの使用は、それらの高いオゾン層破壊のため、段階的に廃止されている。さらに人間が存在する場所でハロンが使用されることが多く、適切な代替品はまた、火を抑制または消火するために必要な濃度で人体に安全でなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許第4, 788, 352号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

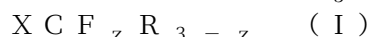
【0013】

従って、出願人は、上記欠点の1つ以上を回避しながら、蒸気圧縮加熱および冷却装置および方法を含む多くの用途で潜在的に有用である組成物、特に熱伝達組成物、消火／火災抑制組成物、発泡剤、溶媒組成物および相溶剤の必要性を認識するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0014】

出願人は、上記必要性および他の必要性は、1種以上のC₃～C₆フルオロアルケン、より好ましくは1種以上のC₃、C₄またはC₅フルオロアルケン、好ましくは次式I：



（式中、Xは、C₂、C₃、C₄またはC₅不飽和の、置換もしくは非置換基であり、各Rは、独立して、Cl、F、Br、IまたはHであり、そしてzは1～3である）で表される化合物を含む組成物、好ましくは熱伝達組成物によって満足されることを見出した。ある種の好ましい実施形態において、本発明のフルオロアルケンは少なくとも4個のハロゲン置換基を有し、そのうち少なくとも3個がFであり、そしてさらにより好ましくは、Brは1個も存在しない。ある種の好ましい実施形態において、式Iの化合物は、末端以外の各不飽和炭素がフッ素置換基を有する化合物、そして好ましくは3炭素の化合物を含む。

【0015】

少なくとも1個のBr置換基が存在する実施形態に関して、化合物が水素を含まないこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。また、かかる実施形態において、Br置換基が不飽和炭素上にあり、そしてさらにより好ましくはBr置換基が末端以外の不飽和炭素上にあることが一般に好ましい。この種類の1つの特に好ましい実施形態は、全ての異性体を含む $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$ である。

【0016】

ある種の実施形態において、式Iの化合物は、3～5個のフッ素置換基を有するプロペン、ブテン、ペンタンおよびヘキサンを含むことが非常に好ましい。この際、他の置換基は存在しても、存在しなくてもよい。ある種の好ましい実施形態において、RはBrではなく、そして好ましくは不飽和基はBr置換基を含有しない。プロペンの中でも、テトラフルオロプロペン ($\text{HFO}-1234$) およびフルオロクロロプロペン (例えばトリフルオロ、モノクロロプロペン ($\text{HFCO}-1233$))、そしてさらにより好ましくは $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ($\text{HFO}-1233\text{x f}$) および $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ ($\text{HFO}-1233\text{z d}$) は、ある種の実施形態において特に好ましい。

10

【0017】

ある種の実施形態において、特に出願人が、かかる化合物は少なくとも化合物 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ($\text{HFO}-1225\text{z c}$) と比較して比較的低い毒性度を有することを発見したため、特に $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ ($\text{HFO}-1225\text{y e z}$ および/または y z) のような水素置換基が末端不飽和炭素上にあるペンタフルオロプロペンを含むペンタフルオロプロペン類が好ましい。

20

【0018】

ブテンの中でも、フルオロクロロブテンはある種の実施形態において特に好ましい。

【0019】

「 $\text{HFO}-1234$ 」という用語は、本明細書では全てのテトラフルオロプロペン類を指すために使用される。テトラフルオロプロペンとしては、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロペン ($\text{HFO}-1234\text{y f}$) ならびにシス型およびトランス型の両方の1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロペン ($\text{HFO}-1234\text{z e}$) が挙げられる。 $\text{HFO}-1234\text{z e}$ という用語は、本明細書では一般に、それがシス型であるかトランス型であるかに関係なく1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロペンを指すために使用される。「シス $\text{HFO}-1234\text{z e}$ 」および「トランス $\text{HFO}-1234\text{z e}$ 」という用語は、本明細書では1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロペンのシス型およびトランス型をそれぞれ表すために使用される。従って、「 $\text{HFO}-1234\text{z e}$ 」という用語は、その範囲内でシス $\text{HFO}-1234\text{z e}$ 、トランス $\text{HFO}-1234\text{z e}$ ならびにそれらの全ての組み合わせおよび混合物を含む。

30

【0020】

「 $\text{HFO}-1233$ 」という用語は、本明細書では全てのトリフルオロ、モノクロロプロペンを指すために使用される。トリフルオロ、モノクロロプロペンとしては、1, 1, 1-トリフルオロ-2-クロロプロペン ($\text{HFCO}-1233\text{x f}$)、シス型およびトランス型の両方の1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロプロペン ($\text{HFCO}-1233\text{z d}$) が挙げられる。 $\text{HFCO}-1233\text{z d}$ という用語は、本明細書では一般に、それがシス型であるかトランス型であるかに関係なく1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロプロペンを指すために使用される。「シス $\text{HFCO}-1233\text{z d}$ 」および「トランス $\text{HFCO}-1233\text{z d}$ 」という用語は、本明細書では1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロプロペンのシス型およびトランス型をそれぞれ表すために使用される。従って、「 $\text{HFCO}-1233\text{z d}$ 」という用語は、その範囲内でシス $\text{HFCO}-1233\text{z d}$ 、トランス $\text{HFCO}-1233\text{z d}$ ならびにそれらの全ての組み合わせおよび混合物を含む。

40

【0021】

「 $\text{HFO}-1225$ 」という用語は、本明細書では全てのペンタフルオロプロペンを指すために使用される。かかる分子としては、シス型およびトランス型の両方の1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロペン ($\text{HFO}-1225\text{y e z}$) が挙げられる。従って、 $\text{HFO}-1225\text{y e z}$ という用語は、本明細書では一般に、それがシス型であるかトラ

50

ンス型であるかに関係なく 1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロペンを指すために使用される。従って、「H F O-1 2 2 5 y e z」という用語は、その範囲内でシス H F O-1 2 2 5 y e z、トランス H F O-1 2 2 5 y e z ならびにそれらの全ての組み合わせおよび混合物を含む。

【0022】

ある種の好ましい実施形態において、本組成物は、2 種以上の式 I の化合物の組み合わせを含む。かかる好ましい実施形態において、組成物は、少なくとも 1 種のテトラフルオロプロペンと、少なくとも 1 種のペンタフルオロプロペン化合物とを含み、好ましくは各化合物は、約 20 重量%～約 80 重量%、より好ましくは約 30 重量%～約 70 重量%、そしてさらにより好ましくは約 40 重量%～約 60 重量%の量で組成物中に存在する。ある種のかかる実施形態において、テトラフルオロプロペンは、H F O-1 2 3 4（最も好ましくは H F O-1 2 3 4 y f）および H F O 1 2 2 5（最も好ましくは H F O-1 2 2 5 y e z）を含み、そして好ましくはそれらから本質的になる。

【0023】

また本発明は、熱伝達のため、既存の熱伝達装置を改造するため、既存の熱伝達装置中の既存の熱伝達流体の代わりに用いるための方法および装置を含む、本発明の組成物を利用する方法および装置も提供する。ある種の場合、本組成物を、発泡剤、溶媒和剤、着香剤および芳香抽出剤および／または送達剤、エアゾール生成剤、非エアゾール噴射剤および膨張剤と関連して使用してもよい。

【発明を実施するための形態】

【0024】

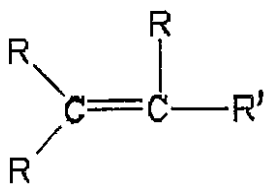
組成物

本発明の好ましい実施形態は、3～6 個の炭素原子、好ましくは 3～5 個の炭素原子、そしてある種の非常に好ましい実施形態において、3 個の炭素原子および少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合を含有する少なくとも 1 種のフルオロアルケンを含む組成物に関する。本発明のフルオロアルケン化合物は、本明細書では便宜上、それらが少なくとも 1 個の水素を含有する場合、ヒドロフルオロオレフィン類または「H F O s」として示されることがある。本発明の H F O s は 2 個の炭素-炭素二重結合を含有してもよいと考えられるが、現時点では、かかる化合物は好ましくないと考えられる。また本明細書では、少なくとも 1 個の塩素原子も含有する H F O s に関して、H F C O という名称が使用されることがある。

【0025】

上記の通り、本組成物は、1 種以上の式 I の化合物を含む。好ましい実施形態において、組成物は、以下の式 I I :

【化 1】



(II)

（式中、各 R は、独立して、C l、F、B r、I または H であり、

R' は (C R₂)_n Y であり、

Y は C R F₂ であり、

そして n は、0、1、2 または 3、好ましくは 0 または 1 であるが、B r が化合物中に存在する場合、化合物中に水素は存在しないことが一般に好ましい) の化合物を含む。ある種の実施形態において、B r は化合物中に存在しない。

【0026】

非常に好ましい実施形態において、Y は C F₃ であり、n は 0 または 1（最も好ましくは 0）であり、そして残りの複数の R の少なくとも 1 個は F であり、そして好ましくは R は B r ではないか、あるいは B r が存在する場合、化合物中に水素は存在しない。

【0027】

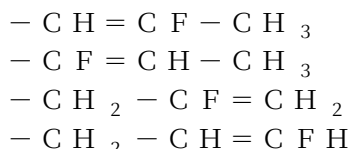
出願人は、一般に、上記識別された式 I および I I の化合物は一般に有効であり、そして一般に熱伝達組成物中で、特に冷媒組成物中で実用性を示すと考える。また本発明の組成物は、発泡剤組成物、相溶剤、エアゾール、噴射剤、芳香剤、着香剤配合物、溶媒組成物および膨張剤組成物としての用途が見出される。しかしながら、出願人は、意外なことに上記式の構造を有するある種の化合物が、他のかかる化合物と比較して、非常に望ましい低レベルの毒性を示すことを予期せず発見した。容易に認識できるように、このような発見は、冷媒組成物の配合物だけではなく、比較的毒性の上記式を満たす化合物を他の様式で含有するいずれか、および全ての組成物の配合物に関しても潜在的に非常に有利で、有益なものである。特に出願人は、比較的低い毒性レベルは、好ましくは Y が CF_3 であり、n が 0 または 1 であり、不飽和末端炭素上の少なくとも 1 個の R が H であり、そして残りの複数の R の少なくとも 1 個が F または Cl である式 I I の化合物と関連すると考えている。また出願人は、かかる化合物の全ての構造上の幾何異性体および立体異性体は有効であり、そして有利に低毒性であると考えてる。

10

【0028】

ある種の好ましい実施形態において、本発明の化合物は、1 種以上の C_3 または C_4 の HFO 、好ましくは C_3 の HFO 、そして好ましくは、X がハロゲン置換 C_3 アルキレンであり、そして z が 3 である式 I の化合物を含む。ある種のかかる実施形態において、X はフッ素および／または塩素置換 C_3 アルキレンであり、ある種の実施形態においては以下の C_3 アルキレン基が好ましい：

20



従って、かかる実施形態は、以下の好ましい化合物： $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$ ； $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ； $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ ； $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CFH}$ ；ならびにこれらともう 1 種および／または他の式 I の化合物との組み合わせを含む。

【0029】

ある種の好ましい実施形態において、本発明の化合物は、 C_3 または C_4 の HFCO 、好ましくは C_3 の HFCO 、そしてより好ましくは、Y が CF_3 であり、n が 0 であり、不飽和末端炭素上の少なくとも 1 個の R が H であり、そして残りの複数の R の少なくとも 1 個が Cl である式 I I の化合物を含む。 $\text{HFCO}-1233$ は、かかる好ましい化合物の例である。

30

【0030】

非常に好ましい実施形態、特に上記の低毒性化合物を含む実施形態において、n はゼロである。ある種の非常に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、 $\text{HFO}-1234yf$ 、(シス) $\text{HFO}-1234ze$ および (トランス) $\text{HFO}-1234ze$ を含む 1 種以上のテトラフルオロプロペンを含み、一般に好ましくは $\text{HFO}-1234ze$ を含む。少なくともいくつかの点で (シス) $\text{HFO}-1234ze$ および (トランス) $\text{HFO}-1234ze$ の特性は異なるが、本明細書に記載のそれぞれの用途、方法および装置において、単独で、またはその立体異性体を含む他方の化合物と一緒に、これらの化合物はそれぞれ使用に適応可能である。例えば、(トランス) $\text{HFO}-1234ze$ は、その比較的低い沸点 (-19°C) のため、ある種の装置での使用に関して好ましいが、 $+9^\circ\text{C}$ の沸点を有する (シス) $\text{HFO}-1234ze$ は他の用途において好ましい。当然ながら、多くの実施形態で、シスおよびトランス異性体の組み合わせは容認でき、および／または好ましいであろう。従って、「 $\text{HFO}-1234ze$ 」および 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンという用語は両方の立体異性体を指し、そしてこの用語を使用することによって、他に示されない限り、シス型およびトランス型のそれぞれが、記述された目的のために適用され、および／または有用であることが示されるように意図されることは理解される。

40

50

【0031】

HFO-1234化合物は既知の物質であり、そしてケミカル アブストラクツ (Chemical Abstracts) データベースに記載されている。様々な飽和および不飽和ハロゲン含有C₃化合物の触媒作用による蒸気相フッ素化によるCF₃CH=CH₂のようなフルオロプロペンの製造は、それぞれ参照により本明細書に援用される米国特許第2,889,379号明細書、米国特許第4,798,818号明細書および米国特許第4,465,786号明細書に記載されている。参照により本明細書に援用される欧州特許第974,571号明細書には、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) を蒸気相中、高温でクロムベース触媒と接触させるか、または液相中KOH、NaOH、Ca(OH)₂またはMg(OH)₂のアルコール溶液と接触させることによる1,1,1,3-テトラフルオロプロペンの製造が開示されている。加えて、本発明による化合物の製造方法は、参照により本明細書に援用される代理人整理番号 (H0003789 (26267)) を有する「フルオロプロペンの製造方法 (Process for Producing Fluoropropenes)」と題された係属中の米国特許出願に関連して一般に記載されている。

10

【0032】

本発明による使用のための他の好ましい化合物としては、全ての異性体を含むペンタフルオロプロペン類 (例えばHFO-1225)、全ての異性体を含むテトラ-およびペンタフルオロブテン類 (例えばHFO-1354およびHFO-1345) が挙げられる。当然ながら、本組成物は、本発明の広い範囲内または本発明のいずれかの好ましい範囲内のいずれかの2種以上の化合物の組み合わせを含んでもよい。

20

【0033】

特にHFO-1234 (HFO-1234zeおよびHFO-1234yfを含む) を含む本組成物は、多くの重要な理由のため、好都合である特性を有すると考えられる。例えば、出願人は、少なくとも部分的に数学的モデル化に基づいて、本発明のフルオロオレフィン、大気化学に対して実質的に悪影響を有さず、いくつかの他のハロゲン化種と比較してオゾン層破壊の要因として無視できると考える。従って、本発明の好ましい組成物は、実質的にオゾン層破壊に関与しないという利点を有する。また好ましい組成物は、現在使用されている多くのヒドロフルオロアルカンと比較して実質的に地球温暖化に関与しない。

30

【0034】

当然ながら、組成物の特定の特性 (例えば費用) を調整する他の化合物および／または成分も本組成物中に含まれてもよく、そして全てのかかる化合物および成分の存在は、本発明の広い範囲内である。

【0035】

ある種の好ましい形態において、本発明の組成物は、約1000以下、より好ましくは約500以下、そしてさらにより好ましくは約150以下の地球温暖化係数 (GWP) を有する。ある種の実施形態において、本組成物のGWPは、約100以下、そしてさらにより好ましくは約75以下である。本明細書で使用される場合、「GWP」は、二酸化炭素のGWPに対して100年の時間範囲で測定される。これは参照により本明細書に援用される「ザ サイエнтиフィック アセスメント オブ オゾン デプレッション、2002、ア レポート オブ ザ ワールド メトロロジカル アソシエーションズ グローバル オゾン リサーチ アンド モニタリング プロジェクト (The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project)」に定義されている。

40

【0036】

ある種の好ましい形態において、本組成物は、好ましくは、0.05以下、より好ましくは0.02以下、そしてさらにより好ましくは約0のオゾン層破壊係数 (ODP) も有

50

する。本明細書で使用される場合、「ODP」は、参照により本明細書に援用される「ザサイエンティフィック アセスメント オブ オゾン デプレッション、2002、アレポート オブ ザ ワールド メテороロジカル アソシエーションズ グローバル オゾン リサーチ アンド モニタリング プロジェクト (The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project)」に定義される通りである。

【0037】

本組成物に含まれる式 I の化合物、特に HFO-1234 、そしてさらに好ましくは HFO-1234yf の量は、特定の用途次第で広範囲に変更可能であり、そして痕跡量より多くおよび 100% 未満の化合物を含有する組成物が本発明の広い範囲内である。さらに本発明の組成物は、共沸、共沸様または非共沸であり得る。好ましい実施形態において、本組成物は、式 I の化合物、好ましくは HFO-1234 、そしてより好ましくは HFO-1234ze および／または HFO-1234yf 、好ましくは HFO-1234ze および／または HFO-1234yf を約 5 重量%～約 99 重量%、そしてさらに好ましくは約 5%～約 95% の量で含む。潤滑剤、安定剤、金属不動態化剤、腐食抑制剤、燃焼抑制剤および組成物の特定の特性（例えば費用）を調整する他の化合物および／または成分を含む多くの追加化合物または追加成分が本組成物中に含まれてもよく、そして全てのかかる化合物および成分の存在は、本発明の広い範囲内である。ある種の好ましい実施形態において、本組成物は、式 I の化合物（特に HFO-1234ze および／または HFO-1234yf を含む）に加えて、以下の 1 種以上を含む：

トリクロロフルオロメタン (CFC-11)

ジクロロジフルオロメタン (CFC-12)

ジフルオロメタン (HFC-32)

ペンタフルオロエタン (HFC-125)

1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134)

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)

ジフルオロエタン (HFC-152a)

1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン (HFC-227ea)

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (HFC-236fa)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc)

水

CO_2

【0038】

本発明のいずれもの上記化合物、ならびに本組成物中に含まれてよいいずれもの追加成分の相対量は、組成物に関する特定の用途によって、本発明の一般的な広い範囲内で広く変更可能であり、そして全てのかかる相対量はこの範囲内にあると考えられる。

【0039】

従って、出願人は、本発明のある種の組成物を多くの用途で非常に有利に使用することができることを認識している。例えば、熱伝達用途、発泡体および発泡剤用途、噴射剤用途、噴霧組成物用途、殺菌用途、エアゾール用途、相溶剤用途、芳香剤および着香剤用途、溶媒用途、クリーニング用途、膨張剤用途等に関連する方法および組成物が本発明に含まれる。当業者は、過度の実験をしなくても本組成物をかかる用途のいずれか、および全てで使用するために容易に適応させることができると考えられる。

【0040】

本組成物は、一般に、冷媒、エアゾールおよび他の用途におけるジクロロジフルオロメタン (CFC-12) のような CFCs 、クロロジフルオロメタン (HCFC-22) のような HCFCs 、テトラフルオロエタン (HFC-134a) のような HFCs 、およ

びC F C - 1 2 と 1 , 1 - ジフルオロエタン (H F C - 1 5 2 a) との組み合わせのようなH F C s と C F C s との組み合わせ (質量比 7 3 . 8 : 2 6 . 2 の C F C - 1 2 : H F C - 1 5 2 a の組み合わせは R - 5 0 0 とし て 既 知 で あ る) の 代 替 品 と し て 有 用 で あ る 。

【 0 0 4 1 】

熱伝達組成物

本発明の組成物は、熱伝達用途での使用に、すなわち、蒸発冷却剤を含む加熱および／または冷却媒体として一般に適応可能である。

【 0 0 4 2 】

蒸発冷却用途と関連して、冷却される本体 (物体 ; b o d y) と本発明の組成物を直接的または間接的に接触させ、その後、かかる接触下で蒸発または沸騰させる。これによって、本組成物による沸騰気体が、冷却される本体から熱を吸収するという好ましい結果が得られる。かかる用途で、本発明の組成物を、好ましくは液体状態で、冷却される本体に液体を噴霧または他の様式で適用することによって利用することが好ましい。他の蒸発冷却用途において、本発明による液体組成物を比較的高い圧力容器から比較的低い圧力環境へと流出させることが好ましい。比較的低い圧力環境では、好ましくは流出された気体を回収または再圧縮することなく、冷却される本体が本発明の液体組成物を封入する容器と直接的または間接的に接触する。この種類の実施形態の1つの特定の用途は、飲料、食料品、新型製品等の自己冷却である。本明細書に記載の本発明の以前は、かかる用途のためにH F C - 1 5 2 a およびH F C - 1 3 4 a のような従来組成物を使用していた。しかしながら、雰囲気中にこれらの物質を放出することによって引き起こされる環境への悪影響のため、かかる組成物は、最近、かかる用途では否定的に見なされている。例えば、米国環境保護局は、この用途でのかかる従来化学薬品の使用は、これらの化学薬品の高い地球温暖化の性質、およびそれらの使用から生じ得る環境に対する有害な影響の発生のために容認できないことを決定している。これに関して、本発明の組成物は、本明細書で記載されるように、それらの低い地球温暖化係数および低いオゾン層破壊係数のため、明らかな利点を有するであろう。また加えて、本組成物は、製造間または加速寿命試験間のいずれも電気または電子機器部品を冷却することに関連して、実質的な実用性が見出されると予想される。加速寿命試験において、部品の使用をシミュレーションするために、部品を急速に連続して加熱および冷却する。従って、かかる使用は、半導体およびコンピュータボード製造工業において特に有利である。これに関連して、本組成物のもう1つの利点は、それらがかかる用途と関連して使用される場合、連続的に電気特性を示すと予想されることである。もう1つの蒸発冷却用途は、導管を通る流体流動の中断を一時的に引き起こす方法を含む。好ましくは、かかる方法は、水が流れる水パイプのような導管を本発明による液体組成物と接触させること、そして導管と接触している間に本発明の液体組成物を蒸発させ、内部に含まれる液体を冷凍させ、それによって一時的に導管を通る流体流動を停止させることを含む。かかる方法は、本組成物が適用される位置の下流の位置で、かかる導管またはかかる導管に連結された装置上で実行されるサービスまたは他の動作を可能にすることに関連して、明らかな利点を有する。

【 0 0 4 3 】

本発明の組成物は、広範囲の変動量で本発明の化合物を含んでもよいと考えられるが、本発明の冷媒組成物が、式 I の化合物、より好ましくは式 I I の化合物、そしてさらにより好ましくはH F O - 1 2 3 4 (H F O - 1 2 3 4 z e およびH F O - 1 2 3 4 y f を含む) を、組成物の少なくとも約 5 0 重量 % 、そしてさらにより好ましくは少なくとも約 7 0 重量 % の量で含むことが一般に好ましい。ある種の実施形態において、本発明の熱伝達組成物がトランスH F O - 1 2 3 4 z e を含むことが好ましい。ある種の好ましい実施形態において、本発明の熱伝達組成物が、少なくとも約 8 0 重量 % 、そしてさらにより好ましくは少なくとも約 9 0 重量 % のH F O - 1 2 3 4 、そしてさらにより好ましくはH F O - 1 2 3 4 y f および／またはH F O - 1 2 3 4 z e を含むことが好ましい。本発明の熱伝達組成物は、ある種の実施形態において、シスH F O - 1 2 3 4 z e およびトランスH F O 1 2 3 4 z e の組み合わせを、好ましくは約 1 : 9 9 ~ 約 1 0 : 9 9 、より好ましく

は約 1 : 99 ~ 約 5 : 95、そしてさらにより好ましくは約 1 : 99 ~ 約 3 : 97 のシス : トランス重量比で含む。

【0044】

本発明で使用されるヒドロフルオロオレフィンの相対量は、好ましくは、必要とされる熱伝達能力、特に冷却能力を有し、そして好ましくは同時に不燃性である熱伝達流体を製造するように選択される。本明細書で使用される場合、不燃性という用語は、ASTM E-681 により測定される場合、空气中で全ての割合で不燃性である流体を指す。

【0045】

本発明の組成物は、組成物にある種の機能性を向上または提供する目的で、あるいは場合によっては、組成物の費用を低下させるために、他の成分を含んでもよい。例えば、本発明による冷媒組成物、特に蒸気圧縮装置で使用される冷媒組成物は、一般に、組成物の約 30 ~ 約 50 重量%の量で潤滑剤を含む。さらに本組成物は、潤滑剤の相溶性および／または溶解性を促進する目的で、共冷媒またはプロパンのような相溶剤を含んでもよい。プロパン、ブタンおよびペンタンを含むかかる相溶剤は、好ましくは、組成物の約 0.5 ~ 約 5 重量%の量で存在する。油溶解性を促進するために、界面活性剤および可溶化剤の組み合わせも本組成物に添加されてよい。これは、参照により本明細書に援用される米国特許第 6,516,837 号明細書によって開示される。ヒドロフルオロカーボン (HFC) 冷媒と一緒に冷却機において使用されるポリオールエステル類 (POEs) およびポリアルキレングリコール類 (PAGs)、PAG 油、シリコン油、鉱油、アルキルベンゼン類 (ABs) およびポリ (アルファオレフィン) (PAO) のような一般的に使用される冷却潤滑剤を本発明の冷媒組成物と一緒に使用してもよい。市販品として入手可能な鉱油としては、ヴィトコ (Witco) からのヴィトコ (Witco) LP250 (登録商標)、シュレイブ ケミカル (Shrieve Chemical) からのゼロール (Zerol) 300 (登録商標)、ヴィトコ (Witco) からのサニスコ (Sunisco) 3GS およびカルメット (Calumet) からのカルメット (Calumet) R015 が挙げられる。市販品として入手可能なアルキルベンゼン潤滑剤としては、ゼロール (Zerol) 150 (登録商標) が挙げられる。市販品として入手可能なエステルとしては、エメリー (Emery) 2917 (登録商標) およびハトコール (Hato) 2370 (登録商標) として入手可能であるネオペンチルグリコールジペラルゴネートが挙げられる。他の有用なエステルとしては、リン酸エステル、二塩基性酸エステルおよびフルオロエステルが挙げられる。場合によっては、炭化水素ベースの油は、ヨードカーボンを含む冷媒に対して十分な溶解性を有し、ヨードカーボンと炭化水素油との組み合わせは他の種類の潤滑剤よりも安定している。従って、かかる組み合わせは都合がよい。好ましい潤滑剤としては、ポリアルキレングリコールおよびエステルが挙げられる。ポリアルキレングリコールは可動式空調のような特定の用途で現在使用されているため、それらはある種の実施形態において非常に好ましい。当然ながら、異なる種類の潤滑剤の異なる混合物が使用されてもよい。

【0046】

ある種の好ましい実施形態において、熱伝達組成物は、約 10% ~ 約 95 重量%の式 I の化合物、より好ましくは式 II の化合物、そしてさらにより好ましくは 1 種以上の HFO-1234 化合物と、約 5% ~ 約 90 重量%の補助剤、特にある種の実施形態において、共冷媒 (例えば HFC-152、HFC-125 および／または CF₃I) を含む。共冷媒 (co-refrigerant) という用語の使用は、本明細書において、式 I の化合物の相対的な性能に関して意味を限定することを意図していないが、その代わり、一般に、所望の用途のための組成物の望ましい熱伝達特徴に寄与する冷媒組成物の他の成分を識別するために使用される。ある種のかかる実施形態において、共冷媒は、1 種以上の HFCs および／または 1 種以上のフルオロヨード C₁ ~ C₃ 化合物、例えばトリフルオロヨードメタン、ならびにこれら同士および他の成分との組み合わせを含み、そして好ましくはそれらから本質的になる。

【0047】

共冷媒がH F C、好ましくはH F C－1 2 5を含む好ましい実施形態において、組成物は、全体の熱伝達組成物の約5 0重量%～約9 5重量%、より好ましくは組成物の約6 0重量%～約9 0重量%、そしてさらにより好ましくは約7 0重量%～約9 0重量%の量でH F Cを含む。かかる実施形態において、本発明の化合物は、好ましくは、全体の熱伝達組成物の約5 重量%～約5 0重量%、より好ましくは組成物の約1 0重量%～約4 0重量%、そしてさらにより好ましくは約1 0重量%～約3 0重量%の量でH F O－1 2 3 4、そしてさらにより好ましくはH F O－1 2 3 4 y fおよび／またはH F O－1 2 3 4 z eを含み、そしてさらにより好ましくはそれらから本質的になる。

【0 0 4 8】

共冷媒がフルオロヨードカーボン、好ましくはC F₃ Iを含む好ましい実施形態において、組成物は、全体の熱伝達組成物の約1 5重量%～約5 0重量%、より好ましくは組成物の約2 0重量%～約4 0重量%、そしてさらにより好ましくは約2 5重量%～約3 5重量%の量でフルオロヨードカーボンを含む。かかる実施形態において、本発明の化合物は、全体の熱伝達組成物の約5 0重量%～約9 0重量%、より好ましくは組成物の約6 0重量%～約8 0重量%、そしてさらにより好ましくは約6 5重量%～約7 5重量%の量でH F O－1 2 3 4、そしてさらにより好ましくはH F O－1 2 3 4 y fを含み、そしてさらにより好ましくはそれらから本質的になる。

【0 0 4 9】

従って、本発明の方法、装置および組成物は、一般に多種多様な熱伝達装置、特に空調（固定式および可動式空調装置の両方を含む）、冷却、ヒートポンプ装置等のような冷却装置と関連する使用に関して適応性がある。ある種の好ましい実施形態において、本発明の組成物は、例えばH F C－1 3 4 aのようなH F C冷媒または例えばH C F C－2 2のようなH C F C冷媒を用いる使用のために元来設計された冷却装置で使用される。本発明の好ましい組成物は、H F C－1 3 4 aおよび他のH F C冷媒の多くの望ましい特徴を示す傾向があり、例えば、従来のH F C冷媒と同程度またはより低いG W P、かかる冷媒と同程度またはより高い能力、およびかかる冷媒と実質的に同様であるか、または実質的に適合し、そして好ましくはかかる冷媒と同程度またはより高い能力を示す。特に出願人は、本組成物のある種の好ましい実施形態は、比較的低い、好ましくは約1 0 0 0未満、より好ましくは約5 0 0未満、そしてさらにより好ましくは約1 5 0未満の地球温暖化係数（「G W P」）を示すことを認識している。加えて、参照により本明細書に援用される同時係属中の特許出願に記載の共沸様組成物を含むある種の本発明組成物の比較的一定の沸騰性質は、多くの用途での冷媒としての使用に関して、本発明の組成物を、R－4 0 4 AまたはH F C－3 2、H F C－1 2 5およびH F C－1 3 4 aの組み合わせ（重量比約2 3：2 5：5 2のH F C－3 2：H F C－1 2 5：H F C 1 3 4 aの組み合わせをR－4 0 7 Cとして記載する）のようなある種の従来のH F Cよりも望ましいものにする。本発明の熱伝達組成物は、H F C－1 3 4、H F C－1 5 2 a、H F C－2 2、R－1 2およびR－5 0 0のための代替品として特に好ましい。

【0 0 5 0】

ある種の他の好ましい実施形態において、本発明の組成物は、C F C－冷媒とともに使用のために元来設計された冷却装置で使用される。本発明の好ましい冷却組成物は、鉱油、ポリアルキルベンゼン、ポリアルキレングリコール油等のようなC F C－冷媒と一緒に従来使用される潤滑剤を含有する冷却装置で使用されてもよく、またはH F C冷媒と一緒に従来使用される他の潤滑剤と一緒に使用されてもよい。本明細書で使用される場合、「冷却装置（refrigeration system）」という用語は、一般に、冷却をもたらすために冷媒を利用するいずれかの装置または機器、あるいはかかる装置または機器のいずれかの部分を指す。かかる冷却装置としては、例えば、空調装置、電気冷却機、チラー（chillers；遠心圧縮機を使用するチラーを含む）、輸送冷却装置、市販の冷却装置等が挙げられる。

【0 0 5 1】

多くの既存の冷却装置は、既存の冷媒とともに使用するために現在適応されており、そ

10

20

30

40

50

して本発明の組成物は、装置の変更の有無にかかわらず、かかる装置の多くのものでの使用に関して適応性があると考えられる。多くの用途で、本発明の組成物は、現在ある種の冷媒をベースとするより小さい装置、例えば少ない冷却能力を必要とし、それによって圧縮機の交換が比較的少なく済む装置での代替品としての利点をもたらし得る。さらに、例えば効率の理由のため、より高能力の冷媒の代わりに、より低能力の本発明の冷媒組成物を使用することが望ましい実施形態において、本組成物のかかる実施形態は潜在的な利点を提供する。従って、ある種の実施形態において、本発明の組成物、特に本組成物の実質的な割合を含む組成物、そしていくつかの実施形態において、本組成物から本質的になる組成物を、HFC-134a；CFC-12；HCFC-22；HFC-152a；ペンタフルオロエタン（HFC-125）、トリフルオロエタン（HFC-143a）およびテトラフルオロエタン（HFC-134a）の組み合わせ（重量比約44：52：4のHFC-125：HFC-143a：HFC-134aの組み合わせはR-404Aとして記載される）；HFC-32、HFC-125およびHFC-134aの組み合わせ（重量比約23：25：52のHFC-32：HFC-125：HFC-134aの組み合わせはR-407Cとして記載される）；フッ化メチレン（HFC-32）およびペンタフルオロエタン（HFC-125）の組み合わせ（重量比約50：50のHFC-32：HFC-125の組み合わせはR-410Aとして記載される）；CFC-12および1,1-ジフルオロエタン（HFC-152a）の組み合わせ（重量比73.8：26.2のCFC-12：HFC-152aの組み合わせはR-500として記載される）；ならびにHFC-125およびHFC-143aの組み合わせ（重量比約50：50のHFC-125：HFC-143aの組み合わせはR-507Aとして記載される）のような既存の冷媒の代替品として使用することが好ましい。ある種の実施形態において、R-407Aとして記載される重量比約20：40：40、またはR-407Dとして記載される重量比15：15：70のHFC-32：HFC-125：HFC-134aの組み合わせから形成される冷媒の代替品と関連して本組成物を使用することも有利である。また本組成物は、本明細書の他の箇所で説明されるようなエアゾール、発泡剤等のような他の用途において、上記組成物のための代替品として適切であると考えられる。

【0052】

ある種の用途において、本発明の冷媒は、より大きい容積型圧縮機（displacement compressors）の有利な使用を潜在的に可能し、それによって、HFC-134aのような他の冷媒よりも良好なエネルギー効率を得られる。従って、本発明の冷媒組成物により、自動車空調装置およびデバイス、市販の冷却装置およびデバイス、チラー、住宅用冷却機および冷凍機、一般的な空調装置、ヒートポンプ等を含む冷媒代替品用途に関して、エネルギーの点で競争上の優位性を実現することができる。

【0053】

多くの既存の冷却装置は、既存の冷媒とともに使用するために現在適応されており、そして本発明の組成物は、装置の変更の有無にかかわらず、多くのかかる装置での使用に関して適応性があると考えられる。多くの用途で、本発明の組成物は、現在、比較的高い能力を有する冷媒をベースとする装置での代替品としての利点をもたらし得る。さらに、例えば費用の理由のため、より高能力の冷媒の代わりに、より低能力の本発明の冷媒組成物を使用することが望ましい実施形態において、本組成物のかかる実施形態は潜在的な利点を提供する。従って、ある種の実施形態において、本発明の組成物、特にHFO-1234（好ましくは、HFO-1234zeおよび／またはHFO-1234yf）の実質的な割合を含む組成物、そしていくつかの実施形態において、それから本質的になる組成物を、HFC-134aのような既存の冷媒の代替品として使用することが好ましい。ある種の用途において、本発明の冷媒は、より大きい容積型圧縮機の有利な使用を潜在的に可能し、それによって、HFC-134aのような他の冷媒よりも良好なエネルギー効率を得られる。従って、本発明の冷媒組成物、特にHFO-1234yfおよび／またはHFO-1234ze（好ましくは、トランスHFO-1234ze）を含む組成物により、冷媒代替品用途に関して、エネルギーの点で競争上の優位性を実現することができる。

【0054】

また特にHFO-1234yfおよび／またはHFO-1234zeを含む組成物を含む本発明組成物は（本来の装置中でも、またはCFC-11、CFC-12、HFC-22、HFC-134a、HFC-152a、R-500およびR-507Aのような冷媒の代替品として使用される場合であっても）、典型的に市販の空調装置に関連して使用されるチラーにおいて利点を有すると考えられる。ある種のかかる実施形態において、本組成物中、特にHFO-1234yfおよび／またはHFO-1234zeを含む組成物中、約0.5～約30%、そしてある種の場合、より好ましくは0.5%～約15重量%、そしてさらにより好ましくは約0.5～約10重量%の補助的な燃焼抑制剤が含まれることが好ましい。これに関連して、注目すべきことに、本組成物のある種のHFO-1234および／またはHFO-1225成分は、ある種の実施形態において組成物中の他の成分に対して燃焼抑制剤として作用し得る。従って、組成物中で燃焼抑制剤の機能を有するHFO-1234およびHFO-1225以外の成分を、本明細書では補助的な燃焼抑制剤と記載することもある。

10

【0055】

ある種の好ましい実施形態において、本発明組成物は、式Iの化合物、特にHFO-1234（HFO-1234zeおよびHFO-1234yfを含む）に加えて、主に熱伝達特性、費用等に及ぼすそれらの影響のため含まれてもよい以下の追加化合物の1種以上を含む。従って、以下の成分は、共熱伝達流体（または冷却動作の場合、共冷媒）として組成物中に含まれてよい：

20

トリクロロフルオロメタン（CFC-11）

ジクロロジフルオロメタン（CFC-12）

ジフルオロメタン（HFC-32）

ペンタフルオロエタン（HFC-125）

1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134）

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）

ジフルオロエタン（HFC-152a）

1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン（HFC-227ea）

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン（HFC-236fa）

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）

30

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc）

水

CO₂

【0056】

発泡剤、発泡体および発泡性組成物

発泡剤もまた、本発明組成物の1種以上を含んでいてもよく、または構成してもよい。上記の通り、本発明の組成物は広範囲の量で本発明の化合物を含んでよい。しかしながら、本発明による発泡剤として使用するために好ましい組成物に関して、式I、そしてさらにより好ましくは式IIの化合物が、組成物の少なくとも約5重量%、そしてさらにより好ましくは少なくとも約15重量%の量で存在することが一般に好ましい。ある種の好ましい実施形態において、発泡剤は本組成物の少なくとも約50重量%を含み、そしてある種の実施形態において、発泡剤は本組成物から本質的になる。ある種の好ましい実施形態において、本発明の発泡剤組成物は、HFO-1234（好ましくはHFO-1234zeおよび／またはHFO-1234yf）に加えて、1種以上の共発泡剤、フィラー（充てん剤）、蒸気圧調節剤、火炎抑制剤、安定剤および同様の補助剤を含む。例として、本発明のある種の好ましい発泡剤中には1種以上の以下の成分が広範囲の変動量で含まれてよい：

40

ジフルオロメタン（HFC-32）

ペンタフルオロエタン（HFC-125）

1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134）

50

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (H F C-1 3 4 a)

ジフルオロエタン (H F C-1 5 2 a)

1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン (H F C-2 2 7 e a)

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (H F C-2 3 6 f a)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (H F C-2 4 5 f a)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (H F C-3 6 5 m f c)

水

C O₂

【0057】

本発明の発泡剤組成物は、好ましくは組成物の少なくとも約15重量%の量で、H F O-1 2 3 4 y f、シスH F O-1 2 3 4 z e、トランスH F O 1 2 3 4 z eまたはこれらの2種以上の組み合わせを含んでもよいと考えられる。ある種の好ましい実施形態において、本発明の発泡剤組成物は、約1:99~約10:99、そしてさらにより好ましくは、約1:99~約5:95のシス:トランス重量比で、シスH F O-1 2 3 4 z eおよびトランスH F O 1 2 3 4 z eの組み合わせを含む。

【0058】

他の実施形態において、本発明は発泡性組成物を提供する。本発明の発泡性組成物は、一般に気泡構造を有する発泡体を形成することができる1種以上の成分と、本発明による発泡剤とを一般に含む。ある種の実施形態において、1種以上の成分は、発泡体を形成することができる熱硬化性組成物および/または発泡性組成物を含む。熱硬化性組成物の例には、ポリウレタンおよびポリイソシアヌレート発泡体組成物、さらにはフェノール発泡体組成物が含まれる。かかる熱硬化性発泡体の実施形態において、本組成物の1種以上は、発泡性組成物中の発泡剤として、もしくはその一部として、または好ましくは発泡体もしくは気泡構造を形成するために適切な状態下で反応および/または発泡が可能な1種以上の成分を含む2部以上の発泡性組成物の一部として含まれる。ある種の他の実施形態において、1種以上の成分は、熱可塑性材料、特に熱可塑性ポリマーおよび/または樹脂を含む。熱可塑性発泡体成分の例には、ポリスチレン (P S)、ポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P) およびポリエチレンテレフタレート (P E T)、ならびにそれらから形成される発泡体、好ましくは低密度発泡体のようなポリオレフィンが含まれる。ある種の実施形態において、熱可塑性発泡性組成物は、押出可能な組成物である。

【0059】

また、本発明は、本発明の組成物を含む発泡剤を含有するポリマー発泡体配合物から調製される発泡体、好ましくは独立気泡発泡体 (c l o s e d c e l l f o a m) に関する。なお他の実施形態において、本発明は、ポリスチレン (P S)、ポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P) およびポリエチレンテレフタレート (P E T) 発泡体、好ましくは低密度発泡体のような熱可塑性またはポリオレフィン発泡体を含む発泡性組成物を提供する。

【0060】

特に本明細書に含まれる開示を考慮して、本発明の発泡剤が形成され、および/または発泡性組成物に添加される順序および様式は、一般に本発明の実施可能性に影響を及ぼさないことは当業者によって認識されるだろう。例えば、押出可能な発泡体の場合、発泡剤の様々な成分および本組成物の成分さえも、押出装置への導入に先立って混合されないことが可能であり、または成分が押出装置の同じ位置に添加されないことが可能である。従って、ある種の実施形態において、そのような様式で成分が押出機中で一緒になり、および/またはより有効に作動するという見込みをもって、発泡剤の1種以上の他の成分の添加位置の上流にある押出機の第1の位置で発泡剤の1種以上の成分を導入することが望ましい。それにもかかわらず、ある種の実施形態において、発泡剤の2種以上の成分が予め組み合わせられ、そして直接的に、または次いで発泡性組成物の他の部分にさらに添加されるプレミックスの一部として、発泡性組成物中に一緒に導入される。

【0061】

ある種の好ましい実施形態において、分散剤、気泡安定剤、界面活性剤および他の添加剤も本発明の発泡剤組成物に組み込まれてよい。界面活性剤は、任意であるが、好ましくは添加され、気泡安定剤として機能する。いくつかの代表的な材料は、DC-193、B-8404およびL-5340の名称で販売され、これらは、一般に、それぞれ参照により本明細書に援用される米国特許第2,834,748号明細書、米国特許第2,917,480号明細書および米国特許第2,846,458号明細書に開示されるようなポリシロキサンポリオキシアルキレンブロックコポリマーである。発泡剤混合物のための他の任意の添加剤としては、トリ(2-クロロエチル)ホスフェート、トリ(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリ(2,3-ジブロモプロピル)-ホスフェート、トリ(1,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ジアンモニウムホスフェート、様々なハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミニウム三水和物、ポリ塩化ビニル等のような難燃剤が挙げられる。

10

【0062】

参照により本明細書に援用される「ポリウレタンズ ケミストリー アンド テクノロジー (Polyurethanes Chemistry and Technology)」、第I巻および第II巻、サンダース アンド フリッシュ (Saunders and Frisch)、1962年、ジョン ワイリー アンド サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク州ニューヨーク (New York, N. Y.) に記載される方法のような当該分野で周知のいずれの方法も、本発明の発泡体実施形態による用途に使用されてよい、または適応されてよい。

20

【0063】

噴射剤およびエアゾール組成物

もう1つの態様において、本発明は、本発明の組成物を含むか、または本発明の組成物から本質的になる噴射剤組成物を提供する。ある種の好ましい実施形態において、かかる噴射剤組成物は、好ましくは、単独で、または他の既知の噴射剤と組み合わせて噴霧可能な組成物である。

【0064】

一態様において、例えば、本発明の組成物の膨張によって生じるような、本組成物によって生じる力を物体に適用することによって、固体および／または液体の物体および／または気体の物体を含む物体を噴射するために本組成物を使用してもよい。例えば、かかる力は、好ましくは、少なくとも部分的に、液体から気体への本発明の組成物の相変化によって、および／または本発明の組成物が加圧容器から出るときの実質的な圧力低下の結果として放出される力によってもたらされる。このように、噴射される物体に爆発的な力または持続的な力を適用するために、本発明の組成物を使用してもよい。従って、本発明は、所望の力の量で、液体の物体もしくは固体の物体または気体の物体である物体を噴射または移動するために構成される本発明の組成物を含む装置、容器およびデバイスを含む。かかる用途の例としては、噴射力による、排水路、パイプ、または導管、水路もしくはノズル中の妨害物の閉塞の解消のために使用されてよい容器（例えば加圧缶および同様のデバイス）が挙げられる。もう1つの用途としては、環境、特に大気を通して、弾丸、小弾丸（ベレット）、手榴弾、ネット、円筒弾、ビーンバッグ、電極または他の個々の係留式もしくは非係留式発射体のような固体物体を噴射するための本組成物の使用が挙げられる。他の実施形態において、回転させるジャイロスコープ、遠心分離機、玩具または他の物体 (bodies) にスピitting運動 (spitting motion) のような運動を伝えるために、または花火、紙吹雪、小弾丸、軍需品および他の固体物体のような固体物体に噴射力を伝えるために、本組成物を使用してもよい。他の用途では、ロケットまたは他の発射体を含む運動中の物体を押したり、または操舵するために、本発明の組成物によって提供される力を使用してもよい。

30

40

【0065】

本発明の噴射剤組成物は、好ましくは、本発明の組成物を含むか、それから本質的になるか、またはそれからなる噴霧される材料および噴射剤を含む。不活性成分、溶媒および

50

他の材料も噴霧可能な混合物中に存在してよい。好ましくは、噴霧可能な組成物はエアゾールである。噴霧される適切な材料としては、限定されないが、脱臭剤、香水、ヘアスプレー、クリーニング溶媒および潤滑剤のような化粧品材料、ならびに抗喘息薬のような医薬品材料が挙げられる。医薬品材料という用語は、本明細書では、治療、診断法、痛み軽減および同様の処置に関連して有効であるか、または少なくとも有効であると考えられ、そして例えば薬剤および生物学的に活性な物質を含む、いずれか、および全ての材料を含む最も広い意味で使用される。医薬品材料は、ある種の好ましい実施形態において、吸入されるように適応される。医薬剤または他の治療剤は、好ましくは、組成物の残りの実質的な部分が、本発明の式 I の化合物、好ましくは $\text{HFO}-1234$ 、そしてさらにより好ましくは $\text{HFO}-1234ze$ および／または $\text{HFO}-1234yf$ を含む治療量で組成物中に存在する。

10

【0066】

工業用、消費者用または医学用のエアゾール製品は、典型的に、1 種以上の活性成分、不活性成分または溶媒と一緒に 1 種以上の噴射剤を含有する。噴射剤は、エアロゾル化された形態で生成物を放出する力を提供する。いくつかのエアゾール生成物は、二酸化炭素、窒素、亜酸化窒素および空気のような圧縮気体によって噴射されるが、ほとんどの市販のエアゾールは、液化ガス噴射剤を使用する。最も一般的に使用される液化ガス噴射剤は、ブタン、イソブタンおよびプロパンのような炭化水素である。単独で、または炭化水素噴射剤とのブレンドで、ジメチルエーテルおよび $\text{HFC}-152a$ (1, 1-ジフルオロエタン) も使用される。残念なことに、これらの液化ガス噴射剤は全て非常に可燃性であり、そしてエアゾール配合物にそれらを組み入れることによって、可燃性のエアゾール生成物がしばしば得られる。

20

【0067】

出願人は、エアゾール生成物を配合するための不燃性の液化ガス噴射剤が絶えず必要であることを認識するに至った。本発明は、例えばスプレークリーナー、潤滑剤等を含むある種の工業用エアゾール製品、および例えば肺または粘膜に薬剤を送達するための医用エアゾールでの使用のために、本発明の組成物、特に好ましくは $\text{HFO}-1234$ 、そしてさらにより好ましくは $\text{HFO}-1234ze$ を含む組成物を提供する。この例としては、喘息および他の慢性閉塞性肺疾患の治療用、ならびに接近可能な粘膜または鼻腔への薬剤の送達用の定量吸入器 (metered dose inhalers; MDIs) が挙げられる。従って、本発明は、治療が必要な生物体に薬剤または他の治療成分を含有する本発明の組成物を適用することを含む、生物体 (例えばヒトまたは動物) の不調、病気および同様の健康関連問題の治療のための方法を含む。ある種の好ましい実施形態において、本組成物の適用工程は、本発明の組成物を含有する MDI を提供すること (例えば、組成物を MDI 中に導入すること)、次いでその MDI から本組成物を放出することを含む。

30

【0068】

本発明の組成物、特に $\text{HFO}-1234ze$ を含むか、または $\text{HFO}-1234ze$ から本質的になる組成物は、実質的に地球温暖化に関与しない不燃性の液化ガス噴射剤およびエアゾールを提供することができる。コンタクトクリーナー、ダスター、潤滑剤スプレー等のような様々な工業用エアゾールまたは他の噴霧可能な組成物、ならびにパーソナルケア製品、家庭用製品および自動車用製品のような消費者用エアゾールを配合するために、本組成物を使用することができる。 $\text{HFO}-1234ze$ は、定量吸入器のような医用エアゾール用の噴射剤組成物の重要成分としての使用が特に好ましい。多くの用途の本発明の医用エアゾールおよび／または噴射剤および／または噴霧可能な組成物には、式 (I) または (II) の化合物 (好ましくは $\text{HFO}-1234ze$) に加えて、ベーター作用薬、コルチコステロイドまたは他の薬剤のような薬剤、および任意に界面活性剤、溶媒、他の噴射剤、着香剤および他の賦形剤のような他の成分が含まれる。本発明の組成物は、これらの用途で以前使用されてきた多くの組成物とは異なり、良好な環境特性を有し、そして地球温暖化の潜在的な要因であるとは考えられない。従って、本組成物は、ある

40

50

種の好ましい実施形態において、非常に低い地球温暖化係数を有する実質的に不燃性の液化ガス噴射剤を提供する。

【0069】

着香剤および芳香剤

また、本発明の組成物は、着香剤組成物および芳香剤組成物の一部として、そして特に担体として使用される場合、利点をもたらす。この目的のための本組成物の適合性は、0.39グラムのジャスモン (J a s m o n e) が肉厚ガラス管に入れられた試験手順によって実証される。1.73グラムの R-1234ze をガラス管に添加した。次いで、管を冷凍し、そして密封した。管の解凍時に、混合物が1相の液相を有することが発見された。この溶液は、20重量%のジャスモンおよび80重量%の R-1234ze を含有し、従って、着香剤配合物および芳香剤用の担体として好ましい使用が確立された。このことによって、植物からのものを含む生物学的活性化合物（例えばバイオマス）および芳香剤の抽出物としてのその可能性も確立される。ある種の実施形態において、超臨界状態での本流体による抽出用途のために本組成物を使用することが好ましい。超臨界または近超臨界状態での本組成物の使用を含むこのような用途および他の用途については、以下に記載する。

10

【0070】

膨張剤

本発明の組成物の1つの潜在的な利点は、好ましい組成物がほぼ周囲状態で気体状態であるということである。この特徴によって、空間の重量がそれほど増加させずに、空間を充填することが可能である。さらに本発明の組成物は、比較的簡単な輸送および保管のために圧縮可能であるか、または液化可能である。従って、例えば、本発明の組成物は、必ずしもではないが好ましくは、少なくとも一定期間、組成物が加圧ガスとして存在する他の環境中に組成物を放出するように構成されたノズルを有する加圧缶のような密封容器中に液体状で含まれてもよい。例えば、かかる用途としては、輸送用車両（自動車、トラックおよび航空機を含む）で使用されるようなタイヤに接続するように構成された缶に本組成物が含まれることが挙げられる。本実施形態による他の例としては、少なくとも一定期間、圧力下で気体材料を含有するように構成されたエアバッグまたは他の空気袋（保護用空気袋を含む）を膨らませるための同様の装置での本組成物の使用が挙げられる。缶のような固定容器の使用に代わって、本発明の本態様に従って、液体状または気体状の本組成物を含有し、そしてそれを通して特定の用途に必要とされるような加圧環境中に導入可能であるホースまたは他の装置を通して、本組成物が適用されてもよい。

20

30

【0071】

方法および装置

本発明の組成物は、冷却、空調およびヒートポンプ装置において使用される冷媒のような熱伝達のための方法および装置における熱伝達流体のように、多数の方法および装置と関連して有用である。また本組成物は、好ましくは、かかる装置および方法でエアゾール噴射剤を含むかまたはエアゾール噴射剤からなる、エアゾール発生装置および方法での使用に関して都合がよい。発泡体を形成する方法、ならびに消火および火炎抑制の方法も、本発明のある種の態様に含まれる。また本発明は、ある種の態様で、物品から残渣を除去する方法であって、かかる方法および装置で本組成物が溶媒組成物として使用される方法を提供する。

40

【0072】

熱伝達方法および装置

好ましい熱伝達方法は、一般に、本発明の組成物を提供すること、そして顕熱伝達、相変化熱伝達またはそれらの組み合わせによって組成物に、または組成物から熱を伝達させることを含む。例えば、ある種の好ましい実施形態において、本方法は、本発明の冷媒を含む冷却装置、ならびに本発明の組成物を凝縮および／または濃縮することによって加熱または冷却を生じる方法を提供する。ある種の好ましい実施形態において、他の流体を直接的または間接的に、あるいは本体（物体；b o d y）を直接的または間接的に冷却す

50

ることを含む冷却方法は、本発明の組成物を含む冷媒組成物を凝縮すること、そしてその後、冷却される物品の近位で前記冷媒組成物を蒸発させることを含む。本明細書で使用される場合、「本体（物体；body）」という用語は、無生物のみならず、一般に動物組織、そして特にヒトの組織を含む生物組織も指すことが意図される。例えば、本発明のある種の態様は、痛み止め技術、予備麻酔または治療される本体の温度を低下させることを含む療法の一部のような1回以上の治療目的のため、ヒトの組織に本組成物を適用することを含む。ある種の実施形態において、本体への適用は、圧力下で、好ましくは一方向放出バルブおよび／またはノズルを有する加圧容器中、液状の本組成物を提供すること、そして本体に組成物を噴霧または他の様式で適用することによって加圧容器から液体を放出することを含む。噴霧された表面から液体が蒸発するとき、表面は冷却される。

10

【0073】

流体または物体を加熱するためのある種の好ましい方法は、加熱される流体または物体の近くで本発明の組成物を含む冷媒組成物を凝縮すること、そしてその後、前記冷媒組成物を蒸発させることを含む。本明細書の開示を考慮して、当業者は過度の実験をすることなく、本発明に従って物品を容易に加熱および冷却することができるであろう。

【0074】

出願人は、本発明の装置および方法で、重要な冷却装置性能パラメータの多くが相対的にR-134aのパラメータに近いことを見出した。多くの既存の冷却装置はR-134a、またはR-134aと同様の特性を有する他の冷媒用に設計されているため、装置に相対的に最小限の変更を施すことによって、R-134aまたは同様の冷媒の代替品として使用可能である低GWPおよび／または低オゾン層破壊冷媒が非常に都合がよいということを当業者は認識するであろう。ある種の実施形態において、本発明は、装置をほとんど変更することなく、既存の装置中の熱伝達流体（例えば冷媒）を本発明の組成物と交換することを含む改造方法を提供すると考えられる。ある種の好ましい実施形態において、交換工程は、熱伝達流体として本発明の組成物を適応させるために装置の実質的な設計変更が必要とされず、そして装置の主な部品の交換が必要とされないという意味で、ドロップイン(drop-in)交換である。ある種の好ましい実施形態において、この方法は、装置の能力が、交換以前の装置の能力の少なくとも約70%、好ましくは少なくとも約85%、そしてさらにより好ましくは少なくとも約90%であるドロップイン交換を含む。ある種の好ましい実施形態において、この方法は、装置の吸込圧力および／または吐出圧力、そしてさらにより好ましくはその両方が、交換以前の吸込圧力および／または吐出圧力の少なくとも約70%、より好ましくは少なくとも約90%、そしてさらにより好ましくは少なくとも約95%であるドロップイン交換を含む。ある種の好ましい実施形態において、この方法は、装置の質量流量が、交換以前の質量流量の少なくとも約80%、そしてさらにより好ましくは少なくとも90%であるドロップイン交換を含む。

20

30

【0075】

ある種の実施形態において、本発明は、好ましくは、冷却される物体または流体の近くで本冷媒組成物を蒸発させ、本組成物を含む蒸気を生じることによって、流体または物体から熱を吸収することによる冷却をもたらす。好ましくは、この方法は、通常、比較的高圧で本組成物の蒸気を生じる圧縮機または同様の装置を使用して、冷媒蒸気を圧縮するさらなる工程を含む。一般に、蒸気を圧縮する工程によって蒸気に熱が加えられ、従って、比較的高圧の蒸気の温度上昇が引き起こされる。好ましくは、かかる実施形態において、本方法は、この比較的高温高圧の蒸気から、蒸発および圧縮工程によって加えられた熱の少なくとも一部を除去することを含む。熱除去工程は、好ましくは、蒸気が比較的高圧状態にある状態で高温高圧蒸気を凝縮し、本発明の組成物を含む比較的高圧の液体を生じることを含む。次いで、この比較的高圧の液体は、好ましくは、名目上等エンタルピーの減圧を受け、比較的低温低圧の液体を生じる。かかる実施形態において、この減温冷媒液体は、次いで冷却される物体または流体から移動される熱によって蒸発する。

40

【0076】

本発明のもう1つの方法実施形態において、加熱される液体または物体の近くで組成物

50

を含む冷媒を凝縮することを含む、熱を生じる方法で本発明の組成物を使用してもよい。上記の通り、かかる方法は、しばしば上記冷却サイクルに対する逆サイクルである。

【0077】

発泡体発泡法

本発明の一実施形態は、発泡体、好ましくはポリウレタンおよびポリイソシアヌレート発泡体を形成する方法に関する。この方法は、一般に、当該分野で周知である通り、本発明の発泡剤組成物を提供することと、発泡剤組成物を（直接的または間接的に）発泡性組成物に添加することと、発泡体または気泡構造を形成するために有効な条件下で発泡性組成物を反応させることとを含む。参照により本明細書に援用される「ポリウレタンズ ケミストリー アンド テクノロジー (Polyurethanes Chemistry and Technology)」、第I巻および第II巻、サンダース アンド フリッシュ (Saunders and Frisch)、1962年、ジョン ワイリー アンド サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク州ニューヨーク (New York, N. Y.) に記載される方法のような当該分野で周知のいずれの方法も、本発明の発泡体実施形態による用途に使用してよい、または適応させてよい。一般に、かかる好ましい方法は、イソシアネート、ポリオールまたは複数のポリオールの混合物、本組成物の発泡剤または本組成物の1種以上を含む発泡剤の混合物、および触媒、界面活性剤、そして任意に、難燃剤、着色剤または他の添加剤のような他の材料を組み合わせることによってポリウレタンまたはポリイソシアヌレート発泡体を調製することを含む。

【0078】

多くの用途で、予めブレンドされた配合物中にポリウレタンまたはポリイソシアヌレート発泡体のために成分を提供することは都合がよい。最も典型的に、発泡体配合物は2成分中に予めブレンドされる。イソシアネートおよび任意のある種の界面活性剤および発泡剤は、一般的に「A」成分と示される第1の成分を構成する。ポリオールまたはポリオール混合物、界面活性剤、触媒、発泡剤、難燃剤および他のイソシアネート反応性成分は、一般的に「B」成分と示される第2の成分を構成する。従って、少量の調製のためには手による混合で、そして好ましくは機械による混合技術によって、A成分およびB副成分を一緒にし、ブロック、スラブ、ラミネート、現場注入成型品 (pour-in-place) パネルおよび他の品目、噴霧適用発泡体、フロス等を形成することにより、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレート発泡体は容易に調製される。混合ヘッドまたは反応部位への第3の流れとして、任意に難燃剤、着色剤、補助発泡剤および他のポリオールのような他の成分を添加することが可能である。しかしながら、最も好ましくは、それらは上記の通り、1つのB成分中に全て組み込まれる。

【0079】

また本発明の組成物を使用して、熱可塑性発泡体を製造することも可能である。例えば、従来のポリスチレンおよびポリエチレン配合物は、剛性発泡体を製造するための従来の様式で本組成物と組み合わせられてよい。

【0080】

クリーニング法

また、本発明は、本発明の組成物を物品に適用することによって、製品、部品、構成部分、基材または他の物品またはその一部から汚染物質を除去する方法を提供する。便宜上、「物品」という用語は、本明細書では、全てのかかる製品、部品、構成部分、基材等を指すために使用され、そしてそのいかなる表面または部分も指すように意図される。さらに、「汚染物質」という用語は、かかる物質が故意に物品に置かれた場合であっても、物品上に存在するいかなる不必要な材料または物質も指すように意図される。例えば、半導体デバイスの製造では、エッチング操作のマスクを形成するために基材上にフォトレジスト材料を付着させ、そしてその後基材からフォトレジスト材料を除去することが一般的である。「汚染物質」という用語は、本明細書で使用される場合、かかるフォトレジスト材料を包含するように意図される。

【0081】

本発明の好ましい方法は、本組成物を物品に適用することを含む。多数の様々なクリーニング技術で本発明の組成物を利用できることは非常に都合がよいと考えられるが、超臨界クリーニング技術と関連して本組成物を使用することは、特に都合がよいと考えられる。超臨界クリーニングは、本発明の譲受人に譲渡され、そして参照によって本明細書に援用される米国特許第6,589,355号明細書に開示される。超臨界クリーニング用途に関して、ある種の実施形態において、本クリーニング組成物中に、HFO-1234（好ましくは、HFO-1234ze）に加えて、CO₂および超臨界クリーニング用途に関連する使用に関して既知の他の追加成分のような1種以上の追加の成分を含むことが好ましい。ある種の実施形態において、本クリーニング組成物を特定の蒸気脱脂および溶媒クリーニング法と関連して使用することも可能であり、そして望ましい。

10

【0082】

燃焼性（可燃性）低下法

ある種のための好ましい実施形態に従って、本発明は、流体に本発明の化合物または組成物を添加することを含む流体の燃焼性（可燃性）を低下させる方法を提供する。広範囲の、本来は可燃性である流体のいずれにも関連する燃焼性（可燃性）を、本発明に従って低下させることができる。例えば、酸化エチレン、HFC-152a、1,1,1-トリフルオロエタン（HFC-143a）、ジフルオロメタン（HFC-32）、プロパン、ヘキサン、オクタン等を含む可燃性ヒドロフルオロカーボンおよび炭化水素のような流体と関連する燃焼性（可燃性）を本発明に従って低下させることができる。本発明の目的のために、可燃性流体は、ASTM E-681等のようないずれかの標準的な従来の試験方法によって測定される場合に、空气中で燃焼性（可燃性）の範囲を示すいかなる流体であってもよい。

20

【0083】

本発明に従って流体の燃焼性（可燃性）を低下させるために、本化合物または組成物のいずれかの適切な量が添加されてよい。当業者に認識されるように、添加される量は、少なくとも部分的に、対象の流体が可燃性である度合いおよびその燃焼性（可燃性）を低下させることが望ましい度合いに依存する。ある種のための好ましい実施形態において、可燃性流体に添加される化合物または組成物の量は、結果として生じる流体を実質的に不燃性にするために有効である。

30

【0084】

火災抑制法

本発明はさらに、本発明の化合物または組成物を含む流体に火災を接触させることを含む火災抑制法を提供する。本組成物と火災を接触させるいかなる適切な方法も使用されてよい。例えば、本発明の組成物を火炎上へ噴霧する、注ぐ等してもよく、または火炎の少なくとも一部を組成物中に浸漬してもよい。本明細書の教示を考慮し、当業者は、本発明での使用のために、様々な従来の火災抑制機器および方法を容易に適応させることができるであろう。

【0085】

殺菌法

特に医療分野で使用される多くの物品、デバイスおよび材料は、患者および病院スタッフの衛生および安全のような衛生および安全の理由のため、使用前に殺菌されなければならない。本発明は、殺菌される物品、デバイスおよび材料を、1種以上の殺菌剤と組み合わせ、式Iの化合物、好ましくはHFO-1234、そしてさらにより好ましくはHFO-1234zeを含む本発明の化合物または組成物と接触させることを含む殺菌方法を提供する。多くの殺菌剤が当該分野で既知であり、そして本発明と関連して使用するために適応可能であると考えられるが、ある種のための好ましい実施形態において、殺菌剤は、酸化エチレン、ホルムアルデヒド、過酸化水素、二酸化塩素、オゾンおよびそれらの組み合わせを含む。ある種の実施形態において、酸化エチレンが好ましい殺菌剤である。当業者は、本明細書に含まれる教示を考慮して、本殺菌組成物および方法と関連して使用される殺

40

50

菌剤と本化合物との相対的な割合を容易に決定することができ、そして全てのかかる範囲は本発明の広い範囲内である。当業者に既知であるように、酸化エチレンのようなある種の殺菌剤は比較的可燃性の成分であり、そして本発明による化合物は、本組成物中に存在する他の成分と一緒に有効量で本組成物中に含まれて、殺菌組成物の燃焼性（可燃性）を容認できるレベルまで低下させる。

【0086】

本発明の殺菌方法は、本発明の高温殺菌または低温殺菌のいずれであってもよく、約121℃～約132℃（約250°F～約270°F）の温度で、好ましくは実質的に密封されたチャンパー中での本発明の化合物または組成物の使用を含む。このプロセスは、通常、約2時間未満で完了可能である。しかしながら、プラスチック物品および電気部品の10
ようないくつかの物品はかかる高温に耐性を示し得ないため、低温殺菌を必要とする。低温殺菌法では、ほぼ室温から約93℃（約200°F）の温度、より好ましくはほぼ室温から約38℃（約100°F）の温度で、殺菌される物品を本発明の組成物を含む流体に暴露する。

【0087】

本発明の低温殺菌は、好ましくは、実質的に密封された、好ましくは気密チャンパー中で実行される少なくとも2工程プロセスである。第1の工程（殺菌工程）で、クリーニングされ、そして気体浸透性バッグに包装された物品をチャンパー中に配置する。次いで、真空を引き、そしておそらく空気を蒸気で交換することによって、空気をチャンパーから20
排気する。ある種の実施形態において、チャンパーに蒸気を注入し、好ましくは約30%～約70%の範囲の相対湿度を達成することが好ましい。かかる湿度は、所望の相対湿度が達成された後、チャンパーに導入される滅菌剤の殺菌効果を最大にし得る。殺菌剤が包装を浸透し、そして物品の間隙に到達するため十分な期間の後、滅菌剤および蒸気をチャンパーから排出する。

【0088】

プロセスの好ましい第2の工程（通気工程）で、物品を通気し、殺菌剤残渣を除去する。かかる残渣を除去することは、毒性殺菌剤の場合、特に重要であるが、本発明の実質的に非毒性化合物が使用される場合、それは任意である。典型的な通気方法は、空気洗浄、連続通気および2つの組み合わせを含む。空気洗浄はバッチプロセスであり、そして通常、比較的短時間、例えば12分間、チャンパーから排気することと、次いでチャンパー中に30
気圧またはそれ以上の圧力で空気を導入することを含む。殺菌剤の所望の除去が達成されるまで、このサイクルは何回でも繰り返される。連続通気は、典型的に、チャンパーの片側でインレット（入口）を通して空気を導入することと、次いでわずかな真空をアウトレット（出口）に適用することによってチャンパーの他の側でアウトレットを通して空気を外へと引き出すことを含む。しばしば、2つのアプローチは組み合わせられる。例えば、一般的なアプローチは、空気洗浄と、次いで通気サイクルを実行することを含む。

【0089】

超臨界法

一般に、本明細書に記載される用途および方法の多くは、超臨界または近超臨界状態で本組成物を使用して実行することが可能であると考えられる。例えば、特にアルカロイド40
（一般的に植物源に由来する）、例えば、カフェイン、コデインおよびパパペリンのような材料、一般に触媒として有用であるメタロセンのような有機金属材料、およびジャスモン（J a s m o n）のような芳香剤および着香剤に関連する使用のために、本明細書に記載される溶媒および溶媒抽出用途で本組成物を利用してもよい。

【0090】

本組成物は、好ましくはそれらの超臨界または近超臨界状態で、固体担体上での触媒、特に有機金属触媒の付着を含む方法と関連して使用可能である。1つの好ましい実施形態において、これらの方法は、好ましくは、超臨界または近超臨界状態でかかる触媒粒子を本組成物から沈殿させることによって、超微粒子状触媒粒子を発生させる工程を含む。ある種の好ましい実施形態において、本方法に従って調製される触媒は優れた活性を示すこ50

とが予想される。

【0091】

本明細書に記載されるある種のMDI (metered dose inhaler) 方法およびデバイスが超微粒子状の薬剤を利用してもよいことも考えられる。かかる状態で、本発明は、好ましくは本組成物中に、好ましくは超臨界または近超臨界状態で、かかる粒子を溶解することによって、アルブテロールのようなかかる超微粒子状薬剤粒子を本流体に組み入れる工程を含む方法を提供すると考えられる。本流体が超臨界または近超臨界状態であるときに、材料の溶解性が比較的低い場合、アルコールのような添加溶剤 (entrainers) を使用することが好ましい。

【0092】

超臨界または近超臨界状態の本組成物は、回路基板および他の電子機器材料および物品をクリーニングするために使用されてもよい。

【0093】

ある種の材料は、特に超臨界または近超臨界状態である場合、本組成物に非常に制限された溶解性を有し得る。かかる状態に関して、二酸化炭素のような他の超臨界または近超臨界溶媒中の溶液からのかかる低溶解性溶質の沈殿に対する抗溶媒 (antisolvents) として本組成物を使用してもよい。例えば、超臨界二酸化炭素は熱可塑性発泡体の押出プロセスで多用され、そして本組成物はその中に含まれるある種の材料を沈殿するために使用されてもよい。

【0094】

ある種の実施形態において、超臨界または近超臨界状態で発泡剤として本組成物を利用することも望ましいと考えられる。

【実施例】

【0095】

本発明を説明する目的のため以下の実施例を提供するが、本発明の範囲を限定する意図はない。

【0096】

実施例 1

成績係数 (COP) は、冷媒性能の一般に容認されている尺度であり、特に、冷媒の蒸発または凝縮を含む具体的な加熱または冷却サイクルで冷媒の相対的な熱力学的効率を表す際に有用である。冷却工学では、この用語は、蒸気を圧縮する際に圧縮機によって適用されるエネルギーに対して、有用な冷却の比率を表す。冷媒の能力は、冷媒が提供する冷却または加熱の量を表し、そして冷媒の所与の体積流量に対して多量の熱を供給する圧縮機の性能のいくつかの尺度を提供する。言い換えると、所与の具体的な圧縮機に関して、より高い能力を有する冷媒は、より高い冷却能または加熱能をもたらす。具体的な動作条件で冷媒のCOPを評価する1つの手段は、標準冷却サイクル分析技術を使用する冷媒の熱力学的特性から評価することである (例えば、R. C. ダウニング (R. C. Downing)、フルオロカーボン レフリジランツ ハンドブック (FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK)、第3章、プレントイスーホール (Prentice-Hall)、1988年を参照のこと)。

【0097】

約10℃ (約50°F) の圧縮機インレット温度を有する、名目上等エントロピー圧縮下で、凝縮器温度が約66℃ (約150°F) であり、そして蒸発器温度が約-18℃ (約-35°F) である条件で、冷却/空調サイクル装置が提供される。1.00のCOP値、1.00の能力値および79℃ (175°F) の吐出温度を有するHFC-134aを基準として、様々な凝縮器および蒸発器温度範囲にわたって本発明のいくつかの組成物に関してCOPを決定したので、以下の表1に報告する。

【0098】

【表 1】

表1

冷媒組成物	相対COP	相対能力	吐出温度 [°C (°F)]
HFO 1225ye	1.02	0.76	70 (158)
HFO トランス-1234ze	1.04	0.70	74 (165)
HFO シス-1234ze	1.13	0.36	68 (155)
HFO 1234yf	0.98	1.10	76 (168)

10

【0099】

本実施例は、本組成物での使用に関して、ある種の好ましい化合物が、それぞれHFC-134aよりも良好なエネルギー効率を有し（1.00と比較した1.02、1.04および1.13）、そして本冷媒組成物を使用する圧縮機が、メンテナンスの問題の減少につながる有利な吐出温度（79℃（175°F）と比較した、70、74および68℃（158、165および155°F）を生じることを示す。さらに、本発明の一実施形態、すなわち、冷媒組成物がHFO-1234yfを含み、そして好ましくは少なくとも約70重量%のHFO-1234yfを含む実施形態は、R-134aとの比較においてのみならず、冷媒がHFO-1234zeから本質的になる実施形態との比較においても相対能力の点で劇的に優れた性能を有することは上記の表から明白である。従って、ある種の好ましい実施形態において、本発明は、少なくとも約80重量%、そしてさらにより好ましくは少なくとも約90重量%のHFO-1234yfを含み、冷却装置の能力が、R-134aが冷媒として使用される同様の装置の能力の少なくとも約100%、より好ましくは少なくとも約105%である組成物を使用することを含む物品または流体を加熱または冷却する方法を提供する。

20

【0100】

実施例 2

様々な冷却潤滑剤とのHFO-1225yeおよびHFO-1234zeの混和性を試験する。試験される潤滑剤は、鉱油（C3）、アルキルベンゼン（ゼロール（Zerol）150）、エステル油（モービル（Mobil）EAL22ccおよびソレスト（Solest）120）、ポリアルキレングリコール（PAG）油（134a装置用グッドレンチリフリジレーションオイル（Goodwrench Refrigeration Oil））およびポリ（アルファオレフィン）油（CP-6005-100）である。各冷媒／油の組み合わせに関して、3つの組成物を試験する。すなわち、5重量%、20重量%および50重量%が潤滑剤であり、それぞれの残りが本発明の化合物である組成物を試験する。

30

【0101】

潤滑剤組成物を厚肉ガラス管に配置する。管を排気し、本発明による冷媒化合物を添加し、次いで管を密封する。次いで管を、温度が約-50℃～70℃で変更される空気浴環境チャンバーに入れる。約10℃間隔で、1相以上の液相の存在に関して管の内容物の目視観察を行なう。2相以上の液相が観察される場合、混合物は非混和性であると報告される。1相のみの液相が観察される場合、混合物は混和性であると報告される。2相の液相が観察されるが、1相の液相は非常に少ない容積のみを占めている場合、混合物は部分的に混和性であると報告される。

40

【0102】

ポリアルキレングリコールおよびエステル油潤滑剤は、全ての温度範囲において全ての試験された比率において混和性であると判断されたが、例外的に、ポリアルキレングリコールとのHFO-1225ye混合物に関して、冷媒混合物は、-50℃～-30℃の温度範囲で非混和性であり、そして-20℃～50℃の温度範囲で部分的に混和性であるこ

50

とが見い出された。冷媒中 50 重量パーセントの P A G 濃度および 60 °C で、冷媒 / P A G 混合物は混和性であった。70 °C で、それは冷媒中 5 重量パーセントの潤滑剤から冷媒中 50 重量パーセント潤滑剤まで混和性であった。

【0103】

実施例 3

多くの冷却および空調用途で見られるよりも深刻な状態を示すように 350 °C で、本発明の冷媒化合物および組成物と P A G 潤滑油との相溶性を、冷却および空調装置で使用される金属と接触させながら試験した。

【0104】

アルミニウム、銅および鋼試験片を厚肉ガラス管に加える。2 グラムの油を管に加える。次いで管を排気し、そして 1 グラムの冷媒を加える。管を 1 週間 177 °C (350 °F) のオープンに入れ、そして目視観察を行なった。暴露期間の終了時に管を取り出す。

【0105】

以下の油と本発明の化合物との組み合わせに関して、この手順を実行した：

a) H F C - 1 2 3 4 z e および G M グッドレンチ (G M G o o d w r e n c h) P A G 油

b) H F C 1 2 4 3 z f および G M グッドレンチ (G M G o o d w r e n c h) 油 P A G 油

c) H F C - 1 2 3 4 z e および M O P A R - 5 6 P A G 油

d) H F C - 1 2 4 3 z f および M O P A R - 5 6 P A G 油

e) H F C - 1 2 2 5 y e および M O P A R - 5 6 P A G 油

【0106】

全ての場合で、管の内容物の外観上で最小限の変化があった。これは、本発明の冷媒化合物および組成物が、冷却および空調装置で見られるアルミニウム、銅および銅、ならびにこれらの種類の装置において、かかる組成物に含まれるか、またはかかる組成物と一緒に使用される種類の潤滑油と接触して安定していることを示す。

【0107】

比較例

実施例 3 の場合のように、アルミニウム、銅および鋼試験片を鉱油および C F C - 1 2 と一緒に厚肉ガラス管に加え、そして 350 °C で 1 週間加熱する。暴露期間の終了時に管を取り出し、そして目視観察を行なった。液体内容物が黒色に変化することが観察され、これは、管の内容物の著しい分解があることを示す。

【0108】

C F C - 1 2 および鉱油は、従来、多くの冷媒装置および方法で選択される組み合わせであった。従って、本発明の冷媒化合物および組成物は、多くの一般的に使用される潤滑油で、広範囲に使用される従来技術の冷媒 - 潤滑油の組み合わせよりも非常に良好な安定性を有する。

【0109】

実施例 4 - ポリオール発泡体

本実施例は、本発明の好ましい実施形態の 1 つによる発泡剤の使用、すなわち H F O - 1 2 3 4 z e の使用および本発明によるポリオール発泡体の製造を説明する。ポリオール発泡体配合物の成分は、以下の表 2 に従って調製される。

【0110】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

ポリオール成分	PBW
ボラノール(Voranol) 490	50
ボラノール 391	50
水	0.5
B-8462 (界面活性剤)	2.0
ポリキャット(Polycat) 8	0.3
ポリキャット 41	3.0
HFO-1234ze	35
合計	140.8

10

イソシアネート

M-20S 123.8 インデックス 1.10

* ボラノール490はショ糖をベースとするポリオールであり、そしてボラノール 391はトルエンジアミンをベースとするポリオールであり、それぞれダウケミカル (Dow Chemical)から入手される。B-8462はデグサ-ゴールドシュミット (Degussa-Goldschmidt)から入手可能な界面活性剤である。ポリキャット触媒は第三級アミンをベースとし、エア プロダクツ(Air Products)から入手可能である。イソシアネートM-20Sはバイエル(Bayer LLC)の製品である。

20

【0111】

発泡剤を添加せずに、その成分を最初に混合することによって発泡体を調製する。2つのフィッシャーポーター (Fisher-Porter) 管をそれぞれ約52.6グラムのポリオール混合物で充填し(発泡剤は含まない)、そして密封し、冷却機中に置き、冷却してわずかな真空を形成する。ガスビュレットを使用して、約17.4グラムのHFO-1234zeを各管に添加し、次いで管を温水中の超音波浴に配置し、そして30分間静置する。生じた溶液は曇っており、そして室温での蒸気圧測定値は約70psigの蒸気圧を示し、これは、発泡剤が溶液中にないことを示している。次いで管を2時間-3℃(27°F)で冷凍機に置く。蒸気圧を再び測定したところ、14psigであるとわかった。約87.9グラムのイソシアネート混合物を金属容器中に配置し、そしてこれを冷却機中に置き、そして約10℃(約50°F)まで冷却した。次いでポリオール管を開放し、そして金属混合容器に計量した(約100グラムのポリオールブレンドを使用する)。次いで冷却された金属容器からのイソシアネートを直ちにポリオールへ注ぎ、そして10秒間3000RPMで二重プロペラ付きのエアミキサーを使用して混合する。ブレンドは攪拌によって直ちに泡立ち始め、次いで20×20×10cm(8×8×4インチ)の箱に注がれ、そして発泡させる。泡(フロス; froth)のため、クリーム時間は測定できない。発泡体は4分のゲル時間(gel time)および5分の半硬化乾燥時間(tack free time)を有する。次いで発泡体を室温で2日間硬化させる。次いで物性を測定するために適切な試料へと発泡体を切断し、そして2.14pcfの密度を有することがわかる。K因子を測定したところ、以下の表3に示される通りであることがわかった。

30

40

【0112】

【表 3】

表 3

温度	K, BTU In/Ft ² h°F
4°C (40°F)	0.1464
24°C (75°F)	0.1640
43°C (110°F)	0.1808

【0113】

10

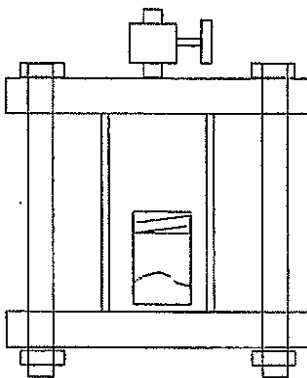
実施例 5－ポリスチレン発泡体

本実施例は、本発明の 2 つの好ましい実施形態による発泡剤の使用、すなわち H F O－1 2 3 4 z e および H F O－1 2 3 4 y f の使用およびポリスチレン発泡体の製造を説明する。具体的な発泡剤およびポリマーが発泡体を製造することができるかどうか、ならびに発泡体の品質を決定する補助としての試験装置および手順は確立されている。研削ポリマー（ダウ ポリスチレン（Dow Polystyrene）685D）、および H F O－1 2 3 4 z e から本質的になる発泡剤を容器中で組み合わせる。容器の略図を以下に例示する。容器容積は 200 cm³ であり、そしてこれは 2 つのパイプフランジおよび直径 5 cm（2 インチ）スケジュール 40 ステンレススチールパイプ長さ 10 cm（4 インチ）の部分から製造される。約 88°C～約 141°C（約 190°F～約 285°F）の温度、好ましくはポリスチレンに関して 129°C（265°F）に設定されたオープン中に容器を配置し、そして温度平衡に達するまでオープン中で維持する。

20

【0114】

【化 2】



30

【0115】

次いで容器の圧力を解放し、発泡ポリマーを迅速に製造する。発泡剤が発泡体に溶解するとき、発泡剤はポリマーを可塑化する。この方法を使用してこのようにして製造された得られた 2 つの発泡体の密度を表 4 に示し、そしてトランス H F O－1 2 3 4 z e および H F O－1 2 3 4 y f を使用して製造された発泡体の密度として表 1 に示す。このデータは、発泡体ポリスチレンが本発明に従って利用可能であることを示す。ポリスチレンによる R 1 2 3 4 z e のためのダイ温度は約 121°C（約 250°F）である。

40

【0116】

【表 4】

表 4

	ダウ ポリスチレン(Dow Polystyrene)685D 発泡体密度 (lb/ft ³)	
T °C (°F)	トランス HFO-1234ze	HFO-1234yf
135 (275)	55.15	.
127 (260)	22.14	14.27
121 (250)	7.28	24.17
116 (240)	16.93	.

10

【0117】

実施例 6

本実施例は、冷媒組成物が H F O - 1 2 3 4 を含み、そして大部分、好ましくは少なくとも約 7 5 重量%、そしてさらにより好ましくは少なくとも約 9 0 重量%の H F O - 1 2 3 4 が H F O - 1 2 3 4 y f である本発明の一実施形態の性能を例示する。より詳細には、4つの冷媒装置で H F C - 1 3 4 a の代替品として、かかる組成物を使用する。第1の装置は、約 - 7 °C (約 2 0 ° F) の蒸発器温度 (E T) および約 5 4 °C (約 1 3 0 ° F) の凝縮器温度 (C T) を有する装置である (実施例 6 A)。便宜上の目的のため、かかる熱伝達装置、すなわち、約 - 1 8 °C ~ 約 2 °C (約 0 ° F ~ 約 3 5 ° F) の E T および約 2 7 °C ~ 約 5 4 °C (約 8 0 ° F ~ 約 1 3 0 ° F) の C T を有する装置を本明細書において「中温」装置と記述する。第2の装置は、約 - 2 3 °C (約 - 1 0 ° F) の E T および約 4 3 °C (約 1 1 0 ° F) の C T を有する装置である (実施例 6 B)。便宜上の目的のため、かかる熱伝達装置、すなわち、約 - 2 9 °C ~ 約 - 7 °C (約 - 2 0 ° F ~ 約 2 0 ° F) の蒸発器温度および約 2 7 °C ~ 約 5 4 °C (約 8 0 ° F ~ 約 1 3 0 ° F) の C T を有する装置を本明細書において「冷却/冷凍」装置と記述する。第3の装置は、約 2 °C (約 3 5 ° F) の E T および約 6 6 °C (約 1 5 0 ° F) の C T を有する装置である (実施例 6 C)。便宜上の目的のため、かかる熱伝達装置、すなわち、約 - 1 °C ~ 約 1 6 °C (約 3 0 ° F ~ 約 6 0 ° F) の蒸発器温度および約 3 2 °C ~ 約 9 3 °C (約 9 0 ° F ~ 約 2 0 0 ° F) の C T を有する装置を本明細書において「自動車 A C」装置と記述する。第4の装置は、約 4 °C (約 4 0 ° F) の E T および約 3 5 °C (約 9 5 ° F) の C T を有する装置である (実施例 6 D)。便宜上の目的のため、かかる熱伝達装置、すなわち、約 2 °C ~ 約 1 0 °C (約 3 5 ° F ~ 約 5 0 ° F) の蒸発器温度および約 2 7 °C ~ 約 4 9 °C (約 8 0 ° F ~ 約 1 2 0 ° F) の C T を有する装置を本明細書において「チラー (chiller)」または「チラー A C」装置と記述する。R - 1 3 4 a および少なくとも約 9 0 重量%の H F O - 1 2 3 4 y f を含む冷却組成物を使用するかかる装置のそれぞれ動作について、以下の表 6 A ~ D に報告する。

20

30

【0118】

【表 5】

表 6A- 中温条件 -7°C (20°F) ET および 54°C (130°F) CT

		R -134a	HFO-1234yf
性能特性	単位		
能力*	Btu/時間	2541	2519
R -134a に対する割合	%		99.1%
COP	-	2.31	2.27
R -134a に対する割合	%		98.3%
吐出圧力	psig	198.7	190.3
R -134a に対する割合	%		95.8%
吸込圧力	psig	18.4	22.5
R -134a に対する割合	%		122.3%
質量流量	lb/時間	0.673	0.958
R -134a に対する割合	%		142.3%

* 圧縮機置換の C F Mあたりの能力（容積能力）

【 0 1 1 9 】

【表 6】

表 6 B- 冷却/冷凍温度条件 -23°C (-10°F) ET および 43°C (110°F) CT

		R -134a	HFO-1234yf
性能特性	単位		
能力*	Btu/時間	1234	1293
R -134a に対する割合	%		104.8%
COP	-	1.77	1.71
R -134a に対する割合	%		96.6%
吐出圧力	psig	146.4	145.4
R -134a に対する割合	%		99.3%
吸込圧力	psig	1.9	6.0
R -134a に対する割合	%		315.8%
質量流量	lb/時間	0.342	0.427
R -134a に対する割合	%		124.9%

* 圧縮機置換の C F Mあたりの能力（容積能力）

【 0 1 2 0 】

10

20

30

【表 7】

表 6C- 自動車 AC 温度条件 2°C (35°F) ET および 66°C (150°F) CT

		R -134a	HFO-1234yf
性能特性	単位		
能力*	Btu/時間	2754	2612
R -134a に対する割合	%		94.8%
COP	-	1.91	1.84
R -134a に対する割合	%		96.3%
吐出圧力	psig	262.9	247.3
R -134a に対する割合	%		94.1%
吸込圧力	psig	30.4	34.5
R -134a に対する割合	%		113.5%
質量流量	lb/時間	0.891	1.235
R -134a に対する割合	%		138.6%

10

* 圧縮機置換の C F M あたりの能力 (容積能力)

【 0 1 2 1 】

【表 8】

20

表 6D- チラー温度条件 4°C (40°F) ET および 35°C (95°F) CT

		R -134a	HFO-1234yf
性能特性	単位		
能力*	Btu/時間	4236	4060
R -134a に対する割合	%		95.8%
R -134a に関する COP	-	6.34	6.23
	%		98.3%
吐出圧力	psig	113.9	113.5
R -134a に対する割合	%		99.6%
吸込圧力	psig	35.0	38.7
R -134a に対する割合	%		110.6%
質量流量	lb/時間	1.034	1.268
R -134a に対する割合	%		122.6%

30

* 圧縮機置換の C F M あたりの能力 (容積能力)

【 0 1 2 2 】

上記の表からわかるように、重要な冷却装置性能パラメータの多くは、相対的に R - 1 3 4 a のパラメータに近い。多くの既存の冷却装置が R - 1 3 4 a または R - 1 3 4 a と同様の特性を有する他の冷媒用に設計されているため、当業者は、装置に相対的に最小の変更を行うことによって R - 1 3 4 a または同様の冷媒のための代替品として使用することができる低 G W P および／または低オゾン層破壊冷媒の実質的な利点を認識するであろう。ある種の実施形態において、本発明は、装置の実質的な変更を行わずに、本発明の組成物、好ましくは少なくとも 90 重量%の H F O - 1 2 3 4、そしてさらにより好ましくは H F O - 1 2 3 4 y f を含むか、またはそれから本質的になる組成物によって既存の装置中の冷媒を交換することを含む改造方法を提供すると考えられる。ある種の好ましい実施形態において、本発明の冷媒を適応させるために装置の実質的な設計変更が必要とされず、そして装置の主要な部品が交換される必要はないという点で交換工程はドロップイン交換である。

40

50

【手続補正書】

【提出日】平成29年3月13日(2017.3.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

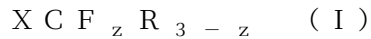
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 式 I :



(式中、Xは、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 または C_5 不飽和の、置換もしくは非置換基であり、各Rは、独立して、 Cl 、 F 、 Br 、 I または H であり、そしてzは1～3であるが、ただし、化合物中に Br が存在する場合、化合物は水素を含まないことを条件とし、そしてさらに化合物が少なくとも4個のハロゲン置換基を有することを条件とする)の少なくとも1種のフルオロアルケンと、

(b) 潤滑剤、安定剤、金属不動態化剤、腐食抑制剤、燃焼抑制剤、トリクロロフルオロメタン(CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、ジフルオロメタン(HFC-32)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、ジフルオロエタン(HFC-152a)、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)、水、 CO_2 およびそれらの2種以上の組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種の追加成分とを含む組成物。

フロントページの続き

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 シン, ラジヴ・アール

アメリカ合衆国ニューヨーク州14068, ゲッツヴィル, フォックスファイア・ドライブ 18

(72)発明者 ファム, ハン・ティー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14228, アムハースト, ラークスパー・レイン 136

(72)発明者 ウィルソン, デーヴィッド・ピー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14094, イースト・アムハースト, ワックスウィング・コート
118

(72)発明者 トーマス, レイモンド・エイチ

アメリカ合衆国ニューヨーク州14051, ペンドルトン, ホピ・コート 5990

(72)発明者 スパッツ, マーク・ダブリュー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14051, イースト・アムハースト, ブリタニア・ドライブ 5
6

(72)発明者 メトカーフ, デーヴィッド・エイ

アメリカ合衆国ニュージャージー州07981, ウィツパニー, ハリエット・ドライブ 20

【外国語明細書】
2017128738000001.pdf