(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104046332 A
(43)申请公布日 2014.09.17

(21)申请号 201410227878.9
(22)申请日 2009.01.10
(30)优先权数据
61/020390 2008.01.10 US
61/049393 2008.04.30 US
(62)分案原申请数据
200980109207.X 2009.01.10
(71)申请人 霍尼韦尔国际公司
地址 美国新泽西州
(72)发明人 拉吉夫·R·辛格 杭·T·法姆
大卫·P·威尔逊
雷蒙德·H·托马斯
马克·W·斯帕茨
大卫·A·梅特卡夫
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 赵苏林 杨思捷
(51)Int.Cl.
C09K 5/04(2006.01)
C09K 3/30(2006.01)
C08J 9/14(2006.01)
B01D 11/00(2006.01)

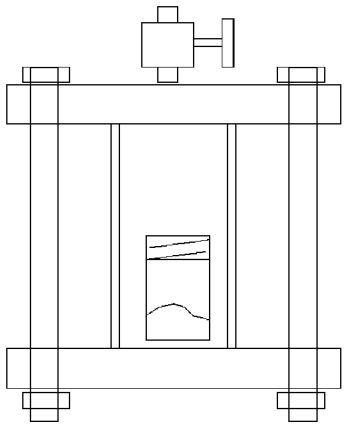
权利要求书2页 说明书53页 附图1页

(54)发明名称

含有氟代烯烃的组合物和方法

(57)摘要

公开了氟代烯烃特别是HFO-1234和HFCO-1233zd在包括制冷、泡沫体、发泡剂、气溶胶、推进剂、溶剂组合物、灭火和阻燃剂、提取剂和催化剂沉积的多种应用中的不同用途。

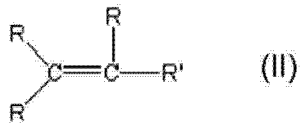


CN 104046332 A

1. 一种用作发泡剂和/或传热组合物和/或溶剂和/或清洁流体和/或提取剂和/或气溶胶的组合物，所述组合物的特征在于包含：

至少一种选自下式 IA 或式 II 的第一氟代烯烃：

CF_wH_{2-w} = CR-CF_zR_{3-z} (IA)



(II)

其中

各 R 独立地为 Cl、F、Br、I 或 H，条件是在式 (II) 中至少一个 R 为氯，

w 为 1 或 2，

z 为 1 或 2，

R′ 为 $(CR_2)_nY$，

Y 为 CRF_2，

且 n 为 0、1、2 或 3，条件是如果在所述化合物中存在 Br，则所述化合物不包含氢。

2. 权利要求 1 的组合物，所述组合物还包含至少一种其他组分，所述组分选自氢氟烃 (HFC)、醚、醇、醛、酮、甲酸甲酯、甲酸、水、反式 -1,2- 二氯乙烯、二氧化碳、二甲氧基甲烷 (DME)；不同于所述第一氟代烯烃的第二氟代烯烃以及任意两种或更多种这些化合物的组合。

3. 权利要求 2 的组合物，其中所述至少一种第一氟代烯烃包括至少一种以下化合物：反式 -1,1,1- 三氟 -3- 氯 - 丙烯 (反式 HFCO-1233zd)、顺式 -1,1,1- 三氟 -3- 氯 - 丙烯 (顺式 HFCO-1233zd) 以及这些化合物的组合。

4. 权利要求 3 的组合物，其中所述至少一种其他组分包括约 15 重量％至约 85 重量％的至少一种选自以下各物的烃：异戊烷、正戊烷、环戊烷、丁烷和异丁烷以及这些化合物的组合。

5. 权利要求 3 的组合物，其中所述至少一种其他组分包括至少一种以下各物：2- 乙基 -1- 己醇、反式 -1,2- 二氯乙烯、二甲氧基甲烷、不同于所述第一氟代烯烃的第二氟代烯烃、甲酸甲酯以及两种或更多种这些化合物的组合。

6. 权利要求 2 的组合物，其中所述至少一种其他组分包括水。

7. 权利要求 2 的组合物，其中所述至少一种其他组分包括 CO_2。

8. 一种组合物，所述组合物包含：

(a) 至少一种式 IA 的氟代烯烃：

CF_wH_{2-w} = CR-CF_zR_{3-z} (IA)

其中各 R 独立地为 Cl、F、Br、I 或 H，w 为 1 或 2 且 z 为 1 或 2，

条件是如果在所述化合物中存在 Br，则所述化合物不包含氢；和

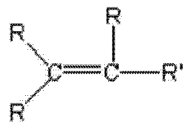
(b) 至少一种其他组分，所述其他组分选自：润滑剂、稳定剂、金属钝化剂、防腐剂、阻燃剂、三氯氟甲烷 (CFC-11)、二氯二氟甲烷 (CFC-12)、二氟甲烷 (HFC-32)、五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,2,2- 四氟乙烷 (HFC-134)、1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC-134a)、二氟乙烷 (HFC-152a)、1,1,1,2,3,3,3- 七氟丙烷 (HFC-227ea)、1,1,1,3,3,3- 六氟丙烷 (HFC-236fa)、1,1,1,3,3- 五氟丙烷 (HFC-245fa)、1,1,1,3,3- 五氟丁烷 (HFC-365mfc)、水、

CO_2 以及两种或更多种这些化合物的组合。

9. 一种传热流体，所述流体包含权利要求 8 的组合物。

10. 一种溶剂提取方法，所述方法包括通过使选自下式 IA 或式 II 的化合物与材料接触而溶剂提取所述材料：

CF_wH_{2-w} ＝ CR-CF_zR_{3-z} (IA)



(II)

其中

各 R 独立地为 Cl、F、Br、I 或 H，条件是在式 (II) 中至少一个 R 为氯，

w 为 1 或 2，

z 为 1 或 2，

R′ 为 $(CR_2)_nY$，

Y 为 CRF_2，

且 n 为 0、1、2 或 3，条件是如果在所述化合物中存在 Br，则所述化合物不包含氢。

含有氟代烯烃的组合物和方法

[0001] 本案是分案申请，其母案是申请日为 2009 年 1 月 10 日、申请号为 200980109207.X、发明名称为“含有氟代烯烃的组合物和方法”的申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本发明涉及并要求 2008 年 1 月 10 日提交的美国临时申请第 61/020390 号和 2008 年 4 月 30 日提交的美国临时申请第 61/049393 号的优先权，其各自通过引用结合在本文中，就象在本文中完整表述一样。本申请还涉及并要求以下各美国专利申请的权益并通过引用结合以下各美国专利申请：现正待审的 2003 年 10 月 27 日提交的美国申请第 10/694,273 号；现正待审的 2006 年 3 月 20 日提交的美国申请第 11/385,259 号，其又为现已撤卷的 2003 年 10 月 27 日提交的美国申请第 10/695,212 号的继续申请；2003 年 10 月 27 日提交的美国申请第 10/694,272 号；现正待审的 2007 年 8 月 29 日提交的美国申请第 10/847,192 号，其又为 2004 年 4 月 29 日提交的美国申请第 10/837,525 号的分案申请；2006 年 6 月 26 日提交的美国申请第 10/475,605 号；现正待审的 2004 年 4 月 29 日提交的 25；和现正待审的 2008 年 11 月 21 日提交的美国申请第 12/276137 号，其要求现正待审的 2007 年 11 月 25 日提交的美国临时申请第 60/989,997 号和 2006 年 6 月 26 日提交的美国申请第 11/474,887 号的权益，以及 2007 年 3 月 21 日提交的 PCT 申请第 PCT/US07/645 号的权益。

发明领域

[0004] 本发明涉及在许多应用中具有实用性的组合物、方法和系统，所述应用特别包括传热系统如制冷系统、发泡剂、可发泡组合物、泡沫体和使用或由泡沫体制成的制品。在优选的方面，本发明涉及如下组合物，所述组合物包含至少一种多氟代烯烃和至少一种为另一种多氟代烯烃或另一种不为多氟代烯烃的化合物的另外组分。

背景技术

[0005] 已发现基于碳氟化合物的流体广泛用于许多商用和工业应用中，包括作为如空调、热泵和制冷系统的系统中的工作流体，作为气溶胶推进剂、发泡剂、传热介质和气态电介质。因为某些令人怀疑的环境问题，包括相对高的全球变暖潜能（与迄今用于这些应用中的某些组合物的使用相关），愈加希望使用具有低乃至零臭氧消耗潜能的流体如氢氟烃（“HFC”）。因此，希望使用不含氯氟烃（“CFC”）或氢氯氟烃（“HCFC”）的流体。此外，某些 HFC 流体可能具有与之相关的相对高的全球变暖潜能，而希望使用具有尽可能低的全球变暖潜能的氢氟烃或其他氟代流体，同时维持使用性质中想要的性能。另外，在某些环境中希望使用单组分流体或在沸腾和蒸发时基本不分馏的类共沸混合物。

[0006] 多年来，在许多应用中，某些碳氟化合物一直是如制冷剂的许多热交换流体中的优选组分。例如，由于氟代烷烃如氯氟甲烷和氯氟乙烷衍生物具有独特的化学和物理性质组合，因此它们作为制冷剂已在包括空调和热泵应用的应用中获得广泛使用。许多普遍应用于蒸气压缩系统的制冷剂为单组分流体或共沸混合物。

[0007] 如上所提，近年来对地球大气和气候潜在损害的关注逐渐增加，在这方面已确定某些氯基化合物特别有问题。由于许多此类化合物具有臭氧消耗性质，所以含氯组合物（如氯氟烃 (CFC)、氢氯氟烃 (HCF) 等）作为工作流体在传热系统如制冷和空调系统中的使用已变得不受欢迎。因此，越来越需要提供新的碳氟化合物和氢氟烃化合物和组合 物，它们是这些和其他应用中至今使用的组合物的有吸引力的备选物。例如，希望通过用不会消耗臭氧层的不含氯化合物如氢氟烃 (HFC) 替代含氯化合物来改进含氯系统如发泡剂系统或制冷系统。通常工业特别是传热和发泡剂工业分支继续寻找提供 CFC 和 HCFC 的备选物并为 CFC 和 HCFC 的环境更加安全的替换物的新的基于碳氟化合物的混合物。然而，在许多情况中，通常认为重要的是任何潜在的替换物还必须具有许多广泛使用的这类材料中所存在的那些性质，例如优良的传热性质、适宜的化学稳定性、低毒性或无毒性、不易燃性和 / 或润滑剂相容性等以及当用作发泡剂时的其他所需泡沫体特性。

[0008] 申请人已经开始意识到润滑剂相容性在许多应用中特别重要。更特别地讲，非常希望制冷流体与大多数制冷系统中使用的压缩机单元中使用的润滑剂相容。遗憾的是，包括 HFC 在内的许多不含氯制冷流体相对不溶和 / 或不混溶于传统上与 CFC 和 HFC 一起使用的各类型润滑剂中，所述润滑剂例如包括矿物油、烷基苯或聚（α - 烯烃）。为了使制冷流体 / 润滑剂组合在压缩制冷、空调和 / 或热泵系统内以预期效率水平工作，润滑剂应该在宽广的操作温度范围内充分溶于制冷液体中。该溶解性降低润滑剂的粘度，并且使之更易流过整个系统。在缺乏所述溶解性的情况下，润滑剂易于积存在制冷、空调或热泵系统的蒸发器旋管以及所述系统的其他部分中，因此降低系统效率。

[0009] 关于使用效率，重要的是应注意到制冷剂热力学性能或能量效率的损失可通过由于电能需求增加而增加的化石燃料使用对环境造成二次影响。

[0010] 此外，通常认为希望 CFC 制冷剂和发泡剂替换物在不对常规系统如蒸气压缩技术和泡沫产生系统进行重大工程改变的情况下有效。

[0011] 用于制备常规泡沫材料如热塑性材料和热固性材料的方法和组合物很早就是已知的。这些方法和组合物一般使用化学和 / 或物理发泡剂在聚合物基体中生成泡沫结构。这类发泡剂例如包括偶氮化合物、各种挥发性有机化合物 (VOC) 和氯氟烃 (CFC)。化学发泡剂一般 进行某种形式的化学变化，包括与生成聚合物基体的材料进行化学反应（通常在预定温度 / 压力下），引起气体如氮气、二氧化碳或一氧化碳的释放。一种最常用的化学发泡剂是水。物理发泡剂一般溶于聚合物或聚合物前体材料，然后体积膨胀（再次在预定温度 / 压力下）以有助于泡沫结构的形成。物理发泡剂常结合热塑性泡沫体使用，尽管针对热塑性泡沫体化学发泡剂可代替物理发泡剂或在物理发泡剂之外还可使用化学发泡剂。例如，已知针对聚氯乙烯基泡沫体的形成使用化学发泡剂。通常针对热固性泡沫体使用化学发泡剂和 / 或物理发泡剂。当然，可能某些化合物和含其的组合物可以立刻构成化学发泡剂和物理发泡剂。

[0012] 过去，CFC 在制备基于异氰酸酯的泡沫体如硬质和软质聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体）中常用作标准发泡剂。例如，由 CFC 材料如 CCl_3F(CFC-11) 组成的组合物已成为标准发泡剂。但是，国际条约禁止该材料的使用，原因在于其释放至大气中损害了同温层中的臭氧层。结果，纯净的 CFC-11 通常不再常用作用于生成热固性泡沫体如基于异氰酸酯的泡沫体和酚醛泡沫体的标准发泡剂。

[0013] 对于许多应用而言，易燃性是另一重要性质。也就是说，认为在特别包括传热和发泡剂应用的许多应用中，使用低易燃性或不易燃组合物是重要或必要的。因此，使用这类不易燃组合物化合物常常是有益的。在本文中使用的术语“不易燃”是指根据 2002 年的 ASTM 标准 E-681（其通过引用结合在本文中）确定时确定为不易燃的化合物或组合物。遗憾的是，许多 HFC 不是不易燃的，否则的话可能被期望用于制冷剂或泡沫体发泡剂组合物。例如，氟代烷烃二氟乙烷 (HFC-152a) 和氟代烯烃 1,1,1- 三氟丙烯 (HFO-1243zf) 各自易燃，因此不能在许多应用中使用。

[0014] 已经提出将高级氟代烯烃（即具有至少 5 个碳原子的氟代烯烃）用作制冷剂。Smutny 的美国专利第 4,788,352 号涉及制备具有至少某一不饱和度的氟代 C_5-C_8 化合物。Smutny 专利确定这类已知的高级烯烃 用作制冷剂、杀虫剂、介电流体、传热流体、溶剂和多种化学反应中的中间体（参见第 1 栏第 11-22 行）。

[0015] 相对易燃材料的其他实例为氟代醚 1,1,2,2- 四氟乙基甲基醚（可将其称为 HFE-254pc 或有时也称为 HFE-254cb），测定其可燃性限度（体积％）为约 5.4％至约 24.4％。Beheme 等在美国专利第 5,137,932 号中公开了用作发泡剂的该通用类型的氟代醚，该专利通过引用结合在本文中。

[0016] Tapscott 在美国专利 5,900,185 中提出使用含溴卤代烃添加剂以降低某些材料包括泡沫体发泡剂的易燃性。该专利中的添加剂据说是以高效率和短大气寿命（即低臭氧损耗潜能 (ODP) 和低全球变暖潜能 (GWP)）为特征。

[0017] 认为 Smutny 和 Tapscott 专利中描述的烯烃具有某些缺点。例如，一些这样的化合物可能易于侵袭底材，特别是通用塑料如丙烯酸类树脂和 ABS 树脂。此外，由于 Smutny 专利中描述的高级烯烃化合物的潜在毒性水平（其可起因于 Smutny 专利中提及的杀虫剂活性），所以这些化合物在某些应用中可能也不合需要。同时，这类化合物可能具有太高的沸点以至难以将它们在某些应用中用作制冷剂。

[0018] 溴氟甲烷和溴氯氟甲烷衍生物，特别是溴三氟甲烷 (Halon1301) 和溴氯二氟甲烷 (Halon1211) 在封闭区域如飞机舱和电脑室中作为灭火剂已经获得广泛应用。然而，由于多种哈龙 (halon) 的臭氧损耗很高，因此对它们的使用正逐渐停止。此外，由于哈龙常常用于存在人类的区域，因此适合的替代物还必须在阻燃或灭火所需浓度下对人类安全。

[0019] 因此，申请人已开始意识到对有效适用于包括蒸气压缩加热和冷却系统及方法的多种应用同时避免上面提及的一个或多个缺点的组合物的需要，特别是对传热组合物、灭火 / 阻燃组合物、发泡剂、溶剂组合物和增容剂的需要。

[0020] 发明简述

[0021] 申请人发现上面提到的需要和其他需要可由组合物（包括传热组合物、发泡剂组合物、泡沫体和泡沫体预混物）满足，所述组合物包含一种或多种 C3-C6 氟代烯烃，更优选一种或多种 C3、C4 或 C5 氟代烯烃，优选具有下式 I 的化合物：

[0022] XCF_zR_{3-Z} (I)

[0023] 其中 X 为 C_2、C_3、C_4 或 C_5 不饱和、被取代或未被取代的基团，R 各自独立地为 Cl、F、Br、I 或 H，z 为 1-3。在某些优选的实施方案中，本发明的氟代烯烃具有至少四 (4) 个卤素取代基，其中至少三个为 F。优选在某些实施方案中，所述取代基中无一为 Br。在某些优选的实施方案中，式 I 化合物包括一种化合物，优选三个碳的化合物，其中各个非末端不饱和

碳具有至少一个卤素取代基，更优选至少一个取代基选自氯和氟，在某些实施方案中，特别优选具有至少三个氟和一个氯的化合物。

[0024] 在某些优选的实施方案中，尤其涉及传热组合物和发泡剂组合物的实施方案中，式 I 化合物为三个碳的烯烃，其中 z 为 1 或 2。因此，在某些实施方案中，尤其涉及传热组合物和发泡剂组合物的实施方案中，式 I 化合物包括式 (IA) 化合物：

[0025] CF_wH_{2-w} = CR-CF_zR_{3-z}(IA)

[0026] 其中 R 各自独立地为 Cl、F、Br、I 或 H，w 为 1 或 2，z 为 1 或 2。

[0027] 在某些优选的式 IA 化合物中，R 各自为 F 或 H，其实例为：

[0028] CF_2 = CF-CH_2F(HFO-1234yc)

[0029] CF_2 = CH-CF_2H(HFO-1234zc)

[0030] 反 -CHF = CF-CF_2H(HFO-1234ye(E))

[0031] 顺式 -CHF = CF-CF_2H(HFO-1234ye(Z))。

[0032] 在某些优选的实施方案中，特别是发泡剂组合物，所述组合物包含至少一种式 (IA) 化合物，其中至少一个 R、甚至更优选末端饱和碳上的至少一个 R 为 Cl。

[0033] 对于至少存在一个 Br 取代基的式 (IA) 的实施方案，优选所述化合物不含氢。在这类实施方案中，通常还优选 Br 取代基在不饱和碳上，甚至更优选 Br 取代基在非末端不饱和碳上。该类型的一个特别优选的实施方案是 CF_3CBr = CF_2，包括其所有异构体。

[0034] 在某些实施方案中，非常优选式 I 化合物包括具有 3-5 个氟取代基的丙烯、丁烯、戊烯和己烯，其他取代基可存在或不存在。在某些优选的实施方案中，R 不为 Br，优选不饱和基团不含溴取代基。在丙烯中，在某些实施方案中特别优选四氟丙烯 (HFO-1234) 和氟氯丙烯（如三氟丙烯、单氯丙烯 (HFCO-1233))，甚至更优选 CF_3CCl = CH_2(HFCO-1233xf) 和 CF_3CH = CHCl(HFCO-1233zd))。

[0035] 在某些实施方案中，优选五氟丙烯，特别包括末端不饱和碳上存在氢取代基的那些五氟丙烯，如 CF_3CF = CFH(HFO-1225yez 和 / 或 yz)，特别由于申请人已发现这类化合物至少与化合物 CF_3CH = CF_2(HFO-1225zc) 相比具有相对低的毒性。

[0036] 在丁烯中，在某些实施方案中特别优选氟氯丁烯。

[0037] 在本文中使用的术语“HFO-1234”是指所有四氟丙烯。所述四氟丙烯中包括 1,1,1,2- 四氟丙烯 (HFO-1234yf)、顺式 - 和反式 -1,1,1,3- 四氟丙烯 (HFO-1234ze)、CF_2 = CF-CH_2F(HFO-1234yc)、CF_2 = CH-CF_2H(HFO-1234zc)、反式 -CHF = CF-CF_2H(HFO-1234ye(E)) 和顺式 -CHF = CF-CF_2H(HFO-1234ye(Z))。在本文中使用的术语 HFO-1234ze 概括地指 1,1,1,3- 四氟丙烯，不论其为顺式形式或反式形式。在本文中使用的术语“顺式 HFO-1234ze”和“反式 HFO-1234ze”分别描述 1,1,1,3- 四氟丙烯的顺式形式和反式形式。因此术语“HFO-1234ze”的范围包括顺式 HFO-1234ze、反式 HFO-1234ze 及这些化合物的所有组合和混合物。在本文中使用的术语 HFO-1234ye 概括地指 1,2,3,3- 四氟丙烯 (CHF = CF-CF_2H)，不论其为顺式形式或反式形式。在本文中使用的术语“顺式 HFO-1234ye”和“反式 HFO-1234ye”分别描述 1,2,3,3- 四氟丙烯的顺式形式和反式形式。因此，术语“HFO-1234ye”的范围包括顺式 HFO-1234ye、反式 HFO-1234ye 以及这些化合物的所有组合和混合物。

[0038] 在本文中使用的术语“HFO-1233”是指所有三氟丙烯、单氯丙烯。所述三氟丙

烯、单氯丙烯中包括 1,1,1- 三氟 -2- 氯 - 丙烯 (HFCO-1233xf)、顺式 - 和反式 -1,1,1- 三氟 -3- 氯丙烯 (HFCO-1233zd) 二者。在本文中使用的术语 HFCO-1233zd 概括地指 1,1,1- 三氟 -3- 氯丙烯，不论其为顺式形式或反式形式。在本文中使用的术语“顺式 HFCO-1233zd”和“反式 HFCO-1233zd”分别描述 1,1,1- 三氟 -3- 氯丙烯的顺式形式和反式形式。因此术语“HFCO-1233zd”的范围包括顺式 HFCO-1233zd、反式 HFCO-1233zd 及这些化合物以所有比例和比率的所有组合和混合物。

[0039] 在本文中使用的术语“HFO-1225”是指所有五氟丙烯。这类分子中包括 1,1,1,2,3- 五氟丙烯 (HFO-1225yez)(其顺式形式和反式形式二者)。因此在本文中使用的术语 HFO-1225yez 概括地指 1,1,1,2,3- 五氟丙烯，不论其为顺式形式或反式形式。因此术语“HFO-1225yez”的范围包括顺式 HFO-1225yez、反式 HFO-1225yez 及这些化合物的所有组合和混合物。

[0040] 在某些优选的实施方案中，本发明的组合物包含两种或更多种式 I 化合物的组合。在一个这类优选的实施方案中，所述组合物包含至少一种四氟丙烯和至少一种五氟丙烯化合物，优选各化合物在所述组合物中的存在量为约 20 重量％至约 80 重量％，更优选约 30 重量％至约 70 重量％，甚至更优选约 40 重量％至约 60 重量％。在某些这类实施方案中，所述四氟丙烯包括 HFO-1234(最优选 HFO-1234yf) 和 HFO-1225(最优选 HFO-1225yez)，且优选基本由 HFO-1234(最优选 HFO-1234yf) 和 HFO-1225(最优选 HFO-1225yez) 组成。在另一个这类优选的实施方案中，所述组合物包含至少一种单氯三氟丙烯化合物和至少一种其他氟代烯烃，包括四氟丙烯，各化合物在所述组合物中的 存在量为约 20 重量％至约 80 重量％，更优选约 30 重量％至约 70 重量％，甚至更优选约 40 重量％至约 60 重量％。

[0041] 本发明还提供了使用本发明组合物的方法和系统。在一个方面，所述方法包括用于传热、用于改型现有传热设备和用于替代现有传热系统中的现有传热流体的方法和系统。在其他方面中，本发明组合物可以结合泡沫体、泡沫发泡、泡沫形成和泡沫预混、溶剂化、矫味剂和芳香剂提取和 / 或递送、气溶胶产生、非气溶胶推进剂使用和作为发泡剂 (inflating agent) 使用。

[0042] 优选实施方案的详细描述

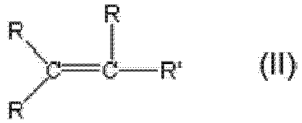
[0043] 本申请包括以下实施方案 :

[0044] 1. 一种用作发泡剂和 / 或传热组合物和 / 或溶剂和 / 或清洁流体和 / 或提取剂和 / 或气溶胶的组合物，所述组合物的特征在于包含 :

[0045] 至少一种选自下式 IA 或式 II 的第一氟代烯烃 :

[0046] CF_wH_{2-w} = CR-CF_zR_{3-z} (IA)

[0047]



(II)

[0048] 其中

[0049] 各 R 独立地为 Cl、F、Br、I 或 H，条件是在式 (II) 中至少一个 R 为氯，

[0050] w 为 1 或 2，

[0051] z 为 1 或 2，

[0052] R′ 为 $(CR_2)_nY$，

[0053] Y 为 CRF_2，

[0054] 且 n 为 0、1、2 或 3，条件是如果在所述化合物中存在 Br，则所述化合物不包含氢。

[0055] 2. 实施方案 1 的组合物，所述组合物还包含至少一种其他组分，所述组分选自氢氟烃 (HFC)、醚、醇、醛、酮、甲酸甲酯、甲酸、水、反式 -1,2- 二氯乙烯、二氧化碳、二甲氧基甲烷 (DME)；不同于所述第一氟代烯烃的第二氟代烯烃以及任意两种或更多种这些化合物的组合。

[0056] 3. 实施方案 2 的组合物，其中所述至少一种第一氟代烯烃包括至少一种以下化合物：反式 -1,1,1- 三氟 -3- 氯 - 丙烯 (反式 HFCO-1233zd)、顺式 -1,1,1- 三氟 -3- 氯 - 丙烯 (顺式 HFCO-1233zd) 以及这些化合物的组合。

[0057] 4. 实施方案 3 的组合物，其中所述至少一种其他组分包括约 15 重量％至约 85 重量％的至少一种选自以下各物的烃：异戊烷、正戊烷、环戊烷、丁烷和异丁烷以及这些化合物的组合。

[0058] 5. 实施方案 3 的组合物，其中所述至少一种其他组分包括至少一种以下各物：2- 乙基 -1- 己醇、反式 -1,2- 二氯乙烯、二甲氧基甲烷、不同于所述第一氟代烯烃的第二氟代烯烃、甲酸甲酯以及两种或更多种这些化合物的组合。

[0059] 6. 实施方案 3 的组合物，其中所述至少一种其他组分包括至少一种 C1-C4 醇。

[0060] 7. 实施方案 1 的组合物，其中所述第一氟代烯烃包括顺式：反式重量比为约 30 ： 70 至约 5 ： 95 的反式 -1,1,1- 三氟 -3- 氯丙烯 (反式 HFCO-1233zd) 和顺式 -1,1,1- 三氟 -3- 氯丙烯 (顺式 HFCO-1233zd) 的组合。

[0061] 8. 实施方案 2 的组合物，其中所述至少一种其他组分包括水。

[0062] 9. 实施方案 2 的组合物，其中所述至少一种其他组分包括 CO_2。

[0063] 10. 一种组合物，所述组合物包含：

[0064] (a) 至少一种式 IA 的氟代烯烃：

[0065] $CF_wH_{2-w} = CR\text{-}CF_zR_{3-z}$ (IA)

[0066] 其中各 R 独立地为 Cl、F、Br、I 或 H，w 为 1 或 2 且 z 为 1 或 2，

[0067] 条件是如果在所述化合物中存在 Br，则所述化合物不包含氢；和

[0068] (b) 至少一种其他组分，所述其他组分选自：润滑剂、稳定剂、金属钝化剂、防腐剂、阻燃剂、三氯氟甲烷 (CFC-11)、二氯二氟甲烷 (CFC-12)、二氟甲烷 (HFC-32)、五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,2,2- 四氟乙烷 (HFC-134)、1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC-134a)、二氟乙烷 (HFC-152a)、1,1,1,2,3,3,3- 七氟丙烷 (HFC-227ea)、1,1,1,3,3,3- 六氟丙烷 (HFC-236fa)、1,1,1,3,3- 五氟丙烷 (HFC-245fa)、1,1,1,3,3- 五氟丁烷 (HFC-365mfc)、水、CO_2 以及两种或更多种这些化合物的组合。

[0069] 11. 一种传热流体，所述流体包含实施方案 10 的组合物。

[0070] 12. 实施方案 10 的组合物，其中所述至少一种式 I(A) 的氟代烯烃选自 $CF_2 = CF\text{-}CH_2F$(HFO-1234yc)、$CF_2 = CH\text{-}CF_2H$(HFO-1234zc)、反式 -CHF = $CF\text{-}CF_2H$(HFO-1234ye(E))、顺式 -CHF = $CF\text{-}CF_2H$(HFO-1234ye(Z)) 以及两种或更多种这些化合物的组合。

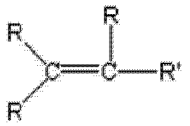
[0071] 13. 实施方案 10 的组合物，其中所述组合物包含至少约 50％重量的式 I(A) 化合

物。

[0072] 14. 一种溶剂提取方法，所述方法包括通过使选自下式 IA 或式 II 的化合物与材料接触而溶剂提取所述材料：

[0073] CF_wH_{2-w} = CR-GF_zR_{3-z} (A)

[0074]



(II)

[0075] 其中

[0076] 各 R 独立地为 Cl、F、Br、I 或 H，条件是在式 (II) 中至少一个 R 为氯，

[0077] w 为 1 或 2，

[0078] z 为 1 或 2，

[0079] R′ 为 $(CR_2)_nY$，

[0080] Y 为 CRF_2，

[0081] 且 n 为 0、1、2 或 3，条件是如果在所述化合物中存在 Br，则所述化合物不包含氢。

[0082] 15. 实施方案 14 的方法，其中所述材料包含至少一种生物碱。

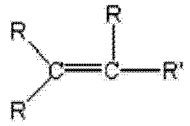
[0083] 16. 实施方案 2 的组合物，所述组合物呈发泡剂形式，其中所述至少一种其他组分为其量足以构成所述组合物的约 1 重量％至约 10 重量％的水。

[0084] 组合物

[0085] 本发明的优选实施方案涉及包含至少一种氟代烯烃的组合物，所述氟代烯烃含有 3-6 个碳原子、优选 3-5 个碳原子，在某些非常优选的实施方案中含有 3 个碳原子，和至少一个碳－碳双键。为了方便，如果本发明的氟代烯烃化合物含有至少一个氢，则本文中往往将其称作氢氟代烯烃或“HFO”。尽管预期本发明的 HFO 可包含两个碳碳双键，但目前不优选考虑这类化合物。对于还包含至少一个氯原子的 HFO，本文中往往使用名称 HFCO。

[0086] 如上所述，本发明组合物包含一种或多种式 I 化合物，包括以上特别确定的各化合物。在某些优选的实施方案中，所述组合物包括下式 II 的化合物：

[0087]



(II)

[0088] 其中各 R 独立地为 Cl、F、Br、I 或 H，

[0089] R′ 为 $(CR_2)_nY$，

[0090] Y 为 CRF_2，

[0091] 且 n 为 0、1、2 或 3，优选 0 或 1，然而通常优选的是当所述化合物中存在 Br 时，所述化合物中不存在氢。在某些实施方案中，所述化合物中不存在 Br。

[0092] 在非常优选的实施方案中，Y 为 CF_3，n 为 0 或 1（最优选 0），剩余 R 中的至少一个为 F，优选 R 不为 Br，或者当 Br 存在时，在所述化合物中没有氢。

[0093] 申请人认为，一般而言，以上确定的式 I、IA 和 II 化合物以及以上特别确定的那些化合物通常有效且在以上提及的各应用中显示出实用性，所述应用特别包括传热组合物（如制冷剂组合物）、发泡剂组合物、增容剂、气溶胶、推进剂、芳香剂、矫味剂制剂、溶剂组

合物和发泡剂组合物。但是，申请人意外并出乎意料地发现具有上述分子式结构的某些化合物显示出与其他这类化合物相比非常理想的低水平毒性。可以容易地理解，该发现不仅对于制冷剂组合物的调配，而且对于否则的话将包含满足上式的相对毒性化合物的任何和所有组合物的调配具有潜在巨大的优势和益处。更特别地讲，申请人认为相对低的毒性水平与式 II 化合物（优选其中 Y 为 CF_3，n 为 0 或 1）有关，其中在不饱和末端碳上的至少一个 R 为 H。在式 II 的这类优选的实施方案中，其中在不饱和末端碳上的至少一个 R 为 H，剩余 R 中的至少一个优选为 F 或 Cl。还优选在某些实施方案中，特别当尤其关注毒性时，在不饱和末端碳上存在不超过一个氟取代基，甚至更优选不超过一个卤素取代基。申请人还认为这类化合物的所有结构、几何和立体异构体均有效且具有有利的低毒性。

[0094] 在某些优选的实施方案中，本发明的化合物包含一种或多种 C3 或 C4HFO，优选 C3HFO。在某些实施方案中，优选使用 C4HFO，包括式 I 化合物，其中 X 为卤素取代的 C_3 烯烃且 z 为 3。在某些这类实施方案中，X 为氟和 / 或氯取代的 C_3 烯烃，在某些实施方案中优选以下 C_3 烯基：

[0095] $-CH=CF-CH_3$

[0096] $-CF=CH-CH_3$

[0097] $-CH_2-CF=CH_2$

[0098] $-CH_2-CH=CFH$，

[0099] 因此，这类实施方案包含以下优选的化合物：$CF_3-CH=CF-CH_3$；$CF_3-CF=CH-CH_3$；$CF_3-CH_2-CF=CH_2$；$CF_3-CH_2-CH=CFH$；以及这些化合物彼此和 / 或与其他式 I 化合物的组合。

[0100] 在某些优选的实施方案中，本发明的化合物包含 C3 或 C4HFCO，优选 C3HFCO，更优选式 II 化合物，其中 Y 为 CF_3，n 为 0，不饱和末端碳上的至少一个 R 为 H，剩余 R 中的至少一个为 Cl。HFCO-1233 是这样的优选化合物的实例。

[0101] 在非常优选的实施方案、特别是包含上述低毒性化合物的实施方案中，n 为 0。在某些非常优选的实施方案中，本发明的组合物包含一种或多种四氟丙烯，包括 HFO-1234yf、(顺式)HFO-1234ze 和 (反式)HFO-1234ze，通常优选 HFO-1234ze。虽然 (顺式)HFO-1234ze 和 (反式)HFO-1234ze 的性质至少在某些方面不同，但预期这些化合物中的每一种都适合单独或与其他化合物（包括其立体异构体）一起结合本文所述的各应用、方法和系统使用。例如，由于 (反式)HFO-1234ze 具有相对低的沸点 (-19℃)，所以其可优选用于某些系统中，而 (顺式)HFO-1234ze 具有 +9℃的沸点，其可优选用于其他应用中。当然，可能的是在许多实施方案中顺式异构体和反式异构体的组合是可接受和 / 或优选的。因此，应当理解的是，除非另有说明，否则术语“HFO-1234ze”和 1,3,3,3- 四氟丙烯是指两种立体异构体，该术语的使用旨在表明各顺式形式和反式形式对于规定目的适用和 / 或有用。

[0102] HFO-1234 化合物为已知材料且列于化学文摘数据库中。美国专利第 2,889,379 号；美国专利第 4,798,818 号和美国专利第 4,465,786 号描述了通过各种饱和和不饱和含卤素 C_3 化合物的催化气相氟化制备氟丙烯如 $CF_3CH=CH_2$，各专利通过引用结合在本文中。EP974,571 也通过引用结合在本文中，其公开了通过使 1,1,1,3,3- 五氟丙烷 (HFC-245fa) 在气相中与铬基催化剂在高温下接触，或者在液相中与 KOH、NaOH、$Ca(OH)_2$ 或 $Mg(OH)_2$ 的醇溶液接触来制备 1,1,1,3- 四氟丙烯。此外，标题为“Process for Producing

Fluorpropenes(制备氟代丙烯的方法)”代理机构案号为(H0003789(26267))的待审美国专利申请 概括性描述了制备本发明的化合物的方法,该专利申请也通过引用结合在本文中。

[0103] 根据本发明使用的其他优选化合物包括五氟丙烯,包括其所有异构体(如HFO-1225);四氟丁烯和五氟丁烯,包括其所有异构体(如HFO-1354和HFO-1345)。当然,本发明组合物可包含本发明的宽范围内或本发明的任意优选范围内的任意两种或更多种化合物的组合。

[0104] 认为本发明组合物,特别是包含HFCO-1233和/或HFO-1234(包括HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、HFCO-1233xf、反式HFCO-1233zd和顺式HFCO-1233zd)的那些组合物基于许多重要理由具有有利的性质。例如,申请人认为,至少部分基于数学模型,本发明的氟代烯烃不会对大气化学具有重大负面影响,与一些其他卤代物质相比对臭氧损耗的影响可以忽略。因此本发明的优选组合物具有基本上不导致臭氧损耗的优点。与许多目前使用的氢氟代烷烃相比,所述优选的组合物也基本上不导致全球变暖。

[0105] 当然调节本发明组合物的具体性质(例如成本)的其他化合物和/或组分也可包含在本发明的组合物中,所有这类化合物和组分的存在均在本发明的宽范围内。

[0106] 在某些优选的形式中,本发明组合物的全球变暖潜能(GWP)不大于约1500,更优选不大于约1000,更优选不大于约500,甚至更优选不大于约150。在某些实施方案中,本发明组合物的GWP不大于约100,甚至更优选不大于约75。如在“The Scientific Assessment of Ozone Depletion,2002,a report of the World Meteorological Association′ s Global Ozone Research and Monitoring Project(世界气象协会的全球臭氧研究和监控工程的报告-《臭氧损耗的科学评定》,2002)”中所定义,如本文中所使用的“GWP”是相对于二氧化碳并跨100年的时间范围而测量,该报告通过引用结合在本文中。

[0107] 在某些优选的形式中,本发明组合物的臭氧损耗潜能(ODP)还优选不大于0.05,更优选不大于0.02,甚至更优选为约零。本文中所使用的“ODP”如“The Scientific Assessment of Ozone Depletion,2002,A report of the World Meteorological Association′ s Global Ozone Research and Monitoring Project(世界气象协会的全球臭氧研究和监控工程的报告-《臭氧损耗的科学评定》,2002”中定义,该报告通过引用结合在本文中。

[0108] 本发明组合物中所含的式I化合物(包括式IA化合物和式II化合物),特别是HFCO-1233和HFO-1234,甚至更优选顺式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、HFCO-1233xf、顺式HFC-1233zd和反式HFCO-1233zd中的每一种的量可视具体应用而广泛变化,含大于痕量和少于100%的所述化合物的组合物在本发明的宽范围内。此外,本发明的组合物可以是恒沸、类恒沸或非恒沸的。在优选的实施方案中,本发明组合物特别是发泡剂和传热组合物包含式I化合物,优选HFCO-1233和HFO-1234,更优选顺式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)和HFO-1234ye(Z)、HFCO-1233xf、顺式HFO-1233zd和反式HFCO-1233zd中的任意一种或多种,其量为约5重量%至约99重量%,甚至更优选为约5重量%至约95重量%。

[0109] 许多其他化合物或组分（包括润滑剂、稳定剂、金属钝化剂、防腐剂、阻燃剂和调节组合物的具体性质（例如成本）的其他化合物和/或组分）可包含在本发明组合物内，且所有这类化合物和组分的存在在本发明的宽范围内。在某些优选的实施方案中，除式 I 化合物（特别包括顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z)、HFO-1234ze 和 / 或 HFO-1234yf、HFCO-1233xf、顺式 HFCO-1233zd 和反式 HFCO-1233zd 中的任意一种或多种）之外，本发明的组合物还包含一种或多种以下化合物：

[0110] 三氯氟甲烷 (CFC-11)

[0111] 二氯二氟甲烷 (CFC-12)

[0112] 二氟甲烷 (HFC-32)

[0113] 五氟乙烷 (HFC-125)

[0114] 1,1,2,2- 四氟乙烷 (HFC-134)

[0115] 1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC-134a)

[0116] 二氟乙烷 (HFC-152a)

[0117] 1,1,1,2,3,3,3- 七氟丙烷 (HFC-227ea)

[0118] 1,1,1,3,3,3- 六氟丙烷 (HFC-236fa)

[0119] 1,1,1,3,3- 五氟丙烷 (HFC-245fa)

[0120] 1,1,1,3,3- 五氟丁烷 (HFC-365mfc)

[0121] 水

[0122] 二氧化碳。

[0123] 本发明的任意上述化合物以及可包含在本发明组合物中的任意其他组分的相对量可根据组合物的具体应用在本发明的一般宽广范围内广泛改变，认为所有这些相对量均在此范围内。

[0124] 因此，申请人已经认识到本发明的某些组合物在大量应用中往往具有显著优点。例如，与传热应用、泡沫体和发泡剂应用、推进剂应用、可喷射组合物应用、灭菌应用、气溶胶应用、增容剂应用、芳香剂和矫味剂应用、溶剂应用、清洁应用、发泡剂应用及其他应用相关的方法和组合物包括在本发明中。认为本领域技术人员将能够容易地使本发明组合物适用于任何和所有这些应用而无需过多的实验。

[0125] 本发明组合物通常用作制冷剂、气溶胶和其他应用中的 CFC 如二氯二氟甲烷 (CFC-12)、HCFC 如氯二氟甲烷 (HCFC-22)、HFC 如四氟乙烷 (HFC-134a) 以及 HFC 和 CFC 的组合如 CFC-12 和 1,1- 二氟乙烷 (HFC-152a)(CFC-12 ： HFC-152a 质量比为 73.8 ： 26.2 的组合，被称为 R-500) 的组合的替代物。

[0126] 传热组合物

[0127] 本发明的组合物通常适合用于传热应用，即作为加热和 / 或冷却介质，包括作为蒸发冷却剂。

[0128] 与蒸发冷却应用相关，使本发明的组合物直接或间接地与待冷物体接触，然后在此接触时允许蒸发或沸腾，其优选结果是本发明组合物的沸腾气体从待冷物体吸收热量。在这类应用中，可优选通过喷雾或其他方式将液体施用到待冷物体上而使用优选为液态形式的本发明组合物。在其他蒸发冷却应用中，可优选允许本发明的液体组合物从较高压力

容器逸出进入较低压力环境，其中使待冷物体直接或间接地与装入本发明液体组合物的容器接触，优选无需回收或再压缩逸出的气体。该类型实施方案的一个具体应用是饮料、食品产品、新产品等的自冷却。在本文中所述的本发明之前，现有组合物如 HFC-152a 和 HFC-134a 用于这类应用。然而，由于这类材料释放进入大气导致负面环境影响，这些组合物最近在这类应用中看起来很消极。例如，美国环境保护局已决定由于在该应用中的这类现有化学品的高全球变暖特性和可能由于它们的使用而导致对环境的不利影响，将不接受这类化学品的使用。如本文中所述，由于本发明组合物的低全球变暖潜能和低臭氧损耗潜能，其在这方面将具有明显的优势。另外，本发明组合物预期还结合电学或电子元件的冷却在制造期间或在加快使用寿命测试期间得到实质应用。在促进使用寿命测试中，以快速连续的方式相继加热并冷却组分以模拟所述组分的使用。因此这些用途将在半导体和计算键盘制造业中具有独特的优势。在这方面本发明组合物的另一优势是当结合这些应用使用时，预期它们显示不均质电性质。另一蒸发冷却应用包含用于暂时导致流体穿过管路的流动停止的方法。优选这类方法将包括使管路如水流过的水管与本发明的液体组合物接触并使本发明的液体组合物蒸发，同时与管路接触使得其中包含的液体冻结，因此暂时阻止了流体流过管路。这类方法具有与能够 在这类管路或与这类管路连接的系统上在应用本发明组合物的位置的下游位置处进行服务或其他工作相关的独特优势。

[0129] 虽然预期本发明的组合物可包含广泛范围量的本发明化合物，但通常优选本发明的制冷剂组合物包含式 I 化合物、更优选式 IA 化合物和 / 或式 II 化合物、甚至更优选 HFO-1234（包括顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z) 中的任意一种或多种）或 HFCO-1233（包括 HFCO-1233xf、顺式 HFCO-1233zd 和反式 HFCO-1233zd 中的任意一种），它们的量为所述组合物的至少约 50 重量％，甚至更优选至少约 70 重量％。

[0130] 在某些实施方案中，优选本发明的传热组合物包含反式 HFO-1234ze，更优选至少约 90 重量％的反式 HFO-1234ze，更优选至少约 95 重量％的反式 HFO-1234ze，甚至更优选至少约 99 重量％的反式 HFO-1234ze。在某些优选实施方案中，优选本发明的传热组合物包含至少约 80 重量％，甚至更优选至少约 90 重量％的 HFO-1234，甚至更优选顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z) 中的任意一种或多种。

[0131] 在某些实施方案中，本发明的传热组合物包含顺式 HFO-1234ze 和反式 HFO-1234ze 的组合。在某些实施方案中，顺式：反式的重量比不超过 1 ：99，甚至更优选不超过 0.1 ：99。在某些优选的实施方案中，顺式：反式的重量为约 0.1 ：99 至约 10 ：99，小于 1 ：99 至约 10 ：99，更优选约 1 ：99 至约 5 ：95，甚至更优选约 1 ：99 至约 3 ：97。

[0132] 在某些实施方案中，优选本发明的传热组合物包含 HFCO-1233zd，更优选至少约 90 重量％的 HFCO-1233zd，更优选至少约 95 重量％的 HFCO-1233zd，甚至更优选至少约 99 重量％的 HFCO-1233zd。在某些优选的实施方案中，优选本发明的传热组合物包含至少约 80 重量％，甚至更优选至少约 90 重量％的 HFCO-1233zd，甚至更优选顺式 -HFCO-1233zd 和反式 -HFC-1233zd 中的任意一种或多种。

[0133] 在某些实施方案中，本发明的传热组合物包含顺式 HFCO-1233zd 和反式 HFCO-1233zd 的组合。在某些实施方案中，顺式：反式的重量比为约 30 ：70 至约 5 ：95，

甚至更优选约 20 ： 80 至约 5 ： 95，在某些实施方案中特别优选比例为 10 ： 90。

[0134] 优选选择本发明使用的氢氟烯烃的相对量以生成具有所需要的传热容量特别是制冷容量并且优选同时不易燃的传热流体。在本文中使用的术语不易燃是指如通过 ASTM E-681 测定流体按所有比例在空气中均不易燃。

[0135] 本发明的组合物可以包含用于提高或提供该组合物某些功能或有时候降低组合物成本的其他组分。例如，根据本发明的制冷剂组合物特别是那些用于蒸气压缩系统的制冷剂组合物，包括润滑剂，其量通常为所述组合物的约 30 至约 50 重量％。此外，本发明组合物还可包含共制冷剂或增容剂如丙烷，其用于增加润滑剂的相容性和 / 或溶解度。这类增容剂（包括丙烷、丁烷和戊烷）的存在量优选为所述组合物的约 0.5 至约 5 重量％。如美国专利第 6,516,837 号所公开，还可将表面活性剂和增溶剂的组合加到本发明组合物中以增加油溶性，该专利通过引用结合在本文中。通常使用的制冷润滑剂如多元醇酯 (POE) 和聚亚烷基二醇 (PAG)、PAG 油、硅油、矿物油、烷基苯 (AB) 和聚（α - 烯烃）(PAO)（其在制冷机器中与氢氟烃 (HFC) 制冷剂一起使用）可与本发明的制冷剂组合物一起使用。市售的矿物油包括从 Witco 购买的 Witco LP250（注册商标）、从 Shrieve Chemical 购买的 Zerol300（注册商标）、从 Witco 购买的 Sunisco3GS 和从 Calumet 购买的 CalumetR015。市售的烷基苯润滑剂包括 Zerol150（注册商标）。市售酯包括新戊二醇二壬酸酯，其可以 Emery2917（注册商标）和 Hatcol2370（注册商标）购得。其他有用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和氟酯 (fluoroester)。在有些情况中，基于烃的油与由碳碘化合物组成的制冷剂具有足够的 溶解性，碳碘化合物和烃油的组合比其他类型润滑剂更稳定。这类组合因此可以是有利的。优选的润滑剂包括聚亚烷基二醇和酯。在某些实施方案中，非常优选聚亚烷基二醇，这是因为其普遍用于具体应用如移动空调中。当然，可以使用不同类型润滑剂的不同混合物。

[0136] 在某些优选的实施方案中，所述传热组合物包含约 10 重量％至约 95 重量％的式 I 化合物，更优选式 IA 和 / 或 II 化合物，甚至更优选一种或多种 HFO-1234 化合物，以及约 5 重量％至约 90 重量％的助剂，具体在某些实施方案中是共制冷剂（如 HFC-152、HFC-125 和 / 或 CF_3I）。在本文中使用术语共制冷剂不是以关于式 I 化合物的化合物相对性能的限定意义使用，而是用以确定通常有助于对于所需应用而言制冷剂组合物的理想传热特性的组合物的其他组分。在某些这类实施方案中，所述共制冷剂包括以下各物并优选基本由以下各物组成：一种或多种 HFC 和 / 或一种或多种氟碘 C1-C3 化合物如三氟碘甲烷和这些化合物彼此和与其他组分的组合。

[0137] 在优选的实施方案中，其中共制冷剂包括 HFC，优选 HFC-125。该组合物包含占总传热组合物的约 50 重量％至约 95 重量％的量，更优选约 60 重量％至约重量 90％，甚至更优选占所述组合物的约 70 重量％至约 90 重量％的量的 HFC。在这类实施方案中，本发明的化合物优选包含以下各物，甚至更优选基本由以下各物组成：HFO-1234、HFCO-1233 和这些化合物的组合，甚至更优选顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、顺式 HFCO-1233zd 和反式 HFCO-1233zd 中的任意一种或多种，其量为总传热组合物的约 5 重量％至约 50 重量％，更优选约 10 重量％至约 40 重量％，甚至更优选为所述组合物的约 10 重量％至约 30 重量％。

[0138] 在优选的实施方案中，其中共制冷剂包括碳氟碘化合物，优选 CF_3I，所述组合物包含碳氟碘化合物，其量为总传热组合物的约 15 重量％至约 50 重量％，更优选为约 20 重

量%至约40重量%，甚至更优选为所述组合物的约25重量%至约35重量%。在这些实施方案中，本发明的化合物优选包括以下各物，甚至更优选基本由以下各物组成：HFO-1234、HFCO-1233和这些化合物的组合，甚至更优选顺式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、顺式HFCO-1233zd和反式HFCO-1233zd中的任意一种或多种，其量为总传热组合物的约50重量%至约90重量%，更优选为约60重量%至约80重量%，甚至更优选为所述组合物的约65重量%至约75重量%。

[0139] 本发明的方法、系统和组合物因此通常可适于概括地结合广泛多种传热系统且特别是制冷系统如空调（包括固定空调系统和移动空调系统）、制冷、热泵系统等使用。在某些优选的实施方案中，本发明的组合物用于原先设计使用HFC制冷剂如HFC-134a或HCFC制冷剂如HCFC-22的制冷系统。本发明的优选组合物倾向于显示出HFC-134a和其他HFC制冷剂的许多所需特征，包括与常规HFC制冷剂一样高或比其低的GWP和与这些制冷剂一样高或比其高的容量和基本类似或基本匹敌这些制冷剂且优选与这些制冷剂一样高或比其更高的容量。特别地讲，申请人认识到本发明组合物的某些优选实施方案倾向于显示出相对低的全球变暖潜能（“GWP”），优选小于约1000，更优选小于约500，甚至更优选小于约150。另外，某些本发明组合物（包括通过引用结合在本文中的同时待审专利申请中所述的类共沸物的混合物）的相对恒沸性质使得它们在许多应用甚至比某些常规HFC如R-404A或HFC-32、HFC-125与HFC-134a的组合（重量比为约23：25：52的HFC-32：HFC-125：HFC134a组合，称作R-407C）更加理想地用作制冷剂。本发明的传热组合物尤其优选作为HFC-134、HFC-152a、HFC-22、R-12和R-500的替代品。

[0140] 在某些其他优选的实施方案中，本发明组合物用于原先设计使用CFC-制冷剂的制冷系统中。本发明的优选制冷组合物可用于含有常规与CFC-制冷剂一起使用的润滑剂如矿物油、聚烷基苯、聚亚烷基二醇油等的制冷系统中，或者可以与惯常与HFC制冷剂一起使用的其他润滑剂一起使用。本文中使用的术语“制冷系统”通常是指使用制冷剂提供冷却的任何系统或设备，或这类系统或设备的任何部件或部分。这类制冷系统例如包括空调、电冰箱、冷却器（包括使用离心式压缩机的冷却器）、移动制冷系统、商业制冷系统等。

[0141] 许多现有的制冷系统目前适合结合现有的制冷剂使用，且认为本发明的组合物适合在许多这类系统中使用而需要或不需要系统改变。在许多应用中，本发明的组合物可提供作为目前基于某些制冷剂的较小系统例如要求小的制冷容量、从而需要较小压缩机排量的那些系统中的替代物的优势。此外，在例如因为效率而希望使用本发明的较低容量的制冷剂组合物代替较高容量的制冷剂的实施方案中，本发明组合物的这类实施方案提供了潜在的优势。因此，优选在某些实施方案中使用本发明的组合物，特别是包含相当大比例的本发明组合物的组合物且在一些实施方案中使用基本上由本发明组合物组成的组合物作为现有制冷剂的替代品，例如：HFC-134a；CFC-12；HCFC-22；HFC-152a；五氟乙烷(HFC-125)、三氟乙烷(HFC-143a)和四氟乙烷(HFC-134a)的组合（重量比为约44：52：4的HFC-125：HFC-143a：HFC134a的组合，称为R-404A）；HFC-32、HFC-125和HFC-134a的组合（重量比为约23：25：52的HFC-32：HFC-125：HFC134a的组合，称为R-407C）；二氟甲烷(HFC-32)和五氟乙烷(HFC-125)的组合（重量比为约50：50的HFC-32：HFC-125的组合，称为R-410A）；CFC-12和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)的组合（重量比为73.8：26.2

的 CFC-12 ： HFC-152a 的组合，称为 R-500）；以及 HFC-125 和 HFC-143a 的组合（，重量比为约 50 ： 50 的 HFC-125 ： HFC143a 的组合，称为 R-507A）。在某些实施方案中，结合替代由重量比为约 20 ： 40 ： 40 的 HFC-32 ： HFC-125 ： HFC134a 的组合（称为 R-407A）或重量比为约 15 ： 15 ： 70 的 HFC-32 ： HFC-125 ： HFC134a 的组合（称为 R-407D）形成的制冷剂来使用本发明的组合物也会是有益的。还认为 本发明的组合物适于用作其他应用中的上述组合物如气溶胶、发泡剂等的替代品，如本文中其他处所说明。

[0142] 在某些应用中，本发明的制冷剂潜在地允许有益地使用较大排量的压缩机，从而产生比其他制冷剂如 HFC-134a 更好的能量效率。因此，本发明的制冷剂组合物在能量基础上为制冷剂替代应用（包括汽车空调系统和装置、商业制冷系统和装置、冷却器、家用冰箱和冷柜、一般空调系统、热泵等）提供获得竞争优势的可能性。

[0143] 许多现有制冷系统目前适合结合现有制冷剂使用，且认为本发明的组合物适合在许多这类系统中使用而需要或不需要系统改变。在许多应用中，本发明的组合物可提供作为目前基于具有相对高容量的制冷剂的系统中的替代物的优势。此外，在例如因为成本而希望使用本发明的较低容量制冷剂组合物来替代较高容量的制冷剂的实施方案中，本发明组合物的这类实施方案提供了潜在的优势。因此，优选在某些实施方案中使用本发明的组合物，特别是含有大比例以下各物且在某些实施方案中基本由以下各物组成的组合物：HFO-1234（优选顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z) 中的任意一种或多种）作为现有制冷剂如 HFC-134a 的替代物。在某些应用中，本发明制冷剂潜在地允许有益地使用较大排量的压缩机，从而产生比其他制冷剂如 HFC-134a 更好的能量效率。因此，本发明的制冷剂组合物，特别是包含顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z) 中的任意一种或多种的组合物在能量基础上为制冷剂替代应用提供了实现竞争优势的可能性。

[0144] 预期本发明组合物（特别包括包含顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、顺式 HFCO-1233zd 和反式 HFCO-1233zd 中的任意一种或多种的那些组合物）在通常结合商业空 调系统使用的冷却器中也有优势（在原始系统中或当用作制冷剂如 CFC-11、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、R-500 和 R-507A 的替代物时）。在某些这类实施方案中，优选在本发明组合物中，特别包含 HFO-1234yf 和 / 或 HFO-1234ze 的那些组合物中，包含约 0.5 重量％ - 约 30 重量％、在某些情况下更优选 0.5 重量％ - 约 15 重量％、甚至更优选约 0.5 重量％ - 约 10 重量％的辅助阻燃剂。在这一点上，应注意到在某些实施方案中本发明组合物的某些 HFO-1234 和 / 或 HFO-1225 组分相对于所述组合物中的其他组分可充当阻燃剂。因此，在该组合物中，除了 HFO-1234 和 HFO-1225 之外具有阻燃功能的组分在本文中有时称为辅助阻燃剂。

[0145] 在某些优选的实施方案中，本发明的组合物除了包含式 I 化合物（特别包括 HFO-1234（包括顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z) 中的任意一种或多种）和 HFCO-1233（特别包括顺式 HFCO-1233zd 和反式 HFCO-1233zd）、）之外，还可包含以下其他化合物中的一种或多种，所述化合物主要因其对传热特性、成本等的影响而包含在内。因此下列组分可作为共

传热流体（或在冷却操作情况下作为共制冷剂）包含在所述组合物中：

[0146] 三氯氟甲烷 (CFC-11)

[0147] 二氯二氟甲烷 (CFC-12)

[0148] 二氟甲烷 (HFC-32)

[0149] 五氟乙烷 (HFC-125)

[0150] 1,1,2,2- 四氟乙烷 (HFC-134)

[0151] 1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC-134a)

[0152] 二氟乙烷 (HFC-152a)

[0153] 1,1,1,2,3,3,3- 七氟丙烷 (HFC-227ea)

[0154] 1,1,1,3,3,3- 六氟丙烷 (HFC-236fa)

[0155] 1,1,1,3,3- 五氟丙烷 (HFC-245fa)

[0156] 1,1,1,3,3- 五氟丁烷 (HFC-365mfc)

[0157] 水

[0158] 二氧化碳。

[0159] 发泡剂、泡沫体和可发泡组合物

[0160] 发泡剂也可以包含一种或多种本发明组合物或由一种或多种本发明组合物组成。如上所述，本发明的组合物可以包含广泛范围量的本发明化合物。然而，对于本发明用作发泡剂的优选组合物，通常优选式 I 化合物，甚至更优选式 IA 和 / 或 II 化合物，其在所述组合物中的存在量为至少约 5 重量%，甚至更优选至少约 15 重量%。在某些优选的实施方案中，发泡剂包含至少约 50 重量%的本发明组合物，在某些实施方案中，发泡剂基本上由本发明组合物组成。在某些优选的实施方案中，除式 I 化合物（包括 HFO-1234（优选顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z) 中的任意一种或多种）和 HFCO-1233（优选顺式 HFCO-1233zd 和反式 HFCO-1233zd) 中的任意一种）外，本发明的发泡剂组合物还包含一种或多种以下各物：共发泡剂、填料、蒸气压调节剂、阻燃剂、稳定剂及类似助剂。本发明的共发泡剂可包括物理发泡剂、化学发泡剂（在某些实施方案中其优选包括水）或具有物理发泡剂性质和化学发泡剂性质的组合的发泡剂。还应意识到，包含在本发明组合物内的发泡剂（包括式 I 化合物以及共发泡剂）可显示出除作为发泡剂所需的那些特性外的性质。例如，预期本发明的发泡剂组合物可包含包括上述式 I 化合物的组分，它也赋予发泡剂组合物或加有它的可发泡组合物一些有益的性质。例如，式 I 化合物或共发泡剂还充当聚合物改性剂或减粘改性剂，这都在本发明范围内。

[0161] 例如，在本发明的某些优选发泡剂中可包含一种或多种广泛范围量的以下组分：烃、氢氟烃 (HFC)、醚、醇、醛、酮、甲酸甲酯、甲酸、水、反式 -1,2- 二氯乙烯、二氧化碳以及任意两种或更多种这些化 合物的组合。在醚之中，在某些实施方案中优选使用具有 1-6 个碳原子的醚。在醇之中，在某些实施方案中优选使用具有 1-4 个碳原子的醇。在醛之中，在某些实施方案中优选使用具有 1-4 个碳原子的醛。

[0162] 1. 醚

[0163] 在某些优选的实施方案中，本发明组合物特别是发泡剂组合物包含至少一种醚，优选其在所述组合物中充当共发泡剂。

[0164] 根据本发明的该方面使用的醚包括氟代醚(FE),更优选一种或多种氢-氟代醚(HFE)),甚至更优选一种或多种下式(III)的C3至C5氢-氟代醚:

[0165] $C_aH_bF_c$---O---$C_dH_eF_f$(III)

[0166] 其中

[0167] a=1-6,更优选2-5,甚至更优选3-5,

[0168] b=1-12,更优选1-6,甚至更优选3-6,

[0169] c=1-12,更优选1-6,甚至更优选2-6,

[0170] d=1-2,

[0171] e=0-5,更优选1-3,

[0172] f=0-5,更优选0-2,

[0173] 且其中所述C_a中的一个可与所述C_d中的一个连接形成环氟醚。

[0174] 本发明的某些优选实施方案涉及组合物,所述组合物包含至少一种本文中所述的氟代烯烃,优选在某些实施方案中氯氟烯烃如HFCO-1233xd,和至少一种氟-醚,更优选至少一个含2至8个、优选2至7个、甚至更优选2至6个碳原子的氢氟-醚。在某些实施方案中最优选三个碳原子的氢-氟醚。为了方便,如果本发明氢-氟醚化合物含有至少一个氢,则其在文中有时称为氢氟-醚或"HFE"。

[0175] 申请人认为,通常,根据包含在本文中的教导,根据本发明公开内容特别是根据以上确定的式(III)的氟醚通常是有效的,且与氟代烯烃化合物结合显示出实用性。但是,申请人发现,在这些氟醚中,在某些实施方案尤其涉及发泡剂组合物和泡沫体以及发泡方法的实施 方案中优选使用至少二氟代、更优选至少三氟代、甚至更优选至少四氟代的氢氟醚。在某些实施方案中尤其优选具有3至5个碳原子、更优选3至4个碳原子、甚至更优选3个碳原子的四氟代氟醚。

[0176] 在某些优选的实施方案中,本发明的醚化合物包括1,1,2,2-四氟乙基甲基醚(其在文中有时称为HFE-245pc或HFE-245cb2),包括其任何和所有异构体形式。

[0177] 本发明组合物中所含的式III化合物特别是1,1,2,2-四氟乙基甲基醚的量可视具体应用而广泛变化,含多于痕量且少于100%的所述化合物的组合物在本发明宽范围内。在优选的实施方案中,本发明组合物(特别是发泡剂组合物)包含式III化合物(包括优选的化合物群组),其量为约1重量%至约99重量%,更优选为约5重量%至约95重量%,甚至更优选为40重量%至约90重量%。

[0178] 根据本发明的某些优选实施方案优选使用一种或多种以下化合物:

[0179] CHF_2OCH_2F(HFE-143E)

[0180] CH_2FOCH_2F(HFE-152E)

[0181] CH_2FOCH_3(HFE-161E)

[0182] 环-$CF_2CH_2OCF_2O$(HFE-c234fEαβ)

[0183] 环-$CF_2CF_2CH_2O$(HFE-c234fEβγ)

[0184] $CHF_2OCF_2CHF_2$(HFE-236caE)

[0185] $CF_3CF_2OCH_2F$(HFE-236cbEβγ)

[0186] $CF_3OCHFCHF_2$(HFE-236eaEαβ)

[0187] $CHF_2OCHFCF_3$(HFE-236eaEβγ)

[0188] $CHF_2OCF_2CH_2F$(HFE-245caEα β)

[0189] $CH_2FOCF_2CHF_2$(HFE-245caEβ γ)

[0190] $CF_3OCF_2CH_3$(HFE-245cbEβ γ)

[0191] $CHF_2CHFOCHF_2$(HFE-245eaE)

[0192] $CF_3OCHFCH_2F$(HFE-245ebEα β)

[0193] $CF_3CHFOCH_2F$(HFE-245ebEβ γ)

[0194] $CF_3OCH_2CF_2H$(HFE-245faEα β)

[0195] $CHF_2OCH_2CF_3$(HFE-245faEβ γ)

[0196] $CH_2FCF_2OCH_2F$(HFE-254caE)

[0197] $CHF_2OCF_2CH_3$(HFE-254cbEα β)

[0198] $CHF_2CF_2OCH_3$(HFE-254caEβ γ)

[0199] $CH_2FOCHFCH_2F$(HFE-254eaEα β)

[0200] $CF_3OCHFCH_3$(HFE-254ebEα β)

[0201] $CF_3CHFOCH_3$(HFE-254ebEβ γ)

[0202] $CHF_2OCH_2CHF_2$(HFE-254faE)

[0203] $CF_3OCH_2CH_2F$(HFE-254fbEα β)

[0204] $CF_3CH_2OCH_2F$(HFE-254fbEβ γ)

[0205] $CH_3OCF_2CH_2F$(HFE-263caEβ γ)

[0206] $CF_3CH_2OCH_3$(HFE-263fbEβ γ)

[0207] $CH_3OCH_2CHF_2$(HFE-272fbEβ γ)

[0208] $CHF_2OCHFCF_2CF_3$(HFE-338mceEγ δ)

[0209] $CHF_2OCF_2CHFCF_3$(HFE-338mceEγ δ)

[0210] $CF_3CF_2OCH_2CF_3$(HFE-338mfEβ γ)

[0211] $(CF_3)_2CHOCHF_2$(HFE-338mmzEβ γ)

[0212] $CF_3CF_2CF_2OCH_3$(HFE-347sEγ δ)

[0213] $CHF_2OCH_2CF_2CF_3$(HFE-347mfcEγ δ)

[0214] $CF_3OCH_2CF_2CHF_2$(HFE-347mfcEα β)

[0215] $CH_3OCF_2CHFCF_3$(HFE-356mecEγ δ)

[0216] $CH_3OCH(CF_3)_2$(HFE-356mmzEβ γ)

[0217] $CF_3CF_2OCH_2CH_3$(HFE-365mcEβ γ)

[0218] $CF_3CF_2CH_2OCH_3$(HFE-365mcEγ δ)

[0219] $CF_3CF_2CF_2OCHFCF_3$(HFE-42-11meEYδ)

[0220] $CF_3CFCF_3CF_2OCH_3$

[0221] $CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$

[0222] $CF_3CFCF_3CF_2OCH_2CH_3$

[0223] $CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_2CH_3$

[0224] $CF_3CF_2CF_2OCH_3$。

[0225] 应当理解的是，根据本发明的优选方面，本发明人预期可组合使用任何两种或更多种以上提及的HFE。例如，预期根据本发明的某些优选实施方案可有利地使用由3M出售

的商品名为HFE-7100的材料（其可理解为约20％至约80％甲基九氟异丁基醚和约20％至约80％甲基九氟丁基醚的混合物）。通过其他实例，预期根据本发明的某些优选实施方案可有利地使用由3M出售的商品名为HFE-7200的材料（其可理解为约20％至约80％乙基九氟异丁基醚和约20％至约80％乙基九氟丁基醚的混合物）。

[0226] 还预期任意一种或多种以上所列HFE还可与其他化合物一起使用，包括本文中未具体列出的其他HFE和/或已知与指定氟醚形成共沸物的其他化合物。例如，已知各以下化合物与反式-二氯乙烯形成共沸物，就本发明的目的而言预期这类共沸物的使用应当被考虑在本发明的宽范围内：

[0227] $CF_3CFCF_3CF_2OCH_3$

[0228] $CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$

[0229] $CF_3CFCF_3CF_2OCH_2CH_3$

[0230] $CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_2CH_3$

[0231] $CF_3CF_2CF_2OCH_3$。

[0232] 2. 氢氟烃

[0233] 在某些实施方案中，优选特别包括本发明发泡剂组合物的本发明组合物包含作为共发泡剂的一种或多种HFC，更优选一种或多种C1-C4HFC。例如，本发明的发泡剂组合物可包含一种或多种以下各物：二氟甲烷(HFC-32)、氟乙烷(HFC-161)、二氟乙烷(HFC-152)、三氟乙烷(HFC-143)、四氟乙烷(HFC-134)、五氟乙烷(HFC-125)、五氟丙烷(HFC-245)、六氟丙烷(HFC-236)、七氟丙烷(HFC-227ea)、五氟丁烷(HFC-365)、六氟丁烷(HFC-356)以及所有这类HFC的所有异构体。

[0234] 在某些实施方案中，优选将一种或多种以下HFC异构体用作本发明组合物中的共发泡剂：

[0235] 氟乙烷(HFC-161)

[0236] 1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)

[0237] 1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)

[0238] 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)

[0239] 1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)

[0240] 1,1-二氟乙烷(HFC-152a)

[0241] 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)

[0242] 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)

[0243] 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea)

[0244] 1,1,1,2,3-五氟丙烷(HFC-245eb)

[0245] 1,1,2,2,3-五氟丙烷(HFC-245ca)

[0246] 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)

[0247] 1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)和

[0248] 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷(HFC-43-10-mee)。

[0249] 3. 烃

[0250] 在某些实施方案中，优选特别包括本发明发泡剂组合物的本发明组合物包含一种或多种烃，更优选C3-C6烃。在某些优选的实施方案中，本发明的发泡剂组合物可包含例

如：丙烷；异－和正－丁烷（优选这类丁烷各自用作热塑性泡沫体的发泡剂）；异－、正－、新－和／或环－戊烷（优选这类戊烷各自用作热固性泡沫体的发泡剂）；异－和正－己烷；和庚烷。

[0251] 特别包括发泡剂组合物的本发明组合物的某些优选实施方案包含一种或多种单氯三氟丙烯，特别是 HFCO-1233zd，和至少一种选自异－戊烷、正－戊烷、环－戊烷以及这些化合物的组合的烃，优选包含约 50 重量％至约 85 重量％的环－戊烷、甚至更优选约 65 重量％至约 75 重量％的环－戊烷的组合。

[0252] 4. 醇

[0253] 在某些实施方案中，优选特别包括本发明发泡剂组合物的本发明组合物包含一种或多种醇，优选一种或多种 C1-C4 醇。例如，本发明的发泡剂组合物可包含一种或多种以下化合物：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、叔－丁醇和辛醇。在辛醇之中，优选异辛醇（即 2- 乙基 -1- 己醇）用于发泡剂制剂和溶剂组合物中。

[0254] 特别包括发泡剂组合物的本发明组合物的某些优选实施方案包含一种或多种单氯三氟丙烯，特别是 HFCO-1233zd，和至少一种选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、叔丁醇以及这些化合物的组合的醇。

[0255] 5. 醛

[0256] 在某些实施方案中，优选特别包括本发明发泡剂组合物的本发明组合物包含一种或多种醛，特别是 C1-C4 醛（包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和异丁醛）。

[0257] 6. 酮

[0258] 在某些实施方案中，优选特别包括本发明的发泡剂组合物、气溶胶和溶剂组合物的本发明组合物包含一种或多种酮，优选 C1-C4 酮。例如，本发明的发泡剂组合物可包含一种或多种以下化合物：丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。

[0259] 7. 氯碳化合物

[0260] 在某些实施方案中，优选特别包括本发明发泡剂组合物的本发明组合物包含一种或多种碳氯化合物，更优选 C1-C3 碳氯化合物。在某些优选的实施方案中，本发明组合物可包含例如：1- 氯丙烷；2- 氯丙烷；三氯乙烯；过氯乙烯；二氯甲烷；反式 -1,2- 二氯乙烯，以及这些化合物的组合，在某些实施方案中特别是发泡剂实施方案中，特别优选反式 -1,2- 二氯乙烯。

[0261] 8. 其他化合物

[0262] 在某些实施方案中，优选特别包括本发明发泡剂组合物的本发明组合物包括一种或多种其他化合物，所述其他化合物包括水、CO_2、甲酸甲酯、甲酸、二甲氧基甲烷 (DME) 以及这些化合物的组合。在以上化合物之中，特别优选 DME 用于发泡剂组合物中并特别是与 HFCO-1233zd 组合用作本发明气溶胶组合物中的推进剂。在以上化合 物之中，特别优选水和 CO_2 用于发泡剂中并特别是与 HFCO-1233zd 组合用作本发明的推进剂。

[0263] 任意以上提及的其他化合物（预期这些其他化合物在某些实施方案中用作共发泡剂）以及可包含在本发明组合物内的任意其他组分的相对量可根据所述组合物的具体应用而在本发明的一般宽广范围内广泛变化，且所有这些相对量均被认为在本发明范围内。但是，申请人指出至少某些本发明的式 I 化合物（例如 HFO-1234ze 和 HCFO-1233zd）的一个独特优势为这类化合物相对低的易燃性和相对低的毒性。因此，在某些实施方案中，

优选本发明的发泡剂组合物包含至少一种共发泡剂和足以制备完全不易燃的发泡剂组合物的量的式 I 化合物。因此，在这些实施方案中，共发泡剂与式 I 化合物的相对量将至少部分取决于共发泡剂的易燃性。

[0264] 本发明的发泡剂组合物可包含广泛范围量的本发明化合物。但是，对于用作本发明发泡剂的优选组合物，一般优选式 I 化合物、甚至更优选式 II 化合物，所述化合物的存在量为所述组合物的至少约 1 重量%，更优选至少约 5 重量%，甚至更优选至少约 15 重量%。在某些优选的实施方案中，所述发泡剂包含至少约 50 重量%的本发明发泡剂化合物，在某些实施方案中所述发泡剂基本上由本发明的化合物组成。在这点上，应注意到一种或多种共发泡剂的使用与本发明的新颖且基本的特征一致。例如，在许多实施方案中预期将水用作共发泡剂或与其他共发泡剂（如例如戊烷、特别是环戊烷）组合使用。

[0265] 预期本发明的发泡剂组合物可以包含优选量为所述组合物的至少约 15 重量%的一种或多种 HFO-1234 和 / 或 HFCO-1233zd，特别包括顺式 HFO-1234ze、反式 HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、反式 -HFCO-1233zd 和顺式 -HFCO-1233zd 或两种或更多种这些化合物的组合。在许多优选的实施方案中，含水的共发泡剂被包括在组合物中，最优选被包括在涉及热固性泡沫体的使用的组合物中。

[0266] 在某些优选的实施方案中，本发明的发泡剂组合物包含顺式：反式重量比为约 1 ：99 至约 50 ：50、更优选约 10 ：90 至约 30 ：70 的顺式 HFO-1234ze 和反式 HFO1234ze 的组合。在某些实施方案中，可优选使用顺式：反式重量比为约 1 ：99 至约 10 ：90、优选约 1 ：99 至约 5 ：95 的顺式 HFO-1234ze 和反式 HFO-1234ze 的组合。当然，在某些实施方案中，使用其中顺式异构体以比反式异构体高的浓度存在的组合可能是合乎需要的，例如，用于适合与液体发泡剂一起使用的可发泡组合物可能是这种情况。

[0267] 在某些实施方案中，优选本发明的发泡剂组合物包含 HFCO-1233zd，更优选至少约 90 重量%的 HFCO-1233zd，更优选至少约 95 重量%的 HFCO-1233zd，甚至更优选至少约 99 重量%的 HFCO-1233zd。在某些优选的实施方案中，优选本发明的发泡剂组合物包含至少约 80 重量%的 HFCO-1233zd、甚至更优选至少约 90 重量%的 HFCO-1233zd，甚至更优选顺式 -HFCO-1233zd 和反式 -HFC-1233zd 中的任意一种或多种。

[0268] 在某些实施方案中，本发明的发泡剂组合物包含顺式 HFCO-1233zd 和反式 HFCO-1233zd 的组合。在某些实施方案中，顺式：反式的重量比为约 30 ：70 至约 5 ：95，甚至更优选约 20 ：80 至约 5 ：95，在某些实施方案中特别优选比例为 10 ：90。

[0269] 在某些优选的实施方案中，所述发泡剂组合物包含约 30 重量%至约 95 重量%，更优选约 30 重量%至约 96 重量%，更优选约 30 重量%至约 97 重量%，甚至更优选约 30 重量%至约 98 重量%，甚至更优选约 30 重量%至约 99 重量%的式 I 化合物，更优选式 II 化合物，甚至更优选一种或多种 HFO-1234 和 / 或 HFCO-1233（特别包括顺式 HFCO-1233zd、反式 HFCO-1233zd，以及这些化合物的组合），和约 5% 至约 90 重量%、更优选约 5 重量%至约 65 重量%的共发泡剂（包括一种或多种氟醚）。在某些这类实施方案中，共发泡剂包含选自以下各物的化合物且优选基本由选自以下各物的化合物组成：H_2O、HC、HE、HFC、HFE、烃、醇（优选 C2、C3 和 / 或 C4 醇）、酮、CO_2 以及任意两种或更多种这些化合物的组合。

[0270] 在其他实施方案中，本发明提供了可发泡组合物。本发明的可发泡组合物通常包含一种或多种能够生成泡沫体的组分。在某些实施方案中，所述一种或多种组分包括能够

生成泡沫体和/或可发泡组合物的热固性组合物。热固性组合物的实例包括聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫组合物以及酚醛泡沫组合物。就泡沫类型而言，特别是聚氨酯泡沫组合物，本发明提供了硬质泡沫体（闭孔、开孔两种及其任意组合）、软质泡沫体和半软质泡沫体，包括连皮泡沫体。本发明还提供了单组分泡沫体，其包括可喷雾单组分泡沫体。

[0271] 反应和发泡工艺可通过使用各种添加剂如催化剂和表面活性剂材料来促进，这些添加剂用于控制和调节孔室大小并在形成期间稳定泡沫结构。此外，就本发明发泡剂组合物而言预期任意一种或多种上述其他组分可加入本发明可发泡组合物中。在这些热固性泡沫体实施方案中，包含一种或多种本发明组合物作为可发泡组合物中发泡剂的一部分或作为两部分或多部分可发泡组合物中的一部分，其优选包含一种或多种在合适条件下能反应和/或发泡来形成泡沫或孔室结构的组分。

[0272] 在某些其他实施方案中，所述一种或多种组分包括热塑性材料，特别是热塑性聚合物和/或树脂。热塑性泡沫组分的实例包括聚烯烃，如例如式 Ar-CHCH2 的单乙烯基芳族化合物，其中 Ar 为苯系的芳族烃基如聚苯乙烯 (PS)，(PS)。合适的本发明聚烯烃树脂的其他实例包括各种乙烯树脂（包括乙烯均聚物如聚乙烯 (PE) 和乙烯共聚物、聚丙烯 (PP) 和聚对苯二甲酸乙二酯 (PET))，以及由它们形成的泡沫体，优选低密度泡沫体。在某些实施方案中，所述热塑性可发泡组合物为可挤出的组合物。

[0273] 本发明还涉及泡沫体，优选闭孔泡沫体，其可由含有包含本发明组合物的发泡剂的聚合物泡沫体制剂制备。在其他实施方案中，本发 明提供了可发泡组合物，其包含热塑性或聚烯烃泡沫体，如聚苯乙烯 (PS)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 和聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)，优选低密度泡沫体。

[0274] 特别优选的组合物

[0275] A. 含 1,1,1- 三氟 -3- 氯丙烯 (HFO-1233zd) 的组合物

[0276] 申请人已研发出数种组合物，其包括主要组分三氟一氯丙烯优选 $CF_3CH=CHCl$(HFO-1233zd) 和至少一种其他化合物。在这些组合物中，HFO-1233zd 的量可广泛变化，包括在所有情况中构成组合物中所有其他组分所占之后的组合物余量。在某些优选的实施方案中，三氟一氯丙烯优选各反式 HFCO-1233zd、顺式 HFCO-1233zd 以及这些化合物的组合在组合物中的量可在以下范围内：约 1 重量%至约 99 重量%；约 80 重量%至约 99 重量%；约 1 重量%至约 20 重量%；约 1 重量%至约 25 重量%；约 1 重量%至约 30 重量%；约 1 重量%至约 50 重量%。在下表中描述了该类型的优选组合物，所有百分数均为重量百分比且应理解为结合表中指定的其他化合物以词“约”修饰。此外，应理解的是下表适用于各反式 -HFCO-1233zd、顺式 HFCO-1233zd 和这两种化合物的所有组合和比例。

[0277] 与 HFCO-1233zd 的组合 *

[0278]

其他化合物		优选范围	第二优选范围	第三优选范围
HFO				
	氯氟丁烯	1-99	1-20	80-99
	四氟丁烯	1-99	1-20	80-99
	五氟丁烯	1-99	1-20	80-99
	HFO-1354	1-99	1-20	80-99
	HFO-1345	1-99	1-20	80-99
	反式-HFO-1234ze	1-99	1-20	80-99
	顺式-HFO-1234ze	1-99	1-20	80-99
	HFO-1234yf	1-99	1-20	80-99

[0279]

	HFO-1225yc	1-99	1-50	na
	CF3CH=CHCF3(E&Z)	1-99	1-50	na
	(CF3)2CFCH=CHF(E&Z)	1-99	1-50	2a
	(CF3)2CFCH=CF2	1-99	1-50	na
	CF3CHFC=CHF(E&Z)	1-99	1-50	na
	(C2F5)(CF3)C=CH2	1-99	1-50	na
	三氟丙烯(所有异构体)	1-99	1-50	na
	(C2F5)(CF3)C=CH2	1-99	1-50	na
	反式 CHF=CFCHF2(HFO-1234yeZ)	1-99	1-20	80-99
	顺式 CHF=CFCHF2(HFO-1234yeE)	1-99	1-20	80-99
HFC				
	HFC-245fa	1-99	1-70	na
	HFC-245eb	1-99	1-70	na
	HFC-245ca	1-99	1-70	na
	HFC-227ea	1-99	1-70	na
	HFC-236ea	1-99	1-70	na
	HFC-236fa	1-99	1-70	na
	HFC-134a	1-99	1-70	na
	HFC-134	1-99	1-70	na
	HFC-152a	1-99	1-70	na
	HFC-32	1-99	1-70	na
	HFC-125	1-99	1-70	na
	HFC-143a	1-99	1-70	na
	HFC-365mfc	1-99	1-70	na
	HFC-161	1-99	1-70	na
	HFC-43-10mee	1-99	1-70	na
HFE				
	CHF2-O-CHF2	1-99	na	na
	CHF2-O-CH2F	1-99	na	na
	CH2F-O-CH2F	1-99	na	na
	CH2F-O-CH3	1-99	na	na
	环-CF2-CH2-CF2-O	1-99	na	na

[0280]

	环-CF2-CF2-CH2-O	1-99	na	na
	CHF2-O-CF2-CHF2	1-99	na	na
	CF3-CF2-O-CH2F	1-99	na	na
	CHF2-O-CHF-CF3	1-99	na	na
	CHF2-O-CF2-CHF2	1-99	na	na
	CH2F-O-CF2-CHF2	1-99	na	na
	CF3-O-CF2-CH3	1-99	na	na
	CHF2-CHF-O-CHF2	1-99	na	na
	CF3-O-CHF-CH2F	1-99	na	na
	CF3-CHF-O-CH2F	1-99	na	na
	CF3-O-CH2-CHF2	1-99	na	na
	CHF2-O-CH2-CF3	1-99	na	na
	CH2F-CF2-O-CH2F	1-99	na	na
	CHF2-O-CF2-CH3	1-99	na	na
	CHF2-CF2-O-CH3(254pc)	1-99	na	na
	CH2F-O-CHF-CH2F	1-99	na	na
	CHF2-CHF-O-CH2F	1-99	na	na
	CF3-O-CHF-CH3	1-99	na	na
	CF3-CHF-O-CH3	1-99	na	na
	CHF2-O-CH2-CHF2	1-99	na	na
	CF3-O-CH2-CH2F	1-99	na	na
	CF3-CH2-O-CH2F	1-99	na	na
	CF2H-CF2-CF2-O-CH3	1-99	na	na
烃			1-99	na
	丙烷	1-99	na	na
	丁烷	1-99	na	na
	异丁烷	1-99	na	na
	正戊烷(高 HFO(high HFO))	1-99	na	na
	正戊烷(高正戊烷)	1-99	na	na
	异戊烷(高 HFO)	1-99	na	na
	异戊烷(高异戊烷)	1-99	na	na
	新戊烷(高 HFO)	1-99	na	na
	新戊烷(高新戊烷)	1-99	na	na
	环戊烷(高 HFO)	1-99	na	na

[0281]

	环戊烷(高环戊烷)	1-99	na	na
	正己烷	1-99	na	na
	异己烷	1-99	na	na
	庚烷	1-99	na	na
醇				
	甲醇	1-50	1-20	na
	乙醇	1-50	1-20	na
	丙醇	1-50	1-20	na
	异丙醇	1-50	1-20	na
	丁醇	1-50	1-20	na
	异丁醇	1-50	1-20	na
	叔丁醇	1-50	1-20	
醚				
	二甲基醚	1-50	na	na
	甲基乙基醚	1-50	1-30	na
	乙醚	1-50	na	na
	甲基丙基醚	1-50	1-30	na
	甲基异丙基醚	1-50	1-30	na
	乙基丙基醚	1-50	1-30	na
	乙基异丙基醚	1-50	1-30	na
	二丙基醚	1-50	1-30	na
	二异丙基醚	1-50	1-30	na
	二甲基氧基甲烷	1-50	1-30	na
	二乙氧基甲烷	1-50	1-30	na
	二丙氧基甲烷	1-50	1-30	na
	二丁氧基甲烷	1-50	1-30	na
醛				
	甲醛	1-99	10-90	10-80
	乙醛	1-99	10-90	10-80
	丙醛	1-99	10-90	10-80
	丁醛	1-99	10-90	10-80
	异丁醛	1-99	10-90	10-80

[0282]

酮				
	丙酮	1-50	1-30	na
	甲基乙基酮	1-50	1-30	na
	甲基异丁基酮	1-50	1-30	na
其他				
	甲酸甲酯	1-99	10-90	10-80
	甲酸	1-99	10-90	10-80
	水	1-99	1-50	1-30
	反式-1,2 二氯乙烯	1-99	1-50	1-30
	二氧化碳	1-99	10-90	10-80
	顺式 -HFO-1234ze+HFO-1225yez	1-25/1-50	na	na
	所有以上化合物+水			
	所有以上化合物+CO_2			
	所有以上化合物+反式-1,2 二氯乙烯			
	所有以上化合物+甲酸甲酯			
	顺式-HFO-1234ze+CO_2			
	顺式 -HFO-1234ze+HFO-1225yez+ CO_2			
	顺式 -HFO-1234ze+HFC-245fa	1-25/1-50	1-20/1-25	1-15/1-10

[0283] *- 各组合理解为具有顺式 HFCO-1233zd 或反式 HFCO-1233zd 以及顺式化合物和反式化合物的所有组合。

[0284] 在共发泡剂包含 H_2O 的优选的实施方案中，所述组合物包含 H_2O 的量为总发泡剂组合物的约 5 重量％至约 50 重量％，更优选总发泡剂的约 10 重量％至约 40 重量％，甚至更优选约 10 重量％至约 20 重量％。

[0285] 在共发泡剂包含 CO_2 的优选的实施方案中，所述组合物包含 CO_2 的量为总发泡剂组合物的约 5 重量％至约 60 重量％，更优选总发泡剂的约 20 重量％至约 50 重量％，甚至更优选约 40％至约 50 重量％。

[0286] 在共发泡剂包含醇（优选 C2、C3 和 / 或 C4 醇）的优选的实施方案中，所述组合物包含醇的量为总发泡剂组合物的约 5 重量％至约 40 重量％，更优选总发泡剂的约 10 重量％至约 40 重量％，甚至更优选约 15 重量％至约 25 重量％。

[0287] 对于包含 HFC 共发泡剂的组合物，所述 HFC 共发泡剂（优选 C2、C3、C4 和 / 或 C5HFC，甚至更优选二氟甲烷 (HFC-152a) (HFC-152a 特别优选用于挤出热塑性塑料）和 / 或

五氟丙烷(HFC-245))优选在组合物中的存在量为总发泡剂组合物的约5重量%至约80重量%,更优选总发泡剂的约10重量%至约75重量%,甚至更优选约25重量%至约75重量%。此外,在这类实施方案中,HFC优选为C2-C4HFC,甚至更优选C3HFC,在某些实施方案中,非常优选五氟代C3HFC如HFC-245fa。

[0288] 对于包含HFE共发泡剂的组合物,HFE共发泡剂(优选C2、C3、C4和/或C5HFE,甚至更优选HFE-254(特别包括HFE-254pc))优选在组合物中的存在量为总发泡剂组合物的约5重量%至约80重量%,更优选总发泡剂的约10重量%至约75重量%,甚至更优选约25重量%至约75重量%。此外,在这类实施方案中,HFE优选为C2-C4HFE,甚至更优选为C3HFC,在某些实施方案中,非常优选四氟代C3HFE。

[0289] 对于包含HC共发泡剂的组合物,HC共发泡剂(优选C3、C4和/或C5HC)优选在组合物中的存在量为总发泡剂组合物的约5重量%至约80重量%,甚至更优选总发泡剂的约20重量%至约60重量%。

[0290] 方法和系统

[0291] 预期所有目前用于形成泡沫体的已知并可用的方法和系统可易于改进以便结合本发明使用。例如,本发明的方法通常需要将本发明 的发泡剂加入可发泡或泡沫体形成组合物中,然后优选通过一个步骤或一系列步骤(包括使本发明的发泡剂体积膨胀)使组合物发泡。通常,预期目前用于加入发泡剂和发泡的系统和装置可易于改进以便根据本发明使用。事实上,认为本发明的一个优势在于提供一种改良的发泡剂,其通常与现有发泡方法和系统相容。

[0292] 因此,本领域技术人员可以理解本发明包含用于形成各种类型泡沫体的方法和系统,所述泡沫体包括热固性泡沫体、热塑性泡沫体和就地形成的泡沫体。因此,本发明的一个方面是在常规处理条件下结合常规发泡设备如聚氨酯发泡设备使用本发明发泡剂。因此本发明的方法包括母料型操作、共混型操作、加入第三物流发泡剂和在发泡头处加入发泡剂。

[0293] 关于热塑性泡沫体,优选的方法通常包括将本发明的发泡剂引入热塑性材料,优选热塑性聚合物如聚烯烃中,然后使热塑性材料经受有效引起发泡的条件。例如,将发泡剂引入热塑性材料的步骤可包括将发泡剂引入含有热塑性塑料的螺旋挤出机中,引起发泡的步骤可包括降低热塑性材料上的压力,因此导致发泡剂膨胀并有助于材料的发泡。

[0294] 本领域技术人员特别考虑到本文所含的公开内容会意识到形成本发明发泡剂和/或将其加入可发泡组合物中的顺序和方式通常不影响本发明的可操作性。例如,在可挤压泡沫体的情况下,发泡剂的各种组分,甚至本发明组合物的组分可以在引入挤出设备之前并未混合,或者甚至这些组分并未加到挤出设备中的相同位置。此外,发泡剂可以直接引入或作为预混合料的一部分引入,然后将其进一步加到可发泡组合物的其他部分中。

[0295] 因此,在某些实施方案中,可希望在挤出机中第一位置处引入发泡剂的一种或多种组分,其位于加入发泡剂的一种或多种其他组分的位置的上游,期望这些组分将在挤出机中聚集和/或用这样的方式更有效地操作。尽管如此,在某些实施方案中,将发泡剂的两种或更多 种组分提前组合,直接或作为预混合料的一部分共同引入可发泡组合物中,然后将预混合料进一步加到可发泡组合物的其他部分中。

[0296] 在某些优选实施方案中,分散剂、孔室稳定剂、表面活性剂和其他添加剂也可加

入本发明的发泡剂组合物中。表面活性剂为任选的，但优选将其加入以充当孔室稳定剂。一些代表性的材料通常以 DC-193、B-8404 和 L-5340 的名称出售，其通常为如美国专利第 2,834,748 号、第 2,917,480 号和第 2,846,458 号中所公开的那些聚硅氧烷聚氧化烯嵌断共聚合物，所述专利各自通过引用结合在本文中。其他任选用于发泡剂混合物的添加剂可包括阻燃剂如磷酸三（2- 氯乙基）酯、磷酸三（2- 氯丙基）酯、磷酸三（2,3- 二溴丙基）酯、磷酸三（1,3- 二氯丙基）酯、磷酸氢二铵、各种卤代芳族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯及其类似物。

[0297] 根据本发明的泡沫体实施方案可以使用或改进使用如在“Polyurethanes Chemistry and Technology（聚氨酯化学和技术）”，卷 I 和 II，Saunders 和 Frisch，1962，John Wiley and Sons，New York，NY 中所描述本领域公知的任意方法，该文献通过引用结合在本文中。

[0298] 推进剂和气溶胶组合物

[0299] 在另一方面，本发明提供了包含本发明组合物或基本由本发明组合物组成的推进剂组合物。在某些优选的实施方案中，这些推进剂组合物优选为单独或组合有其他已知推进剂的可雾化组合物。

[0300] 在一个方面，本发明组合物可用于推进物体，所述物体包括固体和 / 或液态物体和 / 或气态物体，其通过向这些物体施加本发明组合物产生的力来进行，如将通过本发明组合物的膨胀来发生。例如，这样的力可优选至少部分地通过本发明组合物从液体到气体的相变化和 / 或通过由于随着本发明组合物从加压容器离开而产生的实质压力降低所释放的力来提供。这样，本发明的组合物可用来向待推进物体施加一阵力或持续力。因此，本发明包括系统、容器和装置，其包括本 发明的组合物且经构建以用希望的力量推进或移动物体（其为液态物体或固态物体或气态物体）。这些用途的实例包括可使用容器（如加压罐和类似装置），通过推进力开启管路、通路或管口的注口、管道或堵盖。另一应用包括使用本发明组合物推进固态物体穿过外界，特别是环境空气，所述固态固体例如为子弹、球粒、手榴弹、网、霰弹、豆袋、焊条或其他单个系绳或无系射弹。在其他实施方案中，本发明组合物可用来施加运动如分散运动，使回转仪、离心机、玩具或其他物体旋转，或施加推进力到固态物体如爆竹、五彩纸屑、球粒、军用品和其他固态物体。在其他应用中，本发明组合物提供的力可用来推动或控制物体包括火箭或其他抛射体的运转。

[0301] 本发明的推进剂组合物优选包含喷雾材料和推进剂，所述推进剂包含本发明组合物或基本由本发明组合物组成或由本发明组合物组成。惰性成分、溶剂和其他材料也可存在于可雾化混合物中。优选可雾化组合物为气溶胶。合适的雾化材料包括但不局限于化妆品材料如除臭剂、香水、头发喷雾剂、清洁剂、润滑剂以及医药材料如抗哮喘药物。术语医药材料在本文中以其广义使用以包括任意和所有（或至少被认为）关于治疗、诊断方法、减轻疼痛和类似治疗有效的材料，因而可包括例如药物和生物学活性物质。在某些优选实施方案中，药物材料适于吸入。药物或其他药剂优选以治疗量存在于组合物中，所述组合物余量的重要部分包含本发明的式 I 化合物，优选 HFO-1234，甚至更优选顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z) 中的任意一种或多种。

[0302] 用于工业、消费者或医学用途的气溶胶产品一般包含一种或多种推进剂以及一种

或多种活性成分、惰性成分或溶剂。推进剂提供使产品以雾化形式喷出的力。虽然一些气溶胶产品用压缩气体如二氧化碳、氮气、一氧化二氮和甚至空气推进，但大部分商业气溶胶使用液化气体推进剂。最常使用的液化气体推进剂是烃如丁烷、异丁烷和丙烷。还使用二甲醚和HFC-152a(,1,1-二氟乙烷)，其单独或与烃推进剂共混使用。遗憾的是，所有这些液化气体推进剂都非常易燃，它们加入气溶胶制剂常常将产生易燃的气溶胶产物。

[0303] 申请人已经开始意识到对不易燃的液化气体推进剂（用其配制气溶胶产品）的持续需要。本发明提供了本发明的组合物，特别并优选包含HFO-1234，甚至更优选顺式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)和HFO-1234ye(Z)中的任意一种或多种的组合物，用于某些工业气溶胶产品例如包括雾化清洁剂、润滑剂等中，以及用于医药气溶胶例如包括释放药物至肺或粘膜。气溶胶的实例包括计量剂量吸入剂(MDI)，用于治疗哮喘和其他慢性障碍性肺病并用于输送药物至可达到的粘膜或鼻内。因此，本发明包括用于治疗生物体（如人类或动物）的小病、疾病和类似健康相关问题的方法，其包括施用含有药物或其他治疗组分的本发明组合物至需要治疗的生物体上。在某些优选的实施方案中，施用本发明组合物的步骤包括提供含有本发明组合物的MDI（例如，将组合物引入MDI中），然后从MDI排出本发明的组合物。

[0304] 本发明的组合物特别是包含以下各物中的任意一种或多种或基本上由以下各物中的任意一种或多种组成的组合物：顺式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)和HFO-1234ye(Z)能够提供基本上不促使全球变暖的不易燃、液化气体推进剂和气溶胶。本发明的组合物可用于配制各种工业气溶胶或其他可雾化组合物如接触清洁剂、除尘剂、润滑剂喷雾等，以及消费型气溶胶如个人护理产品、家庭产品和汽车产品。特别优选将HFO-1234ze用作医药气溶胶如计量剂量吸入剂中的推进剂组合物的重要组分。本发明的医药气溶胶和/或推进剂和/或可雾化组合物在许多应用中除了式(I)或(II)化合物（顺式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)和HFO-1234ye(Z)中的任意一种或多种）之外还包含药物如β-激动剂、皮质醇或其他药物，以及任选其他成分如表面活性剂、溶剂、其他推进剂、矫味剂和其他赋形剂。本发明的组合物不同于过去用于这些应用的许多组合物，具有优良的环境性质，不用考虑对全球变暖的潜在作用。因此，在某些优选的实施方案中，本发明的组合物因此提供具有极低全球变暖潜能的基本不易燃的液化气体推进剂。

[0305] 矫味剂和芳香剂

[0306] 当本发明的组合物用作矫味剂制剂和芳香剂制剂载体的部分且特别是用作其载体时，其也提供优势。为此目的，通过测试方法证实本发明组合物的适用性，在所述测试程序中，将0.39克茉莉酮放入厚壁玻璃管中。将1.73克R-1234ze加入所述玻璃管中。随后将该管冷冻并密封。解冻所述管后，发现混合物具有一个液相。溶液包含20重量%茉莉酮和80重量%的R-1234ze，因此，确定其有利于用作矫味剂制剂和芳香剂的载体。还确定其作为生物学活性化合物（如生物质）和包括从植物得到的芳香剂的提取剂的潜能。在某些实施方案中，在提取应用中可优选使用本发明组合物，其中本发明流体在其超临界状态下进行提取。下文中描述涉及在超临界或接近超临界状态下使用本发明组合物的其他应用。

[0307] 发泡剂

[0308] 本发明组合物的一个潜在优势是优选的组合物在大部分环境条件下是气态的。该

特性允许它们填充空间而不显著增加所充满空间的重量。此外，本发明的组合物能够被压缩或液化以便相对容易地运输和贮存。因此，例如本发明的组合物可以优选但并非必须以液态形式包含在密闭容器如加压罐中，所述容器具有适于释放组合物进入其将在至少一段时间以压缩气体形式存在的另一环境的喷嘴。例如，这类应用可在罐内包括本发明组合物，所述罐适于连接至轮胎如可以在移 动车辆（包括小汽车、卡车和飞机）上使用的轮胎。根据该实施方案的其他实例包括本发明组合物在类似装置中用以使空气袋或其他球囊（包含其他保护性球囊）膨胀以在至少一段时间内在压力下容纳气态材料的用途。另外对于固定容器如小罐的使用，本发明组合物可根据本发明的这个方面通过含有液态或气态的本发明组合物的软管或其他系统而应用，并按照具体应用的需要通过所述软管或其他系统可将其引入这类加压环境中。

[0309] 方法和系统

[0310] 本发明的组合物可结合多种方法和系统使用，包括作为传热方法和系统中的传热流体，如作为制冷、空调和热泵系统中所使用的制冷剂。本发明的组合物还有利地用于产生气溶胶优选包含这类系统和方法中的气溶胶推进剂或由其组成的系统和方法中。本发明的某些方面中还包括形成泡沫体的方法和灭火和阻燃的方法。在某些方面，本发明还提供了从制品中除去残渣的方法，其中在这类方法和系统中将本发明组合物用作溶剂组合物。

[0311] 传热方法和系统

[0312] 优选的传热方法通常包括提供本发明的组合物，并将热传送至所述组合物或通过明显传热、相变传热或它们的组合自所述组合物传送热。例如，在某些优选的实施方案中，本发明的方法提供了包含本发明的制冷剂的制冷系统和通过冷凝和 / 或蒸发本发明组合物进行加热或冷却的方法。在某些优选的实施方案中，包括直接或间接地冷却其他流体或者直接或间接地冷却物体在内的冷却方法包括冷凝包含本发明组合物的制冷剂组合物，随后在待冷却制品附近蒸发所述制冷剂组合物。本文使用的术语“物体”意图是不仅指无生命的物体，也指活组织，一般包括动物组织，尤其是人类组织。例如，本发明的某些方面包括出于一种或多种治疗目的而将本发明组合物应用于人类组 织，例如止痛技术，作为预麻醉剂，或作为包括降低被治疗身体的温度的治疗的一部分。在某些实施方案中，应用于所述物体包括优选在具有单向排出阀和 / 或喷嘴的加压容器中提供在压力下为液态形式的本发明组合物，通过喷雾将所述液体从所述加压容器中释放或者以其他方式将所述组合物施用到所述物体上。当液体从喷雾表面蒸发时，表面冷却。

[0313] 加热流体或物体的某些优选方法包括将包含本发明组合物的制冷剂组合物在待加热流体或物体附近冷凝，然后将所述制冷剂组合物蒸发。根据本文中的公开内容，本领域的技术人员根据本发明将容易地能够加热或冷却制品而无需过多实验。

[0314] 申请人已发现在本发明的系统和方法中，许多重要的制冷系统性能参数相对接近于 R-134a 的参数。由于许多现有制冷系统是针对 R-134a 或针对具有与 R-134a 类似性质的其他制冷剂而设计，本领域技术人员将理解在对所述系统进行较小改进的情况下就可用作 R-134a 等制冷剂的替代品的低 GWP 和 / 或低臭氧消耗制冷剂的重要优势。预期在某些实施方案中本发明提供改型方法，其包括用本发明的组合物替代现有系统中的传热流体（如制冷剂）而不对所述系统进行大量改进。在某些优选的实施方案中，所述替代步骤是顺便 (drop-in) 替代，即无需对所述系统作大量重新设计，并且不需要为了容纳作为传热液体的

本发明组合物而替换设备的主要项目。在某些优选的实施方案中，所述方法包括顺便替代，其中所述系统的容量为替代之前的系统容量的至少约 70％，优选至少约 85％，并且甚至更优选至少约90％。在某些优选的实施方案中，所述方法包括顺便替代，其中所述系统的吸入压力和 / 或排出压力且甚至更优选二者都是替代之前的系统的吸入压力和 / 或排出压力的至少约 70％，更优选至少约 90％且甚至更优选至少约 95％。在某些优选的实施方案中，所述方法包括顺便替代，其中所述系统的质量流量是替代之前的质量流量的至少约 80％，并且甚至更优选至少 90％。

[0315] 在某些实施方案中，本发明提供了通过从流体或物体吸热，优选通过在待冷却流体或物体附近蒸发本发明的制冷剂组合物以产生含有本发明组合物的蒸气来冷却。优选方法包括通常使用压缩机或类似设备在相对高的压力下对制冷剂蒸气加压以产生本发明组合物的蒸气的另外步骤。通常，压缩蒸气的步骤导致对蒸气加热，因此引起较高压力蒸气的温度增加。优选在这些实施方案中，本发明的方法包括从该较高温度较高压力的蒸气移除至少一部分通过蒸发和压缩步骤加入的热。该热量移除步骤优选包括在冷凝高温高压蒸气的同时，使所述蒸气处于较高压力条件下以产生包含本发明组合物的较高压力液体。然后优选使该较高压力的液体在压力下经历标称等焓降低以产生相对低温低压的液体。在这些实施方案中，这样降低温度的制冷剂液体然后通过从待冷物体或流体传热来蒸发。

[0316] 在本发明另一方法的实施方案中，本发明的组合物可在用于进行加热的方法中使用，所述方法包括在待加热液体或物体附近冷凝包含所述组合物的制冷剂。如以上提及的这类方法常常为上述制冷循环的逆循环。

[0317] 发泡方法

[0318] 本发明的一个实施方案涉及形成泡沫体且优选聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫体的方法。这些方法通常包括提供本发明的发泡剂组合物，将发泡剂组合物加入（直接或间接地）可发泡组合物中，使可发泡组合物在有效形成泡沫体或孔室结构的条件下反应，如本领域公知的那样。根据本发明的泡沫体实施方案可以使用或改进使用如在“Polyurethanes Chemistry and Technology（聚氨酯化学和技术）”，卷 I 和 II，Saunders 和 Frisch，1962，John Wiley and Sons，New York，NY 中所描述的本领域公知的任意方法，该文献其通过引用结合在本文中。通常，这类优选的方法包括通过化合异氰酸酯、多元醇或多元醇混合物、包含一种或多种本发明组合物的发泡剂或发泡剂混合物、其他材料如催化剂、表面活性剂和任选的阻燃剂、着色剂或其他添加剂来制备聚氨酯或聚异氰脲酯泡沫体。

[0319] 在许多应用中，方便地提供在预共混制剂中的聚氨酯或聚异氰脲酯泡沫体的组分。更一般地讲，泡沫体制剂被预共混于两种组分中。异氰酸酯和任选某些表面活性剂和发泡剂构成第一组分，通常称为“A”组分。多元醇或多元醇混合物、表面活性剂、催化剂、发泡剂、阻燃剂和其他异氰酸酯反应性组分构成第二组分，通常称为“B”组分。因此，通过将 A 和 B 副组分混合在一起容易地制备聚氨酯或聚异氰脲酯泡沫体，当少量制备时可通过手动方式混合，优选通过机器混合技术形成块状体、厚板、层压片、原位浇铸面板和其他成品、喷雾用泡沫体、泡沫等。任选地，可将其他成分如阻燃剂、着色剂、辅助发泡剂和甚至其他多元醇作为第三物流加到混合头或反应位点处。然而，最优选将它们都并入上述的一种 B- 组分中。

[0320] 也可以使用本发明的组合物制备热塑性泡沫体。例如，可以常规方法使常规聚苯

乙烯和聚乙烯制剂与此类组合物组合来生成硬质泡沫体。

[0321] 清洁方法

[0322] 本发明还提供通过向产品、零件、元件、基材或任何其他制品或其部分施用本发明组合物而从其中除去污染物的方法。为了方便，在本文中使用的术语“制品”是指所有这些产品、零件、元件、基材等，进一步意指其任意表面或部分。此外，术语“污染物”意指在制品上存在的任意不需要的材料或物质，即使这类物质是有意放置在该制品上的。例如，在半导体装置制造中通常将光阻材料沉积到基材上以形成用于蚀刻操作的掩模，随后从基材上除去光阻材料。在本文中使用的术语“污染物”旨在包括且涵盖此类光阻材料。

[0323] 本发明优选的方法包括将本发明的组合物施用到制品上。尽管预期大量和各种清洁技术可使用本发明的组合物以获得良好的优势，但 是认为结合超临界清洁技术使用本发明的组合物是特别有利的。美国专利第 6,589,355 号中公开了超临界清洁技术，该专利被转让给本发明的受让人，其通过引用结合在本文中。对于超临界清洁应用，在某些实施方案中优选在本发明的清洁组合物中除了 HFO-1234（优选顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z) 中的任意一种或多种）之外还包含一种或多种其他组分如二氧化碳和已知结合超临界清洁应用使用的其他另外组分。在某些实施方案中，还可能并希望结合特殊蒸气去油和溶剂清洁方法使用本发明的清洁组合物。

[0324] 降低易燃性的方法

[0325] 根据某些其他的优选实施方案，本发明提供了用于降低流体易燃性的方法，所述方法包括向所述流体中加入本发明的化合物或组合物。根据本发明可以降低与任意宽范围的其他可燃流体相关的易燃性。例如，根据本发明，可降低与流体如环氧乙烷、易燃的氢氟烃和烃（包括 :HFC-152a、1,1,1- 三氟乙烷 (HFC-143a)、二氟甲烷 (HFC-32)、丙烷、己烷、辛烷等）相关的易燃性。对于本发明的目的，可燃流体可以是如借助于任意标准常规试验法如 ASTM E-681 等来测定在空气中显示易燃性范围的任意流体。

[0326] 可以加入任意合适量的本发明化合物或组合物以根据本发明降低流体的易燃性。如本领域技术人员所公认，加入量将至少部分取决于目标流体的可燃程度和希望降低其易燃性的程度。在某些优选的实施方案中，加到可燃流体中的化合物或组合物的量有效使得目标流体基本上不可燃。

[0327] 阻燃方法

[0328] 本发明进一步提供了阻燃方法，所述方法包括使火焰与包含本发明化合物或组合物的流体接触。可使用用于使火焰与本发明组合物接 触的任意合适方法。例如，本发明的组合物可以喷射、倾注等到火焰上，或者可将至少部分火焰浸于组合物中。根据本文中的教导，本领域技术人员将能够容易地适应本发明中使用的各种常规阻燃装置和方法。

[0329] 灭菌方法

[0330] 许多制品、装置和材料（特别是医药领域中所用的）由于健康和安全原因如病人和医院工作人员的健康和安全必须在使用之前灭菌。本发明提供了灭菌的方法，包括使待灭菌的制品、装置和材料与本发明的化合物和组合物（包含式 I 化合物，优选 HFO-1234，甚至更优选顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z) 中的任意一种或多种以及一种或多种灭菌剂）接触。虽

然许多灭菌剂为本领域公知并被认为是适合结合本发明使用，但在某些优选实施方案中，灭菌剂包括环氧乙烷、甲醛、过氧化氢、二氧化氯、臭氧和这些化合物的组合。在某些实施方案中，环氧乙烷是优选的灭菌剂。本领域技术人员考虑到本文中包含的教导，将能容易地确定将结合本发明灭菌组合物和方法使用的灭菌剂和本发明化合物的相对比例，所有这些范围都在发明的宽广范围内。如本领域技术人员所知，某些灭菌剂如环氧乙烷是相对易燃的组分，且本发明化合物连同其他组分以将灭菌组合物的易燃性有效降低至可接受的程度的量存在于本发明组合物中。

[0331] 本发明的灭菌方法可以是本发明的高温或者低温灭菌，其包括在约 250° F 至约 270° F 的温度下、优选在基本密封的腔室内使用本发明的化合物或组合物。通常可在小于约 2 小时完成该过程。然而，一些制品如塑料件和电学部件不能抵挡这样的高温，其需要低温灭菌。在低温灭菌法中，在约室温至约 200° F 温度下、更优选在约室温至约 100° F 温度下将待灭菌制品暴露于含有本发明组合物的流体中。

[0332] 本发明的低温灭菌优选在基本密封的、优选气密的腔室内进行至少两步处理。在第一步骤（灭菌步骤）中，将已清洁并包装在透气袋中的制品放置在腔室中。然后通过抽真空或者用蒸气替代空气从所述腔室中排出空气。在某些实施方案中，优选将蒸气注入腔室中达到优选约 30％至约 70％范围的相对湿度。在达到希望的相对湿度后，这样的湿度可使引入腔室中的灭菌剂的灭菌效力最大化。在经过足以使灭菌剂穿过包装并到达制品的孔隙的一段时间以后，从腔室中排出灭菌剂和蒸气。

[0333] 在该方法的优选第二步骤（通风步骤）中，使制品通风以除去灭菌剂残余物。在毒性灭菌剂的情况下除去这些残余物特别重要，尽管这在使用本发明的基本无毒化合物的情况下是任选的。典型的通风法包括空气冲洗、连续通风和两者结合。空气冲洗是一组工序，通常包括在相对短的时间例如 12 分钟内排空腔室，然后在大气压或更高压力下将空气引入腔室。重复该循环许多次，直至达到所需的灭菌剂去除程度。连续的通风一般包括通过在腔室一侧的进口引入空气且通过对在腔室另一侧的出口施加微量真空而使空气经该出口抽出。经常组合两种方法。例如，一种常用的方法包括进行空气冲洗，然后通风循环。

[0334] 超临界方法

[0335] 预期通常可在超临界或接近超临界状态下使用本发明的组合物实施本文中所述的许多用途和方法。例如，本发明组合物可在本文中提及的溶剂和溶剂提取应用中使用，特别是结合材料如生物碱（其通常从植物来源获得）（如咖啡因、可待因和罂粟碱）、有机金属材料如金属茂（其通常可用作催化剂）和矫味剂以及芳香剂如茉莉酮使用。

[0336] 本发明组合物优选在其超临界或接近超临界状态下可结合包括在固相载体上沉积催化剂特别是有机金属催化剂而使用。在一个优选的实施方案中，这些方法包括产生磨碎催化剂颗粒的步骤，优选在超临界或接近超临界状态下通过从本发明组合物中沉淀这些催化剂颗 粒而进行。预期在某些优选的实施方案中，根据本发明方法制备的催化剂将显示优异的活性。

[0337] 还预期本文中所述的某些 MDI 方法和装置可以利用细小分散形式的药物，并且在这类情况下预期本发明提供包括将这些细小分散的药物颗粒如舒喘宁 (albuterol) 并入本发明流体的步骤的方法，所述步骤优选通过在优选处于超临界或接近超临界状态的本发明组合物中溶解这些颗粒。如果当本发明流体处于超临界或接近超临界状态下时所述材料

的溶解度较低，则可以优选使用夹带剂如醇。

[0338] 还预期可使用处于超临界或接近超临界状态下的本发明组合物来清洁电路板和其他电子材料和制品。

[0339] 在本发明组合物中某些材料可能具有非常有限的溶解度，特别是当本发明组合物处于超临界或接近超临界状态下时。对于这类情况，可将本发明组合物用作从在另一种超临界或接近超临界溶剂如二氧化碳中的溶液中沉淀这些低溶解度溶解物的抗溶剂。例如，常将超临界二氧化碳用于热塑性泡沫体的挤压过程，且可将本发明的组合物用于沉淀其中所含的某些材料。

[0340] 在某些实施方案中还预期可以希望将处于超临界或接近超临界状态的本发明组合物用作发泡剂。

[0341] 本发明方法和系统还包括形成含本发明发泡剂的一组分泡沫体，优选聚氨酯泡沫体。在某些优选的实施方案中，一部分所述发泡剂被包含在泡沫体形成剂中，优选通过溶解于在容器内压力下为液体的泡沫体形成剂中而包含，第二部分发泡剂作为单独气相存在。在这类系统中，所含的 / 溶解的发泡剂在很大程度上引起泡沫体膨胀，单独气相赋予泡沫体形成剂推进力。这类一组分系统典型且优选包装在容器如气溶胶型罐中，因此本发明的发泡剂优选用于泡沫体膨胀和 / 或将能量从包装转移至泡沫体 / 可发泡材料，且优选此两种用途。在某些实施方案中，这些系统和方法包括往包装中装入完全配制好的系统（优选异氰酸酯 / 多元醇体系）并将本发明气态发泡剂并入所述包装优选气溶胶型罐中。

[0342] 根据本发明的泡沫体形成实施方案可以使用或改进使用如在“Polyurethanes Chemistry and Technology（聚氨酯化学和技术）”，卷 I 和 II，Saunders 和 Frisch，1962，John Wiley and Sons，New York，NY 中所描述本领域公知的任意方法，该文献通过引用结合在本文中。

[0343] 还预期在某些实施方案中可希望使用处于临界或接近临界状态下的本发明组合物作为发泡剂。

[0344] 泡沫体

[0345] 本发明还涉及所有由含有包括本发明组合物的发泡剂的聚合物泡沫体制剂制备的泡沫体（包括但不限于闭室泡沫体、开室泡沫体、硬质泡沫体、软质泡沫体、自结皮泡沫体等）。申请人发现，本发明泡沫体（特别是热固性泡沫体，例如聚氨酯泡沫）的一个优势在于优选结合热固性泡沫体实施方案能够特别且优选在低温条件下达到异常优越的热性能，所述热性能例如可通过 K- 因子或 λ 测定。尽管预期本发明泡沫体特别是本发明的热固性泡沫体可以用于多种应用中，但在某些优选实施方案中，本发明包含本发明的应用泡沫体，包含冰箱泡沫体、制冷机泡沫体、冰箱 / 制冷机泡沫体、面板泡沫体和其他寒冷或深冷的制造业应用。

[0346] 除了与本发明许多优选的发泡剂相关的低臭氧损耗潜能和低全球变暖潜能之外，在某些优选的实施方案中，根据本发明的泡沫体提供一种或多种优越的特征、特性和 / 或性质，包括：绝热功效（特别对于热固性泡沫体）、体积稳定性、压缩强度、绝热性质的老化。在某些非常优选的实施方案中，本发明提供了热固性泡沫，包括这类泡沫体形成的泡沫制品，相对于使用相同量的相同发泡剂（或一般使用的发泡剂 HFC-245fa）而没有本发明的式 I 化合物制备的泡沫体，其显示改善的导热性。在某些非常优选的实施方案中，本发明的

热固性泡沫 体优选聚氨酯泡沫体在 40° F 时显示 K- 因子 (BTU in/hr ft^2 ° F) 不大于约 0.14，更优选不大于 0.135，甚至更优选不大于 0.13。此外，在某些实施方案中，优选热固性泡沫体优选本发明的聚氨酯泡沫体在 75° F 时显示 K- 因子 (BTU in/hr ft^2 ° F) 不大于约 0.16，更优选不大于 0.15，甚至更优选不大于 0.145。

[0347] 在其他优选的实施方案中，相对于使用本发明范围之外的发泡剂生成的泡沫体，本发明的泡沫体显示出改进的机械性质。例如，本发明的某些优选实施方案提供的泡沫体和泡沫体制品，相对于利用由环戊烷组成的发泡剂在基本相同的条件下生成的泡沫体，具有更好的压缩强度，优选相对高出至少约 10％，更优选相对高出至少约 15％。而且，在某些实施方案中，优选根据本发明生成的泡沫体的压缩强度在商品化规模上可比得上在基本相同的条件下、只是发泡剂由 HFC-245fa 组成时制得的泡沫体所具有的压缩强度。在某些优选实施方案中，本发明的泡沫体显示出至少约 12.5％屈服率的压缩强度（在平行方向和垂直方向），更优选在每个所述方向至少约 13％屈服率的压缩强度。

实施例

[0348] 提供以下实施例旨在举例说明本发明而非限制其范围。

[0349] 实施例 1

[0350] 性能系数 (COP) 是普遍接受的制冷剂性能的度量，特别用于表示制冷剂在包括制冷剂的蒸发或凝结的特定加热或冷却循环中的相对热力学效率。在制冷工程中，该术语表示有效制冷与通过压缩机压缩蒸气所施用能量的比。制冷剂的容量代表冷却或加热的量，其提供了压缩机泵送热量给设定体积流量制冷剂的容量的某一度量。换句话说，设定具体的压缩机，使用具有较高容量的制冷剂将传递更多的冷却或加热能力。在具体的操作条件下估算制冷剂 COP 的一种方法来 自使用标准制冷循环分析技术的制冷剂热力学性质（参见例如 R. C. Downing，FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK（碳氟化合物制冷剂手册），第 3 章，Prentice-Hall，1988）。

[0351] 提供制冷 / 空调循环系统，其中在标称等熵压缩下冷凝器温度为约 150° F 且蒸发器温度为约 -35° F，压缩机的进口温度为约 50° F。本发明的数种组合物的 COP 在一系列冷凝器和蒸发器温度下测定并基于 HFC-134a 的 COP 值为 1.00、容量值为 1.00 和排出温度为 175° F 记录于下表 1 中。

[0352] 表 1

[0353]

制冷剂组合物	相对 COP	相对容量	排出温度 (° F)
HFO1225ye	1.02	0.76	158
HFO 反式 -1234ze	1.04	0.70	165
HFO 顺式 -1234ze	1.13	0.36	155
HFO1234yf	0.98	1.10	168

[0354] 该实施例表明与本发明组合物一起使用的某些优选化合物各自具有比 HFC-134a 更好的能量效率（与 1.00 相比为 1.02、1.04 和 1.13）且使用本发明制冷剂组合物的压缩机将产生排出温度（与 175 相比为 158、165 和 155），这些结果将可能有利地引起维护问题减少。此外，从上表显然看出本发明的一个实施方案（即其中制冷剂组合物包含且优选包含至少约 70 重量％的 HFO-1234yf）就相对容量来讲不仅与 R-134a 相比较而且与制冷剂

基本由 HFO-1234ze 组成的实施方案相比较都具有显著优异的性能。在某些优选的实施方案中，因此本发明提供了加热或冷却制品或流体的方法，所述方法包括使用含至少约 80 重量％的 HFO-1234yf，甚至更优选至少约 90 重量％的 HFO-1234yf 的组合物，其中制冷系统的容量为使用 R-134a 作为制冷剂的相同系统容量的至少约 100％，更优选为至少约 105％。

[0355] 实施例 2

[0356] 测试 HFO-1225ye 和 HFO-1234ze 与各种制冷润滑剂的混溶性。测试的润滑剂为矿物油 (C3)、烷基苯 (Zerol150)、酯油 (Mobil EAL22cc 和 Solest120)、聚亚烷基二醇 (PAG) 油（用于 134a 系统的 Goodwrench 制冷油）和聚（α－烯烃）油 (CP-6005-100)。对于各制冷剂 / 油组合，测试了三种组合物，即 5 重量％、20 重量％和 50 重量％的润滑剂，且各自的余量是待测试的本发明化合物。

[0357] 将润滑剂组合物放置于厚壁玻璃管中。排空所述管，加入本发明的制冷剂化合物，然后封闭所述管。然后将所述管放入空气浴环境腔室中，其中的温度在约 -50℃至 70℃之间变化。以大略 10℃为间隔，目测管内容物来确定一种或多种液相的存在。在观察到多于一种的液相时，记录所述混合物不混溶。在仅观察到一种液相时，记录所述混合物可混溶。在观察到两种液相但所述液相之一仅仅占极小体积的情况下，记录该混合物可部分混溶。

[0358] 聚亚烷基二醇和酯油润滑剂被认为在所有测试比例下在全部温度范围中是可混溶的，只是对于具有聚亚烷基二醇的 HFO-1225ye 混合物，发现在温度范围 -50℃至 -30℃下该制冷剂混合物不混溶，且在 -20℃至 50℃下可部分混溶。在 60℃下，在 PAG 在制冷剂中的浓度为 50 重量％的情况下，制冷剂 /PAG 混合物可混溶。在 70℃下，润滑剂在制冷剂中的浓度为 5 重量％至 50 重量％是混溶的。

[0359] 实施例 3

[0360] 在 350℃下在与用于制冷和空调系统的金属接触的同时测试本发明的制冷剂化合物和组合物与 PAG 润滑油的相容性，表示状况比在许多制冷和空调应用中发现的状况更严重。

[0361] 往厚壁玻璃管中加入铝、铜和钢试样。将两克油加入所述管。然后排空所述管并加入一克制冷剂。将所述管放入 350° F 的烘箱中一周，进行目测。在暴露阶段的最后，移出所述管。

[0362] 对于油和本发明化合物的以下组合进行该方法：

[0363] a)HFC-1234ze 和 GM Goodwrench PAG 油

[0364] b)HFC-1243zf 和 GM Goodwrench 油 PAG 油

[0365] c)HFC-1234ze 和 MOPAR-56PAG 油

[0366] d)HFC-1243zf 和 MOPAR-56PAG 油

[0367] e)HFC-1225ye 和 MOPAR-56PAG 油。

[0368] 在所有情况下，该管内容物的外观存在极小的改变。这表明了本发明制冷剂化合物和组合物与在制冷和空调系统中见到的铝、钢和铜接触是稳定的，并且所述类型的润滑油可能被包括在这些组合物内或在这类系统中与这些组合物一起使用。

[0369] 比较实施例

[0370] 如在实施例 3 中，向装有矿物油和 CFC-12 的厚壁玻璃管中加入铝、铜和钢试样，并在 350℃下加热一周。在暴露期的最后，移出所述管并进行目测观察。观察到液体内容物变

为黑色，表明管中内容物严重分解。

[0371] 迄今，CFC-12 和矿物油在许多制冷剂系统和方法中成为选择组合。因此，本发明的制冷剂化合物和组合物与许多通常使用的润滑油一起具有比广泛使用的现有技术制冷剂 - 润滑油组合更好的稳定性。

[0372] 实施例 4- 多元醇泡沫体

[0373] 该实施例阐明了根据本发明的一个优选实施方案的发泡剂的用途，即 HFO-1234ze 的用途和本发明多元醇泡沫体的生产。根据下表 2 制备多元醇泡沫体制剂的组分：

[0374] 表 2

[0375]

多元醇组分	PBW
Voranol 490	50
Voranol 391	50
水	0.5
B-8462 (表面活性剂)	2.0
Polycat 8	0.3
Polycat 41	3.0
HFO-1234ze	35
总计	140.8
异氰酸酯	
M-20S	123.8 Index 1.10

[0376]

[0377] *Voranol490 是一种基于蔗糖的多元醇，Voranol391 是一种基于甲苯二胺的多元醇，其各自都来源于 Dow Chemical。B-8462 是一种购自 Degussa-Goldschmidt 的表面活性剂。Polycat 催化剂基于叔胺，购自 Air Products。异氰酸酯 M-20S 是一种 Bayer LLC 的产品。

[0378] 通过首先混合其成分但没有加入发泡剂来制备泡沫体。两根 Fisher-Porter 管各自装满了约 52.6 克多元醇混合物（没有发泡剂），封闭并放置在冰箱中冷却并形成轻微的真空。使用气体滴定管，向各个管中加入约 17.4 克 HFO-1234ze，然后将管子放置在温水超声浴中，让其放置 30 分钟。生成的溶液浑浊，在室温下测定蒸气压显示蒸气压为约 70psig，表明发泡剂不在溶液中。然后将管子放置于 27° F 的制冷机中 2 小时。再次测定蒸气压，发现是 14psig。将约 87.9 克异氰酸酯混合物置于金属容器中，将其放置在冰箱中，让其冷却至约 50° F。然后多元醇管打开并在金属混合容器中称重（使用约 100 克多元醇共混物）。然后将来自冷却金属容器的异氰酸酯立即倾入多元醇中并用双螺旋桨的空气混合器以 3000 转 / 分混合 10 秒。伴随搅动共混物立即开始发泡，然后倾入 8x8x4 英寸箱中并允许生成泡沫。由于有泡沫，不能测量乳白期。泡沫体具有 4 分钟凝胶时间和 5 分钟消粘时间。然后使泡沫体在室温下固化两天。

[0379] 然后将泡沫体切割成适于测定物理性质的样品，发现密度为 2.14pcf。测定 K- 因子并发现其如下表 3 中所示：

[0380] 表 3

[0381]

温度	K, BTU In/Ft^2 h °F
40°F	0.1464
75°F	0.1640
110°F	0.1808

[0382] 实施例 5- 聚苯乙烯泡沫体

[0383] 该实施例阐明了根据本发明两个优选实施方案的发泡剂的用途，即 HFO-1234ze 和 HFO-1234yf 的用途以及聚苯乙烯泡沫体的生产。已确定试验设备和规程有助于确定具体发泡剂和聚合物是否能够生成泡沫体和泡沫体的品质。研磨的聚合物 (Dow Polystyrene685D) 和基本由 HFO-1234ze 组成的发泡剂在容器中组合。图 1 阐明了该容器的草图。容器体积是 200cm^3，其由两个管法兰和 4 英寸长 2 英寸直径 schedule40 不锈钢管的部分制成。将容器放置在烘箱中，其温度设定为约 190 °F 至约 285 °F，优选对于聚苯乙烯设定为 265 °F，在那里保持直到达到温度平衡。

[0384]

[0385] 然后释放容器中的压力，迅速生成泡沫聚合物。随着发泡剂溶解于聚合物中而使聚合物塑化。因此，表 4 中给出了使用这种方法制备的两种泡沫体的所得密度且在图 1 绘为使用反式 HFO-1234ze 和 HFO-1234yf 制备的泡沫体的密度。数据显示根据本发明可获得泡沫体聚苯乙烯。R1234ze 与聚苯乙烯的模温为约 250° F。

[0386] 表 4

[0387]

	Dow Polystyrene 685D 泡沫体密度(lb/ft^3)	
T, °F	反式 HFO-1234ze	HFO-1234yf
275	55.15	
260	22.14	14.27
250	7.28	24.17
240	16.93	

[0388] 该实施例显示了 HFO-1234ze 单独作为在双螺杆型挤出机中形成的聚苯乙烯泡沫体的发泡剂的性能。用于该实施例的设备是 Leistritz 双螺杆挤出机，其具有以下特性：

[0389] 30 毫米共旋转螺杆

[0390] L ： D 比率＝ 40 ： 1。

[0391] 挤出机被分成 10 个部分，各自的 L ： D 为 4 ： 1。将聚苯乙烯树脂引入第一部分，将发泡剂引入第六部分，挤出物离开第十部分。该挤出机主要作为熔融 / 混合挤出机操作。随后的冷却挤出机串联连接，设计特性是：

[0392] Leistritz 双螺杆挤出机

[0393] 40 毫米共旋转螺杆

[0394] L ： D 比率＝ 40 ： 1。

[0395] 冲模 :5.0 毫米圆形

[0396] 将聚苯乙烯树脂(即Nova Chemical常规挤出级聚苯乙烯,称为Nova1600)在如上所述条件下送入挤出机。该树脂的推荐熔融温度为375° F-525° F。在挤出机冲模上的压力为约1320磅/平方英寸(psi),冲模上的温度为约115℃。

[0397] 将基本由反式HFO-1234ze组成的发泡剂加到挤出机如上所述的位置,其包含以总发泡剂计约0.5重量%的滑石作为成核剂。使用本发明的发泡剂以10重量%、12重量%和14重量%生产泡沫体。生产的泡沫体密度在约0.1克每立方厘米至0.07克每立方厘米范围之内,其孔度为约49至约68微米。直径为约30毫米的泡沫体视觉上具有非常好的品质、非常精细的孔度,没有可视或明显孔洞或孔隙。

[0398] 实施例5A-聚苯乙烯泡沫体

[0399] 重复实施例5的程序,只是发泡剂包含约50重量%的反式HFO-1234ze和50重量%的HFC-245fa以及如实施例5所示浓度的成核剂。以约10%和12%的发泡剂浓度制备泡沫聚苯乙烯。生产的泡沫体的密度为约0.09克每立方厘米,孔度为约200微米。直径为约30毫米的泡沫体视觉上具有非常好的品质、精细的孔结构,没有可视或表观孔隙。

[0400] 实施例5B-聚苯乙烯泡沫体

[0401] 重复实施例5的程序,只是发泡剂包含约80重量%的反式HFO-1234ze和约20重量%的HFC-245fa以及如实施例5所示浓度的成核剂。以约10%和12%的发泡剂浓度制备泡沫聚苯乙烯。生产的泡沫体的密度为约0.08克每立方厘米,孔度为约120微米。直径为约30毫米的泡沫体视觉上具有非常好的品质、精细的孔结构,没有可视或表观孔隙。

[0402] 实施例5C-聚苯乙烯泡沫体

[0403] 重复实施例5的程序,只是省略成核剂。泡沫体密度在0.1克每立方厘米范围内,孔度直径为约400微米。直径为约30毫米的泡沫体视觉上具有非常好的品质、精细的孔结构,没有可视或表观孔隙。

[0404] 实施例6-聚氨酯泡沫体抗压强度

[0405] 该实施例显示了HFO-1234ze及其异构体结合烃共发泡剂使用时的性能,特别是包含HFO-1234ze和环戊烷共发泡剂的组合物在聚氨酯泡沫体的抗压强度性能下的实用性。

[0406] 提供一种市售的冷冻应用型(refrigeration applicance-type)聚氨酯泡沫制剂(泡沫体形成剂)。多元醇共混物由商业多元醇、催化剂和表面活性剂组成。该制剂适合与气态发泡剂结合使用。将标准商业聚氨酯加工设备用于泡沫体成形工艺。生成包含浓度为发泡剂总量的约60摩尔百分比的HFO-1234ze(包括其异构体)和浓度为约40摩尔百分比的环戊烷的气态发泡剂组合。该实施例阐明HFO-1234ze(包括其异构体)以及环戊烷共发泡剂的组合的物理性质特性。下表5报道了与使用由HFC-245fa组成的发泡剂和由环戊烷组成的发泡剂制备的泡沫体相比较,使用本发明发泡剂的类似机器制成的聚氨酯泡沫体的抗压强度。

[0407] 表5

[0408]

发泡剂	抗压强度	
	平行	垂直
	%屈服率	%屈服率
HFO-1234ze/环戊烷	13.513	14.672
HFC-245fa	13.881	14.994
环戊烷	11.462	10.559

[0409] 通过该实施例说明的一个意外结果是能够在常规泡沫体加工设备且特别是聚氨酯加工设备中加工 HFO-1234ze 和 HFC-1234ze/HFC 共混物。迄今为止潜在的巨大优势是允许使用各种类型的系统和设备进行泡沫体加工，包括：母料型共混设备、气态发泡剂共混设备、第三物流加入发泡剂或在发泡头加入发泡剂。

[0410] 实施例 7- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0411] 制备聚氨酯泡沫体并使其适合用作商业“应用型 (appliance type)”聚氨酯制剂。结合泡沫体形成工艺中使用的相同标准商业聚氨酯加工设备使用在实施例 6 中描述的相同泡沫体制剂。除发泡剂之外，各系统使用相同部件、系统和设备制备数种系统。除了本发明发 泡剂以外，还各自测试作为发泡剂的 HFC-134a、HFC-245fa 和环戊烷。在各系统中，将发泡剂以大体相同的摩尔浓度加入多元醇共混物中。所述多元醇共混物由商业多元醇、催化剂和表面活性剂组成。根据标准商业制造操作例如用于制备供冷冻应用使用的泡沫体的工业操作来制备。用 K- 因子评估制备的泡沫体，在下表 3 中报道了这种信息。出于基准、比较的目的，用 HFC-134a 制备泡沫体，可参考其工业数据。这些泡沫体的 K- 因子数据示于表 6 中。

[0412] 表 6

[0413]

平均温度(℉)	K-因子(BTU in/hr ft^2℉)		
	HFO-1234ze	HFC-134a	环戊烷
40	0.127	0.146	0.143
75	0.142	0.163	0.153

[0414] 这个实施例显示当 HFO-1234ze 发泡剂替代聚氨酯制剂中的 HFO-1234ze 及其异构体时的 K- 因子性能。HFO-1234ze 以相同摩尔浓度替代基准泡沫体。表 6 的数据说明 HFO-1234ze 泡沫体的 K- 因子显著优于 HFC-134a 或环戊烷泡沫体。

[0415] 实施例 8- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0416] 该实施例显示结合聚氨酯泡沫的制备使用的发泡剂的性能，所述发泡剂包含 HFO-1234ze（包括其异构体）和各种 HFC 共发泡剂。除发泡剂之外，使用实施例 6 和 7 中所用的相同泡沫体制剂、设备和方法。制备的发泡剂包含浓度为总发泡剂的约 80 重量％的 HFO-1234ze（包括其异构体）和浓度为总发泡剂的约 20 重量％的 HFC-245fa。除了根据本发明的发泡剂以外，还各自测试了作为发泡剂的 HFC-134a 和环戊烷。在各系统中，将发泡剂以大体相同的摩尔浓度加入多元醇共混物中。然后使用该发泡剂生成泡沫体，测定泡沫体的 K- 因子。下表 7 说明当与 HFC 共发泡剂组合使用时 HFO-1234ze（包括其异构体）的

组合的 K- 因子性能。

[0417] 表 7

[0418]

平均温度(℉)	K-因子(BTU in/hr ft^2 ℉)		
	HFC-1234ze/HFC-245fa	HFC-134a	环戊烷
40	0.129	0.146	0.143
75	0.144	0.163	0.153

[0419] 通过该实施例说明的一个出乎意料的结果是能够在常规聚氨酯加工设备中处理 HFO-1234ze 和 HFC-1234ze/HFC 共混物。这是迄今为止潜在的巨大优势，它允许用各种类型的系统和设备（包括：母料型共混设备、气态发泡剂共混设备、第三物流加入发泡剂或在发泡头加入发泡剂来进行泡沫体加工。

[0420] 实施例 9- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0421] 该实施例进一步显示本发明发泡剂在聚氨酯泡沫体生产中的出乎意料的性能。制备了三种应用型聚氨酯泡沫体，除了使用不同的发泡剂以外，使用基本相同的材料、方法和设备生成各聚氨酯泡沫体。多元醇体系可以购得，应用型制剂适合与液体发泡剂一起使用。使用泡沫体机器来生成泡沫体。使用的发泡剂摩尔浓度基本上相同。形成后，将各泡沫体切割成适合测定 K- 因子的样品，结果如下表 8B 中所示。下表 8A 中公开了以总发泡剂计的发泡剂组合物的重量百分比：

[0422] 表 8A

[0423]

发泡剂	A	B	C
HFO-1234ze*	85	0	60
HFC-245fa	15	100	11
环戊烷	0	0	29

[0424] *100％顺式

[0425] 表 8B

[0426]

平均温度(℉)	K-因子(BTU in/hr ft^2 ℉)		
	A	B	C
40	0.116	0.119	0.116
75	0.131	0.134	0.132
110	0.146	0.149	0.148

[0427] 在表 8B 中报道的结果说明本发明的化合物 (HFO-1234ze) 以及作为热固性泡沫体的共发泡剂的环戊烷和 HFC-245fa 以这些含量使用不会以有害方式影响单独或与 HFC-245fa 一起使用的 HFO-1234ze 的 K- 因子性能。这是一个出乎意料的结果，因为迄今为止环戊烷在发泡剂制剂中以大量使用会对 K- 因子性能产生有害的影响。

[0428] 实施例 10- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0429] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制

备泡沫体。发泡剂由与实施例 9 中的发泡剂大致相同的占可发泡组合物的摩尔百分数的式 II 化合物（即反式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl)）组成。K- 因子如下表 9 所示。

[0430] 表 9

[0431]

平均温度(℉)	K-因子(BTU in/hr ft^2 ℉)
40	0.127
75	0.143
110	0.159

[0432] 实施例 11- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0433] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。发泡剂由与实施例 9 中的发泡剂大致相同的占可发泡组合物的摩尔百分数的式 II 化合物（即顺式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl)）组成。形成可接受的泡沫体，优选实测的 K- 因子大致等于实施例 10。

[0434] 实施例 12- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0435] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 和各甲醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇以 50 ： 50 摩尔比组合组成，各组合以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔百分数存在于发泡剂组合物中。形成可接受的泡沫体，对于各组合优选实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0436] 实施例 13- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0437] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由式 II 化合物即顺式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 和各甲醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇以 50 ： 50 摩尔比组合组成，各组合以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔比存在于发泡剂组合物中。形成可接受的泡沫体，对于各组合优选实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0438] 实施例 14- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0439] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 和各以下其他化合物的组合组成：异戊烷、正戊烷和环戊烷。以 HFCO-1233zd ：其他化合物摩尔比为 25 ： 75、50 ： 50 和 75 ： 25 与各其他组合物的组合形成三种发泡剂。各发泡剂组合物以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔比存在。形成可接受的泡沫体，对于各组合优选实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0440] 实施例 15- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0441] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由式 II 化合物即顺式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 与各以下其他化合物的组合组成：异戊烷、正戊烷和环戊烷。以 HFCO-1233zd ：其他化合物摩尔比为 25 ： 75、50 ： 50 和 75 ： 25 与各其他组合物的组合形成三种发泡剂。各发泡剂组合物以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔比存在。形成可接受的泡沫体，对于各组合优选实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0442] 实施例 16- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0443] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 与各以下其他化合物的组合组成 :水和 CO_2。以 HFCO-1233zd ：其他化合物摩尔比为 25 ： 75、50 ： 50 和 75 ： 25 与各其他组合物的组合形成三种发泡剂。各发泡剂组合物以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数存在。形成可接受的泡沫体，优选对于各组合实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0444] 实施例 17- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0445] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由式 II 化合物即顺式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 与各以下其他化合物的组合形成 :水和 CO_2。以 HFCO-1233zd ：其他化合物摩尔比为 25 ： 75、50 ： 50 和 75 ： 25 与各其他化合物的组合形成三种发泡剂。各发泡剂组合物以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数存在。形成可接受的泡沫 体，优选对于各组合实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0446] 实施例 18- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0447] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 和以 50 ： 50 摩尔比的各 HFO-1234ye- 反式 (E)（具有 15℃的沸点）和 HFO-1234ye- 顺式 (Z)（具有 24℃的沸点）与 HFCO-1233zd 的组合组成，各组合以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数存在于发泡剂组合物中。形成可接受的泡沫体，优选对于各组合实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0448] 实施例 19- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0449] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由式 II 化合物即顺式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 和以 50 ： 50 摩尔比的各 HFO-1234ye- 反式 (E)（具有 15℃的沸点）和 HFO-1234ye- 顺式 (Z)（具有 24℃的沸点）与 HFCO-1233zd 的组合组成，各组合以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数存在于发泡剂组合物中。形成可接受的泡沫体，优选对于各组合实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0450] 实施例 20- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0451] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。发泡剂由式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 与反式 -1,2 二氯乙烯以 HFCO-1233zd ：反式 -1,2 二氯乙烯的摩尔比为 75 ： 25 的组合组成，其中发泡剂组合物以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数。形成可接受 的泡沫体，优选对于各组合实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0452] 实施例 21- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0453] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由式 II 化合物即顺式 HFCO-1233zd(CF_3CH = CHCl) 与反式 -1,2 二氯乙烯以 HFCO-1233zd ：反式 -1,2 二氯乙烯的摩尔比为 75 ： 25 组合组成，其中发泡剂组合物以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数。形成可接受的泡沫体，

优选对于各组合实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0454] 实施例 22- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0455] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。发泡剂由式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd($CF_3CH=CHCl$) 与甲酸甲酯以 75 ： 25 摩尔比的组合组成，该组合以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数存在于发泡剂组合物中。形成可接受的泡沫体，优选实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0456] 实施例 23- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0457] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。发泡剂由式 II 化合物即顺式 HFCO-1233zd($CF_3CH=CHCl$) 与甲酸甲酯以 75 ： 25 摩尔比的组合组成，该组合以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数存在于发泡剂组合物中。形成可接受的泡沫体，优选实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0458] 实施例 24- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0459] 使用与实施例 9 中相似的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验，不同之处在于用不同催化剂辅助制剂。通过手动混合制备泡沫体。发泡剂由式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd($CF_3CH=CHCl$) 组成，其以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数存在于发泡剂组合物中。发现起始 K- 因子如表 10A 中所示且 7 天 K- 因子如表 10B 中所示。

[0460] 表 10A

[0461]

平均温度 (° F)	K- 因子 (BTU in/hr ft^2 ° F)
40	0.115
75	0.127
110	0.142

[0462] 表 10B

[0463]

平均温度 (° F)	K- 因子 (BTU in/hr ft^2 ° F)
40	0.118
75	0.132
110	0.148

[0464] 实施例 25- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0465] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。由式 IA 化合物即 HFO-1234ye- 反式 (E)(具有 15℃的沸点) 组成的发泡剂以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔数存在于发泡剂组合物中。形成可接受的泡沫体，优选实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0466] 实施例 26- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0467] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。由式 IA 化合物即 HFO-1234ye- 顺式 (Z)(具有 24℃的沸点) 组成的发泡剂以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物 大致相同的摩尔数存在于发泡剂组合物中。形成可接受的泡沫体，优选实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0468] 实施例 27- 作为溶剂的反式 HFCO-1233zd

[0469] 将式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd 转移至玻璃容器中。往反式 HFCO-1233zd 溶剂中加入硅润滑剂、特别是高粘度 (12,500cP) 硅油使得其浓度为约 10 重量%。结果得到均质单相溶液，这表明反式 HFCO-1233zd 溶解基于聚硅氧烷的润滑油。

[0470] 实施例 28- 作为溶剂的顺式 HFCO-1233zd

[0471] 将式 II 化合物即顺式 HFCO-1233zd 转移至玻璃容器中。往顺式 HFCO-1233zd 溶剂中加入硅润滑剂、特别是高粘度 (12,500cP) 硅油使得其浓度为约 10 重量%。结果得到均质单相溶液，这表明顺式 HFCO-1233zd 溶解基于聚硅氧烷的润滑油。

[0472] 实施例 29-HFCO-1233zd/ 反式 -1,2- 二氯乙烯

[0473] 以反式 HFCO-1233zd ：反式 -1,2- 二氯乙烯的重量比为 25 ： 75 和 50 ： 50 制备反式 HFCO-1233zd 和反式 -1,2- 二氯乙烯的组合。随后将各组合加入玻璃容器中。往各溶剂中加入硅润滑剂，特别是高粘度 (12,500cP) 硅油使得其浓度为约 10 重量%。结果得到均质单相溶液，这表明该组合与单独反式 HFCO-1233zd 相比溶解硅油的程度相同或更大。

[0474] 实施例 30- 顺式 HFCO-1233zd/ 反式 -1,2- 二氯乙烯

[0475] 以顺式 HFCO-1233zd ：反式 -1,2- 二氯乙烯重量比为 25 ： 75 和 50 ： 50 制备顺式 HFCO-1233zd 和反式 -1,2- 二氯乙烯的组合。随后将各组合加入玻璃容器中。往各溶剂中加入硅润滑剂，特别是高粘度 (12,500cP) 硅油使得其浓度为约 10 重量%。结果得到均质单相溶液，这表明该组合与单独顺式 HFCO-1233zd 相比溶解硅油的程度相同或更大。

[0476] 实施例 31- 作为清洁剂的反式 HFCO-1233zd

[0477] 将金属试样涂覆基于松香的焊剂并让其干燥。将该试样称重，随后浸入反式 HFC-1233zd 中。将该试样移出，让其干燥并重新称重来确定除去多少焊剂。重复操作，除去平均 25%重量的焊剂。

[0478] 实施例 32- 作为清洁剂的顺式 HFCO-1233zd

[0479] 将金属试样涂覆基于松香的焊剂并让其干燥。将该试样称重，随后浸入顺式 HFC-1233zd 中。将试样移出，让其干燥并重新称重来确定除去多少焊剂。重复操作，除去平均 25%重量的焊剂。

[0480] 实施例 33- 作为清洁剂的反式 HFCO-1233zd/ 甲醇

[0481] 将金属试样涂覆基于松香的焊剂并让其干燥。将该试样称重，随后浸入以如下数种不同浓度包含反式 HFC-1233zd 和甲醇的组合物中 ：约 1 重量%至约 10 重量% (甚至更优选约 1 重量%至约 5 重量%)，包括约 1 重量%、约 2 重量%、约 3 重量%、约 5 重量%和约 10 重量%。将试样移出，让其干燥并重新称重确定除去多少焊剂。重复操作，移出的焊剂量大于在实施例 31 中移出的焊剂量，含 3 重量%甲醇的组合物移出约 98%的焊剂。

[0482] 实施例 34- 作为清洁剂的顺式 HFCO-1233zd/ 甲醇

[0483] 将金属试样涂覆基于松香的焊剂并让其干燥。将该试样称重，随后浸入以如下数种不同浓度包含顺式 HFC-1233zd 和甲醇的组合物中 ：约重量 1%至约 10 重量% (甚至更优选约 1 重量%至约 5 重量%)，包括约 1 重量%、约 2 重量%、约 3 重量%、约 5 重量%和约 10 重量%。将试样移出，让其干燥并重新称重确定除去多少焊剂。重复操作，移出的焊剂量大于在实施例 32 中移出的焊剂量，含 3 重量%甲醇的组合物移出约 98%的焊剂。

[0484] 实施例 35- 作为提取剂的反式 HFCO-1233zd

[0485] 药物特别是得自植物的青蒿素 (Artemisinin)(其为抗疟药)提取自黄花蒿植物 (Artemisia annua)。将青蒿素样品称重置于小瓶中。将式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd 加入小瓶中,直至青蒿素溶解。结果表明药物特别是得自植物的药物如青蒿素在反式 HFCO-1233zd 中可溶解至高达约 3 重量%,这表明可使用反式 HFCO-1233zd 从生物质中提取该药物。

[0486] 实施例 36- 作为提取剂的顺式 HFCO-1233zd

[0487] 药物特别是得自植物的青蒿素(其为抗疟药)提取自黄花蒿植物。将青蒿素样品称重置于小瓶中。将式 II 化合物即顺式 HFCO-1233zd 加入小瓶中,直至青蒿素溶解。结果表明药物特别是得自植物的药物如青蒿素在顺式 HFCO-1233zd 中可溶解至高达约 3 重量%,这表明可使用反式 HFCO-1233zd 从生物质中提取该药物。

[0488] 实施例 37- 作为提取剂的反式 HFCO-1233zd/ 二氯乙烯

[0489] 重复实施例 35,不同之处在于使用重量比为 50 : 50 的反式 HFCO-1233zd 和反式 -1,2- 二氯乙烯的组合作为提取剂。溶解性和提取有效性与单独使用反式 HFCO-1233zd 所观察到的同样好或更佳。

[0490] 实施例 38- 作为提取剂的顺式 HFCO-1233zd/ 二氯乙烯

[0491] 重复实施例 36,不同之处在于使用重量比为 50 : 50 的顺式 HFCO-1233zd 和反式 -1,2- 二氯乙烯的组合作为提取剂。溶解性和提取有效性与单独使用顺式 HFCO-1233zd 所观察到的同样好或更佳。

[0492] 实施例 39- 作为溶剂的反式 HFCO-1233zd 组合

[0493] 将烃润滑剂(尤其是矿物油)加入小瓶中,各小瓶分别含有重量比为约 98 : 2 的反式 HFCO-1233zd/ 甲醇、重量比为约 96 : 4 的反式 HFCO-1233zd/ 戊烷和重量比为 92 : 2 : 6 的反式 HFCO-1233zd/ 甲醇 / 戊烷。在所有情形中,均形成矿物油浓度大于 10 重量%的均质单相溶液。

[0494] 实施例 40- 作为溶剂的顺式 HFCO-1233zd 组合

[0495] 将烃润滑剂(尤其是矿物油)加入小瓶中,各小瓶分别含有重量比为约 98 : 2 的顺式 HFCO-1233zd/ 甲醇、重量比为约 96 : 4 的顺式 HFCO-1233zd/ 戊烷和重量比为 92 : 2 : 6 的顺式 HFCO-1233zd/ 甲醇 / 戊烷。在所有情形中,均形成矿物油浓度大于 10 重量%的均质单相溶液。

[0496] 实施例 41- 作为气溶胶的反式 HFCO-1233zd

[0497] 可雾化气溶胶制备如下:往气溶胶罐中加入反式 HFCO-1233zd,通过在合适的位置将气溶胶阀门压褶使罐密封并加入 HFC-134a 推进剂使 HFC-134a 浓度为约 14 重量%且反式 HFCO-1233zd 浓度为约 76 重量%。用棉签将液压流体应用在金属试样上并将试样称重。将含反式 HFCO-1233zd 的气溶胶喷涂至金属底物上保持 10 秒。让试样干燥并重新称重。除去约 60 重量%的液压流体。

[0498] 实施例 42- 作为气溶胶的顺式 HFCO-1233zd

[0499] 可雾化气溶胶制备如下:往气溶胶罐中加入顺式 HFCO-1233zd,通过在合适的位置将气溶胶阀门压褶使罐密封并加入 HFC-134a 推进剂使 HFC-134a 浓度为约 14 重量%且顺式 HFCO-1233zd 浓度为约 76 重量%。用棉签将液压流体应用在金属试样上并将试样称重。将含顺式 HFCO-1233zd 的气溶胶喷涂至金属底物上保持 10 秒。让试样干燥并重新称

重。除去约 60％重量的液压流体。

[0500] 实施例 43- 作为提取剂的反式 HFCO-1233zd

[0501] 表明式 II 化合物即反式 HFC-1233zd 作为芳香剂（特别是得自植物的茉莉酮 (Jasmone)）的载体和提取剂是可接受的。将约 0.39g 的茉莉 酮置于厚壁玻璃管中并往该玻璃管中加入约 1.73g 的反式 HFC-1233zd。随后将该管冷冻并密封。在将管融化后，发现混合物具有一个液相。该溶液含约 20 重量％的茉莉酮和约 80 重量％的反式 HFCO-1233zd。结果表明芳香剂（特别是得自植物的芳香剂如茉莉酮）在反式 HFCO-1233zd 中可溶解至高达约 20 重量％，这表明反式 HFCO-1233zd 可用于提取并载运该芳香剂。

[0502] 实施例 44- 作为提取剂的顺式 HFCO-1233zd

[0503] 表明式 II 化合物即顺式 HFC-1233zd 作为芳香剂（特别是得自植物的茉莉酮）的载体和提取剂为可接受的。将约 0.39g 的茉莉酮置于厚壁玻璃管中并往该玻璃管中加入约 1.73g 的顺式 HFC-1233zd。随后将该管冷冻并密封。在将管融化后，发现混合物具有一个液相。该溶液含约 20 重量％的茉莉酮和约 80 重量％的顺式 HFCO-1233zd。结果表明芳香剂（特别是得自植物的芳香剂如茉莉酮）在顺式 HFCO-1233zd 中可溶解至高达约 20 重量％，这表明顺式 HFCO-1233zd 可用于提取并载运该芳香剂。

[0504] 实施例 45- 作为溶剂的反式 HFCO-1233zd

[0505] 往含反式 HFCO-1233zd 的小瓶中加入合成润滑剂，特别是聚亚烷基二醇 (PAG) 润滑剂，更特别地基本由两种或更多种氧丙烯基构成且在约 37℃下的粘度为约 10 至约 200 厘沱的 PAG（由 Idemitsu Kosan 以商品名 ND-8 出售）。形成 PAG 浓度大于 10 重量％的均质单相溶液。下表 11 中确定了合成润滑剂 ND-8 的性质。

[0506] 表 11-ND-8 性质

[0507]

性质	粘度，@ 40℃ cSt	EO: PO 比率	分子量*
	42.3	0:1	930

[0508] * 分子量为数均摩尔重量

[0509] 实施例 46- 作为溶剂的顺式 HFCO-1233zd 组合

[0510] 往含顺式 HFCO-1233zd 的小瓶中加入合成润滑剂，特别是聚亚烷基二醇 (PAG) 润滑剂，更特别地基本由两种或更多种氧基丙烯基构成且在约 37℃下粘度为约 10 至约 200 厘沱的 PAG（由 Idemitsu Kosan 以商品名 ND-8 出售）。形成 PAG 浓度大于 10 重量％的均质单相溶液。

[0511] 实施例 47- 作为溶剂的反式 HFCO-1233zd 组合

[0512] 往分别含有重量比为约 98 ： 2 的反式 HFCO-1233zd/ 甲醇、重量比为约 96 ： 4 的反式 HFCO-1233zd/ 戊烷和重量比为约 92 ： 2 ： 6 的反式 HFCO-1233zd/ 甲醇 / 戊烷的小瓶中加入以上实施例 45 中所述的 PAG 润滑剂。在所有情形中，形成 PAG 油浓度大于 10 重量％的均质单相溶液。

[0513] 实施例 48- 作为溶剂的顺式 HFCO-1233zd 组合

[0514] 往分别含有重量比为约 98 ： 2 的顺式 HFCO-1233zd/ 甲醇、重量比为约 96 ： 4 的

顺式 HFCO-1233zd/ 戊烷和重量比为约 92 ： 2 ： 6 的顺式 HFCO-1233zd/ 甲醇 / 戊烷的小瓶中加入以上实施例 45 中所述的 PAG 润滑剂。在所有情形中，形成 PAG 润滑剂浓度大于 10 重量％的均质单相溶液。

[0515] 实施例 49- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0516] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由临界和 / 或接近临界状态下的式 II 化合物即反式 HFCO-1233zd(CF_3CH ＝ CHCl) 和 CO_2 的组合组成。以 HFCO-1233zd ： CO_2 的摩尔比为 25 ： 75、50 ： 50 和 75 ： 25 形成三种发泡剂。各发泡剂组合物以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大体相同的摩尔百分数存在。在各情况中形成可接受的泡沫体，优选对于各组合实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0517] 实施例 50- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0518] 使用与实施例 9 中相同的多元醇制剂和异氰酸酯进行另一实验。通过手动混合制备泡沫体。一系列发泡剂由临界和 / 或接近临界状态下的式 II 化合物即顺式 HFCO-1233zd(CF_3CH ＝ CHCl) 和 CO_2 的组合组成。以顺式 HFCO-1233zd ： CO_2 的摩尔比为 25 ： 75、50 ： 50 和 75 ： 25 形成三种发泡剂。各发泡剂组合物以与实施例 9 中发泡剂占可发泡组合物大致相同的摩尔百分数存在。对于各组合形成可接受的泡沫体，优选对于各组合实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0519] 实施例 51- 聚氨酯泡沫体 K- 因子

[0520] 通过往发泡剂中加入一定量的水和 / 或往泡沫体制剂中加入水和 / 或约发泡操作时间，对于实施例 11-50 中的每一个 (about the time ofthe foaming operation，to each of the examples11-50hereof)。加入以泡沫体制剂总重量计约 0.5％重量的水。在各情况中形成可接受的泡沫体，优选对于各此类泡沫体实测的 K- 因子大致等于或优于上表 9 中所示的那些 K- 因子。

[0521] 实施例 52

[0522] 该实施例阐明了本发明一个实施方案的性能，其中制冷剂组合物包含 HFCO-1234，其中较大比例、优选至少约 75 重量％且甚至更优选至少约 90 重量％的所述 HFCO-1234 为 HFCO-1234ye(CHF_2-CF ＝ CHF，顺式 - 和反式 - 异构体)。更特别地，该实施例举例说明了这类组合物在制冷系统、高温热泵和有机朗肯循环 (Organic Rankine Cycle) 系统中用作工作流体。第一系统的实例为蒸发温度为约 35° F 且冷凝温度为约 150° F 的系统。为了方便的目的，这类传热系统 (即蒸发器温度 (ET) 为约 35° F 至约 50° F 且冷凝器温度 (CT) 为约 80° F 至约 120° F 的系统) 在本文中称为 " 冷却器 " 或 " 冷却器 AC" 系统。下表 12 中报道使用用于比较目的 R-123 和包含至少约 90 重量％的 HFO-1234ye 的本发明制冷组合物的各个此类系统的操作 ：

[0523] 表 12- 冷却器温度条件 ET40° F 和 CT95° F

[0524]

性能性质	单位	R-123	反式 -HFO-1234yf	顺式 -HFO-1234ye
相对于 R-123 的容量	%	100	120%	105%
相对于 R-123 的 COP	%	100	98%	105%

[0525] 如从上表中所见，许多重要的制冷系统性能参数较接近于 R-123 的参数。由于许多现有制冷系统是针对 R-123 或具有与 R-123 类似性质的其他制冷剂而设计，本领域技术人员将意识到在对所述系统进行相对小的改变的情况下就可将低 GWP 和 / 或低臭氧消耗制冷剂用作 R-123 或类似高沸点制冷剂的替代品的重要优点。预期在某些实施方案中本发明提供改型方法，其包括用本发明的组合物（优选包含至少约 90 重量％ HFO-1234 和 / 或基本由 HFO-1234 组成且甚至更优选任意一种或多种顺式 -HFO-1233ye、反式 -HFO-1233ye 和其所有组合和比例）替代现有系统中的制冷剂而不对设计作大的改变。

[0526] 实施例 53

[0527] 该实施例阐明了本发明一个实施方案的性能，其中制冷剂组合物包含 HFCO-1233，其中较大比例、优选至少约 75 重量％且甚至更优选至少约 90 重量％的所述 HFCO-1233 为 HFCO-1233zd(CF_3-CH ＝ CHCl，顺式 - 和反式 - 异构体）。更具体地，该实施例阐述了这类组合物作为制冷系统、高温热泵或有机朗肯循环系统中传热流体的用途。第一系统的实例为蒸发温度为约 35° F 且冷凝温度为约 150° F 的系统。为了方便的目的，这类传热系统即蒸发器温度为约 35° F 至约 50° F 且 CT 为约 80° F 至约 120° F 的系统在本文中称为“冷却器”或“冷却器 AC”系统。下表 13 中报道使用 R-123 和包含至少约 90 重量％的 HFO-1234zd 的各个此类系统的操作：

[0528] 表 13- 冷却器温度条件 ET40° F 和 CT95° F

[0529]

性能性质	单位	R-123	反式 -HFO-1233zd	顺式 -HFO-1233zd
相对于 R-123 的容量	%	100	115%	95%
相对于 R-123 的 COP	%	100	98%	105%

[0530] 如从上表中所见，许多重要的制冷系统性能参数较接近于 R-123 的参数。由于许多现有制冷系统是针对 R-123 或具有与 R-123 类似性质的其他制冷剂而设计，本领域技术人员将意识到在对所述系统进行相对小的改变的情况下就可将低 GWP 和 / 或低臭氧消耗制冷剂用作 R-123 或类似的高沸点制冷剂的替代品的重要优点。预期在某些实施方案中本发明提供改型方法，其包括用本发明的组合物（优选包含至少约 90 重量% HFO-1233 和 / 或基本由 HFO-1233 组成且甚至更优选任意一种或多种顺式 -HFO-1233zd、反式 -HFO-1233zd 及其所有比例的组合）替代现有系统中的制冷剂而不对设计作大的改变。

[0531] 实施例 54

[0532] 该实施例阐明了本发明一个实施方案的性能，其中制冷剂组合物包含 HFO-1234，其中较大比例、优选至少约 75 重量%且甚至更优选 至少约 90 重量%的所述 HFO-1234 为 HFO-1234yf。更具体地，这类组合物在四种制冷剂系统中用作 HFC-134a 的替代物。第一系统为蒸发器温度 (ET) 为约 20° F 且冷凝器温度 (CT) 为约 130° F 的系统（实施例 54A)。为了方便的目的，这类传热系统（即 ET 为约 0 至约 35° F 且 CT 为约 80° F 至约 130° F 的系统）在本文中称为“中间温度”系统。第二系统是 ET 为约 -10° F 且 CT 为约 110° F 的系统（实施例 54B)。为了方便的目的，这类传热系统（即蒸发器温度为约 -20° F 至约 20° F 且 CT 为约 80° F 至约 130° F 的系统）在本文中称为“制冷 / 冷冻器”系统。第三系统为 ET 为约 35° F 且 CT 为约 150° F 的系统（实施例 154)。为了方便的目的，这类传热系统（即蒸发器温度为约 30° F 至约 60° F 且 CT 为约 90° F 至约 200° F 的系统）在本文中称为“自动 AC”系统。第四系统是 ET 为约 40° F 且 CT 为约 60° F 的系统（实施例 54D)。为了方便的目的，这类传热系统（即蒸发器温度为约 35° F 至约 50° F 且 CT 为约 80° F 至约 120° F 的系统）在本文中称为“冷却器”或“冷却器 AC”系统。下表 14A-D 报道了使用 R-134a 和包含至少约 90 重量%的 HFO-1234yf 的制冷组合物的各个此类系统的操作：

[0533] 表 14A- 中间温度条件 ET20° F 和 CT130° F

[0534]

		R-134a	HFO-1234yf
性能性质	单位		
相对于 R-134a 的容量*	Btu/hr %	2541	2519 99.1%
相对于 R-134a 的 COP	- %	2.31	2.27 98.3%
相对于 R-134a 的排放压	psig %	198.7	190.3 95.8%
相对于 R-134a 的吸入压	psig %	18.4	22.5 122.3%
相对于 R-134a 的质量流量	lb/hr %	0.673	0.958 142.3%

[0535] *每 CFM(立方英尺 / 分)压缩机排量的容量(体积容量)

[0536] 表 14B- 致冷 / 冷冻器温度条件,ET10° F 和 CT110° F

[0537]

		R-134a	HFO-1234yf
性能性质	单位		
相对于R-134a的容量*	Btu/hr %	1234	1293 104.8%
相对于R-134a的COP	- %	1.77	1.71 96.6%
相对于R-134a的排放压	psig %	146.4	145.4 99.3%
相对于R-134a的吸入压	psig %	1.9	6.0 315.8%
相对于R-134a的质量流量	lb/hr %	0.342	0.427 124.9%

[0538] *每 CFM(立方英尺 / 分)压缩机排量的容量(体积容量)

[0539] 表 14C- 自动 AC 温度条件,ET35° F 和 CT150° F :

[0540]

		R-134a	HFO-1234yf
性能性质	单位		
相对于R-134a的容量*	Btu/hr %	2754	2612 94.8%
相对于R-134a的COP	- %	1.91	1.81 96.3%
相对于R-134a的排放压	psig %	262.9	247.3 94.1%
相对于R-134a的吸入压	psig %	30.4	34.5 113.5%
相对于R-134a的质量流量	lb/hr %	0.891	1.235 138.6%

[0541] *每 CFM(立方英尺/分)压缩机排量的容量(体积容量)

[0542] 表 14D-冷却器温度条件,ET40° F 和 CT95° F:

[0543]

		R-134a	HFO-1234yf
性能性质	单位		
相对于R-134a的容量*	Btu/hr %	4236	4060 95.8%
相对于R-134a的COP	- %	6.34	6.23 98.3%
相对于R-134a的排放压	psig %	113.9	113.5 99.6%
相对于R-134a的吸入压	Psig %	35.0	38.7 110.6%
相对于R-134a的质量流量	lb/hr %	1.034	1.268 122.6%

[0544] *每 CFM(立方英尺/分)压缩机排量的容量(体积容量)

[0545] 如从上表所见,许多重要的制冷系统性能参数较接近于 R-134a 的参数。由于许多现有制冷系统是针对 R-134a 或具有与 R-134a 类似性能的其他制冷剂而设计,本领域技术人员将意识到在对所述系统进行相对小的改变的情况下就可将低 GWP 和/或低臭氧消耗制冷剂用作 R-134a 等制冷剂的替代品的重要优点。预期在某些实施方案中本发明提供改型方法,其包括用本发明的组合物(优选包含至少约 90 重量% HFO-1234 和/或基本由 HFO-1234 组成且甚至更优选任意一种或多种顺式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 和 HFO-1234ye(Z))替代现有系统中的制冷剂而不对所述系统作大的改变。在某些优选的实施方案中,所述替代步骤是顺便替

代，即无需对所述系统作重大重新设计，并且不需要为了适应本发明的制冷剂而替换设备的主要项目。

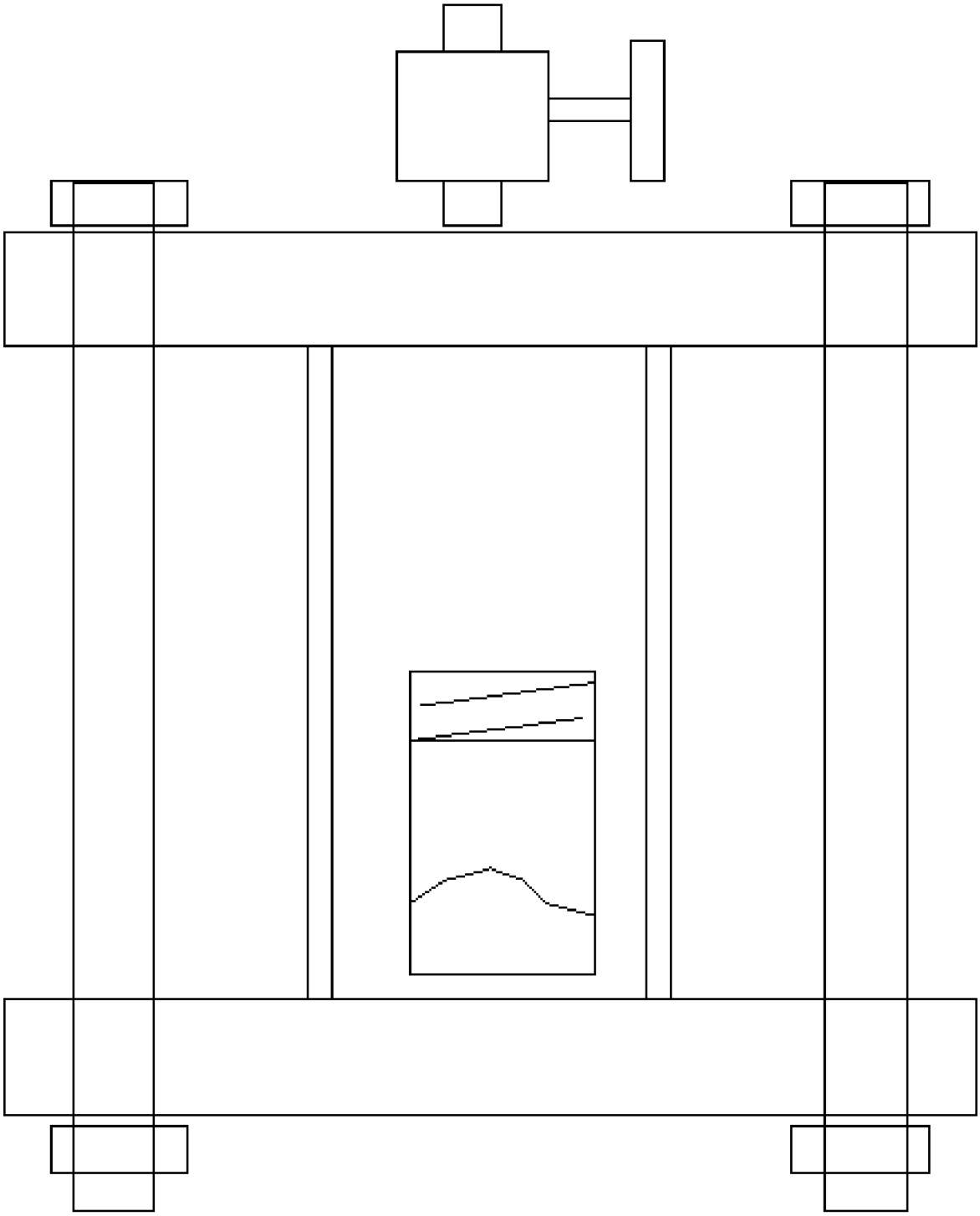


图 1