公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：95122869

※ 申請日期：95. 6. 23　　※IPC 分類：C08J 9/14 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

含有經氟取代之烯烴之發泡劑及組合物，及發泡方法

FOAMING AGENTS AND COMPOSITIONS CONTAINING FLUORINE SUBSTITUTED OLEFINS, AND METHODS OF FOAMING

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商哈尼威爾國際公司

HONEYWELL INTERNATIONAL INC.

代表人：（中文/英文）

夏娜 弗塔娃

VOTAVA, SHANNON

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號

P.O. BOX 2245, 101 COLUMBIA ROAD, MORRISTOWN, NEW JERSEY 07962, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

三、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 詹母士 M 寶曼

BOWMAN, JAMES M.

2. 大衛 J 威廉

WILLIAMS, DAVID J.

國　籍：（中文/英文）

1. 美國　U.S.A.

2. 美國　U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005年06月24日；60/693,853

2. 美國；2006年03月21日；60/784,731

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示包含四氟丙烯，尤其是(HFO-1234)之氟烯類在各種應用中包含作為發泡劑中之各種用途。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

相關申請案

本申請案與2006年3月21號申請之美國臨時申請號60/694,356號及2005年3月24號申請之美國臨時申請號60/784,731號有關，且主張其優先權，且後者申請案又與2004年4月29號申請之美國專利申請案10/837,525號(現正審查中)有關，該申請案又為2003年10月27號申請之美國專利申請案10/694,273號(現正審查中)之連續部分申請案，該申請案又主張2002年10月25號申請之美國臨時申請號60/421,263號之優先權。以上各揭示均併入本文供參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明關於在許多應用，特別是包含熱傳系統如冷凍系統中有用之組合物、方法及系統。本發明之較佳目的係針對包括至少一種本發明之多氟化烯烴之冷凍劑組合物。

【先前技術】

以氟碳化合物為主之流體已發現廣用於許多商業及工業應用中，包含作為氣熔膠推進劑及作為發泡劑。因為某些可能存在之環境問題，包含因使用某些迄今為止用於此等應用中之組合物造成之相對高的全球暖化之可能，因此逐漸需要使用具有低的甚至零臭氧消耗可能性之流體，如氫氟碳化合物("HFC")。因此，期望使用不含氯氟碳化合物("CFC")或氫氯氟碳化合物("HCFC")之流體。再者，某些HFC流體本身會造成相對高的全球暖化之可能性，因此希

望使用具有儘可能低的全球暖化可能性同時保有使用之性質中期望之性能之氫氟碳化合物或其他氟化之流體。另外，在某些環境下需要使用沸騰時實質上不會分餾且蒸發之單一成分流體或似共沸之混合物。

如上述，近年來對於地球大氣層及氣候可能之破壞之關切有增無減，且某些以氯為主之化合物就這點而言已經被確認特別會造成問題。使用含氯組合物(如氯氟碳化合物(CFC)、氫氯氟碳化合物(HCF)等)作為熱傳系統如冷凍及空調系統之操作流體因為與許多該等化合物相關之臭氧消耗性質使之變得不利。因此已持續需要一種迄今為止此等及其他應用中所用之受矚目之另一種組合物之新穎氟碳化合物及氫氟碳化合物及組合物。例如，以不會消耗臭氧層之不含氯之冷凍劑化合物如氫氟碳化合物(HFC)代替含氯之冷凍劑以改良含氯之冷凍系統變得需要。一般工業尤其是熱傳工業持續的找尋可提供另一種選擇且取代CFC及HCFC之在環境上被視為安全之新穎以氟碳化合物為主之混合物。然而，至少對於熱傳流體一般考量上重要的是，任何可能之替代品亦必須具有許多最廣用之流體存在之性質，其中為例如極佳之熱傳性質、化學安定性、低-或無-毒性、不可燃性及/或潤滑劑相容性。

本案申請者已了解潤滑劑之相容性在許多應用中特別重要。更特別的是，高度需要與大部分冷凍系統中所用之壓縮機單元中使用之潤滑劑相容之冷凍流體。不幸的是，許多不含氯之冷凍流體包含HFC在傳統上與CFC及HFC使用

之潤滑劑類型，包含例如礦物油、烷基苯或聚(α-烯烴)相對不可溶及/或不混溶。就冷凍流體-潤滑劑之組合而言，為了在壓縮冷凍、空調及/或熱泵浦系統中所需之效率下操作，潤滑劑應在廣範圍操作溫度下充分的溶於冷凍流體中。該溶解度可降低潤滑劑之黏度，且可使之更易於流經整個系統。在沒有該溶解度之下，潤滑劑會留在冷凍、空調或熱泵浦系統之蒸發器迴路以及系統之其他零件中，且因此使系統效率降低。

有關使用效率，重要的是需注意冷凍劑熱動力性能或能量效率之流失可能因增加電能需求而增加石化燃料之使用，因而產生第二種環境衝擊。

另外，針對CFC冷凍劑替代品一般認為需要在不對目前配合CFC冷凍劑使用之慣用蒸氣壓縮技術進行主要之工程變更下仍有效。

可燃性為許多應用之另一重要性質。亦即，使用不可燃之組合物在許多應用尤其包含熱傳應用中被視為重要或為基本之性質。因此，使用不可燃之該組成化合物通常較有利。至於本文所用之名詞"不可燃"係指依據2002年ASTM標準E-681(併入本文中供參考)測定時，被測定為不可燃之化合物或組合物。不幸的是，另外可能對於冷凍劑組合物之用途為所需之許多HFC並非不可燃。例如，氟烷類二氟乙烷(HFC-152a)及氟烯類1,1,1-三氟丙烯(HFC-1243zf)均為可燃且因此不適用於許多應用。

已建議使用高碳氟烯類，亦即至少具有五個碳原子之經

氟取代之烯類作為冷凍劑。美國專利編號4,788,352-Smutny係針對至少具有部分不飽和度之氟化C_5至C_8化合物之製造。Smutny專利確定該高碳烯烴已知具有作為冷凍劑、殺蟲劑、電介質流體、熱傳流體、溶劑、各種化學反應之中間物(見第一欄第11-22行)之用途。

雖然Smutny所述之氟化烯烴在熱傳應用上具有某種程度之效率，但相信該化合物亦可能有某些缺點。例如，某些此等化合物可能會衝擊基材，特別是一般用途之塑膠如丙烯酸系樹脂及ABS樹脂。另外，Smutny所述之高碳烯烴化合物亦可能因為該化合物潛在程度之毒性而不希望用在某些應用中，其可能因Smutny中提及之殺菌活性造成。而且，該化合物之沸點可能太高，以致於無法在某些應用中作為冷凍劑使用。

溴氟甲烷及溴氯氟甲烷衍生物，尤其是溴三氟甲烷(Halon 1301)及溴氯二氟甲烷(Halon 1211)具有在密閉區域如機艙及電腦室中作為滅火劑之普及用途。然而，各種海龍(halon)之應用已經因為其高的臭氧消耗而被淘汰。再者，因為在人類出沒之區域中頻繁使用海龍，因此壓抑或滅火所需濃度之適用替代品亦必須對人類為安全。

本案申請者因此了解組合物之需求，特別是熱傳組合物、滅火/壓抑火焰之組合物、發泡劑、溶劑組合物及相容化劑，其可能可用於許多應用中包含蒸氣壓縮加熱及冷卻系統及方法，同時可避免一或多種上述之缺點。

本發明係關於在許多應用中有用之組合物、方法及系

統，尤其包含與聚合物發泡體有關之組合物、方法、系統及藥劑相關者。

製造習知發泡材料如熱塑性材料及熱固性材料之方法及組合物為已知。此等方法及組合物通常使用化學及/或物理發泡劑，以在聚合物基質中形成發泡結構。該發泡劑已包含例如偶氮化合物、各種揮發性有機化合物(VOC)及氯氟碳化合物(CFC)。化學發泡劑通常經歷某種化學改變形式，包含與形成聚合物基質之材料之化學反應(通常在預定溫度/壓力下)，其會造成氣體釋出，如氮氣、二氧化碳或一氧化碳。最常用之化學發泡劑之一為水。物理發泡劑通常溶於聚合物或聚合物前驅物物質中，接著體積膨脹(亦在預定溫度/壓力下)以形成發泡結構。通常使用與熱塑性發泡體有關之物理發泡劑，但可使用與熱塑性發泡體有關之化學發泡劑代替物理發泡劑或除物理發泡劑以外另外使用。例如，已知可使用與形成聚氯乙烯為主之發泡體有關之化學發泡劑。通常使用與熱固性發泡體有關之化學發泡及/或物理發泡劑。當然，可能某些化合物及含彼等之組合物可同時構成化學及物理發泡劑。

過去在製備以異氰酸酯為主之發泡體，如硬質及彈性聚胺基甲酸酯及聚異脲氰酸酯發泡體時通常使用CFC作為標準發泡劑。例如，CCl_3F(CFC-11)已經變成標準發泡劑。然而，該物質之使用已經國際公約基於其會釋放至大氣層中損及同溫層之臭氧層而遭禁用。因此，普遍不再使用純的CFC-11作為標準發泡劑以形成熱固性發泡體，如以異氰

酸酯為主之發泡體及酚醛系發泡體。

因CFC之問題導致更常使用含氫之氯氟烷化合物(HCFC)。例如，$CHCl_2CF_3$(HCFC-123)、$CH_2ClCHClF$(HCFC-141b)在大氣層中具有相對較短之壽命。然而，雖然HCFC相較於CFC被認為是對環境較無害之發泡劑，但該化合物仍含有部份氯，且因此具有"消耗臭氧之潛能"(稱為"ODP")。因為非零之ODP，因此HCFC已經成為最終須自使用中排除之目標。

另一種已知之發泡劑類型為非氯化、部分氫化之氟碳化合物(稱之為"HFC")。目前使用作為發泡劑之某些HFC具有至少一種潛在之嚴重問題，亦即其通常具有相對高的固有熱傳導性質(亦即不良之熱絕緣性)。另一方面，以某些更現代化之HFC發泡劑如$CF_3CH_2CF_2H$("HFC-245fa")製成之發泡體可提供改善之熱絕緣性，某種程度上係因為HFC-245fa蒸氣之低熱傳導性，且某種程度上係因為HFC-245fa賦予發泡體細微之微胞結構。HFC-245fa已廣泛用於絕緣應用，尤其是冰箱、冷凍庫、冰箱/冷凍庫及噴佈發泡體之應用。不過，許多HFC流體共有相對高的全球暖化潛能之缺點，且需要使用具有近可能低的全球暖化潛能同時保有使用性質之期望性能之氫氟碳化合物或其他氟化流體。即使是更現代之HFC如HFC-245fa、HFC-134a、HFC-365mfc及其他仍呈現出高於期望之全球暖化潛能，儘管其已經比其他HFC低。因此，使用HFC作為發泡劑於發泡體絕緣用途，特別是硬質發泡體絕緣已導致HFC較不被選用

作市售發泡絕緣材之發泡劑。

烴發泡劑亦為已知。例如，Hutzn之美國專利號5,182,309教示在各種乳液混合物中使用異-及正-戊烷。烴發泡劑之另一實例為例如美國專利號5,096,933-Volkert教示之環戊烷。雖然許多烴發泡劑如環戊烷及戊烷之異構物均為零臭氧消耗劑，且呈現極低之全球暖化潛能，但該等物質因為由此等發泡劑製備之發泡體缺乏與以例如HFC-245fa發泡劑製備之發泡劑相同之熱絕緣程度，因此無法完全符合期望。另外，烴發泡劑極為可燃，其非所需。而且，某些烴發泡劑在某些情況下與形成發泡體之物質，如常用於聚異脲氰酸酯改質之聚胺基甲酸酯發泡體之許多聚酯多元醇具有不當之可混溶性。此等烷類之使用經常需要化學界面活性劑以獲得適當之混合物。

因此對於迄今為止用作此等及其他應用之發泡劑組合物之備受矚目另一種選擇之新穎化合物及組合物之需求已持續增加。本案申請者因此了解可對CFC及HCFC提供有效之另一種選擇，且為環境上認為安全之替代品之以新穎氟碳化合物為主之化合物及組合物。然而，一般認為高度需要的是任何潛在替代物亦必須具備如下性質或對發泡體賦予該性質，亦即至少與許多最常用之發泡劑相關性質相當，如蒸氣相熱傳導性(低k-因子)、低-或無-毒性、不可燃性。至於本文所用之名詞"不可燃"係指依據2002年ASTM標準E-681(併入本文中供參考)測定時，被測定為不可燃之化合物或組合物。不幸的是，另外使用作為發泡體

發泡劑時可能需要之許多HFC並非不可燃。例如，氟烷類二氟乙烷(HFC-152a)為可燃，且因此不適用於許多應用。

另外，不對於發泡體之製備及形成之習知設備及系統進行主要工程變更之下仍有效之發泡劑代替品通常被視為所需。

曾建議使用含溴之鹵碳化物添加劑以降低某些物質之可燃性，包含美國專利號5,900,185-Tapscott中之發泡體發泡劑。該專利中之添加劑據稱特徵為高的效率且在大氣中之短壽命，亦即低的臭氧消耗潛能(ODP)及低的全球暖化潛能(GWP)。

雖然Tapscott所述之溴化烯烴作為與某些物質有關之抗燃劑可能具有某種程度之效力，但並未揭示該等物質作為發泡劑之用途。另外，相信該等化合物亦具有某些缺點。例如，本案申請者已體認Tapscott所確認之許多化合物會因為該等化合物相對高的分子量，因此作為發泡劑之效率相對低。另外，相信Tapscott揭示之許多化合物在用作發泡劑時，因為該化合物之沸點相對高，因此會遭遇到問題。再者，本案申請者了解許多取代度高之化合物可能帶有不期望之毒性性質及/或其他不期望之性質，如潛在之環境上不期望之生物聚集。

另外，雖然Tapscott指出具有2至6個碳原子之含溴烯類亦可含氟取代基，但該專利似乎建議含氟之化合物由環境安全性之觀點而言，較非完全所需，因其提及"不含氟之溴烷類因會與對流層之羥基游離基反應，使其在大氣中具

有極短壽命"(第8欄第34－39行)。

因此本案申請者理解組合物之需求，尤其是發泡劑、可發泡組合物、發泡物件及形成發泡體之方法與系統，其可提供有利之性質及/或避免一或多種上述缺點。

【發明內容】

本案申請者發現上述之需求以及其他需求可由包括一或多種C_2至C_6之氟烯類，更好是C_3至C_5之氟烯類，且又更好為具有以下式I之化合物之發泡劑組合物、可發泡組合物及發泡物件獲得滿足：

$$XCF_zR_{3-z} \quad (I)$$

其中X為C_1、C_2、C_3、C_4或C_5不飽和、經取代或未經取代之基，各R獨立為Cl、F、Br、I或H，且z為1至3。依某些較佳具體例，本發明之氟烯類具有至少四(4)個鹵素取代基，其中至少三個為F，又更好均不為Br。

針對含至少一個Br取代基之具體例，較好該化合物不含氫。依該具體例，通常較好Br取代基位在不飽和碳上，且又更好Br取代基係位在非端基之不飽和碳上。此類之一最佳具體例為$CF_3CBr=CF_2$，包含其所有異構物。

依某些具體例，最好式I化合物為具有3至5個氟取代基且含或不含其他取代基之丙烯、丁烯、戊烯及己烯。依某些較佳具體例，R不為Br，且較好不飽和基不含Br取代基。丙烯中，較佳者為四氟丙烯(HFO-1234)及氟氯丙烯(如三氟、單氯丙烯(HFO-1233))，且又更好為$CF_3CCl=CH_2$(HFO-1233xf)，且某些具體例中最佳為$CF_3CH=CHCl$

(HFO-1233zd))。

依某些具體例，較佳者為五氟丙烯，尤其包含其中端基不飽和碳上具有氫取代基之五氟丙烯，如$CF_3CF=CFH$ (HFO-1225yez)，特別是因為本申請人已發現至少相較於化合物$CF_3CH=CF_2$ (HFO-1225zc)，該等化合物具有相當低程度之毒性。

丁烯中，某些具體例中最佳者為氟氯丁烯。

本文所用之名詞"HFO-1234"係指所有四氟丙烯。四氟丙烯包含1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)及順式-與反式-1,1,1,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)。本文所用之名詞HFO-1234ze通常係指1,1,1,3-四氟丙烯，與其是否為順式-或反式-形式無關。本文所用之名詞"順式HFO-1234ze"及"反式HFO-1234ze"係分別敘述1,1,1,3-四氟丙烯之順式-及反式-形式。名詞"HFO-1234ze"之範圍因此包含順式HFC-1234ze及反式HFO-1234ze，及此等之所有組合及混合物。

本文所用之名詞"HFO-1233"係指所有三氟、單氯丙烯。就三氟、單氯丙烯而言係包含1,1,1-三氟-2-氯-丙烯(HFCO-1233xf)及順式-與反式1,1,1-三氟-3-氯丙烯(HFCO-1233zd)。本文所用之名詞HFCO-1233zd通常係指1,1,1-三氟-3-氯-丙烯，與其是否為順式-或反式-形式無關。本文所用之名詞"順式HFCO-1233zd"及"反式HFCO-1233zd"分別敘述1,1,1-三氟-3-氯丙烯之順式-及反式-形式。名詞"HFCO-1233zd"之範圍因此包含順式HFCO-1233zd、反式HFCO-1233zd及此等之所有組合及混合物。

本文所用之名詞"HFO-1255"係指所有五氟丙烯。就該等分子而言係包含1,1,1,2,3-五氟丙烯(HFO-1225yez)，包含順式-及反式-形式二者。因此本文所用之名詞HFO-1225yez通常係指1,1,1,2,3-五氟丙烯，與其是否為順式-或反式-形式無關。名詞"HFO-1225yez"之範圍因此包含順式HFO-1225yez、反式HFO-1225yez及此等之所有組合及混合物。

本發明亦提供使用本發明組合物之方法及系統，包含發泡體發泡之方法及系統。

【實施方式】

組合物

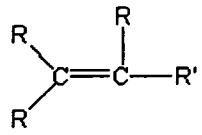
本發明通常為發泡劑組合物或可發泡組合物之形式。各例中，本發明需要至少一種如本文所述之氟烯類化合物及視情況之其他成分，部分詳述於下。

A.氟烯類

本發明較佳具體例係有關一種包括至少一種含1至6個，較好3至5個碳原子，更好3至4個碳原子，且於某些具體例中最好包括3個碳原子及至少一個碳-碳雙鍵之氟烯類之組合物。本發明之氟烯類化合物在本文中為方便起見，若其含有至少一個氫，則有時係指氫氟-烯烴或"HFOs"。雖然預期本發明之HFOs可含二個碳-碳雙鍵，但該等化合物在此時並不認為為較佳者。針對亦含至少一個氯原子之HFO而言，在本文中有時稱之為HFCO。

如上述，本組合物包括一或多種式I之化合物。依較佳

具體例，該組合物包含以下之式II化合物：



(II)

其中各R獨立為Cl、F、Br、I或H，

R'為$(CR_2)_nY$，

Y為CRF_2，

且n為0、1、2或3，較好為0或1，然而通常較好為若化合物中存在B，則化合物中沒有氫。依某些具體例，Br並不存在於化合物中。

依最佳具體例，Y為CF_3，n為0或1(最好為0)，且其餘R之至少一個為F，且較好R均不為Br，或當Br存在時，化合物中沒有氫。某些情況下較好式II中R均不為Br。

本申請人相信大體而言，以上確定之式I及II化合物依據本文之教示，通常可有效的用於發泡劑組合物中且呈現其利用性。然而，本申請人出意外地發現某些具有上述化學式結構之化合物相較於其他該等化合物，呈現出高度所需之低毒性程度。同樣的可易於了解該發現對於發泡劑組合物之調配可能極為有利且有益。更好，本申請人相信相對低的毒性程度與式II之化合物有關，較好其中Y為CF_3，n為0或1，不飽和端基碳上之至少一個R為H，且其餘R之至少一個為F或Cl。本申請人亦相信該化合物之所有結構、幾何及立體異構物均有效且毒性極低。

依某些較佳具體例，本發明之化合物包括C_3至C_4 HFO，

較好包括C_3 HFO，且更好為式I之化合物，其中X為鹵素取代之C_3伸烷基，且z為3。某些該具體例中，X為氟及/或氯取代之C_3伸烷基，且某些具體例中較佳者為下列之C_3伸烷基：

$-CH=CF-CH_3$

$-CF=CH-CH_3$

$-CH_2-CF=CH_2$

$-CH_2-CH=CFH$

該具體例因此包括下列較佳化合物：$CF_3-CH=CF-CH_3$、$CF_3-CF=CH-CH_3$、$CF_3-CH_2-CF=CH_2$、$CF_3-CH_2-CH=CFH$；及此等與彼此及/或與式I之其他化合物之組合。

依某些較佳具體例，本發明之化合物包括C_3或C_4 HFCO，較好為C_3 HFCO，且更好為式II之化合物，其中Y為CF_3，n為0，不飽和端基碳上之至少一個R為H，且其餘R之至少一個為Cl。HFCO-1233為該較佳化合物之實例。

依最佳之具體例，尤其是包括上述低毒性化合物之具體例中，n為零。依某些最佳具體例，本發明之組合物包括一或多種四氟丙烯，包含HFO-1234yf、(順式)HFO-1234ze及(反式)HFO-1234ze，且通常較佳者為HFO-1234ze。雖然(順式)HFO-1234ze及(反式)HFO-1234ze之性質至少就某些方面而言不同，但預期各此等化合物單獨或與包含其立體異構物之其他化合物一起均適用於本文所述之各應用、方法及系統有關之用途。例如，(反式)HFO-1234ze因為其沸

點相對的低(-19℃)，因此對於某些系統之應用為較佳，而(順式)HFO-1234ze，因為沸點為+9℃，因此在其他應用可能較佳。當然，似乎順式-及反式-異構物之組合在許多具體例中為可接受及/或較佳。據此，須了解名詞"HFO-1234ze"及1,3,3,3-四氟丙烯係指二立體異構物，且該名詞之使用欲表示各順式-及反式-形式應用於及/或可用於所示目的，除非另有說明。

HFO-1234化合物為已知物質且列於化學摘要資料庫中。以各種飽和及不飽和含鹵之C_3化合物之催化性蒸氣相氟化製備氟丙烯如$CF_3CH=CH_2$敘述於美國專利第2,889,379、4,798,818及4,465,786號中，各文獻均併入本文供參考。EP 974,571(亦併入本文供參考)揭示經由使1,1,1,3-五氟丙烷(HFC-245a)以蒸氣相在高溫下與以鉻為主之觸媒接觸，或以液相與KOH、NaOH、$Ca(OH)_2$或$Mg(OH)_2$之醇溶液接觸製備1,1,1,3-四氟丙烯。另外，製備本發明化合物之方法通常敘述於未審定之美國專利申請案標題"製備氟丙烯之方法"，代理人文件編號(H0003789(26267))，該文亦併入本文供參考。

用於本發明之其他較佳化合物包含五氟丙烯(包含其所有異構物(例如，HFO-1225))、四-及五-氟丁烯(包含其所有異構物(例如HFO-1354及HFO-1345)。當然，本組合物在本發明廣泛範圍中或本發明之任何較佳範圍中包括任二種或多種化合物之組合。

本組合物，特別是包括HFO-1234(包含HFO-1234ze及

HFO-1234yf)者相信具有基於許多重要之理由為有利之性質。例如，本申請人相信(至少部份以數學模型為準)本發明之氟烯烴對於大氣層化學性將不具有實質上負面之影響，對於臭氧之消耗相較於某些其他鹵化之物種為可忽略。本發明較佳之組合物因此具有實質上不會消耗臭氧之優點。較佳之組合物相較於許多目前使用之氫氟烷實質上不會使全球暖化。

依某些較佳之發泡體，本發明之組合物之全球暖化潛能(GWP)不大於約1000，更好不大於約500，且又更好不大於約150。依某些具體例，本組合物之GWP不大於約100，且甚至更好不大於約75。至於本文所用之"GWP"為相對於二氧化碳且超過100年時間水平之測量，如"臭氧消耗之科學評估，2002，World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project之報告"中之定義，該報告列入本文供參考。

依某些較佳形式，本組合物之臭氧消耗潛能(ODP)較好亦不大於0.05，更好不大於0.02，且又更好約為零。至於本文所用之"ODP"係如"臭氧消耗之科學評估，2002，World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project之報告"中之定義，該報告列入本文供參考。

本組合物中所含式I化合物，特別是HFO-1234且更好為HFO-1234ze之量可隨著特定應用廣泛改變，且含超過微量且少於100%化合物之組合物均屬本發明之範圍。再者，

本發明之組合物可為共沸、似-共沸及非共沸。依較佳具體例，本組合物包括式I化合物，較好為HFO-1234且更好為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf，其量約1 wt%至約99 wt%，且又更好約5%至約95%。

B.其他成分-發泡劑組合物

期望本發明之某些具體例中，發泡劑組合物係由或基本上係由一或多種式I化合物所組成。因此，本發明包含包括使用一或多種本發明化合物作為發泡劑，且不含任何實質量之額外成分之方法及系統。然而，可視情況選用一或多種不屬式I範圍之化合物或成分，但較好包含於本發明之發泡劑組合物中。該選用之額外化合物包含(但不限於)亦可作為發泡劑之其他化合物(此後為方便起見(但並非限制用)稱之為共發泡劑)、界面活性劑、聚合物改質劑、韌化劑、著色劑、染料、溶解度提升劑、流變改質劑、塑化劑、易燃性壓制劑、抗菌劑、黏度降低改質劑、填充劑、蒸氣壓改質劑、成核劑、觸媒等。依某些較佳具體例，分散劑、微胞安定劑、界面活性劑及其他添加劑亦可加於本發明之發泡劑組合物中。視情況但較好添加某些界面活性劑作為微胞安定劑。某些代表性物質係以DC-193、B-8404及L-5340銷售，其通常為聚矽氧烷聚氧伸烷基嵌段共聚物，如美國專利號2,834,748、2,917,480及2,846,458中所揭示者，各文獻均併入本文供參考。發泡劑混合物之其他選用添加劑可包含火焰延遲劑如三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2-氯丙基)磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三(1,3-二氯

丙基)磷酸酯、磷酸二銨、各種鹵化芳族化合物、氧化銻、三水合鋁、聚氯乙烯等。

當然，調控組合物特殊性質(例如成本)之其他化合物及/或成分亦可包含於本組合物中，且所有該化合物及成分之存在均屬本發明廣泛之範圍。

因此，本發明之較佳具體例除式I化合物(尤其包含HFO-1234ze及/或HFO-1234yf)以外，包含一或多種共發泡劑。本發明之共發泡劑可包括物理發泡劑、化學發泡劑(某些具體例中較好包括水)或具有組合之物理及化學發泡劑性質之發泡劑。亦了解本組合物中包含之發泡劑(包含式I化合物以及共發泡劑)可呈現除作為發泡劑所需特徵之性質以外之性質。例如，預期本發明之發泡劑組合物可包含包括上述式I化合物之成分，其亦可賦予發泡劑組合物或其所添加之可發泡組合物某些有利之性質。例如，針對式I化合物或針對作為聚合物改質劑之共發泡劑或作為降低黏度之改質劑均屬本發明廣泛之範圍。

雖然期望本發明可使用廣範圍之共發泡劑，但某些具體例中較好本發明之發泡劑組合物包含一或多種HFC作為共發泡劑，更好一或多種C1-C4 HFC，及/或一或多種烴，更好為C4-C6烴。例如，針對HFC，本發泡劑組合物可包含一或多種二氟甲烷(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)及所有該等HFC之所有異構物。有關烴，某些較佳具體例中之本發泡劑組合物，對於熱固性發泡體可包含例如異、正及/或環戊烷，對於熱塑性發泡體可包含丁烷或異丁烷。當然其他物質如水、CO_2、CFC(如三氯氟甲烷(CFC-11)及二氯二氟甲烷(CFC-12))、氫氯碳化合物(HCC如乙基氯及氯丙烷)、HCFC、C1-5醇(例如乙醇及/或丁醇)、C1-C4醛、C1-C4酮、C1-C4醚(包含醚類如二甲醚及二乙醚)、二醚類(如二甲氧基甲烷及二乙氧基甲烷))及甲酸甲酯，且可包含任何此等之組合，但該等成分因為對環境負面之衝擊因此在許多具體例中預期並非較佳。

依某些具體例，用作本發明組合物中之共發泡劑較佳者為下列HFC異構物之一或多種：

1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)

1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)

1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)

1,1-二氟乙烷(HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-七氟丙烷(HFC-236fa)

1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)及

1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)。

任一上述額外共發泡劑以及任何可含於本組合物中之額外成分之相對量可依據組合物之特殊應用在本發明廣泛之範圍內改變，且所有該相對量均視同屬於其範圍。然而本

申請人注意到至少某些本發明之式I化合物例如HFO-1234ze之一特殊優點為該化合物相對低的易燃性。據此，依某些具體例，較好本發明之發泡劑組合物包括至少一種共發泡劑及其量足以製造整體為不可燃之發泡劑組合物之式I化合物。因此依該具體例，相較於式I化合物之共發泡劑之相對量至少部份取決於共發泡劑之易燃性。

本發明之發泡劑組合物可包含廣範圍量之本發明化合物。然而對於用作本發明發泡劑之較佳組合物，通常較好式I化合物，甚至更好為式II化合物之含量至少為組合物之1 wt%，更好至少約5 wt%，且又更好至少約15 wt%。依某些較佳具體例，發泡劑包括至少約50 wt%之本發泡劑化合物，且依某些具體例，發泡劑基本上由本發明之化合物組成。因此須了解一或多種共發泡劑之使用需與本發明之新穎及基本特點吻合。另外，在許多具體例中預期可使用水作為共發泡劑或與其它共發泡劑(如戊烷，尤其是環戊烷)併用。

預期本發明之發泡劑組合物可包括其量較好為組合物之至少約15 wt%之HFO-1234yf、順式HFO-1234ze、反式HFO-1234ze或此等之二或多種之組合。許多較佳具體例中，組合物中包含包括水之共發泡劑，且最好為針對熱固性發泡體使用之組合物。依某些較佳具體例，本發明之發泡劑組合物包括順式:反式重量比約為1:99至約50:50，更好約10:90至約30:70之順式HFO-1234ze及反式HFO-1234ze之組合物。依某些具體例，較好使用順式:反式重量比約

為1:99至約10:90，且較好約1:99至約5:95之順式HFO-1234ze及反式HFO1234ze之組合物。當然，某些具體例中較好使用所含順式-異構物之濃度高於反式-異構物之組合物，此情況可能為例如使用適合配合液態發泡劑使用之可發泡組合物。

依某些較佳具體例，尤其是其中共發泡劑包括一或多種HFC之具體例，發泡劑組合物包括約30 wt%至約95 wt%之式I化合物，更好為式II化合物，且又更好為一或多種HFO-1234化合物，及自約5 wt%至約65 wt%之共發泡劑。依某些該具體例，共發泡劑係經選擇使之包括且較好基本上由HFC、烴及此等之組合物組成。依該較佳具體例，HFC共-發泡劑係以全部發泡劑組合物之約10 wt%至約30 wt%之量，且更好為全部發泡劑之約15 wt%至約20 wt%之量存在於組合物中。另外，依該等具體例，HFC較好為C2-C4 HFC，且又更好為C3 HFC，且某些具體例最佳者為五氟化之C3 HFC，如HFC-245fa。再者，依該較佳具體例，烴共-發泡劑係以全部發泡劑之約20 wt%至約60 wt%之量存在於組合物中。

C.其他成分-可發泡組合物

本發明之一目的係提供一種可發泡之組合物。如熟悉本技藝者已知，可發泡之組合物通常包含一或多種可形成發泡體之成分。至於本文所用之名詞"發泡體發泡劑"係指可形成發泡體結構，較好為一般之微胞發泡體結構之成份或成分之組合物。本發明之可發泡組合物包含該(等)成分及

發泡劑化合物，較好為本發明之式I化合物。依某些具體例，可形成發泡體之一或多種成分包括可形成發泡體之熱固性組合物及/或可發泡之組合物。熱固性組合物之實例包含聚胺基甲酸酯及聚異脲氰酸酯發泡體組合物，以及酚醛系發泡體組合物。該反應及發泡製程可經由使用可用於控制及調整微胞大小且使形成期間之發泡體結構安定之各種添加劑如觸媒及界面活性劑物質而獲得提升。另外，預期與本發明之發泡劑組合物有關之上述任一或多種額外成分均可添加於本發明之可發泡組合物中。依該熱固性發泡體之具體例，本組合物之一或多種係作為發泡劑或作為發泡劑之一部份包含於可發泡組合物中，或作為可發泡組合物之二或多部份之一部分，該組合物較好包含一或多種在適當條件下可反應及/或發泡之成分，以形成發泡體或微胞結構。

依本發明之某些其他具體例，可發泡之一或多種成份包括熱塑性材料，特別是熱塑性聚合物及/或樹脂。熱塑性發泡體成分之實例包含聚烯烴，例如式Ar-CHCH2之單乙烯基芳族化合物，其中Ar為苯系列如聚苯乙烯(PS)之芳族烴基。本發明適用之聚烯烴樹脂之其他實例包含各種乙烯樹脂，包含乙烯均聚物如聚乙烯及乙烯共聚物、聚丙烯(PP)及聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)。依某些具體例，熱塑性可發泡組合物為可押出之組合物。

方法及系統

預期形成發泡體之所有目前已知及可用之方法及系統均

可立即適用於本發明之用途。例如，本發明之方法通常需要將本發明之發泡劑加於可發泡或形成發泡體之組合物中，接著較好經由包含造成本發明之發泡劑體積膨脹之步驟或一系列步驟使組合物發泡。大體而言，預期加入發泡劑且發泡之目前使用之系統及裝置可立即適用於本發明之用途。事實上，相信本發明之一優點為提供通常與既有發泡方法及系統相容之改良發泡劑。

因此，熟習本技藝者應了解本發明包括使所有類型之發泡體，包含熱固性發泡體、熱塑性發泡體及當場成形之發泡體發泡之方法及系統。因此，本發明之一目的為在習知加工條件下與習知發泡設備，如聚胺基甲酸酯發泡設備併用之本發泡劑之用途。本方法因此包含主料(masterbatch)型操作、摻合型操作、添加第三液流發泡劑及在發泡頭處添加發泡劑。

有關熱塑性發泡體，較佳方法通常包括將本發明之發泡劑導入熱塑性材料中，較好為熱塑性聚合物如聚烯烴，接著使熱塑性材料經歷有效引起發泡之條件。例如，將發泡劑導入熱塑性材料之步驟可包括將發泡劑導入含熱塑性材料之螺旋押出機中，且引起發泡之步驟可能包括降低熱塑性材料之壓力且因此引起發泡劑膨脹，且使材料發泡。

熟習本技藝者應了解，尤其是由本文所揭示之觀點而言，形成本發明之發泡劑及/或添加於可發泡組合物中之順序及方式通常不會影響本發明之操作性。例如，若為可押出之發泡體，則可能發泡劑之各種成分，甚至可發泡組

合物之成分在導入押出設備之前並不須經混合，或甚至各成分並不須添加於押出設備中之相同位置。再者，發泡劑可直接或以預混合物之部分導入，接著進一步添加於可發泡組合物之其他部分中。

因此，依某些具體例，可能須在押出機之第一位置處導入發泡劑之一或多種，其為添加發泡劑之一或多種其他成分之處之上游，但在成分與押出機一起及/或依該方式更有效的操作下除外。然而，在某些具體例中，係預先合併發泡劑之二或多種成分，且一起直接或成為預混合物之部分導入可發泡之組合物中，接著進一步添加於可發泡組合物之其他部分中。

本發明之一具體例係關於形成發泡體之方法，且較好為聚胺基甲酸酯及聚異脲氰酸酯發泡體。該方法通常包括提供本發明之發泡劑組合物，將發泡劑組合物添加(直接或間接)於可發泡之組合物中，及在有效形成發泡體或微胞結構之條件下使可發泡組合物反應，如本技藝所習知。本技藝中習知之任一種方法，如紐約，NY, John Wiley and Sons之"聚胺基甲酸酯化學及技術(Polyurethanes Chemistry and Technology)"，Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962 (該文章併入本文供參考)均可用於或適用於本發明之發泡體具體例中。大體而言，該較佳方法包括經由合併異氰酸酯、多元醇或多元醇之混合物、發泡劑或包括一或多種本組合物之發泡劑之混合物，及其他物質如觸媒、界面活性劑及視情況選用之火焰延遲劑、著色劑及其他添加劑

而製備聚胺基甲酸酯或聚異氰酸酯發泡體之較佳方法。

許多應用中較方便係以預摻合之調配物提供聚胺基甲酸酯或聚異氰酸酯發泡體之成分。最通常係將發泡體調配物預摻合成二成份。第一種成分(通稱之為"A"成分)包括異氰酸酯及視情況選用之特定界面活性劑及發泡劑。第二種成分(通稱為"B"成分)包括多元醇或多元醇混合物、界面活性劑、觸媒、發泡劑、火焰延遲劑及其他異氰酸酯反應性成分。據此，聚胺基甲酸酯或聚異脲氰酸酯發泡體可經由手動混合之小量製劑，且較好經機械混合技術使A及B副成份混合在一起而易於製備，形成塊體、厚板、積層物、就地灌注板及其他品項、噴塗發泡體、泡沫等。視情況其他成分如火焰延遲劑、著色劑、發泡助劑且甚至其他多元醇均可以一或多條液流加於混合頭或反應位置處。然而最好，全部加入上述之一B成分中。

本方法及系統亦包含形成含本發明發泡劑之一成份發泡體，較好為聚胺基甲酸酯發泡體。依某些較佳具體例，發泡體形成劑中含一部份發泡劑，較好該發泡劑溶於在容器中之壓力下為液態之發泡體形成劑中，且第二部份之發泡劑係以另一氣相存在。該系統中，所含之/經溶解之發泡劑會大規模的造成發泡體膨脹，且操作該另一氣相以賦予發泡體形成劑爆炸力。該一成份系統典型上且較好包裝於容器中，如氣熔膠型罐，且本發明之發泡劑因此較好提供發泡體膨脹及/或能量，以自包裝傳送發泡體/可發泡物質，且較好為二者。依某些具體例，該系統及方法包括以

充分調配之系統(較好為異氰酸酯/多元醇系統)餵入包裝中，且將本發明之氣態發泡劑加入包裝中，較好為氣熔膠型罐。

本技藝中習知之任一種方法如紐約，NY, John Wiley and Sons之"聚胺基甲酸酯化學及技術(Polyurethanes Chemistry and Technology)"，Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962 (該文章併入本文供參考)中所述之方法可使用或適用於本發明發泡體形成具體例之用途。

亦預期依某些具體例，當超臨界或近超臨界態時可能期望使用本組合物作為發泡劑。

發泡體

本發明亦關於自含包括本發明組合物之發泡劑之聚合物發泡體調配物製備之所有發泡體(包含但不限於所有閉孔發泡體、開孔發泡體、硬質發泡體、軟性發泡體、一體成型表皮等)。本申請人已發現本發明發泡體，特別是熱固性發泡體如聚胺基甲酸酯發泡體之一優點為可達到(較好與熱固性發泡體具體例有關)特別是且較好在低溫條件下之特殊熱性能，如可由K-因子或λ所測量。雖然預期本發泡體尤其是本發明之熱固性發泡體可用於各種應用中，但依某些較佳具體例，本發明包括本發明之設備用發泡體，包含冰箱之發泡體、冷凍庫發泡體、冰箱/冷凍庫發泡體、面板發泡體及其他冷卻或低溫製造之應用。

某些較佳具體例中，本發明發泡體可提供一或多種特殊之特點、特徵及/或性質，包含熱絕緣效力(特別是熱固性

發泡體)、尺寸安定性、壓縮強度、熱絕緣性之老化，所有均具有與本發明之許多較佳發泡劑相關之低臭氧消耗潛能及低的全球暖化潛能。依某些最佳具體例，本發明提供熱固性發泡體，包含形成發泡體物件之發泡體，其相對於使用相同發泡劑(或普遍使用之發泡劑HFC-245fa)在相同量之下但未使用本發明之式I化合物製備之發泡體，前者呈現出改善之熱傳導性。依某些最佳具體例，本發明之熱固性發泡體(較好為聚胺基甲酸酯發泡體)在40°F下呈現之K-因子(BTU in/hr ft^2 °F)不大於約0.14，更好不大於0.135，且又更好不大於0.13。另外，依某些具體例，較好本發明之熱固性發泡體，且較好為聚胺基甲酸酯發泡體在75°F下呈現之K-因子(BTU in/hr ft^2 °F)不大於約0.16，更好不大於0.15，且又更好不大於0.145。

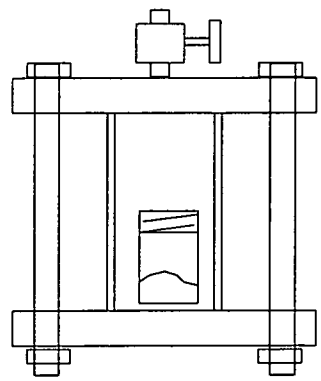
依其他較佳具體例，本發泡體相對於以不屬本發明範圍之發泡劑製備之發泡體呈現出改善之機械性質。例如，本發明之某些較佳具體例提供的壓縮強度優於且較好大於在實質相同條件下使用由環戊烷組成之發泡劑製備之發泡體的至少約10相對%，又更好至少約15相對%。另外，較好在某些具體例中，依據本發明製備之發泡體之壓縮強度以商業基準為準，可與在實質相同之條件下但其中之發泡劑由HFC-245fa組成所製備之發泡體獲得之壓縮強度相當。依某些較佳具體例，本發明之發泡體呈現之壓縮強度至少約12.5%降伏值(平行及垂直方向)，甚至更好各該方向至少約13%之降伏值。

實例

提供下列實例以說明本發明，但非限制本發明之範圍。

實例1A-聚苯乙烯發泡體

此實例說明使用本發明二個較佳具體例之發泡劑，亦即使用HFO-1234ze及HFO-1234yf，及聚苯乙烯發泡體之製備。試驗裝置及方案已被建立以協助測定是否特定之發泡劑及聚合物為可製備發泡體及測定發泡體之品質。於容器中組合基底聚合物(Dow聚苯乙烯685D)及基本上由HFO-1234ze組成之發泡劑。容器之描繪說明於下。容器體積為200 cm^3且由二個管狀法蘭製成，且直徑2-英吋之40號不銹鋼管長度為4英吋。將容器置於烘箱中，溫度設定在約190°F至約285°F，較好對聚苯乙烯為265°F，且維持直到達溫度平衡為止。



接著釋放容器中之壓力，快速產生發泡聚合物。發泡劑溶入聚合物中時會使聚合物塑化。使用該方法因而產生之二個發泡體之所得密度以使用反式HFO-1234ze及HFO-1234yf製備之發泡體密度列於表1中。數據顯示可依據本

發明可製備發泡體聚苯乙烯。就這一點而言，需了解聚苯乙烯之鬆密度在約室溫下為1050 kg/m^{3}或65.625 lb/ft^3。

表1

	Dow 聚苯乙烯685D 發泡體密度(lb/ft^3)(室溫下)	
形成發泡體之溫度,°F	反式HFO-1234ze	HFO-1234yf
275	55.15	
260	22.14	14.27
250	7.28	24.17
240	16.93	

實例1B-聚苯乙烯發泡體

此實例證明單獨使用HFO-1234ze對於以雙螺旋形押出機形成之聚苯乙烯發泡體之性能。此實例中所用之裝置為具有下列特徵之Leistritz雙螺旋押出機：

30 mm同向旋轉之螺旋

L:D比=40:1

押出機分成10段，各段均代表L:D為4:1。將聚苯乙烯樹脂導入第一段中，發泡劑於第六段導入，押出物自第十段排出。押出機主要如融熔/混合押出機般操作。後續之冷卻押出機一前一後串聯，其設計特徵為：

Leistritz雙螺旋押出機

40 mm同向旋轉之螺旋

L:D比=40:1

模嘴：5.0 mm環

將聚苯乙烯樹脂(亦即Nova Chemical-一般押出級聚苯乙烯，稱為Nova 1600)在上述條件下饋入押出機中。樹脂之建議熔化溫度為375°F-525°F。模嘴處之押出機壓力約為1320磅/平方英吋(psi)，且模嘴處之溫度約為115℃。

將基本上由反式HFO-1234ze組成之發泡劑在上述指定之位置處添加於押出機中，且以全部發泡劑為準包含約0.5 wt%之滑石作為成核劑。使用本發明之發泡劑在濃度為10 wt%、12 wt%及14 wt%下製備發泡體。所得發泡體之密度在約0.1 g/cm^{3}至0.07 g/cm^{3}之間，且微胞大小約49至約68微米。直徑約30 mm之發泡體目視品質極佳，微胞大小極微小，沒有可見或明顯之孔洞或空隙。

實例1C-聚苯乙烯發泡體

重複實例1B之程序，但發泡劑包括約50 wt%之反式HFO-1234ze及50 wt%之HFC-245fa，及實例1B中所示濃度之成核劑。在發泡劑濃度約10%及12%下製備發泡之聚苯乙烯。製備之發泡體密度約為0.09 g/cm^3，微胞大小約200微米。直徑約30 mm之發泡體目視品質極佳，微胞結構細微，沒有可見或明顯之空隙。

實例1D-聚苯乙烯發泡體

重複實例1B之程序，但發泡劑包括約80 wt%之HFO-1234ze及20 wt%之HFC-245fa，及實例1B中所示濃度之成核劑。在發泡劑濃度約10%及12%下製備發泡之聚苯乙烯。製備之發泡體密度約為0.08 g/cm^3，微胞大小約120微

米。直徑約30 mm之發泡體目視品質極佳，微胞結構細微，沒有可見或明顯之空隙。

實例1E-聚苯乙烯發泡體

重複實例1B之程序，但發泡劑包括約80 wt%之HFO-124ze及20 wt%之HFC-245fa，及實例1B中所示濃度之成核劑。在發泡劑濃度約10%及12%下製備發泡之聚苯乙烯。發泡體之密度約為0.1 g/cm^3。直徑約30 mm之發泡體目視品質極佳，微胞結構細微，沒有可見或明顯之空隙。

實例1F-聚苯乙烯發泡體

重複實例1E之程序，但省去成核劑。發泡體之密度約為0.1 g/cm^3，且微胞大小之直徑約400微米。直徑約30 mm之發泡體目視品質極佳，微胞結構細微，沒有可見或明顯之空隙。

實例2-聚胺基甲酸酯發泡體壓縮強度

此實例證明HFO-1234ze及其異構物與烴共發泡劑併用之性能，特別是使用包括HFO-1234ze及環戊烷共發泡劑之組合物在聚胺基甲酸酯發泡體之壓縮強度性能。

提供市售、冷凍設備類之聚胺基甲酸酯發泡體調配物(發泡體形成劑)。多元醇摻合物由市售多元醇、觸媒及界面活性劑組成。該調配物適合與氣態發泡劑併用。形成發泡之製程使用標準市售聚胺基甲酸酯加工設備。形成包括以全部發泡劑為準，濃度約60莫耳%之HFO-1234ze(包含其異構物)及濃度約40莫耳%之環戊烷之氣態發泡劑結合物。該實例說明HFO-1234ze(包含其異構物)與環戊烷共發

泡劑併用之物理性質性能。下表2列出使用本發明發泡劑之類似機械製備之聚胺基甲酸酯發泡體之壓縮強度與使用由HFC-245fa及由環戊烷組成之發泡劑製備之發泡體之比較。

表2

發泡劑	壓縮強度	
	平行	垂直
	降伏%	降伏%
HFO-1234ze/環戊烷	13.513	14.672
HFC-245fa	13.881	14.994
環戊烷	11.462	10.559

此實例說明之一出乎意料之外之結果為於習知發泡體加工設備中，尤其是聚胺基甲酸酯加工設備中處理HFO-1234ze及HFC-1234ze/HFC摻合物之能力。至目前為止可能之極大優點為可以各類系統及設備處理發泡體，包含母液型摻合設備、氣態發泡劑摻合設備、添加發泡劑之第三種流體，或在發泡頭添加發泡劑。

實例3-聚胺基甲酸酯發泡體K-因子

製備聚胺基甲酸酯發泡體，且適用做市售"設備用型"聚胺基甲酸酯調配物。形成發泡體之製程中使用實例2中所述相同之發泡體調配物與相同之標準市售聚胺基甲酸酯加工設備配合。製備許多系統，且各系統使用相同成分、系統及設備，除發泡劑以外。除本發明之發泡劑外，亦分別測試HFC-134a、HFC-245fa及環戊烷作為發泡劑。各系統

中之發泡劑係以實質上相同之莫耳濃度添加於多元醇摻合物中。多元醇摻合物由市售多元醇、觸媒及界面活性劑組成。發泡體係依據標準商業製造操作製備，例如製造冷凍設備用發泡體之商業操作。評估製備之發泡體之K-因子，且該資料列於下表3中。針對基準、比較之目的，係以可參考市售數據之HFC-134a製備發泡體。此等發泡體之K-因子列於表3中。

表3

平均溫度(°F)	k-因子(BTU in/hr ft^2 °F)		
	HFO-1234ze	HFC-134a	環戊烷
40	0.127	0.146	0.143
75	0.142	0.163	0.153

此實例證明HFO-1234ze及其異構物在HFO-1234ze發泡劑替代於聚胺基甲酸酯調配物中時之K-因子性能。HFO-1234ze係以等莫耳濃度對基準發泡體取代。表3之數據說明HFO-1234ze發泡體被認為優於HFC-134a或環戊烷發泡體。

實例4-聚胺基甲酸酯發泡體K-因子

此實例證明包括與製備聚胺基甲酸酯發泡體有關使用之與各種HFC共發泡劑併用之HFO-1234ze(包含其異構物)之發泡劑性能。使用實例2及3中使用之相同發泡體調配物、設備及程序。製備包括濃度約為全部發泡劑之80 wt%之HFO-1234ze(包含其異構物)及濃度約為全部發泡劑之20 wt%之HFC-245fa之發泡劑。除本發明發泡劑外，亦分別

測試HFC-134a及環戊烷作為發泡劑。各系統中，發泡劑係以實質相同莫耳濃度添加於多元醇摻合物中。接著使用該發泡劑形成發泡體，且測量發泡劑之K-因子。下表4說明與HFC共發泡劑併用之HFO-1234ze(包含其異構物)之結合物之K-因子性能。

表4

溫度(°F)	k-因子(BTU in/hr ft^2 °F)		
	HFC-1234ze/HFC-245fa	HFC-134a	環戊烷
40	0.129	0.146	0.143
75	0.144	0.163	0.153

此實例說明之出乎意料之結果為以習知聚胺基甲酸酯加工設備處理HFO-1234ze及HFO-1234ze/HFC摻合物之能力。至目前為止可能之極大優點為可以各類系統及設備處理發泡體，包含母液型摻合設備、氣態發泡劑摻合設備、添加發泡劑之第三種流體，或在發泡頭添加發泡劑。

實例5-聚胺基甲酸酯發泡體K-因子

此實例進一步證明本發明之發泡劑用於製造聚胺基甲酸酯發泡體時之出乎意料之外之性能。製備三種設備用之聚胺基甲酸酯發泡體，各均使用實質相同之材料、程序及設備形成，但使用之發泡劑不同。多元醇系統為適於配合液態發泡劑使用之市售、設備類型之調配物。使用發泡機器形成發泡體。發泡劑基本上係以等莫耳濃度使用。形成後，將各發泡體切割成適用於測量K-因子之樣品，發現如下表5B中所示。發泡劑組合物以全部發泡劑為準之重量百

分比揭示於下表5A。

表5A

發泡劑	A	B	C
HFO-1234ze*	85	0	60
HFC-245fa	15	100	11
環戊烷	0	0	29

*100% cis

表5B

平均溫度(°F)	k-因子(BTU in/hr ft^2 °F)		
	A	B	C
40	0.116	0.119	0.116
75	0.131	0.134	0.132
110	0.146	0.149	0.148

表8C所列之結果說明以該等量使用本發明化合物(HFO-1234ze)與環戊烷及HFC-245fa作為共發泡劑之組合用於熱固性發泡體中不會損及HFO-1234ze單獨使用或與HFC-245fa組合使用時的k-因子性能。此意料外之結果係因為在發泡劑調配物中使用實質量之環戊烷對k-因子性能有不利衝擊。

實例6-聚胺基甲酸酯發泡體K-因子

使用相同之多元醇調配物及異氰酸酯如實例5般進行另一實驗。以手動混合製備發泡體。發泡劑由式II之化合

物，亦即HFCO-1233zd($CF_3CH=CHCl$)*以如實例5中之發泡劑之可發泡組合物之相同莫耳百分比組成。發現K-因子如下表6中所示。

表6

平均溫度(°F)	k-因子(BTU in/hr ft^2 °F)
40	0.127
75	0.143
110	0.159

【圖式簡單說明】

圖1係利用本發明發泡劑與聚合物製作發泡體用之容器的示意圖。

年 月 日修正替換頁 第095122869號專利申請案
102. 2. 07 中文申請專利範圍替換本(102年2月)

十、申請專利範圍：

1~2頁

1. 一種熱絕緣閉孔發泡體，其包括複數個聚合物微胞(cell)及含於至少一個該微胞內之一組合物，該組合物包括至少一種包括HFCO-1233zd(1,1,1-三氟-3-氯-丙烯)之發泡劑。
2. 如請求項1之發泡體，其中該發泡體為熱固性發泡體。
3. 如請求項2之發泡體，其中該發泡體為聚胺基甲酸酯發泡體、聚異脲氰酸酯發泡體或酚醛系發泡體。
4. 如請求項2之發泡體，其在40°F具有不大於0.14之k-因子(BTU in/hr ft^2°F)。
5. 如請求項2之發泡體，其在75°F具有不大於0.16之k-因子(BTU in/hr ft^2°F)。
6. 如請求項1之發泡體，其中該發泡體為熱塑性發泡體。
7. 如請求項6之發泡體，其中該發泡體為聚烯烴發泡體。
8. 如請求項1至7中任一項之發泡體，其中該發泡劑係由HFCO-1233zd組成。
9. 如請求項1至7中任一項之發泡體，其中該HFCO-1233zd係以基於該發泡劑之重量，至少5%之含量存在於該發泡劑中。
10. 如請求項1至7中任一項之發泡體，其中該HFCO-1233zd包含順式-HFCO-1233zd。
11. 如請求項1至7中任一項之發泡體，其中該HFCO-1233zd包含反式-HFCO-1233zd。
12. 如請求項1之發泡體，其中該組合物進一步包含至少一

年 月 日修正替換頁
102 2 07

種共發泡劑。

13. 如請求項12之發泡體，其中該至少一種共發泡劑係選自由下列所組成之群組：水、CO_2、CFCs(氯氟碳化合物)、HCCs(氫氯碳化合物)、HCFCs(氫氯氟碳化合物)、C1-C5醇類、C1-C4醛類、C1-C4酮類、C1-C4醚類、C1-C4HFCs(氫氟碳化合物)、C4-C6烴類及該等之兩種或多種之組合。

14. 如請求項13之發泡體，其中該發泡體為熱塑性發泡體及該共發泡劑係選自由丁烷及異丁烷所組成之群組。

15. 如請求項13之發泡體，其中該發泡體為熱固性發泡體及該共發泡劑係選自由異戊烷、正戊烷及環戊烷所組成之群組。

16. 一種如請求項1至15中任一項所界定之發泡體之用途，其係作為選自下列之設備用發泡體:冰箱發泡體、冷凍庫發泡體、冰箱/冷凍庫發泡體及面板發泡體。

17. 一種產品，其係選自塊體、厚板、積層物、就地灌注板、噴塗發泡體及泡沫，其中該產品包含如請求項1至15中任一項所界定之發泡體。

18. 一種提供如請求項1至15中任一項之熱絕緣閉孔發泡體之方法，該方法包括(a)提供包含至少一種包括HFCO-1233zd(1,1,1-三氟-3-氯-丙烯)之發泡劑之發泡劑組合物；(b)添加該發泡劑組合物至一可發泡組合物；及(c)發泡該可發泡組合物以形成發泡體或微胞結構。

十一、圖式：

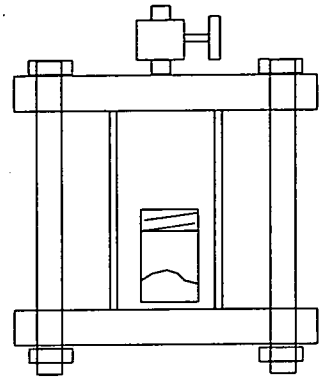


圖 1