



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940480 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098100895

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C07C21/18 (2006.01)

C08J9/14 (2006.01)

C09K3/30 (2006.01)

C09K5/04 (2006.01)

B01D11/00 (2006.01)

B01J27/12 (2006.01)

(30)優先權：2008/01/10 美國 61/020,390

2008/04/30 美國 61/049,393

2009/01/09 美國 12/351,807

(71)申請人：哈尼威爾國際公司(美國) HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (US)

美國

(72)發明人：辛格 拉吉夫 拉納 SINGH, RAJIV RATNA (US)；夏克蘭 伊安 SHANKLAND,

IAN (US)；湯瑪士 雷蒙 H THOMAS, RAYMOND H. (US)；那比克 葛瑞

KNOPECK, GARY (US)；威廉 大衛 J WILLIAMS, DAVID J. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：36 項 圖式數：0 共 114 頁

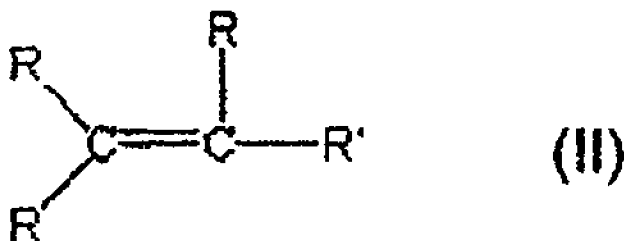
(54)名稱

含有經氟取代之烯烴之組合物

COMPOSITIONS CONTAINING FLUORINE SUBSTITUTED OLEFINS

(57)摘要

本發明係揭示氟化烯類，特別是 HFO-1234 與 HFCO-1233zd，在多種應用上之各種用途，包括冷凍、發泡體、發泡劑、氣溶膠、推進劑、溶劑組合物、滅火與防燃劑、萃取劑及觸媒沉積。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940480 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098100895

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C07C21/18 (2006.01)

C08J9/14 (2006.01)

C09K3/30 (2006.01)

C09K5/04 (2006.01)

B01D11/00 (2006.01)

B01J27/12 (2006.01)

(30)優先權：2008/01/10 美國 61/020,390

2008/04/30 美國 61/049,393

2009/01/09 美國 12/351,807

(71)申請人：哈尼威爾國際公司(美國) HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (US)

美國

(72)發明人：辛格 拉吉夫 拉納 SINGH, RAJIV RATNA (US)；夏克蘭 伊安 SHANKLAND,

IAN (US)；湯瑪士 雷蒙 H THOMAS, RAYMOND H. (US)；那比克 葛瑞

KNOPECK, GARY (US)；威廉 大衛 J WILLIAMS, DAVID J. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：36 項 圖式數：0 共 114 頁

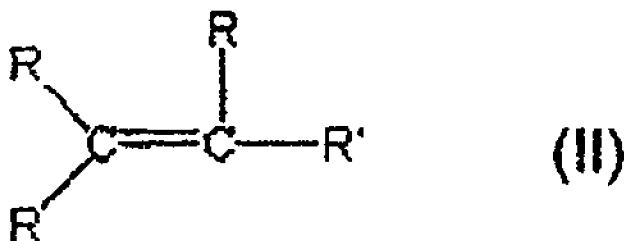
(54)名稱

含有經氟取代之烯烴之組合物

COMPOSITIONS CONTAINING FLUORINE SUBSTITUTED OLEFINS

(57)摘要

本發明係揭示氟化烯類，特別是 HFO-1234 與 HFCO-1233zd，在多種應用上之各種用途，包括冷凍、發泡體、發泡劑、氣溶膠、推進劑、溶劑組合物、滅火與防燃劑、萃取劑及觸媒沉積。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在許多應用上具有利用性之組合物、方法及系統，該應用包括特別是熱傳系統，譬如冷凍系統，發泡劑、可發泡組合物、發泡體及使用或自發泡體製成之物件。於較佳方面，本發明係針對此種組合物，其包含至少一種多氟化烯烴，與至少一種其他成份，其係為另一種多氟化烯烴或另一種不為多氟化烯烴之化合物。

本申請案係關於且主張2008年1月10日提出申請之美國臨時申請案號61/020390與2008年4月30日提出申請之美國臨時申請案號61/049393之優先權利，其每一件均以指稱方式併於本文，猶如完整地於本文中提出一般。本申請案亦關於、主張各下列美國專利申請案之權益，且以指稱方式併入：10/27/2003提出申請之美國專利申請案號10/694,273，目前待審中；2006年3月20日提出申請之11/385,259，目前待審中，其依次為10/27/2003提出申請而目前已放棄之10/695,212，10/27/2003提出申請之10/694,272之連續案；2007年8月29日提出申請之10/847,192，目前待審中，其依次為2004年4月29日提出申請之10/837,525之分案；11/475,605，2006年6月26日提出申請，2004年4月29日提出申請，目前待審中；及2008年11月21日提出申請12/276137，目前待審中，其係主張2007年11月25日提出申請之美國臨時申請案號60/989,997，與2006年6月26日提出申請之美國專利申請案11/474,887，目前待審中，及2007年3月21日提出申請之PCT申請案號PCT/US07/645

之權益。

【先前技術】

氟碳為基礎之流體已在許多商業與工業應用上發現廣泛用途，包括在一些系統譬如空氣調節、熱泵及冷凍系統中作為工作流體，作為氣溶膠推進劑，作為發泡劑，作為熱傳媒質，及作為氣體電介質。由於某些受懷疑之環境問題，包括相對較高之全球暖化可能性，與一些迄今已被使用於此等應用中之組合物之利用有關聯，故已漸增地變得期望使用具有低或甚至零臭氧耗乏可能性之流體，譬如氫氟碳類("HFC")。因此，使用未含有氯氟碳類("CFC")或氫氯氟碳類("HCFC")之流體係為所期望的。再者，一些HFC流體可能具有與其所伴隨之相對較高全球暖化可能性，且一般期望使用氫氟化碳，或具有儘可能低全球暖化可能性，同時在使用性質上保持所要性能之其他氟化流體。此外，使用單成份流體或似共沸混合物之混合物，其實質上不會於沸騰與蒸發時分餾，係為在某些狀況下所期望的。

某些氟碳類在許多應用上，多年來已為許多熱交換流體中之較佳成份，譬如冷凍劑。例如，氟基烷類，譬如氯基氟甲烷與氯基氟乙烷衍生物，由於其化學與物理性質之獨特組合，故在一些應用上，包括空氣調節與熱泵應用，已獲得作為冷凍劑之廣泛用途。常用於蒸氣壓縮系統中之許多冷凍劑係為單一成份流體或共沸混合物。

如上文所指出，關於對地球大氣層與氣候之可能傷害，於近年來顧慮已在增加中，且關於此點，某些氟為基礎之

化合物已被確認為特別有問題。在熱傳系統中，譬如在冷凍與空氣調節系統中，使用含氯組合物（譬如氯氟碳類（CFC）、氫氯氟碳類（HCF）等）作為工作流體，已變得不利，因伴隨著許多此種化合物之臭氧耗乏性質。因此，對於成為迄今使用於此等及其他應用中之組合物之吸引人替代物之新穎氟碳與氫氟化碳化合物及組合物，已有增加之需求。例如，已變得期望逆安裝含氯系統，譬如發泡劑系統或冷凍系統，其方式是以不會耗乏臭氧層之不含氯化合物譬如氫氟碳類（HFC）置換含氯化合物。一般之工業，而特別是工業之熱傳與發泡劑環節正不斷地尋找新穎氟碳為基礎之混合物，其係提供關於CFC與HCFC之替代物，且於環境上被認為是較安全之代用品。但是，在許多情況中，一般認為重要的是，任何潛在代用品亦必須具有存在於許多最廣泛使用之此種物質中之性質，譬如其中尤其是優越熱傳性質、適當化學安定性、低-或無毒性、不燃性及/或潤滑劑相容性，及當作為發泡劑使用時之其他所想要之發泡體特徵。

申請人已明瞭潤滑劑相容性在許多應用上係具有特別重要性。更特定言之，高度地期望冷凍流體可與壓縮機單元中所利用、大部份冷凍系統中所使用之潤滑劑相容。很不幸地，許多不含氯冷凍流體，包括HFC，在傳統上與CFC及HFC一起使用之潤滑劑類型中，包括例如礦油、烷基苯類或聚（ α -烯烴），係為相對較不溶性及/或不可溶混。為使冷凍流體/潤滑劑組合在壓縮冷凍、空氣調節及/或熱泵系統內，於所要效率程度下工作，潤滑劑應為足夠可溶於冷凍

液體中，涵蓋寬廣範圍之操作溫度。此種溶解度係降低潤滑劑之黏度，且允許其更容易地在整個系統中流動。於此種溶解度不存在下，潤滑劑係傾向於變成留在在冷凍、空氣調節或熱泵系統之蒸發器之盤管，以及該系統之其他零件中，且因此降低系統效率。

關於使用時之效率，重要而應指出的是在冷凍劑熱力學性能或能量效率上之損失可經過源自於對電能之增加需求之增加化石燃料用量，而具有二次環境衝擊。

再者，一般認為期望CFC冷凍劑與發泡劑代用品為有效，而無需對習用系統有主要工程改變，譬如蒸氣壓縮技術與發泡體產生系統。

關於製造習用發泡材料例如熱塑性材料與熱固性材料之方法與組合物，長久以來為已知。此等方法與組合物典型上已利用化學及/或物理發泡劑，以在聚合體基質中形成發泡結構。此種發泡劑已包括例如偶氮化合物、各種揮發性有機化合物(VOC)及氯氟碳類(CFC)。化學發泡劑典型上係進行某種形式之化學變化，包括與形成聚合體基質之物質之化學反應(通常在預定溫度/壓力下)，其會造成氣體之釋出，譬如氮、二氧化碳或一氧化碳。最經常使用之化學發泡劑之一為水。物理發泡劑典型上係被溶於聚合體或聚合體先質物質中，然後在體積上膨脹(再一次於預定溫度/壓力下)，以幫助發泡結構之形成。物理發泡劑係經常被使用於有關之熱塑性發泡體中，惟化學發泡劑可取代或除了物理發泡劑以外被使用於有關之熱塑性發泡體中。例如，已

知使用化學發泡劑於有關之聚氯乙烯為基礎發泡體之形成上。通常使用化學發泡及/或物理發泡劑於有關之熱固性發泡體中。當然，可能情況是，含有彼等之某些化合物與組合物可同時構成化學與物理發泡劑。

過去CFC通常係作為標準發泡劑，使用於製備異氰酸酯為基礎之發泡體，譬如硬質與可撓性聚胺基甲酸酯及聚異三聚氰酸酯發泡體。例如，包含CFC物質之組合物，譬如 CCl_3F (CFC-11)，已變成標準發泡劑。但是，此物質之使用已被國際條約禁止，因為其釋出至大氣層中會傷害成層圈中之臭氧層。因此，已不再一般常見地使用純淨CFC-11作為形成熱固性發泡體之標準發泡劑，譬如異氰酸酯為基礎之發泡體與酚性發泡體。

可燃性為關於許多應用之另一個重要性質。意即在許多應用上，包括特別是在熱傳與發泡劑應用上，使用具低可燃性或為不可燃性之組合物係被視為重要或必須的。因此，在此種組合物中使用不可燃性化合物係經常為有利的。於本文中使用的"不可燃性"一詞係指經測定為不可燃性之化合物或組合物，當根據日期2002之ASTM標準E-681測定時，其係併於本文供參考。很不幸地，許多在其他情況下可能期望被使用於冷凍劑或發泡體發泡劑組合物中之HFC係不為不可燃性。例如，氟基烷二氟乙烷(HFC-152a)與氟基烯烴1,1,1-三氟丙烯(HFO-1243zf)各為可燃性，因此供使用於許多應用中為不可行。

高碳氟基烯烴類，其係為具有至少五個碳原子之經氟取代

之烯類，已被指出作為冷凍劑使用。美國專利 4,788,352 - Smutny 係針對具有至少某種程度不飽和性之氟化 C₅ 至 C₈ 化合物之製造。Smutny 專利係確認此種高碳烯烴為已知，在各種化學反應中具有作為冷凍劑、除害劑、電介質流體、熱傳流體、溶劑及中間物之利用性(參閱第 1 欄，第 11-22 行)。

相對較具可燃性物質之另一項實例為氟化醚 1,1,2,2-四氟乙基甲基醚(其係被稱為 HFE-254pc，或有時亦被稱為 HFE-254cb)，其已經度量具有可燃性範圍(體積%)為約 5.4% 至約 24.4%。此一般類型之氟化醚類已在美國專利 5,137,932 - Beheme 等人中被揭示供使用作為發泡劑，其係併於本文供參考。

在美國專利 5,900,185 - Tapscott 中，已指出使用含溴之鹵化碳添加劑以降低某些物質之可燃性，包括發泡體發泡劑。據言在此項專利中之添加劑之特徵為高效率與短大氣層壽命，意即低臭氧耗乏可能性(ODP)與低全球暖化可能性(GWP)。

一般認為在 Smutny 與 Tapscott 中所述之烯烴具有某些缺點。例如，一些此等化合物可傾向於攻擊受質，特別是通用塑膠，譬如丙烯酸系樹脂與 ABS 樹脂。再者，於 Smutny 中所述之高碳烯烴化合物在某些應用上亦可為不期望的，因為此種化合物之潛在毒性程度，其可由於 Smutny 中所指出之除害劑活性之結果而發生。而且，此種化合物可具有過高而使得彼等無法在某些應用上作為冷凍劑使用之沸

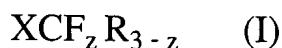
點。

溴基氟甲烷與溴基氯基氟甲烷衍生物，特別是溴基三氟甲烷(哈隆(Halon) 1301)與溴基氯二氟基甲烷(Halon 1211)，已獲得在密封區域譬如飛機機艙與電腦室中作為滅火劑之廣泛用途。但是，各種哈隆類(Halons)之使用正被逐步廢止，此係由於其高臭氧耗乏所致。再者，因哈隆類係經常被使用於其中人類存在之區域中，故適當替代物在抑制或消滅火焰所必須之濃度下對人類亦必須為安全。

因此，申請人已明瞭需要組合物，且特別是熱傳組合物、滅火/抑制組合物、發泡劑、溶劑組合物及相容劑，其可有效地用於許多應用中，包括蒸氣壓縮加熱與冷卻系統及方法，同時避免一或多項上文所指出之缺點。

【發明內容】

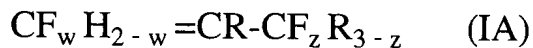
申請人已發現上文所指需求及其他需求可藉由組合物滿足，包括熱傳組合物、發泡劑組合物、發泡體及發泡體預混物，其包含一或多種C3至C6氟基烯類，而更佳為一或多種C3、C4或C5氟基烯類，較佳為具有式I之化合物，如下：



其中X為C₂、C₃、C₄或C₅不飽和、經取代或未經取代之基團，各R係獨立為Cl、F、Br、I或H，且z為1至3。在某些較佳具體實施例中，本發明之氟基烯烴具有至少四個(4)鹵素取代基，其中至少三個為F。在某些具體實施例中，取代基較佳係皆不為Br。在某些較佳具體實施例中，式I化合物包括一種化合物，且較佳為三碳化合物，其中各非末端

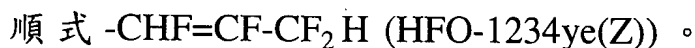
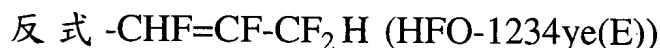
不飽和碳係具有至少一個鹵素取代基，更佳為至少一個取代基，選自氯與氟，其中具有至少三個氟與一個氯之化合物在某些具體實施例中係為尤佳。

在某些較佳具體實施例中，尤其是涉及熱傳組合物與發泡劑組合物之具體實施例，式I化合物為三碳烯烴，其中 z 為1或2。因此，式I化合物在某些具體實施例中，尤其是涉及熱傳組合物與發泡劑組合物之具體實施例，係包括式(IA)化合物：



其中各R係獨立為Cl、F、Br、I或H， w 為1或2，且 z 為1或2。

在某些較佳式IA化合物中，各R為F或H，其實例為：



在某些較佳具體實施例中，特別是發泡劑組合物，此組合物包含至少一種式(IA)化合物，其中至少一個R，而又更佳為在飽和末端碳上之至少一個R為Cl。

關於式(IA)之具體實施例，其中至少一個Br取代基係存在，該化合物較佳係不包含氫。在此種具體實施例中，亦通常較佳情況是，Br取代基係在不飽和碳上，而又更佳情況是，Br取代基係在非末端不飽和碳上。在此種類中之一項特佳具體實施例係為 $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$ ，包括所有其異構物。

在某些具體實施例中，式I化合物高度較佳係包括丙烯類、丁烯類、戊烯類及己烯類，具有3至5個氟取代基，其中其他取代基係存在或不存在。在某些較佳具體實施例中，沒有任何R為Br，且不飽和基團較佳係未含有Br取代基。在丙烯類之中，四氟基丙烯類(HFO-1234)與氟基氯基丙烯類(譬如三氟單氯基丙烯類(HFCO-1233)，而又更佳為 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HFCO-1233xf)與 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (HFCO-1233zd))於某些具體實施例中係為尤佳。

在某些具體實施例中，五氟基丙烯類係為較佳，包括特別是其中有一個氫取代基在末端不飽和碳上之五氟基丙烯類，譬如 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ (HFO-1225yez及/或yz)，特別是因為申請人已發現此種化合物具有相對較低程度之毒性，在與至少化合物 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (HFO-1225zc)比較下。

在丁烯類中，氟基氯基丁烯類於某些具體實施例中係為尤佳。

"HFO-1234"一詞係於本文中用以指所有四氟基丙烯類。在四氟基丙烯類中，係包括1,1,1,2-四氟基丙烯(HFO-1234yf)、順式-與反式-1,1,1,3-四氟基丙烯兩者(HFO-1234ze)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ (HFO-1234yc)、 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{H}$ (HFO-1234zc)、反式- $\text{CHF}=\text{CF}-\text{CF}_2\text{H}$ (HFO-1234ye(E))及順式- $\text{CHF}=\text{CF}-\text{CF}_2\text{H}$ (HFO-1234ye(Z))。HFO-1234ze一詞係於本文中用以一般性地指稱1,1,1,3-四氟基丙烯，與其是否為順式-或反式-形式無關。"順式HFO-1234ze"與"反式HFO-1234ze"術語，係於本文中用以個別描述1,1,1,3-四氟基丙烯之順式-與反式-形式。因此，"HFO-1234ze"一詞，

在其範圍內係包括順式 HFO-1234ze、反式 HFO-1234ze 及其所有組合與混合物。HFO-1234ye 一詞係於本文中用以一般性地指稱 1,2,3,3-四氟基丙烯 ($\text{CHF}=\text{CF}-\text{CF}_2\text{H}$)，與其是否為順式-或反式-形式無關。"順式 HFO-1234ye" 與 "反式 HFO-1234ye" 術語係於本文中用以個別描述 1,2,3,3-四氟基丙烯之順式-與反式-形式。因此，"HFO-1234ye" 一詞，在其範圍內包括順式 HFO-1234ye、反式 HFO-1234ye 及其所有組合與混合物。

"HFO-1233" 一詞係於本文中用以指所有三氟單氯基丙烯類。在三氟單氯基丙烯類中，係包括 1,1,1-三氟-2-氯-丙烯 (HFCO-1233xf) 及順式-與反式-1,1,1-三氟-3-氯基丙烯 (HFCO-1233zd)。HFCO-1233zd 一詞係於本文中用以一般性地指稱 1,1,1-三氟-3-氯-丙烯，與其是否為順式-或反式-形式無關。"順式 HFCO-1233zd" 與 "反式 HFCO-1233zd" 術語係於本文中用以個別描述 1,1,1-三氟-3-氯基丙烯之順式-與反式-形式。因此，"HFCO-1233zd" 一詞，在其範圍內係包括呈所有比例與比率之順式 HFCO-1233zd、反式 HFCO-1233zd 及其所有組合與混合物。

"HFO-1225" 一詞係於本文中用以指所有五氟基丙烯類。在此種分子中，係包括 1,1,1,2,3-五氟基丙烯 (HFO-1225yez)，其順式-與反式-形式兩者。因此，HFO-1225yez 一詞係於本文中用以一般性地指稱 1,1,1,2,3-五氟基丙烯，與其是否為順式-或反式-形式無關。因此，"HFO-1225yez" 一詞，在其範圍內係包括順式 HFO-1225yez、反式 HFO-1225yez 及其所有組合與混合物。

在某些較佳具體實施例中，本發明組合物係包含兩種或多種式I化合物之組合。在一項此種較佳具體實施例中，此組合物係包含至少一種四氟基丙烯與至少一種五氟基丙烯化合物，其中各化合物較佳係以約20重量%至約80重量%，更佳為約30%重量%至約70重量%，而又更佳為約40重量%至約60重量%之量存在於組合物中。在某些此種具體實施例中，四氟基丙烯係包括且較佳係基本上由以下所組成：HFO-1234 (最佳為 HFO-1234yf) 與 HFO1225 (最佳為 HFO-1225yez)。在另一項此種較佳具體實施例中，此組合物係包含至少一種單氟基三氟丙烯化合物與至少一種其他氟化烯烴，包括四氟基丙烯，其中各化合物係以約20重量%至約80重量%，更佳為約30重量%至約70重量%，而又更佳為約40重量%至約60重量%之量存在於組合物中。

本發明亦提供利用本發明組合物之方法與系統。於一方面，此方法係包括用於熱傳、逆安裝現行熱傳設備及置換在現行熱傳系統中之現有熱傳流體之方法與系統。於其他方面，本發明組合物係被使用於有關發泡體、發泡體發泡、形成發泡體與發泡體預混物、溶劑化合作用、矯味劑與芳香劑萃取及/或傳輸、氣溶膠產生、非氣溶膠推進劑，及作為膨脹劑。

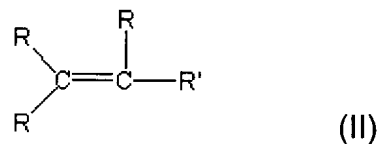
較佳具體實施例之詳述

組合物

本發明之較佳具體實施例係針對組合物，其包含至少一種氟基烯烴，含有3至6個碳原子，較佳為3至5個碳原子，

而在某些高度較佳具體實施例中為三個碳原子，及至少一個碳-碳雙鍵。若本發明之氟基烯烴化合物含有至少一個氫，則其在本文中為達方便之目的，有時係被稱為氫氟烯烴或"HFO"。雖然意欲涵蓋的是，本發明之HFO可含有兩個碳-碳雙鍵，但此種化合物目前不被認為是較佳。對於亦含有至少一個氯原子之HFO，HFCO名稱有時係被使用於本文中。

如上文所提及，本發明組合物包含一或多種根據式I之化合物，包括上文明確地確認之各化合物。在某些較佳具體實施例中，組合物包含下文式II化合物：



其中各R係獨立為Cl、F、Br、I或H，

R'為 $(\text{CR}_2)_n\text{Y}$ ，

Y為 CRF_2 ，

且n為0, 1, 2或3，較佳為0或1，但是，通常較佳情況是，當Br係存在於化合物中時，沒有氫在該化合物中。在某些具體實施例中，Br係不存在於化合物中。

在高度較佳具體實施例中，Y為 CF_3 ，n為0或1（最佳為0），且至少一個其餘R為F，而較佳情況是，沒有任何R為Br，或當Br係存在時，沒有氫在化合物中。

申請人相信，一般而言，上文所確認式I、IA及II之化合物，且特別是上文明確地確認之化合物，係一般性地有效，並在上文所提及之各應用中顯示利用性，包括特別是在熱

傳組合物中，譬如冷凍劑組合物，及作為發泡劑組合物、相容劑、氣溶膠、推進劑、芳香劑、矯味配方、溶劑組合物及膨脹劑組合物。但是，申請人已驚訝且意外地發現具有根據上述化學式結構之某些化合物，與其他此種化合物比較，係顯示高度令人滿意之低毒性程度。正如可立即地明瞭者，此項發現對於不僅是冷凍劑組合物而且是在其他情況下含有滿足上述化學式之相對較具毒性化合物之任何與所有組合物之配方，係具有潛在地巨大優點與利益。更特定言之，申請人認為相對較低毒性程度係伴隨著式II化合物，較佳情況是，其中Y為CF₃，n為0或1，其中在不飽和末端碳上之至少一個R為H。在式II之此種較佳具體實施例中，較佳情況是，其中在不飽和末端碳上之至少一個R為H，至少一個其餘R為F或Cl。在某些具體實施例中，亦較佳情況是，特別是當毒性係特別令人關切時，有不超過一個氟取代基，而又更佳為不超過一個鹵素取代基在不飽和末端碳上。申請人亦認為此種化合物之所有結構、幾何及立體異構物係為有效且具有利之低毒性。

在某些較佳具體實施例中，本發明化合物係包括一或多種C₃或C₄HFO，較佳為C₃HFO。在某些具體實施例中，較佳係使用C₄HFO，包括根據式I之化合物，其中X為鹵素取代之C₃伸烷基，且z為3。在某些此種具體實施例中，X為氟及/或氯取代之C₃伸烷基，其中下列C₃伸烷基在某些具體實施例中係為較佳：





因此，此種具體實施例包括下列較佳化合物： $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$ ； $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ； $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ ； $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CFH}$ ；以及此等與彼此及/或與根據式I之其他化合物之組合。

在某些較佳具體實施例中，本發明化合物係包括C3或C4 HFCO，較佳為C3 HFCO，而更佳為根據式II之化合物，其中Y為 CF_3 ，n為0，在不飽和末端碳上之至少一個R為H，且至少一個其餘R為Cl。HFCO-1233為此種較佳化合物之實例。

在高度較佳具體實施例中，尤其是包括上述低毒性化合物之具體實施例，n為零。在某些高度較佳具體實施例中，本發明之組合物包含一或多種四氟基丙烯類，包括HFO-1234yf、(順式) HFO-1234ze及(反式) HFO-1234ze，其中HFO-1234ze通常為較佳。雖然(順式) HFO-1234ze與(反式) HFO-1234ze之性質在至少一些方面上不同，但意欲涵蓋的是各此等化合物，單獨或伴隨著其他化合物，包括其立體異構物，係能適用於本文中所述之有關各應用、方法及系統。例如，(反式) HFO-1234ze可較佳供使用於某些系統中，因其相對較低沸點(-19°C)，然而具有沸點為 $+9^\circ\text{C}$ 之(順式) HFO-1234ze，在其他應用中可為較佳。當然，可能情況是順式-與反式-異構物之組合在許多具體實施例中係為可接受及/或較佳。因此，應明瞭的是，"HFO-1234ze"與1,3,3,3-四氟

基丙烯術語係指兩種立體異構物，且此術語之使用係意欲表示各順式-與反式-形式係適用於及/或可用於所述目的，除非另有指出。

HFO-1234 化合物係為已知物質，且係列示於化學文摘資料庫中。藉由各種飽和與不飽和含鹵素 C_3 化合物之催化氣相氟化作用，以製造氟基丙烯類，譬如 $CF_3CH=CH_2$ ，係描述於美國專利案號 2,889,379；4,798,818 及 4,465,786 中，其每一件均併於本文供參考。EP974,571，亦併於本文供參考，其係揭示 1,1,1,3-四氟基丙烯之製備，其方式是使 1,1,1,3,3-五氟基丙烷 (HFC-245fa)，以氣相與鉻系觸媒，於高溫下，或於液相中，與 KOH、NaOH、 $Ca(OH)_2$ 或 $Mg(OH)_2$ 之醇性溶液接觸。此外，製造根據本發明化合物之方法係一般性地被描述於有關聯之待審美國專利申請案中，其標題為 "製造氟基丙烯類之方法"，帶有律師案件目錄編號 (H0003789 (26267))，其亦併於本文供參考。

供使用於根據本發明之其他較佳化合物，係包括五氟基丙烯類，包括其所有異構物 (例如 HFO-1225)，四-與五-氟基丁烯類，包括其所有異構物 (例如 HFO-1354 與 HFO-1345)。當然，本發明組合物在本發明之廣義範圍內或在本發明之任何較佳範圍內，可包括任兩種或多種化合物之組合。

本發明組合物，特別是包含 HFCO-1233 及/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 及順式 HFCO-1233zd) 者，咸認具有一些性質，其係因許多重

要理由而為有利的。例如，至少部份基於數學模型，申請人認為本發明之氟基烯烴類，在與一些其他鹵化物種比較下，對於大氣化學將不會具有實質負面影響，對臭氧耗乏為可忽視之助長因素。本發明之較佳組合物因此具有不會實質上助長臭氧耗乏之優點。此等較佳組合物，與目前使用中之許多氫氟基烷類比較，亦不會實質上助長全球暖化。

當然，會調節組合物之特定性質(譬如成本)之其他化合物及/或成份亦可被包含在本發明組合物中，且所有此種化合物與成份之存在係在本發明之廣義範圍內。

在某些較佳形式中，本發明之組合物具有全球暖化可能性(GWP)不大於約1500，更佳係不大於約1000，更佳係不大於約500，而又更佳係不大於約150。在某些具體實施例中，本發明組合物之GWP係不大於約100，而又更佳係不大於約75。當於本文中使用时，"GWP"係相對於二氧化碳且涵蓋100年時間水平度量，如"臭氧耗乏之科學評估, 2002, 世界氣象協會之全球臭氧研究與監測計劃報告"中所定義，其係併於本文供參考。

在某些較佳形式中，本發明組合物較佳亦具有臭氧耗乏可能性(ODP)不大於0.05，更佳係不大於0.02，而又更佳為約零。當於本文中使用时，"ODP"係如"臭氧耗乏之科學評估, 2002, 世界氣象協會之全球臭氧研究與監測計劃報告"中所定義，其係併於本文供參考。

被包含在本發明組合物中之式I化合物(包括式IA與式II化合物)，特別是HFCO-1233與HFO-1234，而又更佳為順式

-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、HFCO-1233xf、順式HFC-1233zd及反式HFCO-1233zd之每一種，其量可廣泛地改變，依特定應用而定，而含有大於微量且低於100%該化合物之組合物，係在本發明之寬廣範圍內。再者，本發明之組合物可為共沸、似共沸或非共沸。在較佳具體實施例中，本發明組合物，特別是發泡劑與熱傳組合物，係包含式I化合物，較佳為HFCO-1233與HFO-1234，而更佳為順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)與HFO-1234ye(Z)、HFCO-1233xf、順式HFO-1233zd及反式HFCO-1233zd之任一種或多種，其量為約5重量%至約99重量%，而又更佳為約5%至約95%。

許多其他化合物或成份，包括潤滑劑、安定劑、金屬鈍化劑、腐蝕抑制劑、可燃性抑制劑及會調節組合物之特定性質(譬如成本)之其他化合物及/或成份，可被包含在本發明組合物中，且所有此種化合物與成份之存在係在本發明之廣義範圍內。在某些較佳具體實施例中，本發明組合物除了式I化合物(包括特別是順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)與HFO-1234ye(Z)、HFO-1234ze及/或HFO-1234yf、HFCO-1233xf、順式HFCO-1233zd及反式HFCO-1233zd之任一種或多種)以外，係包含下列之一或多種：

三氯氟甲烷(CFC-11)

二氯二氟甲烷(CFC-12)

二氟甲烷 (HFC-32)

五氟基乙烷 (HFC-125)

1,1,2,2-四氟基乙烷 (HFC-134)

1,1,1,2-四氟基乙烷 (HFC-134a)

二氟乙烷 (HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-七氟基丙烷 (HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (HFC-236fa)

1,1,1,3,3-五氟基丙烷 (HFC-245fa)

1,1,1,3,3-五氟基丁烷 (HFC-365mfc)

水

CO₂

任何上文所指之本發明化合物，以及可被包含在本發明組合物中之任何其他成份，其相對量可根據關於該組合物之特定應用而在本發明之一般寬廣範圍內廣泛地改變，且所有此種相對量係被認為是在此處範圍內。

因此，申請人已明瞭本發明之某些組合物可用於許多應用上，達大利益。例如，被包含在本發明中者為關於熱傳應用、發泡體與發泡劑應用、推進劑應用、可噴霧組合物應用、滅菌應用、氣溶膠應用、相容劑應用、芳香劑與矯味劑應用、溶劑應用、清洗應用、膨脹劑應用及其他之方法與組合物。咸信熟諳此藝者將立即能夠修改本發明組合物，供使用於任何與所有此種應用中，無需過度實驗。

本發明組合物在冷凍劑、氣溶膠及其他應用上，通常可作為以下之替代物使用，CFC，譬如二氯二氟甲烷 (CFC-12)，

HCFC，譬如氯二氟甲烷(HCFC-22)，HFC，譬如四氟基乙烷(HFC-134a)，及HFC與CFC之組合，譬如CFC-12與1,1-二氟乙烷(HFC-152a)之組合(呈73.8:26.2質量比例之組合CFC-12：HFC-152a係被稱為R-500)。

熱傳組合物

本發明之組合物係一般性地能適用於熱傳應用，意即作為加熱及/或冷卻媒質，包括作為蒸發冷卻劑。

有關蒸發冷卻應用，本發明之組合物係與欲被冷卻之物體接觸，無論是直接或間接，然後允許當在此種接觸中時蒸發或煮沸，具有根據本發明組合物之沸騰氣體會自欲被冷卻之物體吸收熱之較佳結果。在此種應用中，可較佳地利用本發明之組合物，較佳係以液體形式，藉由噴霧或以其他方式對欲被冷卻之物體施加該液體。在其他蒸發冷卻應用中，可較佳地允許根據本發明意圖之液體組合物自相對較高壓力容器逃逸至相對較低壓力環境中，其中欲被冷卻之物體係與裝有本發明液體組合物之容器接觸，無論是直接或間接，較佳係未回收或再壓縮所逃逸之氣體。關於此類型具體實施例之一種特定應用為飲料、食物項目、新穎項目或其類似項目之自身冷卻。在本文中所述本發明之前，先前組合物，譬如HFC-152a與HFC-134a，係被使用於此種應用。但是，此種組合物在此種應用上最近已被負面地看待，因為此等物質釋出至大氣中所造成之負面環境衝擊所致。例如，美國EPA已評定在此應用中使用此種先前化學品係為無法令人接受，此係由於此等化學品之高全球暖

化性質，及所形成對於環境之不利作用所致，其可由於其使用所造成。關於此點，本發明之組合物應具有顯著優點，此係由於其低全球暖化可能性與低臭氧耗乏可能性所致，如本文中所述。此外，預期本發明組合物亦在有關電氣或電子組件之冷卻上發現實質利用性，無論是在製造期間或在加速壽命測試期間。在加速壽命測試中，係將該組件快速連續地相續加熱與冷卻，以模擬該組件之使用。因此，此種利用在半導體與電腦板製造工業上特別有利。關於此點，本發明組合物之另一項優點係為當被使用於有關之此種應用時，預期彼等會顯示接觸電性質。另一種蒸發冷卻應用包括暫時造成停止流體流動通過導管之方法。此種方法較佳係包括使導管，譬如水正流動通過之水管，與根據本發明之液體組合物接觸，及允許本發明之液體組合物在與導管接觸時蒸發，以致能夠冷凍被包含於其中之液體，藉以暫時停止流體流動通過導管。此種方法具有顯著優點，關於使得維修或其他工作能夠在此種導管或連接至此種導管之系統上進行，在應用本發明組合物之位置下游之位置處。

雖然意欲涵蓋的是，本發明之組合物可以寬廣範圍之量包含本發明化合物，但通常較佳情況是，本發明之冷凍劑組合物係包含根據式 I，更佳為根據式 IA 及 / 或式 II 之化合物，而又更佳為 HFO-1234（包括順式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 及 HFO-1234ye(Z) 之任一種或多種）或 HFCO-1233

(包括 HFCO-1233xf、順式 HFCO-1233zd 及反式 HFCO-1233zd 之任一種)，其量為組合物之至少約 50 重量%，而又更佳為至少約 70 重量%。

在某些具體實施例中，本發明之熱傳組合物較佳係包含反式 HFO-1234ze，更佳為至少約 90 重量%反式 HFO-1234ze，更佳為至少約 95 重量%反式 HFO-1234ze，而又更佳為至少約 99 重量%反式 HFO-1234ze。在某些較佳具體實施例中，本發明之熱傳組合物較佳係包含至少約 80%，而又更佳為至少約 90% 重量比之 HFO-1234，而又更佳為順式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 及 HFO-1234ye(Z) 之任一種或多種。

本發明之熱傳組合物在某些具體實施例中係包含順式 HFO-1234ze 與反式 HFO1234ze 之組合。在某些具體實施例中，順式：反式重量比係不大於 1:99，而又更佳係不大於 0.1:99。在某些較佳具體實施例中，順式：反式重量比為約 0.1:99 至約 10:99，小於 1:99 至約 10:99，更佳為約 1:99 至約 5:95，而又更佳為約 1:99 至約 3:97。

在某些具體實施例中，本發明之熱傳組合物較佳係包含 HFCO-1233zd，更佳為至少約 90 重量% HFCO-1233zd，更佳為至少約 95 重量% HFCO-1233zd，而又更佳為至少約 99 重量% HFCO-1233zd。在某些較佳具體實施例中，本發明之熱傳組合物較佳係包含至少約 80%，而又更佳為至少約 90% 重量比之 HFCO-1233zd，而又更佳為順式 -HFCO-1233zd 與反式 -HFC-1233zd 之任一種或多種。

本發明之熱傳組合物在某些具體實施例中係包含順式 HFCO-1233zd 與反式 HFCO1233zd 之組合。在某些具體實施例中，順式：反式重量比為約 30:70 至約 5:95，而又更佳為約 20:80 至約 5:95，其中 10:90 之比例在某些具體實施例中係為尤佳。

根據本發明使用之氫氟基烯烴之相對量較佳係經選擇，以製造熱傳流體，其具有所需要之熱傳容量，特別是冷凍容量，且較佳為同時不可燃性。於本文中使用的不可燃性一詞係指在空氣中呈所有比例之不可燃性流體，當藉由 ASTM E-681 度量時。

本發明之組合物可包含其他成份，以達成增強或對組合物提供某些功能性之目的，或在一些情況中，為降低組合物之成本。例如，根據本發明之冷凍劑組合物，尤其是被使用於蒸氣壓縮系統中者，係包含潤滑劑，一般量為約 30 至約 50 百分比，以組合物之重量計。再者，本發明組合物亦可包含共冷凍劑或相容劑，譬如丙烷，以達成幫助潤滑劑之相容性及/或溶解度之目的。此種相容劑，包括丙烷、丁烷及戊烷，較佳係以組合物重量之約 0.5 至約 5 百分比之量存在。亦可將界面活性劑與促溶劑之組合添加至本發明組合物中，以幫助油溶解度，如由美國專利 6,516,837 所揭示者，其揭示內容係併入供參考。與氫氟化碳 (HFC) 冷凍劑一起被使用於冷凍機器中之常用冷凍潤滑劑，譬如多元醇酯類 (POE) 與聚烷二醇 (PAG)、PAG 油類、聚矽氧油、礦油、烷基苯 (AB) 及聚 (α -烯烴) (PAO)，可與本發明之冷凍劑組合物

一起使用。市購可得之礦油包括得自 Witco 之 Witco LP 250 (註冊商標)，得自 Shrieve 化學之 Zerol 300 (註冊商標)，得自 Witco 之 Sunisco 3GS，及得自 Calumet 之 Calumet R015。市購可得之烷基苯潤滑劑包括 Zerol 150 (註冊商標)。市購可得之酯類包括二壬酸新戊二醇酯，其可以 Emery 2917 (註冊商標) 與 Hatcol 2370 (註冊商標) 取得。其他可使用之酯類包括磷酸酯類、二元酸酯類及氟基酯類。在一些情況中，烴系油類具有與包含碘碳之冷凍劑之足夠溶解度，碘碳與烴油之組合可能比其他類型之潤滑劑更安定。此種組合可因此有利。較佳潤滑劑包括聚烷二醇類與酯類。聚烷二醇類在某些具體實施例中係為高度較佳，因其目前被使用於特定應用中，譬如可移動空氣調節。當然，可使用不同類型潤滑劑之不同混合物。

在某些較佳具體實施例中，熱傳組合物係包含約 10% 至約 95% 重量比之式 I 化合物，更佳為式 IA 及 / 或式 II 化合物，而又更佳為一或多種 HFO-1234 化合物，及約 5% 至約 90% 重量比之佐劑，在某些具體實施例中特別是共冷凍劑 (譬如 HFC-152、HFC-125 及 / 或 CF_3I)。共冷凍劑一詞之使用，關於式 I 化合物之化合物相對性能，並不意欲以限制意義供此處使用，反而用以一般性地確認冷凍劑組合物之其他成份，其係有助於組合物對於所要應用之所期望熱傳特徵。在某些此種具體實施例中，共冷凍劑係包含，且較佳係基本上由以下所組成：一或多種 HFC 及 / 或一或多種氟基碘基 C1-C3 化合物，譬如三氟碘甲烷，以及此等與彼此及與其他成份

之組合。

在較佳具體實施例中，其中共冷凍劑包含HFC，較佳為HFC-125，此組合物包含HFC，其量為全熱傳組合物之約50重量%至約95重量%，更佳為約60重量%至約90重量%，而又更佳為約70%至約90%，以組合物之重量計。在此種具體實施例中，本發明化合物較佳係包含而又更佳係基本上由以下所組成：HFO-1234、HFCO-1233及此等之組合，而又更佳為順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、順式HFCO-1233zd及反式HFCO-1233zd之任一種或多種，其量為全熱傳組合物之約5重量%至約50重量%，更佳為約10重量%至約40重量%，而又更佳為約10%至約30%，以組合物之重量計。

在較佳具體實施例中，其中共冷凍劑包含氟碘基碳，較佳為CF₃I，此組合物包含氟碘基碳，其量為全熱傳組合物之約15重量%至約50重量%，更佳為約20重量%至約40重量%，而又更佳為約25%至約35%，以組合物之重量計。在此種具體實施例中，本發明化合物較佳係包含而又更佳係基本上由以下所組成：HFO-1234、HFCO-1233及此等之組合，而又更佳為順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、順式HFCO-1233zd及反式HFCO-1233zd之任一種或多種，其量為全熱傳組合物之約50重量%至約90重量%，更佳為約60重量%至約80重量%，而又更佳為約65%至約75%，以組合物

之重量計。

因此，本發明方法、系統及組合物係能適用於有關之一般極多種熱傳系統，而特別是冷凍系統，譬如空氣調節(包括固定與可移動空氣調節系統兩者)、冷凍、熱泵系統等。在某些較佳具體實施例中，本發明之組合物係被使用於最初經設計供與HFC冷凍劑(例如HFC-134a)或HCFC冷凍劑(例如HCFC-22)一起使用之冷凍系統中。本發明之較佳組合物係傾向於顯示HFC-134a及其他HFC冷凍劑之許多所期望特徵，包括低達或低於習用HFC冷凍劑之GWP，與高達或高於此種冷凍劑之容量，及實質上類似或實質上符合，且較佳為高達或高於此種冷凍劑之容量。特定言之，申請人已明瞭本發明組合物之某些較佳具體實施例係傾向於顯示相對較低全球暖化可能性("GWP")，較佳係小於約1000，更佳係小於約500，而又更佳係小於約150。此外，某些本發明組合物，包括併於本文供參考之共待審專利申請案中所述似共沸混合物之組合物，其相對較恒定沸騰性質係使得彼等比某些習用HFC又更為所期望，譬如R-404A，或HFC-32、HFC-125及HFC-134a之組合(呈大約23:25:52重量比之組合HFC-32：HFC-125：HFC134a係被稱為R-407C)，在許多應用上供作為冷凍劑使用。本發明之熱傳組合物係特佳作為HFC-134、HFC-152a、HFC-22、R-12及R-500之替代物。

在某些其他較佳具體實施例中，本發明組合物係被使用於最初經設計供與CFC-冷凍劑一起使用之冷凍系統中。本發明之較佳冷凍組合物可被使用於冷凍系統中，其含有習

用上與CFC-冷凍劑一起使用之潤滑劑，譬如礦油、多烷基苯、聚烷二醇油類等，或可併用傳統上係與HFC冷凍劑一起使用之其他潤滑劑。於本文中使用之"冷凍系統"一詞係一般性地指任何系統或裝置，或此種系統或裝置之任何零件或部份，其係採用冷凍劑，以提供冷卻。此種冷凍系統包括例如空調器、電冰箱、冷卻器(包括使用離心壓縮機之冷卻器)、輸送冷凍系統、商用冷凍系統等。

許多現行冷凍系統目前係適合使用於有關現有冷凍劑，而咸認本發明之組合物係能適用於許多此種系統，具有或未具有系統修正。許多應用，本發明之組合物可提供在目前以某些冷凍劑為基礎之較小系統中作為替代物之優點，例如需要小冷凍能力者，於是指引需要相對較小壓縮機位移。再者，於其中期望使用本發明之較低容量冷凍劑組合物之具體實施例中，例如為了效率之故，以替代較高容量之冷凍劑，本發明組合物之此種具體實施例，係提供潛在優點。因此，在某些具體實施例中，較佳係使用本發明之組合物，特別是包含實質比例，而在一些具體實施例中，基本上包含本發明組合物之組合物，作為現有冷凍劑之替代物，該冷凍劑譬如：HFC-134a；CFC-12；HCFC-22；HFC-152a；五氟乙烷(HFC-125)、三氟乙烷(HFC-143a)及四氟乙烷(HFC-134a)之組合(呈大約44:52:4重量比之組合HFC-125：HFC-143a：HFC134a係被稱為R-404A)；HFC-32、HFC-125及HFC-134a之組合(呈大約23:25:52重量比之組合HFC-32：HFC-125：HFC134a係被稱為R-407C)；二氟甲烷(HFC-32)與五氟乙烷(HFC-125)之

組合(呈大約 50:50 重量比之組合 HFC-32：HFC-125 係被稱為 R-410A)；CFC-12 與 1,1-二氟乙烷(HFC-152a)之組合(呈 73.8:26.2 重量比之組合 CFC-12：HFC-152a 係被稱為 R-500)；及 HFC-125 與 HFC-143a 之組合(呈大約 50:50 重量比之組合 HFC-125：HFC143a 係被稱為 R-507A)。在某些具體實施例中，可有利地使用本發明組合物伴隨著冷凍劑之置換，該冷凍劑係製自組合 HFC-32：HFC-125：HFC134a，呈大約 20:40:40 重量比，其係被稱為 R-407A，或呈大約 15:15:70 重量比，其係被稱為 R-407D。亦咸認本發明組合物在其他應用上係適合作為上文所指組合物之替代物，譬如氣溶膠、發泡劑等，如本文別處所解釋。

在某些應用上，本發明之冷凍劑係潛在地允許有利使用較大位移壓縮機，於是造成比其他冷凍劑譬如 HFC-134a，更良好之能量效率。因此，本發明之冷凍劑組合物在能源基礎上，對於冷凍劑替代物應用，包括汽車空氣調節系統與裝置、商用冷凍系統與裝置、冷卻器、住宅電冰箱與冷凍庫、一般空氣調節系統、熱泵等，係提供達成競爭性優點之可能性。

許多現行冷凍系統目前係適合使用於有關現有冷凍劑，而咸認本發明之組合物係能適用於許多此種系統中，具有或未具有系統修正。在許多應用上，本發明之組合物可提供在目前以具有相對較高容量冷凍劑為基礎之系統中作為替代物之優點。再者，於其中期望使用本發明之較低容量冷凍劑組合物之具體實施例中，例如為了成本之故，以替

代較高容量之冷凍劑，本發明組合物之此種具體實施例，係提供潛在優點。因此，在某些具體實施例中，較佳係使用本發明之組合物，特別是包含實質比例，而在一些具體實施例中，基本上包含HFO-1234（較佳為順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)及HFO-1234ye(Z)之任一種或多種）之組合物，作為現有冷凍劑譬如HFC-134a之替代物。在某些應用上，本發明之冷凍劑係潛在地允許有利使用較大位移壓縮機，於是造成比其他冷凍劑譬如HFC-134a，更良好之能量效率。因此，本發明之冷凍劑組合物，特別是包含順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)及HFO-1234ye(Z)之任一種或多種之組合物，在能源基礎上，對於冷凍劑替代物應用，係提供達成競爭性優點之可能性。

意欲涵蓋的是，本發明之組合物，包括特別是包含順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、順式HFCO-1233zd及反式HFCO-1233zd之任一種或多種者，在典型上使用於有關商用空氣調節系統之冷卻器中，亦具有優點（無論是在原先系統中，或當作為冷凍劑之替代物使用時，該冷凍劑譬如CFC-11、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、R-500及R-507A）。在某些此種具體實施例中，較佳係在本發明組合物，特別是包含HFO-1234yf及/或HFO-1234ze者之中，係包含約0.5至約30%補充可燃性抑制劑，而在某些情況中，更佳

為 0.5% 至約 15% 重量比，而又更佳為約 0.5 至約 10%，以重量為基準。關於此點，應注意的是，本發明組合物之某些 HFO-1234 及 / 或 HFO-1225 成份在某些具體實施例中，可充作可燃性抑制劑，相對於組合物中之其他成份。因此，在組合物中具有可燃性抑制劑功能性之 HFO-1234 與 HFO-1225 以外之成份，於本文中有時係被稱為補充可燃性抑制劑。

在某些較佳具體實施例中，本發明組合物除了式 I 化合物（包括特別是 HFO-1234（包括順式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 及 HFO-1234ye(Z) 之任一種或多種）與 HFCO-1233（包括特別是順式 HFCO-1233zd 與反式 HFCO-1233zd）以外，係包含一或多種下列其他化合物，其可被包含在內，主要是因其對於熱傳特徵、成本等之衝擊。因此，下列成份可被包含在組合物中作為共熱傳流體（或在冷卻操作之情況中為共冷凍劑）：

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)

1,1,2,2-四氟基乙烷 (HFC-134)

1,1,1,2-四氟基乙烷 (HFC-134a)

二氟乙烷 (HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-七氟基丙烷 (HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (HFC-236fa)

1,1,1,3,3-五氟基丙烷 (HFC-245fa)

1,1,1,3,3-五 氟 基 丁 烷 (HFC-365mfc)

水

CO₂

發 泡 劑 、 發 泡 體 及 可 發 泡 組 合 物

發 泡 劑 亦 可 包 含 或 構 成 一 或 多 種 本 發 明 組 合 物 。 如 上 文 所 提 及 ， 本 發 明 之 組 合 物 可 以 寬 廣 範 圍 之 量 包 含 本 發 明 化 合 物 。 但 是 ， 通 常 較 佳 情 況 是 ， 對 於 根 據 本 發 明 作 為 發 泡 劑 使 用 之 較 佳 組 合 物 而 言 ， 根 據 式 I ， 而 又 更 佳 為 式 IA 及 / 或 式 II 之 化 合 物 ， 其 存 在 量 為 組 合 物 之 至 少 約 5 重 量 % ， 而 又 更 佳 為 至 少 約 15 重 量 % 。 在 某 些 較 佳 具 體 實 施 例 中 ， 發 泡 劑 係 佔 本 發 明 組 合 物 之 至 少 約 50 重 量 % ， 而 在 某 些 具 體 實 施 例 中 ， 發 泡 劑 係 基 本 上 由 本 發 明 組 合 物 所 組 成 。 在 某 些 較 佳 具 體 實 施 例 中 ， 本 發 明 之 發 泡 劑 組 合 物 除 了 式 I 化 合 物 以 外 ， 包 括 HFO-1234 (較 佳 為 順 式 -HFO-1234ze 、 反 式 -HFO-1234ze 、 HFO-1234yf 、 HFO-1234yc 、 HFO-1234zc 、 HFO-1234ye(E) 及 HFO-1234ye(Z) 之 任 一 種 或 多 種) 與 HFCO-1233 (較 佳 為 順 式 HFCO-1233zd 與 反 式 HFCO-1233zd 之 任 一 種 或 多 種) ， 係 包 含 一 或 多 種 共 發 泡 劑 、 填 料 、 蒸 氣 壓 改 變 劑 、 火 焰 抑 制 劑 、 安 定 劑 及 類 似 佐 劑 。 根 據 本 發 明 之 共 發 泡 劑 可 包 括 物 理 發 泡 劑 、 化 學 發 泡 劑 (其 在 某 些 具 體 實 施 例 中 較 佳 係 包 含 水) 或 具 有 物 理 與 化 學 發 泡 劑 性 質 之 組 合 之 發 泡 劑 。 亦 應 明 瞭 的 是 ， 被 包 含 在 本 發 明 組 合 物 中 之 發 泡 劑 ， 包 括 式 I 化 合 物 以 及 共 發 泡 劑 ， 可 顯 示 除 了 被 特 徵 鑒 定 為 發 泡 劑 所 需 要 者 以 外 之 性 質 。 例 如 ， 意 欲 涵 蓋 的 是 ， 本 發 明 之 發 泡 劑 組 合 物

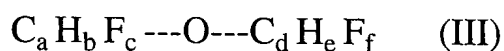
可包含一些成份，包括上述式I化合物，其亦會對發泡劑組合物或其被添加於其中之可發泡組合物賦予一些有利性質。例如，式I化合物或共發泡劑亦充作聚合體改質劑或黏度降低改變劑，係在本發明之範圍內。

舉例言之，一或多種下列成份可以廣泛不同量被包含在本發明之某些較佳發泡劑中：烴類、氫氟碳類(HFC)、醚類、醇類、醛類、酮類、甲酸甲酯、甲酸、水、反式-1,2-二氯乙烯、二氧化碳及其任兩種或多種之組合。在醚類中，於某些具體實施例中，較佳係使用具有一至六個碳原子之醚類。在醇類中，於某些具體實施例中，較佳係使用具有一至四個碳原子之醇類。在醛類中，於某些具體實施例中，較佳係使用具有一至四個碳原子之醛類。

1. 醚類

在某些較佳具體實施例中，本發明組合物，特別是發泡劑組合物，係包含至少一種醚，其較佳係充作組合物中之共發泡劑。

根據本發明此方面所使用之醚係包括氟化醚類(FE)，更佳為一或多種氫-氟化醚類(HFE)，而又更佳為一或多種根據下式(III)之C3至C5氫-氟化醚類：



其中

$a = 1-6$ ，更佳為2-5，而又更佳為3-5，

$b = 1-12$ ，更佳為1-6，而又更佳為3-6，

$c = 1-12$ ，更佳為1-6，而又更佳為2-6，

$d = 1-2$,

$e = 0-5$, 更佳為 $1-3$,

$f = 0-5$, 更佳為 $0-2$,

且其中該 C_a 之一可被結合至該 C_d 之一，以形成環氟基醚。

本發明之某些較佳具體實施例係針對組合物，其包含至少一種如本文中所述之氟基烯烴，在某些具體實施例中較佳為氟基氟基烯類，譬如 HFCO-1233xd，及至少一種氟-醚，更佳為至少一種氫-氟基醚，含有 2 至 8 個，較佳為 2 至 7 個，而又更佳為 2 至 6 個碳原子，及在某些具體實施例中，最佳為三個碳原子。若本發明之氫-氟基醚化合物含有至少一個氫，則其在本文中為達方便之目的，有時係被稱為氫氟-醚類或 "HFE" 。

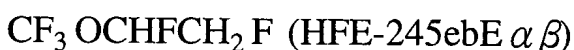
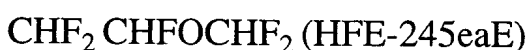
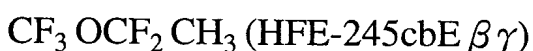
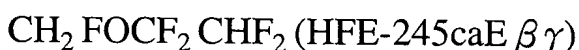
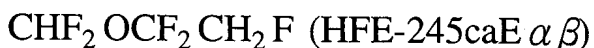
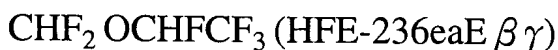
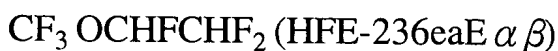
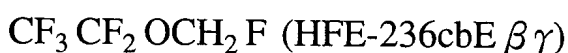
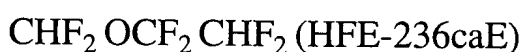
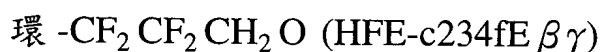
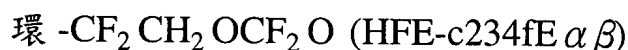
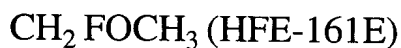
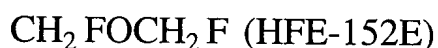
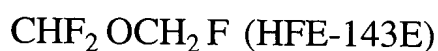
申請人相信，一般而言，根據本發明揭示內容，且特別是根據上文所確認式 (III) 之氟基醚類，係一般性地有效，並在與氟基烯烴化合物之組合中顯示利用性，根據本文中所包含之陳述內容。但是，申請人已發現得自氟基醚類中，較佳係使用在某些具體實施例中，尤其是關於發泡劑組合物與發泡體及發泡方法之具體實施例，利用氫氟基醚類，其係至少被二氟化，更佳為至少被三氟化，而又更佳為至少被四氟化。在某些具體實施例中，尤佳者為四氟化氟基醚類，具有 3 至 5 個碳原子，更佳為 3 至 4 個碳原子，而又更佳為 3 個碳原子。

在某些較佳具體實施例中，本發明之醚化合物包括 1,1,2,2-四氟基乙基甲基醚（其在本文中有時稱為 HFE-245pc 或

HFE-245cb2), 包括其任何與所有異構形式。

被包含在本發明組合物中之式 III 化合物, 特別是 1,1,2,2-四氟基乙基甲基醚, 其量可廣泛地改變, 依特定應用而定, 而含有大於微量且低於 100% 該化合物之組合物, 係在本發明之寬廣範圍內。在較佳具體實施例中, 本發明組合物, 特別是發泡劑組合物, 係包含式 III 化合物, 包括較佳化合物組群, 其量為約 1 重量% 至約 99 重量%, 更佳為約 5% 至約 95% 重量比, 而又更佳為 40% 至約 90% 重量比。

一或多種下列化合物係較佳供使用於根據本發明之某些較佳具體實施例中:



$\text{CF}_3 \text{CHFOCH}_2 \text{F}$ (HFE-245ebE $\beta \gamma$)

$\text{CF}_3 \text{OCH}_2 \text{CF}_2 \text{H}$ (HFE-245faE $\alpha \beta$)

$\text{CHF}_2 \text{OCH}_2 \text{CF}_3$ (HFE-245faE $\beta \gamma$)

$\text{CH}_2 \text{FCF}_2 \text{OCH}_2 \text{F}$ (HFE-254caE)

$\text{CHF}_2 \text{OCF}_2 \text{CH}_3$ (HFE-254cbE $\alpha \beta$)

$\text{CHF}_2 \text{CF}_2 \text{OCH}_3$ (HFE-254caE $\beta \gamma$)

$\text{CH}_2 \text{FOCHFCH}_2 \text{F}$ (HFE-254eaE $\alpha \beta$)

$\text{CF}_3 \text{OCHFCH}_3$ (HFE-254ebE $\alpha \beta$)

$\text{CF}_3 \text{CHFOCH}_3$ (HFE-254ebE $\beta \gamma$)

$\text{CHF}_2 \text{OCH}_2 \text{CHF}_2$ (HFE-254faE)

$\text{CF}_3 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{F}$ (HFE-254fbE $\alpha \beta$)

$\text{CF}_3 \text{CH}_2 \text{OCH}_2 \text{F}$ (HFE-254fbE $\beta \gamma$)

$\text{CH}_3 \text{OCF}_2 \text{CH}_2 \text{F}$ (HFE-263caE $\beta \gamma$)

$\text{CF}_3 \text{CH}_2 \text{OCH}_3$ (HFE-263fbE $\beta \gamma$)

$\text{CH}_3 \text{OCH}_2 \text{CHF}_2$ (HFE-272fbE $\beta \gamma$)

$\text{CHF}_2 \text{OCHFCH}_2 \text{CF}_3$ (HFE-338mceE $\gamma \delta$)

$\text{CHF}_2 \text{OCF}_2 \text{CHFCF}_3$ (HFE-338mceE $\gamma \delta$)

$\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{OCH}_2 \text{CF}_3$ (HFE-338mfE $\beta \gamma$)

$(\text{CF}_3)_2 \text{CHOCHF}_2$ (HFE-338mmzE $\beta \gamma$)

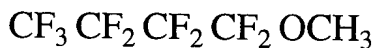
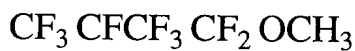
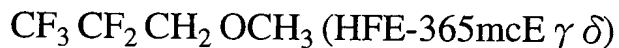
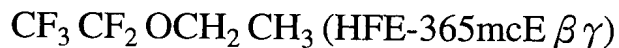
$\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{OCH}_3$ (HFE-347sE $\gamma \delta$)

$\text{CHF}_2 \text{OCH}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_3$ (HFE-347mfcE $\gamma \delta$)

$\text{CF}_3 \text{OCH}_2 \text{CF}_2 \text{CHF}_2$ (HFE-347mfcE $\alpha \beta$)

$\text{CH}_3 \text{OCF}_2 \text{CHFCF}_3$ (HFE-356mecE $\gamma \delta$)

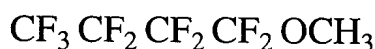
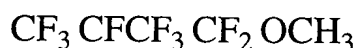
$\text{CH}_3 \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ (HFE-356mmzE $\beta \gamma$)



應明瞭的是，本案發明人意欲涵蓋的是，任兩種或多種上文所指之HFE可用於根據本發明較佳方面之組合中。例如，意欲涵蓋的是，以商標名HFE-7100由3M銷售之物質，應明瞭其係為約20%至約80%甲基九氟異丁基醚與約20%至約80%甲基九氟丁基醚之混合物，可根據本發明之某些較佳具體實施例用以獲得利益。作為進一步實例，意欲涵蓋的是，以商標名HFE-7200由3M銷售之物質，應明瞭其為約20%至約80%乙基九氟異丁基醚與約20%至約80%乙基九氟丁基醚之混合物，可根據本發明之某些較佳具體實施例用以獲得利益。

亦意欲涵蓋的是，任一種或多種上文列示之HFE亦可與其他化合物合併使用，包括未明確地列示於本文之其他HFE，及/或已知所指定氟基醚係與其形成共沸混合物之其他化合物。例如，已知各下列化合物係與反式-二氯乙烯一起形成共沸混合物，且意欲涵蓋的是，對本發明之目的而言，此種共沸混合物之使用應被認為是在本發明之廣義範

圍內：



2. 氫氟碳類

在某些具體實施例中，本發明之組合物，包括特別是本發明之發泡劑組合物，其較佳係包含一或多種HFC作為共發泡劑，更佳為一或多種C1-C4 HFC。例如，本發明發泡劑組合物可包含一或多種二氟甲烷(HFC-32)、氟基乙烷(HFC-161)、二氟乙烷(HFC-152)、三氟乙烷(HFC-143)、四氟基乙烷(HFC-134)、五氟基乙烷(HFC-125)、五氟基丙烷(HFC-245)、六氟基丙烷(HFC-236)、七氟基丙烷(HFC-227ea)、五氟基丁烷(HFC-365)、六氟基丁烷(HFC-356)及所有此種HFC之所有異構物。

在某些具體實施例中，一或多種下列HFC異構物係較佳作為共發泡劑，用於本發明之組合物中：

氟基乙烷(HFC-161)

1,1,1,2,2-五氟基乙烷(HFC-125)

1,1,2,2-四氟基乙烷(HFC-134)

1,1,1,2-四氟基乙烷(HFC-134a)

1,1,1-三氟基乙烷(HFC-143a)

1,1-二氟基乙烷(HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-七氟基丙烷(HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-六氟基丙烷(HFC-236fa)

1,1,1,2,3,3-六氟基丙烷(HFC-236ea)

1,1,1,2,3-五氟基丙烷(HFC-245eb)

1,1,2,2,3-五氟基丙烷(HFC-245ca)

1,1,1,3,3-五氟基丙烷(HFC-245fa)

1,1,1,3,3-五氟基丁烷(HFC-365mfc) 及

1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟基戊烷(HFC-43-10-mee)。

3. 烴類

在某些具體實施例中，本發明之組合物，包括特別是本發明之發泡劑組合物，其較佳係包含一或多種烴類，更佳為C3-C6烴類。本發明發泡劑組合物在某些較佳具體實施例中可包含例如：丙烷；異-與正-丁烷(各此種丁烷係較佳作為發泡劑，用於熱塑性發泡體)；異-，正-，新-及/或環-戊烷(各此種戊烷係較佳供作為熱固性發泡體之發泡劑使用)；異-與正-己烷；及庚烷。

本發明組合物之某些較佳具體實施例，包括特別是發泡劑組合物，係包含一或多種單氟基三氟丙烯類，特別是HFCO-1233zd，及至少一種烴，選自下列組成之組群：異戊烷、正-戊烷、環-戊烷及此等之組合，其中包含約50%至約85%重量比之環戊烷，而又更佳為約65%至約75%重量比之環戊烷之組合係為較佳。

4. 醇類

在某些具體實施例中，本發明之組合物，包括特別是本

發明之發泡劑組合物，其較佳係包含一或多種醇類，較佳為一或多種C1-C4醇類。例如，本發明發泡劑組合物可包含一或多種甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第三-丁醇及辛醇。得自辛醇類之中，異辛醇(意即2-乙基-1-己醇)係較佳供使用於發泡劑配方與溶劑組合物中。

本發明組合物之某些較佳具體實施例，包括特別是發泡劑組合物，係包含一或多種單氯基三氟丙烯類，特別是HFCO-1233zd，及至少一種醇，選自包括甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第三-丁醇及此等之組合。

5. 醛類

在某些具體實施例中，本發明之組合物，包括特別是本發明之發泡劑組合物，其較佳係包含一或多種醛類，特別是C1-C4醛類，包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛及異丁醛。

6. 酮類

在某些具體實施例中，本發明之組合物，包括特別是本發明之發泡劑組合物、氣溶膠及溶劑組合物，其較佳係包含一或多種酮類，較佳為C1-C4酮類。例如，本發明發泡劑組合物可包含一或多種丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮。

7. 氯基碳

在某些具體實施例中，本發明之組合物，包括特別是本發明之發泡劑組合物，其較佳係包含一或多種氯基碳，更佳為C1-C3氯基碳。本發明組合物在某些較佳具體實施例中可包含例如：1-氯丙烷；2-氯丙烷；三氯乙烯；全氯乙烯；二氯甲烷；反式-1,2-二氯乙烯及此等之組合，其中反式-1,2-

二氯乙烯在某些具體實施例中係為尤佳，特別是發泡劑具體實施例。

8. 其他化合物

在某些具體實施例中，本發明之組合物，包括特別是本發明之發泡劑組合物，其較佳係包含一或多種其他化合物，包括水、CO₂、甲酸甲酯、甲酸、二甲氧基甲烷(DME)及此等之組合。得自上述之中，DME係特佳供使用於發泡劑組合物中，及作為根據本發明之氣溶膠組合物中之推進劑，特別是在與HFCO-1233zd之組合中。得自上述之中，水與CO₂係特佳供使用於發泡劑中，及作為根據本發明之推進劑，特別是在與HFCO-1233zd之組合中。

任何上文所指之其他化合物，其係意欲使用於某些具體實施例中作為共發泡劑，以及可被包含在本發明組合物中之任何其他成份，其相對量可根據關於該組合物之特定應用而在本發明之一般寬廣範圍內廣泛地改變，且所有此種相對量係被認為是在此處之範圍內。但是，申請人發現至少某些根據本發明之式I化合物例如HFO-1234ze與HCFO-1233zd之一項特定優點，係為此種化合物之相對較低可燃性與相對較低毒性。因此，在某些具體實施例中，本發明之發泡劑組合物較佳係包含至少一種共發泡劑，與一數量足以產生為整體不可燃之發泡劑組合物之根據式I化合物。因此，於此種具體實施例中，在與式I化合物比較下，共發泡劑之相對量係至少部份依共發泡劑之可燃性而定。

本發明之發泡劑組合物可以寬廣範圍之量包含本發明化

合物。但是，通常較佳情況是，對於根據本發明作為發泡劑使用之較佳組合物而言，根據式I，而又更佳為式II之化合物，其存在量為組合物之至少約1重量%，更佳為至少約5重量%，而又更佳為至少約15重量%。在某些較佳具體實施例中，發泡劑包含至少約50重量%之本發明發泡劑化合物，而在某些具體實施例中，發泡劑基本上由根據本發明之化合物所組成。關於此點，應注意的是，一或多種共發泡劑之使用係與本發明之新穎與基本特徵一致。例如，意欲涵蓋的是，水在大數目之具體實施例中係被使用作為共發泡劑，或併用其他共發泡劑(例如戊烷，特別是環戊烷)。

意欲涵蓋的是，本發明之發泡劑組合物可包含一或多種HFO-1234及/或HFCO-1233zd，包括特別是順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)、HFO-1234ye(Z)、反式-HFCO-1233zd及式-HFCO-1233zd或兩種或多種此等之組合，較佳量為組合物之至少約15%。在許多較佳具體實施例中，包含水之共發泡劑係被包含在組合物中，最佳係在針對熱固性發泡體用途之組合物中。

在某些較佳具體實施例中，本發明之發泡劑組合物係包含順式HFO-1234ze與反式HFO1234ze之組合，呈順式：反式重量比為約1:99至約50:50，更佳為約10:90至約30:70。在某些具體實施例中，可較佳地使用順式HFO-1234ze與反式HFO1234ze之組合，呈順式：反式重量比為約1:99至約10:90，且較佳為約1:99至約5:95。當然，一般可能期望在某些具體

實施例中使用組合，其中順式異構物係以比反式異構物較高之濃度存在，其可為以下情況，例如併用適合與液體發泡劑一起使用之可發泡組合物。

在某些具體實施例中，本發明之發泡劑組合物較佳係包含 HFCO-1233zd，更佳為至少約 90 重量 % HFCO-1233zd，更佳為至少約 95 重量 % HFCO-1233zd，而又更佳為至少約 99 重量 % HFCO-1233zd。在某些較佳具體實施例中，本發明之發泡劑組合物較佳係包含至少約 80%，而又更佳為至少約 90 重量 % 之 HFCO-1233zd，而又更佳為任一種或多種順式-HFCO-1233zd 與反式-HFC-1233zd。

本發明之發泡劑組合物在某些具體實施例中係包含順式 HFCO-1233zd 與反式 HFCO1233zd 之組合。在某些具體實施例中，順式：反式重量比為約 30:70 至約 5:95，而又更佳為約 20:80 至約 5:95，其中 10:90 之比例在某些具體實施例中係為尤佳。

在某些較佳具體實施例中，發泡劑組合物係包含約 30% 至約 95% 重量比，更佳為約 30% 至約 96%，更佳為約 30% 至約 97%，而又更佳為約 30% 至約 98% 重量比，而又更佳為約 30% 至約 99% 重量比之式 I 化合物，更佳為式 II 化合物，而又更佳為一或多種 HFO-1234 及 / 或 HFCO-1233（包括特別是順式 HFCO-1233zd、反式 HFCO-1233zd 及此等之所有組合），與約 5% 至約 90% 重量比，更佳為約 5% 至約 65% 重量比之共發泡劑，包括一或多種氟基醚類。在某些此種具體實施例中，共發泡劑係包含且較佳係基本上由以下所組成，一種化合物，

選自下列組成之組群： H_2O 、HC、HE、HFC、HFE、烴類、醇類(較佳為C2、C3及/或C4醇類)、酮類、 CO_2 及其任兩種或多種之組合。

在其他具體實施例中，本發明係提供可發泡組合物。本發明之可發泡組合物一般係包含一或多種能夠形成發泡體之成份。在某些具體實施例中，一或多種成份係組成能夠形成發泡體及/或可發泡組合物之熱固性組合物。熱固性組合物之實例包括聚胺基甲酸酯與聚異三聚氰酸酯發泡體組合物，以及酚醛發泡體組合物。關於發泡體類型，特別是聚胺基甲酸酯發泡體組合物，本發明係提供硬質發泡體(閉孔、開孔兩者及其任何組合)、可撓性發泡體及半可撓性發泡體，包括整體皮層發泡體。本發明亦提供單成份發泡體，其包括可噴霧單成份發泡體。

反應與發泡方法可經由利用各種添加劑而被增強，譬如觸媒與界面活性劑物質，其係用以控制與調整氣孔大小，及使發泡體結構在形成期間安定化。再者，意欲涵蓋的是，關於本發明發泡劑組合物之任一種或多種上述其他成份可被摻入本發明之可發泡組合物中。在此種熱固性發泡體具體實施例中，一或多種本發明組合物係被包含作為可發泡組合物中之發泡劑或其一部份，或作為兩種或多種部份可發泡組合物之一部份，該組合物較佳係包含一或多種成份，其能夠在適當條件下反應及/或發泡，以形成發泡體或多孔性結構。

在某些其他具體實施例中，一或多種成份係包括熱塑性

材料，特別是熱塑性聚合體及/或樹脂。熱塑性發泡體成份之實例包括聚烯烴，例如式 Ar-CHCH_2 之單乙烯基芳族化合物，其中 Ar 為苯系列之芳族烴基，譬如聚苯乙烯 (PS)。根據本發明之適當聚烯烴樹脂之其他實例包括各種乙烯樹脂，包括乙烯均聚物，譬如聚乙烯 (PE)，與乙烯共聚物，聚丙烯 (PP) 及聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)，以及自其形成之發泡體，較佳為低密度發泡體。在某些具體實施例中，熱塑性可發泡組合物為可壓出組合物。

本發明亦關於發泡體，且較佳為閉孔發泡體，製自含有本發明組合物之發泡劑之聚合體發泡體配方。在又其他具體實施例中，本發明係提供可發泡組合物，其包含熱塑性或聚烯烴發泡體，譬如聚苯乙烯 (PS)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 及聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 發泡體，較佳為低密度發泡體。

特定較佳組合物

A. 含有 1,1,1-三氟-3-氯基丙烯 (HFO-1233ZD) 之組合物

申請人已發展出數種組合物，其包含三氟單氯基丙烯作為一種必須成份，較佳為 $\text{CF}_3\text{CH=CHCl}$ (HFO-1233zd)，與至少一種其他化合物。在此種組合物中，HFO-1233zd 之量可廣泛地改變，在所有情況中包括於組合物中之所有其他成份係經計算之後，構成組合物之其餘部份。在某些較佳具體實施例中，於組合物中之三氟單氯基丙烯，較佳為各反式 HFCO-1233zd、順式 HFCO-1233zd 及此等之組合，其量可為根據下列範圍：約 1 重量% 至約 99 重量%；約 80 重量% 至約 99

重量%；約1重量%至約20重量%；約1重量%至約25重量%；約1重量%至約30重量%；及約1重量%至約50重量%。此類型之較佳組合物係描述於下表中，其中所有百分比均以重量百分比表示，且應明瞭均以字詞"約"置於前，伴隨著表中所指定之其他化合物。此外，應明瞭的是，下表係適用於各反式-HFCO-1233zd、順式HFCO-1233zd及此兩種化合物之所有組合與比例。

與 HFCO-1233zd 之組合*

其他化合物	較佳範圍	第二個較佳範圍	第三個較佳範圍
HFO			
氯基氯基丁烯類	1至99	1至20	80至99
四氯基丁烯	1至99	1至20	80至99
五氯基丁烯	1至99	1至20	80至99
HFO-1354	1至99	1至20	80至99
HFO-1345	1至99	1至20	80至99
反式-HFO-1234ze	1至99	1至20	80至99
順式-HFO1234ze	1至99	1至20	80至99
HFO-1234yf	1至99	1至20	80至99
HFO1225yc	1至99	1至50	na
CF ₃ CH=CHCF ₃ (E與Z)	1至99	1至50	na
(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E與Z)	1至99	1至50	2a
(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	1至99	1至50	na
CF ₃ CHFC=CHF (E與Z)	1至99	1至50	na
(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1至99	1至50	na
三氯丙烯(所有異構物)	1至99	1至50	na
(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1至99	1至50	na
反式CHF=CFCHF ₂ (HFO-1234yeZ)	1至99	1至20	80至99

其他化合物		較佳範圍	第二個較佳範圍	第三個較佳範圍
	順式CHF=CFCHF2 (HFO-1234yeE)	1至99	1至20	80至99
HFCs				
	HFC-245fa	1至99	1至70	na
	HFC-245eb	1至99	1至70	na
	HFC-245ca	1至99	1至70	na
	HFC-227ea	1至99	1至70	na
	HFC-236ea	1至99	1至70	na
	HFC-236fa	1至99	1至70	na
	HFC-134a	1至99	1至70	na
	HFC-134	1至99	1至70	na
	HFC-152a	1至99	1至70	na
	HFC-32	1至99	1至70	na
	HFC-125	1至99	1至70	na
	HFC-143a	1至99	1至70	na
	HFC-365mfc	1至99	1至70	na
	HFC-161	1至99	1至70	na
	HFC-43-10mee	1至99	1至70	na
HFEs				
	CHF2-O-CHF2	1至99	na	na
	CHF2-O-CH2F	1至99	na	na
	CH2F-O-CH2F	1至99	na	na
	CH2F-O-CH3	1至99	na	na
	環-CF2-CH2-CF2-O	1至99	na	na
	環-CF2-CF2-CH2-O	1至99	na	na
	CHF2-O-CF2-CHF2	1至99	na	na
	CF3-CF2-O-CH2F	1至99	na	na
	CHF2-O-CHF-CF3	1至99	na	na
	CHF2-O-CF2-CHF2	1至99	na	na
	CH2F-O-CF2-CHF2	1至99	na	na

其他化合物		較佳範圍	第二個較佳範圍	第三個較佳範圍
	CF ₃ -O-CF ₂ -CH ₃	1 至 99	na	na
	CHF ₂ -CHF-O-CHF ₂	1 至 99	na	na
	CF ₃ -O-CHF-CH ₂ F	1 至 99	na	na
	CF ₃ -CHF-O-CH ₂ F	1 至 99	na	na
	CF ₃ -O-CH ₂ -CHF ₂	1 至 99	na	na
	CHF ₂ -O-CH ₂ -CF ₃	1 至 99	na	na
	CH ₂ F-CF ₂ -O-CH ₂ F	1 至 99	na	na
	CHF ₂ -O-CF ₂ -CH ₃	1 至 99	na	na
	CHF ₂ -CF ₂ -O-CH ₃ (254pc)	1 至 99	na	na
	CH ₂ F-O-CHF-CH ₂ F	1 至 99	na	na
	CHF ₂ -CHF-O-CH ₂ F	1 至 99	na	na
	CF ₃ -O-CHF-CH ₃	1 至 99	na	na
	CF ₃ -CHF-O-CH ₃	1 至 99	na	na
	CHF ₂ -O-CH ₂ -CHF ₂	1 至 99	na	na
	CF ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ F	1 至 99	na	na
	CF ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ F	1 至 99	na	na
	CF ₂ H-CF ₂ -CF ₂ -O-CH ₃	1 至 99	na	na
煙類		1 至 99	na	
	丙烷	1 至 99	na	na
	丁烷	1 至 99	na	na
	異丁烷	1 至 99	na	na
	正-戊烷(高HFO)	1 至 99	na	na
	正-戊烷(高正-戊烷)	1 至 99	na	na
	異戊烷(高HFO)	1 至 99	na	na
	異戊烷(高異戊烷)	1 至 99	na	na
	新戊烷(高HFO)	1 至 99	na	na
	新戊烷(高新戊烷)	1 至 99	na	na
	環戊烷(高HFO)	1 至 99	na	na
	環戊烷(高環戊烷)	1 至 99	na	na
	正-己烷	1 至 99	na	na

其他化合物		較佳範圍	第二個較佳範圍	第三個較佳範圍
	異己烷	1至99	na	na
	庚烷	1至99	na	na
醇類				
	甲醇	1至50	1至20	na
	乙醇	1至50	1至20	na
	丙醇	1至50	1至20	na
	異丙醇	1至50	1至20	na
	丁醇	1至50	1至20	na
	異丁醇	1至50	1至20	na
	第三-丁醇	1至50	1至20	na
醚類				
	二甲基醚	1至50	na	na
	甲基乙基醚	1至50	1至30	na
	乙醚	1至50	Na	Na
	甲基丙基醚	1至50	1至30	na
	甲基異丙基醚	1至50	1至30	na
	乙基丙醚	1至50	1至30	na
	乙基異丙基醚	1至50	1至30	na
	丙醚	1至50	1至30	na
	二異丙基醚	1至50	1至30	na
	二甲氧基甲烷	1至50	1至30	na
	二乙氧基甲烷	1至50	1至30	na
	二丙氧基甲烷	1至50	1至30	na
	二丁氧基甲烷	1至50	1至30	na
醛類				
	甲醛	1至99	10至90	10至80
	乙醛	1至99	10至90	10至80
	丙醛	1至99	10至90	10至80
	丁醛	1至99	10至90	10至80
	異丁醛	1至99	10至90	10至80

其他化合物		較佳範圍	第二個較佳範圍	第三個較佳範圍
酮類				
	丙酮	1至50	1至30	na
	甲基乙基酮	1至50	1至30	na
	甲基異丁基酮	1至50	1至30	na
其他				
	甲酸甲酯	1至99	10至90	10至80
	甲酸	1至99	10至90	10至80
	水	1至99	1至50	1至30
	反式-1,2-二氯乙烯	1至99	1至50	1至30
	二氧化碳	1至99	10至90	10至80
	順式-HFO-1234ze + HFO-1225yez	1至25 / 1至50	Na	Na
	所有上述加上水			
	所有上述加上CO ₂			
	所有上述加上反式1,2-二氯乙烯			
	所有上述加上甲酸甲酯			
	順式-HFO-1234ze + CO ₂			
	順式-HFO-1234ze + HFO-1225yez + CO ₂			
	順式-HFO-1234ze + HFC-245fa	1至25 / 1至50	1至20 / 1至25	1至15 / 1至10

* - 應明瞭各組合係具有順式 HFCO-1233zd、反式 HFCO-1233zd 及順式與反式之所有組合。

在較佳具體實施例中，其中共發泡劑包含 H₂O，組合物係包含 H₂O，其量為全部發泡劑組合物之約 5 重量% 至約 50 重量%，更佳為約 10 重量% 至約 40 重量%，而又更佳為全部發泡劑之約 10% 至約 20% 重量比。

在較佳具體實施例中，其中共發泡劑包含 CO₂，組合物係包含 CO₂，其量為全部發泡劑組合物之約 5 重量% 至約 60 重

量%，更佳為約20重量%至約50重量%，而又更佳為全部發泡劑之約40%至約50%重量比。

在較佳具體實施例中，其中共發泡劑包含醇類(較佳為C2、C3及/或C4醇類)，組合物係包含醇，其量為全部發泡劑組合物之約5重量%至約40重量%，更佳為約10重量%至約40重量%，而又更佳為全部發泡劑之約15%至約25%重量比。

對於包含HFC共發泡劑之組合物，HFC共發泡劑(較佳為C2、C3、C4及/或C5 HFC)，而又更佳為二氟甲烷(HFC-152a)(對於壓出之熱塑性塑膠，HFC-152a係為特佳)及/或五氟基丙烷(HFC-245))，較佳係存在於組合物中，其量為全部發泡劑組合物之約5重量%至約80重量%，更佳為約10重量%至約75重量%，而又更佳為全部發泡劑之約25%至約75%重量比。再者，於此種具體實施例中，HFC較佳為C2-C4 HFC，而又更佳為C3 HFC，其中五氟化C3 HFC，譬如HFC-245fa，在某些具體實施例中係為高度較佳。

對於包含HFE共發泡劑之組合物，HFE共發泡劑(較佳為C2、C3、C4及/或C5 HFE)，而又更佳為HFE-254(包括特別是HFE-254pc)，較佳係存在於組合物中，其量為全部發泡劑組合物之約5重量%至約80重量%，更佳為約10重量%至約75重量%，而又更佳為全部發泡劑之約25%至約75%重量比。再者，於此種具體實施例中，HFE較佳為C2-C4 HFE，而又更佳為C3 HFC，其中四氟化C3 HFE在某些具體實施例中係為高度較佳。

對於包含 HC 共發泡劑之組合物，HC 共發泡劑(較佳為 C3、C4 及 / 或 C5 HC)較佳係存在於組合物中，其量為全部發泡劑組合物之約 5 重量%至約 80 重量%，而又更佳為全部發泡劑之約 20 重量%至約 60 重量%。

方法與系統

意欲涵蓋的是，所有目前已知且可採用之形成發泡體之方法與系統，係容易地能適用於有關本發明中。例如，本發明之方法通常需要將根據本發明之發泡劑摻入可發泡或形成發泡體之組合物中，然後使組合物發泡，較佳係藉由一個步驟或一系列步驟，其包括造成根據本發明之發泡劑之體積膨脹。一般而言，意欲涵蓋的是，目前使用之關於發泡劑摻入與發泡之系統及裝置係容易地能適用於根據本發明。事實上，咸信本發明之一項優點係為提供經改良之發泡劑，其通常可與現行發泡方法與系統相容。

因此，熟諳此藝者應明瞭的是，本發明係包括使所有類型之發泡體發泡之方法與系統，包括熱固性發泡體、熱塑性發泡體及就地成形發泡體。因此，本發明之一方面係為在習用加工處理條件下使用本發明發泡劑，伴隨著習用發泡設備，譬如聚胺基甲酸酯發泡設備。因此，本發明方法包括母批料類型操作、摻合類型操作、發泡劑之第三液流添加及發泡劑添加在發泡體頭上。

關於熱塑性發泡體，較佳方法通常係包括引進根據本發明之發泡劑至熱塑性材料中，較佳為熱塑性聚合體，譬如聚烯烴，然後使熱塑性材料接受有效造成發泡之條件。例

如，引進發泡劑至熱塑性材料中之步驟可包括引進發泡劑至含有熱塑性塑膠之螺桿壓出機中，且造成發泡之步驟可包括降低熱塑性材料上之壓力，藉以造成發泡劑膨脹，並有助於材料之發泡。

熟諳此藝者應明瞭的是，尤其是鑒於本文中所含有之揭示內容，其中本發明發泡劑被形成及/或被添加至可發泡組合物中之順序與方式，通常不會影響本發明之可實施性。例如，在可壓出發泡體之情況中，發泡劑之各種成份，及甚至是本發明組合物之成份，可不在引進壓出設備之前混合，或甚至此等成份可不被添加至壓出設備中之相同位置。再者，發泡劑可無論是直接地或作為預混物之一部份被引進，然後其係進一步被添加至可發泡組合物之其他部份中。

因此，在某些具體實施例中，可能需要引進發泡劑之一或多種成份在壓出機之第一個位置上，其係為添加發泡劑之一或多種其他成份位置之上游，預期諸成份將於壓出機中混在一起及/或依此方式更有效地操作。雖然如此，在某些具體實施例中，發泡劑之兩種或多種成份係預先合併，並一起引進可發泡組合物中，無論是直接地或作為預混物之一部份，然後將其進一步添加至可發泡組合物之其他部份中。

在某些較佳具體實施例中，分散劑、氣孔安定劑、界面活性劑及其他添加劑，亦可被摻入本發明之發泡劑組合物中。界面活性劑係視情況但較佳係被添加，以充作氣孔安定劑。一些代表性物質係以DC-193、B-8404及L-5340之名稱

銷售，一般而言，其係為聚矽氧烷聚氧化烯嵌段共聚物，譬如在美國專利案號 2,834,748、2,917,480 及 2,846,458 中所揭示者，其每一件均併於本文供參考。供發泡劑混合物用之其他選用添加劑，可包括火焰阻滯劑，譬如磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-氯基丙基)酯、磷酸三(2,3-二溴基丙基)酯、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯、磷酸氫二銨、各種鹵化芳族化合物、氧化銻、三水合鋁、聚氯乙烯等。

此項技藝中所習知之任何方法，譬如在"聚胺基甲酸酯化學與技術"，第 I 與 II 卷，Saunders 與 Frisch, 1962, John Wiley & Sons, New York, NY 中所述者，其係併於本文供參考，其可被使用或配合調整以使用於根據本發明之發泡體具體實施例中。

推進劑與氣溶膠組合物

於另一方面，本發明係提供推進劑組合物，其包含或基本上由本發明之組合物所組成。在某些較佳具體實施例中，此種推進劑組合物較佳為可噴霧組合物，單獨或併用其他已知推進劑。

於一方面，本發明組合物可用於推進物體，包括固態及/或液態物體及/或氣態物體，其方式是對此種物體施加藉由本發明組合物所產生之力，譬如經過本發明組合物之膨脹所發生。例如，當本發明之組合物自加壓容器離開時，此種力較佳可至少部份藉由本發明組合物之相從液體改變成氣體，或藉由因實質壓力降低之結果所釋出之力而被提供。依此方式，本發明之組合物可用以對欲被推進之物體施加突發力或持久力。因此，本發明係包括系統、容器及裝置，

其包含本發明之組合物，且其係經設計，以使用所要量之力推進或移動物體，無論是液態物體或固態物體或氣態物體。此種用途之實例包括容器（譬如加壓罐與類似裝置），其可經過推進力用以打開排水管、管件或在導管、溝槽或噴嘴中之堵塞。另一種應用包括使用本發明組合物以推進固態物體經過環境，特別是環境空氣，譬如子彈、丸粒、手榴彈、網狀物、罐子、豆袋、電極或其他個別之繫留或未繫留轟擊粒子。在其他具體實施例中，本發明組合物可用以對迴旋器、離心機、玩具或其他欲被旋轉之物體賦予運動，譬如吐出動作，或對固態物體賦予推進力，譬如煙火、五彩碎紙、丸粒、軍火及其他固態物體。在其他應用中，藉由本發明組合物所提供之力可用以推送或控制移動中之物體，包括火箭或其他轟擊粒子。

本發明之推進劑組合物較佳係包含一種欲被噴霧之物質，與一種推進劑，其包含根據本發明之組合物，基本上由其所組成或由其所組成。惰性成份、溶劑及其他物質，亦可存在於可噴霧混合物中。可噴霧組合物較佳為氣溶膠。欲被噴霧之適當物質係包括但不限於美容用物質，譬如除臭劑、香料、頭髮噴霧劑、清洗溶劑及潤滑劑，以及藥用物質，譬如抗氣喘藥物。藥用物質一詞係以其最寬廣意義被使用於本文中，以包括任何與所有物質，其係為或至少係被認為是有效關於治療處理、診斷方法、疼痛減輕及類似治療，且因此包括例如藥物與生物活性物質。藥用物質在某些較佳具體實施例中係適合被吸入。藥劑或其他治療

劑較佳係以治療量存在於組合物中，其中組合物其餘部份之實質部份係包含本發明之式I化合物，較佳為HFO-1234，而又更佳為順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)及HFO-1234ye(Z)之任一種或多種。

供工業、消費者或醫療用途之氣溶膠產物，典型上含有一或多種推進劑，伴隨著一或多種活性成份、惰性成份或溶劑。推進劑係提供逐出產物呈氣溶膠化形式之力。雖然一些氣溶膠產物係以壓縮氣體推進，例如二氧化碳、氮、一氧化二氮及甚至是空氣，但大部份市售氣溶膠係使用液化氣體推進劑。最常用之液化氣體推進劑為烴類，譬如丁烷、異丁烷及丙烷。亦使用二甲基醚與HFC-152a(1,1-二氟乙烷)，單獨或在與烴推進劑之摻合物中。很不幸地，所有此等液化氣體推進劑均為高度地可燃性，且其摻入氣溶膠配方中將經常造成可燃性氣溶膠產物。

申請人已明瞭持續需要不可燃性液化氣體推進劑，以其調配氣溶膠產物。本發明係提供本發明之組合物，特別且較佳為包含HFO-1234之組合物，而又更佳為順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)及HFO-1234ye(Z)之一或多種，供使用於某些工業氣溶膠產物中，包括例如噴霧清潔劑、潤滑劑等，及在藥用氣溶膠中，包括例如傳輸藥物至肺臟或黏膜。其實例包括經計量之劑量吸入器(MDI)，用於治療氣喘及其他慢性阻塞肺病，及傳輸藥劑至可達到之黏膜，或以鼻內方式。

因此，本發明係包括治療生物體(譬如人類或動物)之病痛、疾病及類似健康相關問題之方法，其包括對需要治療之生物體施加含有藥劑或其他治療成份之本發明組合物。在某些較佳具體實施例中，施加本發明組合物之步驟包括提供含有本發明組合物之MDI(例如，引進組合物至MDI中)，然後自MDI排放本發明組合物。

本發明之組合物，特別是包含或基本上由以下所組成之組合物：任一種或多種順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)及HFO-1234ye(Z)，其係能夠提供不會實質上助長全球暖化之不可燃性液化氣體推進劑與氣溶膠。本發明組合物可用以調配多種工業氣溶膠或其他可噴霧組合物，譬如接觸清潔劑、撲粉劑、潤滑噴霧劑等，及消費者氣溶膠，譬如個人護理產物、家用產物及汽車產物。HFO-1234ze係特佳作為推進劑組合物之重要成份，用於藥用氣溶膠，譬如經計量之劑量吸入器。本發明之藥用氣溶膠及/或推進劑及/或可噴霧組合物，在許多應用上，除了式(I)或(II)化合物(較佳為順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)及HFO-1234ye(Z)之任一種或多種)以外，係包括藥劑，譬如 β -催動劑、皮質類固醇或其他藥劑，及視情況選用之其他成份，譬如界面活性劑、溶劑、其他推進劑、矯味劑及其他賦形劑。本發明之組合物，不像許多先前使用於此等應用中之組合物，係具有良好環境性質，且不會被視為是對全球暖化之潛在助長因素。因此，

本發明組合物在某些較佳具體實施例中係提供具有極低全球暖化可能性之實質上不可燃性液化氣體推進劑。

矯味劑與芳香劑

本發明之組合物當作為載劑之一部份且特別是作為載劑供矯味配方與芳香配方使用時，亦提供優點。本發明組合物對此項目的之適合性，係藉由試驗程序証實，其中係將0.39克茉莉酮置於厚壁玻璃管中。將1.73克R-1234ze添加至玻璃管中。然後，使管件冷凍與密封。在使管件解凍時，發現混合物具有一個液相。此溶液含有20重量%茉莉酮與80重量% R-1234ze，因此建立有利使用於矯味配方與芳香劑之載劑。亦建立其作為生物活性化合物(譬如生物物質)與芳香劑之萃取劑之可能性，包括來自植物物質。在某些具體實施例中，可較佳地使用本發明組合物於萃取應用上，其中本發明流體係呈其超臨界狀態。涉及以超臨界或接近超臨界狀態利用本發明組合物之此種及其他應用，係描述於後文。

膨脹劑

本發明組合物之一項潛在優點係為較佳組合物在大部份環境條件下係呈氣態。此特徵係允許彼等充填空間，而不會顯著地增加被溢出空間之重量。再者，本發明之組合物係能夠被壓縮或液化，以提供相對較容易輸送與儲存。因此，例如，本發明之組合物，較佳但未必呈液體形式，可被包含在密閉容器譬如加壓罐中，其具有噴嘴於其中，其係適合釋出組合物至另一個其中該組合物將存在至少歷經

一段時間作為加壓氣體之環境中。例如，此種應用可包括加入本發明組合物在適合連接至輪胎之罐中，譬如可使用於運輸交通工具上(包括汽車、卡車及航空器)。根據此項具體實施例之其他實例包括使用本發明組合物，呈類似排列，以膨脹空氣袋或其他適合在壓力下包含氣態物質至少歷經一段時間之袋囊(包括其他保護性袋囊)。替代使用固定容器，譬如I罐，本發明組合物可根據本發明之此方面，經過軟管或含有本發明組合物之其他系統施加，呈液體或氣體形式，且組合物可經過其間被引進特定應用所需要之此種加壓環境中。

方法與系統

本發明之組合物可使用於有關之許多方法與系統中，包括在轉移熱之方法與系統中作為熱傳流體，譬如使用於冷凍、空氣調節及熱泵系統中之冷凍劑。本發明組合物亦有利地使用於產生氣溶膠之系統與方法中，較佳係在此種系統與方法中包含氣溶膠推進劑或由其所組成。形成發泡體之方法，及消滅與抑制火焰之方法，亦被包含在本發明之某些方面中。本發明在某些方面亦提供自物件移除殘留物之方法，其中本發明組合物在此種方法與系統中，係作為溶劑組合物使用。

熱傳方法與系統

較佳熱傳方法一般係包括提供本發明之組合物，且造成熱被轉移至或離開組合物，藉由顯熱轉移、相變熱轉移或此等之組合。例如，在某些較佳具體實施例中，本發明方

法係提供冷凍系統，其包括本發明之冷凍劑，及經由使本發明之組合物冷凝及/或蒸發而產生加熱或冷卻之方法。在某些較佳具體實施例中，冷卻之方法，包括直接或間接冷卻其他流體，或直接或間接冷卻物體，係包括使包含本發明組合物之冷凍劑組合物冷凝，然後使該冷凍劑組合物在欲被冷卻之物件附近蒸發。於本文中使用的"物體"一詞係意欲指不僅是無生命物體，而且是有生命組織，包括一般之動物組織，而特別是人類組織。例如，本發明之某些方面係涉及對人類組織施加本發明組合物，以達一或多種治療目的，譬如止痛技術，作為預備麻醉劑，或作為涉及降低被治療身體溫度之療法之一部份。在某些具體實施例中，對物體之應用包括在壓力下提供呈液體形式之本發明組合物，較佳係在具有單向排放閥及/或噴嘴之加壓容器中，及自加壓容器釋出液體，藉由噴霧或以其他方式對物體施加該組合物。當液體自被噴霧之表面蒸發時，該表面會冷卻。

關於加熱流體或物體之某些較佳方法係包括使包含本發明組合物之冷凍劑組合物，在欲被加熱之流體或物體附近冷凝，然後使該冷凍劑組合物蒸發。在明白本文之揭示內容後，熟諳此藝者將立即能夠根據本發明加熱與冷卻物件，而無需過度實驗。

申請人已發現在本發明之系統與方法中，許多重要冷凍系統性能參數係相對較接近R-134a之參數。由於許多現行冷凍系統已針對R-134a或針對其他具有類似R-134a性質之冷

凍劑設計，故熟諳此藝者將明瞭低GWP及/或低臭氧耗乏冷凍劑之實質優點，其可作為R-134a或類似冷凍劑之替代物使用，具有對系統相對最少之修正。意欲涵蓋的是，在某些具體實施例中，本發明係提供逆安裝方法，其包括以本發明之組合物置換現行系統中之熱傳流體（譬如冷凍劑），而無需該系統之實質修正。在某些較佳具體實施例中，置換步驟為落入置換，其意義是不需要系統之實質上再設計，及設備之主要項目不需要被置換以順應本發明組合物作為熱傳流體。在某些較佳具體實施例中，此等方法包括落入置換，其中在置換之前，系統之容量為至少約70%，較佳為至少約85%，而又更佳為至少約90%之系統容量。在某些較佳具體實施例中，此等方法包括落入置換，其中在置換之前，系統之抽吸壓力及/或排放壓力，而又更佳為兩者，為至少約70%，更佳為至少約90%，而又更佳為至少約95%之抽吸壓力及/或排放壓力。在某些較佳具體實施例中，此等方法包括落入置換，其中在置換之前，系統之質量流量為至少約80%，而又更佳為至少90%之質量流量。

在某些具體實施例中，本發明係提供冷卻，其方式是自流體或物體吸收熱，較佳係在欲被冷卻之物體或流體附近，藉由蒸發本發明冷凍劑組合物，以產生包含本發明組合物之蒸氣。此方法較佳係包括壓縮冷凍劑蒸氣之另一步驟，經常使用壓縮機或類似設備，以在相對較高壓下產生本發明組合物之蒸氣。一般而言，壓縮蒸氣之步驟會造成添加熱至蒸氣中，因此造成增加該相對較高壓力蒸氣之溫度。

在此種具體實施例中，本發明方法較佳係包括自此相對較高溫度、高壓蒸氣移除至少一部份因蒸發與壓縮步驟所添加之熱。熱移除步驟較佳係包括使高溫、高壓蒸氣冷凝，同時蒸氣係在相對較高壓力條件中，以產生包含本發明組合物之相對較高壓力液體。此相對較高壓力液體較佳係接著進行壓力上之額定等焓降低，以產生相對低溫、低壓液體。在此種具體實施例中，係接著經由從欲被冷卻之物體或流體轉移熱，使此已降低溫度之冷凍劑液體汽化。

在本發明之另一個方法具體實施例中，本發明之組合物可被使用於產生熱之方法中，其包括使包含該組合物之冷凍劑，在欲被加熱之液體或物體附近冷凝。此種方法，如前文所指出，經常為上述冷凍循環之逆循環。

發泡體發泡方法

本發明之一項具體實施例係關於形成發泡體，且較佳為聚胺基甲酸酯與聚異三聚氰酸酯發泡體之方法。此方法一般係包括提供本發明之發泡劑組合物，添加(直接或間接)發泡劑組合物至可發泡組合物中，並使可發泡組合物在有效形成發泡體或多孔性結構之條件下反應，正如此項技藝中所習知。此項技藝中所習知之任何方法，譬如在"聚胺基甲酸酯化學與技術"，第I與II卷，Saunders與Frisch, 1962, John Wiley & Sons, New York, NY中所述者，其係併於本文供參考，其可使用或配合調整以使用於根據本發明之發泡體具體實施例中。一般而言，此種較佳方法係包括製備聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯發泡體，其方式是將異氰酸酯、多元

醇或多元醇混合物、包含一或多種本發明組合物之發泡劑或發泡劑混合物，及其他物質，譬如觸媒、界面活性劑及視情況選用之火焰阻滯劑、著色劑或其他添加劑合併。

在許多應用上，係合宜地提供聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯發泡體之成份在預摻合配方中。最典型上，係將發泡體配方預摻合成兩種成份。異氰酸酯與視情況選用之某些界面活性劑及發泡劑係組成第一種成份，常被稱為"A"成份。多元醇或多元醇混合物、界面活性劑、觸媒、發泡劑、火焰阻滯劑及其他異氰酸酯反應性成份係組成第二種成份，常被稱為"B"成份。因此，聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯發泡體係容易地經由使A與B副成份合在一起而製成，無論是以手混合，以提供小製劑，及較佳為機械混合技術，以形成板塊、平板、積層物、傾倒放置面板與其他用品、噴霧塗敷發泡體、泡沫等。可視情況添加其他成份，譬如阻燃劑、著色劑、輔助發泡劑及甚至是其他多元醇，作為第三液流，至混合頭或反應位置。但是，其最佳係全部摻入如上述之一種B-成份中。

亦可使用本發明組合物以製造熱塑性發泡體。例如，習用聚苯乙烯與聚乙烯配方可以習用方式與此等組合物合併，以產生硬質發泡體。

清洗方法

本發明亦提供自產物、零件、組件、基材或任何其他物件或其部份，移除污染物之方法，其方式是對該物件施加本發明之組合物。為達方便之目的，"物件"一詞係於本文

中用以指稱所有此種產物、零件、組件、基材等，且進一步意欲指稱任何表面或其部份。再者，"污染物"一詞係意欲指稱存在於物件上之任何不想要材料或物質，即使此種物質係故意地被放置在物件上亦然。例如，在半導體元件之製造上，通常係沉積光阻材料於基材上，以形成供蝕刻操作之罩蓋，及接著自基材移除光阻材料。於本文中使用之"污染物"一詞，係意欲包含且涵蓋此種光阻材料。

本發明之較佳方法係包括將本發明組合物施加至物件。雖然意欲涵蓋的是，許多且不同之清洗技術可採用本發明組合物以獲得良好利益，但咸認特別有利係使用本發明組合物伴隨著超臨界清洗技術。超臨界清洗係揭示於美國專利 6,589,355 中，其係歸屬於本發明之讓受人，且併於本文供參考。關於超臨界清洗應用，在某些具體實施例中，較佳係在本發明清洗組合物中，除了 HFO-1234（較佳為順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 及 HFO-1234ye(Z) 之任一種或多種）以外，包含一或多種其他成份，譬如 CO_2 ，及已知供使用於有關超臨界清洗應用之其他附加成份。亦能夠且期望在某些具體實施例中，利用本發明清洗組合物伴隨著特定蒸氣脫脂與溶劑清洗方法。

可燃性降低方法

根據某些其他較佳具體實施例，本發明係提供降低流體可燃性之方法，該方法包括添加本發明之化合物或組合物至該流體中。伴隨著任何廣範圍在其他情況下為可燃流體

之可燃性，可根據本發明被降低。例如，伴隨著一些流體之可燃性，譬如環氧乙烷，可燃性氫氟碳類與烴類，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，可根據本發明被降低。對本發明之目的而言，可燃性流體可為當經由任何標準習用試驗方法譬如 ASTM E-681 等度量時，顯示在空氣中可燃性範圍之任何流體。

可添加任何適當量之本發明化合物或組合物，以降低根據本發明流體之可燃性。正如熟諳此藝者將明瞭的，所添加之量將至少部份依主題流體可燃性之程度，及期望降低其可燃性之程度而定。在某些較佳具體實施例中，被添加至可燃性流體之化合物或組合物量，係有效使得所形成之流體實質上不燃性。

火焰抑制方法

本發明進一步提供抑制火焰之方法，該方法包括使火焰與包含本發明化合物或組合物之流體接觸。使火焰與本發明組合物接觸之任何適當方法均可使用。例如，可將本發明組合物噴霧、傾倒及類似方式，至火焰上，或至少一部份火焰可被浸沒在此組合物中。在明白本文之陳述內容後，熟諳此藝者將立即能夠修改火焰抑制之多種習用裝置與方法，供使用於本發明中。

滅菌方法

許多物件、裝置及材料，特別是供使用於醫療領域者，必須在使用之前經滅菌，因健康與安全理由，譬如病患與

醫院工作人員之健康與安全性。本發明係提供滅菌方法，其包括使欲被滅菌之物件、裝置或材料與本發明之化合物或組合物接觸，其包含式I化合物，較佳為HFO-1234，而又更佳為順式-HFO-1234ze、反式-HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E)及HFO-1234ye(Z)之任一種或多種，且併用一或多種滅菌劑。雖然許多滅菌劑係為此項技藝中已知，且被認為是能適用於有關本發明，但在某些較佳具體實施例中，滅菌劑係包括環氧乙烷、甲醛、過氧化氫、二氧化氯、臭氧及此等之組合。在某些具體實施例中，環氧乙烷為較佳滅菌劑。熟諳此藝者鑒於本文中所包含之陳述內容，將能夠立即決定欲被使用於有關本發明滅菌組合物與方法之滅菌劑與本發明化合物之相對比例，且全部此種範圍均在此處寬廣範圍內。正如熟諳此藝者所知，某些滅菌劑，譬如環氧乙烷，係為相對較可燃性成份，而根據本發明之化合物係以有效降低滅菌組合物之可燃性至可接受程度之量被包含在本發明組合物中，伴隨著存在於組合物中之其他成份。

本發明之滅菌方法可為本發明之高或低溫滅菌，涉及利用本發明之化合物或組合物，在約250°F至約270°F之溫度下，較佳係在實質上密封室中。此方法通常可在低於約2小時內完成。但是，一些物件，譬如塑膠物件與電組件，不能夠忍受此種高溫，而需要低溫滅菌。在低溫滅菌方法中，欲被滅菌之物件係被曝露至包含本發明組合物之流體，在約室溫至約200°F之溫度下，更佳係在約室溫至約100°F之

溫度下。

本發明之低溫滅菌較佳為至少兩步驟程序，在實質上密封，較佳為氣密室中施行。在第一個步驟(滅菌步驟)中，係將已被清洗且被包覆在可透氣袋中之物件置於該室中。然後，自該室抽除空氣，其方式是抽取真空，及可能經由以水蒸汽置換空氣。在某些具體實施例中，較佳係注入水蒸汽至該室中，以達成範圍較佳為約30%至約70%之相對濕度。此種濕度可使滅菌劑之滅菌有效性達到最大程度，其係在達成所要之相對濕度後被引進該室中。在足供滅菌劑滲透包覆物並達到物件之間腔隙之一段時間後，將滅菌劑與水蒸汽抽離該室。

在此方法之較佳第二個步驟(充氣步驟)中，係將物件充氣，以移除滅菌劑殘留物。在有毒滅菌劑之情況中，移除此種殘留物是特別重要的，惟在其中使用本發明之實質上無毒性化合物之情況中，其係為視情況選用。典型充氣方法包括空氣洗滌、連續充氣及此兩種之組合。空氣洗滌為批次方法，且通常包括將室抽空，歷經相對較短期間，例如12分鐘，然後在大氣壓力或較高下，引進空氣至該室中。此循環係重複任何次數，直到達成所要之滅菌劑移除為止。連續充氣典型上係涉及引進空氣通過該室一個側面處之入口，然後將其抽出經過該室另一個側面上之出口，其方式是對該出口施加稍微真空。經常係將此兩種途徑合併。例如，一種常用途徑係涉及進行空氣洗滌，然後是充氣循環。

超臨界方法

意欲涵蓋的是，一般而言，本文中所述之許多用途與方法，可使用本發明組合物，在超臨界或接近超臨界狀態中進行。例如，本發明組合物可被使用於本文所提及之溶劑與溶劑萃取應用中，特別是供使用於有關譬如植物鹼(其通常係衍生自植物來源)之物質，例如咖啡鹼、可待因及罌粟鹼，用於有機金屬物質，譬如金屬烷二烯園，其通常可作為觸媒使用，及用於芳香劑與矯味劑，譬如茉莉酮。

本發明組合物，較佳係呈其超臨界或接近超臨界狀態，可使用於有關涉及觸媒(特別是有機金屬觸媒)沉積於固態擔體上之方法。在一項較佳具體實施例中，此等方法包括產生細分觸媒粒子之步驟，較佳係經由使此種觸媒粒子自呈超臨界或接近超臨界狀態之本發明組合物沉澱。預期在某些較佳具體實施例中，根據本發明方法製成之觸媒將顯示優越活性。

亦意欲涵蓋的是，本文中所述之某些MDI方法與裝置可利用呈細分形式之藥劑，而在此種狀況中，意欲涵蓋的是，本發明係提供包括摻入此種細分藥劑粒子(譬如舒喘寧(albuterol))至本發明流體中之步驟之方法，較佳係經由使此種粒子溶解於本發明組合物中，較佳係呈超臨界或接近超臨界狀態。當本發明流體係呈超臨界或接近超臨界狀態時，在物質之溶解度相對較低之情況中，可較佳地使用夾帶劑，譬如醇類。

亦意欲涵蓋的是，呈超臨界或接近超臨界狀態之本發明組合物，可用以清洗電路板及其他電子材料與物件。

某些物質在本發明組合物中可能具有極有限之溶解度，特別是當呈超臨界或接近超臨界狀態時。對於此種狀況，本發明組合物可作為此種低溶解度溶質在另一種超臨界或接近超臨界溶劑（譬如二氧化碳）中，自溶液沉澱之抗溶劑使用。例如，超臨界二氧化碳經常被利用於熱塑性發泡體之壓出方法中，且本發明組合物可用以使被包含於其中之某些物質沉澱。

亦意欲涵蓋的是，在某些具體實施例中，一般可能期望利用本發明組合物，當呈超臨界或接近超臨界狀態時，作為發泡劑。

本發明方法與系統亦包括形成單成份發泡體，較佳為聚胺基甲酸酯發泡體，含有根據本發明之發泡劑。在某些較佳為具體實施例中，一部份發泡劑係被包含在發泡體形成劑中，較佳係藉由被溶於發泡體形成劑中，該形成劑在壓力下，於容器內為液體，第二部份之發泡劑係以個別氣相存在。在此種系統中，被包含/溶解之發泡劑係大部份進行以造成發泡體之膨脹，而個別氣相係操作以對發泡體形成劑賦予推進力。此種單成份系統典型上且較佳係被包裝在容器中，譬如氣溶膠類型罐子，因此本發明之發泡劑較佳係提供發泡體之膨脹及/或能量，以自包裝輸送發泡體/可發泡物質，且較佳為兩者。在某些具體實施例中，此種系統與方法係包括以經完全調配之系統（較佳為異氰酸酯/多元醇系統）裝填包裝，及將根據本發明之氣態發泡劑摻入包裝中，較佳為氣溶膠類型罐子。

此項技藝中所習知之任何方法，譬如在"聚胺基甲酸酯化學與技術"，第I與II卷，Saunders與Frisch, 1962, John Wiley & Sons, New York, NY中所述者，其係併於本文供參考，其可被使用或配合調整以使用於根據本發明之發泡體形成具體實施例中。

亦意欲涵蓋的是，在某些具體實施例中，一般可能期望利用本發明組合物，當呈超臨界或接近超臨界狀態時，作為發泡劑。

發泡體

本發明亦關於所有發泡體(包括但不限於閉孔發泡體、開孔發泡體、硬質發泡體、可撓性發泡體、整體皮層等)，製自包含本發明組合物而含有發泡劑之聚合物發泡體配方。申請人已發現根據本發明之發泡體，且特別是熱固性發泡體，譬如聚胺基甲酸酯發泡體，其一項優點係為達成例外熱性能之能力，較佳係關於熱固性發泡體具體實施例，譬如可藉由K-因數或 λ 度量，特別且較佳係在低溫條件下。雖然意欲涵蓋的是，本發明發泡體，特別是本發明之熱固性發泡體，可被使用於極多種應用中，但在某些較佳具體實施例中，本發明係包括根據本發明之裝備發泡體，包括電冰箱發泡體、冷凍庫發泡體、電冰箱/冷凍庫發泡體、面板發泡體及其他冷或低溫製造應用。

根據本發明之發泡體在某些較佳具體實施例中係提供一或多種例外特徵、特性及/或性質，包括：熱絕緣體效率(特別是對於熱固性發泡體)、尺寸安定性、壓縮強度、熱絕緣

性質之老化，全部除了低臭氧耗乏可能性與低全球暖化可能性以外，均與許多本發明之較佳發泡劑有關聯。在某些高度較佳具體實施例中，本發明係提供熱固性發泡體，包括製成發泡體物件之此種發泡體，相對於以相同量使用相同發泡劑(或常用之發泡劑HFC-245fa)，但未使用根據本發明之式I化合物所製成之發泡體，其係顯示經改良之熱傳導性。在某些高度較佳具體實施例中，本發明之熱固性發泡體，且較佳為聚胺基甲酸酯發泡體，係顯示在40°F下之K-因數(BTU，以/hr ft²°F表示)不大於約0.14，更佳係不大於0.135，而又更佳係不大於0.13。再者，在某些具體實施例中，本發明之熱固性發泡體，且較佳為聚胺基甲酸酯發泡體，較佳係顯示在75°F下之K-因數(BTU，以/hr ft²°F表示)不大於約0.16，更佳係不大於0.15，而又更佳係不大於0.145。

在其他較佳具體實施例中，相對於以本發明範圍外之發泡劑所製成之發泡體，本發明發泡體係顯示經改良之機械性質。例如，本發明之某些較佳具體實施例係提供具有壓縮強度之發泡體與發泡體物件，該強度係優於，且較佳為至少約10相對百分比，而又更佳為至少約15相對百分比大於在實質上相同條件下，利用包含環戊烷之發泡劑所製成之發泡體。再者，於某些具體實施例中，根據本發明所製成之發泡體較佳係具有壓縮強度，其在商業基礎上係可比擬藉由在實質上相同條件下(惟其中發泡劑係由HFC-245fa所組成)製造發泡體所產生之壓縮強度。在某些較佳具體實施例中，本發明之發泡體係顯示壓縮強度為至少約12.5%降

服(在平行與垂直方向上)，而又更佳為至少約13%降服在各該方向上。

【實施方式】

實例

提供下述實例以達成說明本發明之目的，而非限制其範圍。

實例1

性能係數(COP)為冷凍劑性能之一種普遍接受之度量方式，尤其是在涉及冷凍劑之蒸發或冷凝之特定加熱或冷卻循環中，可用於表示冷凍劑之相對熱力學效率。在冷凍工程中，此術語係表示可使用冷凍對壓縮蒸氣中藉由壓縮機所施加能量之比例。冷凍劑之容量係表示其提供之冷卻或加熱量，且係提供對於冷凍劑之特定體積流率，壓縮機泵送熱量之能力之某種度量。換言之，在特定壓縮機下，具有較高容量之冷凍劑將傳輸更多冷卻或加熱功率。關於在特定操作條件下估計冷凍劑COP之一種方式，係使用標準冷凍循環分析技術，得自冷凍劑之熱力學性質(參閱，例如 R.C. Downing, 氟碳冷凍劑手冊，第3章, Prentice-Hall, 1988)。

提供冷凍/空氣調節循環系統，其中冷凝器溫度為約150°F，而蒸發器溫度為約-35°F，在額定等熵壓縮下，具有壓縮機入口溫度為約50°F。COP係針對數種本發明組合物測定，涵蓋一範圍之冷凝器與蒸發器溫度，並報告於下表1中，以具有COP值為1.00，容量值為1.00，及排放溫度為175°F之HFC-134a為基礎。

表 1

冷凍劑組合物	相對 COP	相對容量	排放溫度(°F)
HFO 1225ye	1.02	0.76	158
HFO 反式 -1234ze	1.04	0.70	165
HFO 順式 -1234ze	1.13	0.36	155
HFO 1234yf	0.98	1.10	168

此實例顯示與本發明組合物一起使用之某些較佳化合物比 HFC-134a 各具有較佳能量效率(1.02、1.04 及 1.13，與 1.00 比較)，且使用本發明冷凍劑組合物之壓縮機將產生排放溫度(158、165 及 155，與 175 比較)，其係為有利的，因為此種結果將可能導致降低之維修問題。再者，從上表得以証實本發明之一項具體實施例，意即其中冷凍劑組合物包含，且較佳係包含至少約 70 重量%之 HFO-1234yf 者，以相對容量為觀點，具有顯著優越性能，在不僅與 R-134a，而且與其中冷凍劑基本上由 HFO-1234ze 所組成之具體實施例比較下。因此，在某些較佳具體實施例中，本發明係提供加熱或冷卻物件或流體之方法，其包括使用包含至少約 80 重量%之 HFO-1234yf，而又更佳為至少約 90 重量%之組合物，且其中冷凍系統之容量為具有作為冷凍劑使用之 R-134a 之相同系統容量之至少約 100%，更佳為至少約 105%。

實例 2

HFO-1225ye 和 HFO-1234ze 與各種冷凍潤滑劑之溶混性係經測試。所測試之潤滑劑為礦油(C3)、烷基苯(Zerol 150)、酯油(Mobil EAL 22 cc 與 Solest 120)、聚烷二醇(PAG)油(Goodwrench 冷凍油，用於 134a 系統)及聚(α -烯烴)油(CP-6005-100)。對於

各冷凍劑/油組合，係測試三種組合物，意即5、20及50重量百分比之潤滑劑，其中每一種之其餘部份係為被測試之本發明化合物。

將潤滑劑組合物置於厚壁玻璃管件中。將管件抽氣，添加根據本發明之冷凍劑化合物，然後密封管件。接著，將管件放入空氣浴環境室中，其溫度係自約-50°C改變至70°C。在約略10°C間隔下，係針對一或多個液相之存在，施行管件內容物之目視觀察。在其中發現一個以上液相之情況中，混合物係被報告為不可溶混。在其中發現只有一個液相之情況中，混合物係被報告為可溶混。在其中發現兩個液相，但其中一個液相僅佔據極小體積之情況中，混合物係被報告為部份可溶混。

聚烷二醇與酯油潤滑劑係被判斷為可溶混，在所有測試比例中，涵蓋整個溫度範圍，惟與聚烷二醇之HFO-1225ye混合物除外，已發現此冷凍劑混合物在-50°C至-30°C之溫度範圍下為不可溶混，而在-20至50°C下為部份可溶混。在冷凍劑中之PAG之50重量百分比濃度下，及在60°C下，冷凍劑/PAG混合物為可溶混。在70°C下，於冷凍劑中之5重量百分比潤滑劑至冷凍劑中之50重量百分比潤滑劑係為可溶混。

實例3

當與冷凍及空氣調節系統中所使用之金屬接觸時，本發明之冷凍劑化合物和組合物與PAG潤滑用油類之相容性係在350°C下經測試，這表示條件比在許多冷凍與空氣調節應用中所發現者更為嚴格。

將鋁、銅及鋼金屬樣件添加至厚壁玻璃管件中。將兩克油添加至管件中。然後，將管件抽氣，並添加一克冷凍劑。將管件放入 350°F 下之烘箱中，歷經一週，並施行目視觀察。於曝露期間結束時，移除管件。

此程序係針對下列油與本發明化合物之組合進行：

- a) HFC-1234ze 與 GM Goodwrench PAG 油
- b) HFC1243zf 與 GM Goodwrench 油 PAG 油
- c) HFC-1234ze 與 MOPAR-56 PAG 油
- d) HFC-1243zf 與 MOPAR-56 PAG 油
- e) HFC-1225ye 與 MOPAR-56 PAG 油。

在所有情況中，於管件內容物之外觀上有最小改變。這表示本發明之冷凍劑化合物及組合物在與冷凍及空氣調節系統中所發現之鋁、銅及銅接觸時為安定，且潤滑用油之類型可能被包含在此種組合物中，或與此種組合物一起使用於此等類型之系統中。

比較實例

將鋁、銅及鋼金屬樣件添加至具有礦油與 CFC-12 之厚壁玻璃管件中，並按實例 3 中，在 350°C 下加熱一週。於曝露期間結束時，移除管件，並施行目視觀察。發現液體內容物變成黑色，這表示有管件內容物之嚴重分解。

CFC-12 與礦油迄今已在許多冷凍劑系統與方法中為所選擇之組合。因此，本發明之冷凍劑化合物和組合物與許多常用潤滑用油類具有顯著地較佳安定性，勝過廣泛地使用之先前技藝冷凍劑-潤滑油組合。

實例 4 - 多元醇發泡體

此實例係說明使用根據本發明較佳具體實施例之一之發泡劑，意即使用 HFO-1234ze，及製造根據本發明之多元醇發泡體。多元醇發泡體配方之成份係根據下表 2 製成：

表 2

多元醇成份	PBW
Voranol 490	50
Voranol 391	50
水	0.5
B-8462 (界面活性劑)	2.0
Polycat 8	0.3
Polycat 41	3.0
HFO-1234ze	35
總計	140.8

異氰酸酯

M-20S 123.8 指數 1.10

* Voranol 490 為蔗糖系多元醇，而 Voranol 391 為甲苯二胺系多元醇，且各得自 Dow 化學。B-8462 為可得自 Degussa-Goldschmidt 之界面活性劑。Polycat 觸媒係以三級胺為基礎，且可得自 Air Products。異氰酸酯 M-20S 為 Bayer LLC 之產物。

製備發泡體，其方式是首先將其成份混合，但未添加發泡劑。將兩個 Fisher-Porter 管件各充填約 52.6 克多元醇混合物（未使用發泡劑），並密封，且置於冷藏室中，以冷卻及形成稍微真空。使用氣體量管，將約 17.4 克 HFO-1234ze 添加至

各管件中，然後將管件置於超音波浴中，在溫水中，並使其靜置30分鐘。所製成之溶液為混濁，且在室溫下之蒸氣壓度量值顯示蒸氣壓為約70 psig，這表示發泡劑並未溶解。接著，將管件在27°F下置於冷凍庫中，歷經2小時。再一次度量蒸氣壓，並發現為14-psig。將異氰酸酯混合物，約87.9克，置入金屬容器中，並置於冷藏室中，且使其冷卻至約50°F。然後，打開多元醇管件，並稱重置於金屬混合容器中(使用約100克多元醇摻合物)。接著，將得自己冷卻金屬容器之異氰酸酯立即倒入多元醇中，並以具有加倍推進器之空氣混合器在3000 RPM下混合10秒。摻合物立即開始起泡，伴隨著攪拌，然後倒入8x8x4英吋箱子中，並使其發泡。由於起泡，故不能度量結乳皮時間。發泡體具有4分鐘膠凝時間與5分鐘無黏著時間。接著，使發泡體在室溫下熟化兩天。

然後，將發泡體切割成適合度量物理性質之試樣，並發現具有密度為2.14 pcf。度量K-因數，並發現係如下表中3所示：

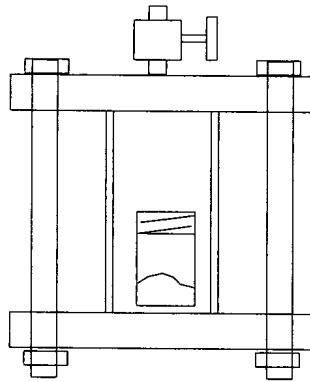
表 3

溫度	K, BTU, 以 /hr ft ² °F 表示
40°F	0.1464
75°F	0.1640
110°F	0.1808

實例 5 - 聚苯乙烯發泡體

此實例係說明使用根據本發明兩項較佳具體實施例之發

泡劑，意即使用 HFO-1234ze 與 HFO-1234yf，及製造聚苯乙烯發泡體。測試裝置與擬案已經建立，作為測定特定發泡劑與聚合體是否能夠製造發泡體及發泡體品質之輔助。將經研磨之聚合體 (Dow 聚苯乙烯 685D) 與基本上由 HFO-1234ze 所組成之發泡劑在容器中合併。容器之略圖係示於下文。容器體積為 200 立方公分，且其係製自兩個管件凸緣，與 2-英吋直徑預定計劃 40 不銹鋼管 4 英吋長之區段。將容器置於烘箱中，其中溫度係設定在約 190°F 至約 285°F 下，對於聚苯乙烯較佳係在 265°F 下，並保持於此直到達成溫度平衡為止。



然後，釋出容器中之壓力，迅速地產生發泡之聚合體。當聚合體溶解於發泡劑中時，發泡劑會使其塑化。使用此方法經如此製成之兩種發泡體之所形成密度係示於表 4 中，並以使用反式 -HFO-1234ze 與 HFO-1234yf 所製成發泡體之密度作圖於圖 1 中。數據顯示發泡體聚苯乙烯可根據本發明獲得。關於 R1234ze 與聚苯乙烯之孔模溫度為約 250°F。

表 4

	Dow 聚 苯 乙 烯 685D	
	發 泡 體 密 度 (磅 / 立 方 英 呎)	
T°F	反 式 HFO-1234ze	HFO-1234yf
275	55.15	
260	22.14	14.27
250	7.28	24.17
240	16.93	

此實例係說明單獨 HFO-1234ze 作為在雙螺桿類型壓出機中所形成聚苯乙烯發泡體之發泡劑之性能。於此實例中所採用之裝置為 Leistritz 雙螺桿壓出機，具有下列特徵：

30 毫米同向旋轉螺桿

L:D 比例 = 40:1

壓出機係被區分成 10 個區段，各表示 L:D 為 4:1。將聚苯乙烯樹脂引進第一個區段中，將發泡劑引進第六個區段中，其中壓出物係離開第十個區段。壓出機主要係以熔融/混合壓出機操作。後續冷卻壓出機係以縱排連接，關於其設計特徵係為：

Leistritz 雙螺桿壓出機

40 毫米同向旋轉螺桿

L:D 比例 = 40:1

孔模：5.0 毫米圓形

聚苯乙烯樹脂，意即 Nova 化學 - 一般壓出級聚苯乙烯，經確認為 Nova 1600，係在上文所示條件下餵入壓出機。此樹脂具有建議之熔融溫度為 375°F - 525°F。壓出機在孔模處之

壓力為每平方英吋約 1320 磅 (psi)，且在孔模處之溫度為約 115°C。

將基本上由反式 HFO-1234ze 所組成之發泡劑在上文所示位置處添加至壓出機，以全部發泡劑為基準，其中係包含約 0.5 重量 % 之滑石，作為成核劑。發泡體係使用發泡劑，在 10 重量 %、12 重量 % 及 14 重量 % 之濃度下，根據本發明製成。所製成發泡體之密度係在每立方公分約 0.1 克至每立方公分 0.07 克之範圍內，具有氣孔大小為約 49 至約 68 微米。大約 30 毫米直徑之發泡體係於視覺上具有極良好品質、極微細氣孔大小，未具有可見或明顯之大氣泡或孔隙。

實例 5A - 聚苯乙烯發泡體

重複此實例 5 之程序，惟發泡劑包含約 50 重量 % 反式 HFO-1234ze 與 50 重量 % 之 HFC-245fa 及成核劑，在實例 5 中所指示之濃度下。發泡之聚苯乙烯係在大約 10% 與 12% 之發泡劑濃度下製成。所製成發泡體之密度為每立方公分約 0.09 克，具有氣孔大小為約 200 微米。大約 30 毫米直徑之發泡體係於視覺上具有極良好品質、微細氣孔結構，未具有可見或明顯之孔隙。

實例 5B - 聚苯乙烯發泡體

重複此實例 5 之程序，惟發泡劑包含約 80 重量 % 反式 HFO-1234ze 與 20 重量 % 之 HFC-245fa 及成核劑，在實例 5 中所指示之濃度下。發泡之聚苯乙烯係在大約 10% 與 12% 之發泡劑濃度下製成。所製成發泡體之密度為每立方公分約 0.08 克，具有氣孔大小為約 120 微米。大約 30 毫米直徑之發泡體

係於視覺上具有極良好品質、微細氣孔結構，未具有可見或明顯之孔隙。

實例 5C - 聚苯乙烯發泡體

以反式 HFO-1234ze 重複此實例 5 之程序，惟省略成核劑。發泡體之密度係在每立方公分 0.1 克之範圍內，且氣孔大小直徑為約 400。大約 30 毫米直徑之發泡體係於視覺上具有極良好品質、微細氣孔結構，未具有可見或明顯之孔隙。

實例 6 - 聚胺基甲酸酯發泡體壓縮強度

此實例係說明與煙共發泡劑合併使用之 HFO-1234ze 及其異構物之性能，且特別是包含 HFO-1234ze 與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上之利用性。

提供市購可得之冷凍裝備型聚胺基甲酸酯發泡體配方（發泡體形成劑）。多元醇摻合物係由市售多元醇、觸媒及界面活性劑所組成。此配方係適合使用於有關氣態發泡劑。標準商業化聚胺基甲酸酯處理設備係被使用於發泡體形成方法。形成氣態發泡劑組合，其包含在全部發泡劑之大約 60 莫耳百分比濃度下之 HFO-1234ze（包括其異構物）及在大約 40 莫耳百分比濃度下之環戊烷。此實例係說明 HFO-1234ze（包括其異構物）與環戊烷共發泡劑合併之組合之物理性質性能。下表 5 係報告使用本發明發泡劑之類似機器製成聚胺基甲酸酯發泡體之壓縮強度，與使用包含 HFC-245fa 之發泡劑及包含環戊烷之發泡劑所製成之發泡體比較。

表 5

發 泡 劑	壓 縮 強 度	
	平 行	垂 直
	% 降 服	% 降 服
HFO1234ze/ 環 戊 烷	13.513	14.672
HFC-245fa	13.881	14.994
環 戊 烷	11.462	10.559

藉此實例說明之一項令人意外結果係為在習用發泡體處理設備中，且特別是聚胺基甲酸酯處理設備，處理HFO-1234ze與HFC-1234ze / HFC摻合物之能力。在其允許使用各種類型系統與設備之發泡體處理之範圍內，此係潛在地具有大優點，該系統與設備包括：母批料類型摻合設備、氣態發泡劑摻合設備、發泡劑之第三液流添加或發泡劑添加在發泡體頭上。

實例 7 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

聚胺基甲酸酯發泡體係經製成，且係適合作為市售"裝備類型"聚胺基甲酸酯配方使用。在實例6中所述之相同發泡體配方係被使用於有關之相同標準商業化聚胺基甲酸酯處理設備，其係被使用於發泡體形成方法中。製備數種系統，其中各系統係使用相同成份、系統及設備，惟發泡劑除外。除了根據本發明之發泡劑以外，HFC-134a、HFC-245fa及環戊烷亦各經測試作為發泡劑。於各系統中，發泡劑係以實質上相同莫耳濃度被添加至多元醇摻合物中。多元醇摻合物係由市售多元醇、觸媒及界面活性劑所組成。發泡體係根據標準商業化製造操作製成，例如關於製造供冷凍應用之

發泡體之商業化操作。所製成之發泡體係經評估關於K-因數，且此資訊係報告於下表3中。關於基準比較目的，發泡體係以HFC-134a製成，對於其可參考商業數據。關於此等發泡體之K-因數數據係示於表6中。

表 6

平均溫度(°F)	K-因數(BTU，以/hr ft ² °F表示)		
	HFO-1234ze	HFC-134a	環戊烷
40	0.127	0.146	0.143
75	0.142	0.163	0.153

此實例係說明當HFO-1234ze發泡劑係經取代至聚胺基甲酸酯配方中時，HFO-1234ze及其異構物之K-因數性能。HFO-1234ze係以與基準發泡體相等之莫耳濃度取代。表6數據係說明HFO-1234ze發泡體K-因數係相當地優於HFC-134a或環戊烷發泡體。

實例8 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

此實例係說明發泡劑之性能，其包含HFO-1234ze（包括其異構物），且併用各種HFC共發泡劑，使用於有關聚胺基甲酸酯發泡體之製備中。使用實例6與7中所使用之相同發泡體配方、設備及程序，惟發泡劑除外。發泡劑係經製成，其包含在全部發泡劑之大約80重量百分比濃度下之HFO-1234ze（包括其異構物），及在全部發泡劑之大約20重量百分比濃度下之HFC-245fa。除了根據本發明之發泡劑以外，HFC-134a與環戊烷亦各經測試作為發泡劑。於各系統中，發泡劑係以實質上相同莫耳濃度被添加至多元醇摻合物中。

發泡體係接著使用此發泡劑形成，且發泡體之K-因數係經度量。下表7係說明HFO-1234ze（包括其異構物）當與HFC共發泡劑合併使用時之組合之K-因數性能。

表 7

溫度(°F)	K-因數(BTU，以/hr ft ² °F表示)		
	HFC-1234ze/HFC-245fa	HFC-134a	環戊烷
40	0.129	0.146	0.143
75	0.144	0.163	0.153

藉此實例說明之一項令人意外結果係為在習用聚胺基甲酸酯處理設備中，處理HFO-1234ze與HFC-1234ze / HFC摻合物之能力。在其允許使用各種類型系統與設備之發泡體處理之範圍內，此係潛在地具有大優點，該系統與設備包括：母批料類型摻合設備、氣態發泡劑摻合設備、發泡劑之第三液流添加或發泡劑添加在發泡體頭上。

實例9 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

此實例係進一步說明根據本發明之發泡劑當使用於聚胺基甲酸酯發泡體製造中時之令人意外性能。製造三種裝備聚胺基甲酸酯發泡體，每一種均使用實質上相同物質、程序及設備形成，惟使用不同發泡劑。多元醇系統為一種適合與液體發泡劑一起使用之市購可得裝備型配方。使用發泡體機器以形成發泡體。發泡劑係以基本上相等莫耳濃度使用。於形成後，將各發泡體切成適合度量K-因數之試樣，已發現其係如下表8B中所顯示。以全部發泡劑為基準，以重量百分比表示之發泡劑組合物，係揭示於下表8A中：

表 8A

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

* 100% 順式

表 8B

平均溫度 (°F)	K-因數 (BTU, 以 /hr ft ² °F 表示)		
	A	B	C
40	0.116	0.119	0.116
75	0.131	0.134	0.132
110	0.146	0.149	0.148

於表 8B 中所報告之結果係說明在此等含量下使用本發明化合物 (HFO-1234ze)，且併用環戊烷與 HFC-245fa 作為熱固性發泡體之共發泡劑，不會以有害方式衝擊當單獨或與 HFC-245fa 一起使用時之 HFO-1234ze 之 K-因數性能。此係為令人意外之結果，因為迄今在發泡劑配方中以大量使用環戊烷，對於 K-因數性能已具有有害之衝擊。

實例 10 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例 9 中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。發泡劑係以如實例 9 中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比，由根據式 II 之化合物意即反式 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$) 所組成。已發現 K-因數係如下表 9 中所顯示。

表 9

平均溫度(°F)	K-因數(BTU，以 /hr ft ² °F 表示)
40	0.127
75	0.143
110	0.159

實例 11 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例 9 中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。發泡劑係以如實例 9 中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比，由根據式 II 之化合物意即順式 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$) 所組成。形成可接受之發泡體，且發現 K-因數較佳係大約等於實例 10。

實例 12 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例 9 中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式 II 之化合物，意即反式 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與各甲醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇及第三-丁醇之組合所組成，呈 50:50 莫耳比，各組合係以如實例 9 中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在於發泡劑組合物中。形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之 K-因數較佳係約等於或優於上表 9 中所顯示者。

實例 13 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例 9 中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式 II 之化合物，意即順式 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與各

甲醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇及第三-丁醇之組合所組成，呈 50:50 莫耳比，各組合係以如實例 9 中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在於發泡劑組合物中。形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之 K-因數較佳係約等於或優於上表 9 中所顯示者。

實例 14 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例 9 中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式 II 之化合物，意即反式 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與各下列其他化合物：異戊烷、正-戊烷及環-戊烷之組合所組成。三種發泡劑係以 25:75、50:50 及 75:25 之 HFCO-1233zd：其他化合物莫耳比，併用各其他化合物形成。各發泡劑組合物係以如實例 9 中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在。形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之 K-因數較佳係約等於或優於上表 9 中所顯示者。

實例 15 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例 9 中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式 II 之化合物，意即順式 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與各下列其他化合物：異戊烷、正-戊烷及環-戊烷之組合所組成。三種發泡劑係以 25:75、50:50 及 75:25 之 HFCO-1233zd：其他化合物莫耳比，併用各其他化合物形成。各發泡劑組合物係以如實例 9 中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在。形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之 K-因數

較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例16 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式II之化合物，意即反式HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與各下列其他化合物：水與 CO_2 之組合所組成。三種發泡劑係以25:75、50:50及75:25之HFCO-1233zd：其他化合物莫耳比，併用各其他化合物形成。各發泡劑組合物係以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在。形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例17 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式II之化合物，意即順式HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與各下列其他化合物：水與 CO_2 之組合所組成。三種發泡劑係以25:75、50:50及75:25之HFCO-1233zd：其他化合物莫耳比，併用各其他化合物形成。各發泡劑組合物係以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在。形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例18 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根

據式II之化合物，意即反式HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與各HFO-1234ye-反式(E) (具有沸點為15C)及HFO-1234ye-順式(Z) (具有沸點為24C)之組合所組成，其中併用HFCO-1233zd係呈50:50莫耳比，各組合係以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在於發泡劑組合物中。形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例19 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式II之化合物，意即順式HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與各HFO-1234ye-反式(E) (具有沸點為15C)及HFO-1234ye-順式(Z) (具有沸點為24C)之組合所組成，其中併用HFCO-1233zd係呈50:50莫耳比，各組合係以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在於發泡劑組合物中。形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例20 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。發泡劑係由根據式II之化合物，意即反式HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與反式-1,2-二氯乙烯之組合所組成，呈75:25之HFCO-1233zd：反式-1,2-二氯乙烯莫耳比，其中發泡劑組合物係呈如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比。形成可接受之發泡

體，且發現關於各組合之K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例 21 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式II之化合物，意即順式 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與反式-1,2-二氯乙烯之組合所組成，呈 75:25 之 HFCO-1233zd：反式-1,2-二氯乙烯莫耳比，其中發泡劑組合物係呈如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比。形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例 22 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。發泡劑係由根據式II之化合物，意即反式 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與甲酸甲酯之組合所組成，呈 75:25 莫耳比，此組合係以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在於發泡劑組合物中。形成可接受之發泡體，且發現K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例 23 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。發泡劑係由根據式II之化合物，意即順式 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與甲酸甲酯之組合所組成，呈 75:25 莫耳比，此組合係以如實例9中

發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在於發泡劑組合物中。形成可接受之發泡體，且發現K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例 24 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行，但使用不同觸媒與佐劑配方。發泡體係以手混合製成。發泡劑係由根據式II之化合物所組成，意即反式HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在於發泡劑組合物中。發現最初K-因數係如表10A中所顯示，而7天K-因數係如表10B中所顯示。

表 10A

平均溫度(°F)	K-因數(BTU，以 /hr ft ² °F 表示)
40	0.115
75	0.127
110	0.142

表 10B

平均溫度(°F)	K-因數(BTU，以 /hr ft ² °F 表示)
40	0.118
75	0.132
110	0.148

實例 25 - 聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。發泡劑係由根據式Ia之化合物所組成，意即HFO-1234ye-反式(E)（具有沸點為

15C)，以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在於發泡劑組合物中。形成可接受之發泡體，且發現K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例 26 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。發泡劑係由根據式Ia之化合物所組成，意即HFO-1234ye-順式(Z)（具有沸點為24C），以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在於發泡劑組合物中。形成可接受之發泡體，且發現K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例 27 - 反式HFCO-1233zd作為溶劑

將式II化合物，意即反式HFCO-1233zd，轉移至玻璃容器。將矽潤滑劑，特別是高黏度(12,500 cP)聚矽氧油，添加至反式HFCO-1233zd溶劑中，達濃度為約10重量百分比。這會造成均勻單相溶液，証實反式HFCO-1233zd會溶解聚矽氧為基礎之潤滑劑油類。

實例 28 - 順式HFCO-1233zd作為溶劑

將式II化合物，意即順式HFCO-1233zd，轉移至玻璃容器。將矽潤滑劑，特別是高黏度(12,500 cP)聚矽氧油，添加至順式HFCO-1233zd溶劑中，達濃度為約10重量百分比。這會造成均勻單相溶液，証實順式HFCO-1233zd會溶解聚矽氧為基礎之潤滑劑油類。

實例 29 - HFCO-1233zd/ 反式-1,2-二氯乙烯

反式HFCO-1233zd與反式-1,2-二氯乙烯之組合係以25:75與

50:50 之反式 HFCO-1233zd：反式 -1,2-二氯乙烯重量比製成。然後，將各組合添加至玻璃容器中。將矽潤滑劑，特別是高黏度 (12,500 cP) 聚矽氧油，添加至各溶劑中，達濃度為約 10 重量百分比。這會造成均勻單相溶液，証實此組合會溶解聚矽氧油，達與使用單獨反式 HFCO-1233zd 相同或較大程度。

實例 30 - 順式 HFCO-1233zd/ 反式 -1,2-二氯乙烯

順式 HFCO-1233zd 與反式 -1,2-二氯乙烯之組合係以 25:75 與 50:50 之順式 HFCO-1233zd：反式 -1,2-二氯乙烯重量比製成。然後，將各組合添加至玻璃容器中。將矽潤滑劑，特別是高黏度 (12,500 cP) 聚矽氧油，添加至各溶劑中，達濃度為約 10 重量百分比。這會造成均勻單相溶液，証實此組合會溶解聚矽氧油，達與使用單獨順式 HFCO-1233zd 相同或較大程度。

實例 31 - 反式 HFCO-1233zd 作為清潔劑

金屬樣件係以松香為基礎之焊料助熔劑塗覆，並使其乾燥。將金屬樣件稱重，然後浸泡在反式 HFC-1233zd 中。移除金屬樣件，使其乾燥，並再稱重，以測定有多少焊料助熔劑被移除。在重複操作中，係移除平均 25 重量 % 之助熔劑。

實例 32 - 順式 HFCO-1233zd 作為清潔劑

金屬樣件係以松香為基礎之焊料助熔劑塗覆，並使其乾燥。將金屬樣件稱重，然後浸泡在順式 HFC-1233zd 中。移除金屬樣件，使其乾燥，並再稱重，以測定有多少焊料助熔劑被移除。在重複操作中，係移除平均 25 重量 % 之助熔劑。

實例 33 - 反式 HFCO-1233zd/ 甲醇作為清潔劑

金屬樣件係以松香為基礎之焊料助熔劑塗覆，並使其乾

燥。將金屬樣件稱重，然後浸泡在包含反式 HFC-1233zd 與甲醇之組合物中，以範圍為約 1% 至約 10%（而又更佳為約 1% 至約 5%）之數種不同濃度，包括約 1%、約 2%、約 3%、約 5% 及約 10% 重量比。移除金屬樣件，使其乾燥，並再稱重，以測定有多少焊料助熔劑被移除。在重複操作中，係移除大於實例 31 中所移除量之助熔劑，其中含有 3 重量 % 甲醇之組合物係移除約 98% 之助熔劑。

實例 34 - 順式 HFCO-1233zd/ 甲醇作為清潔劑

金屬樣件係以松香為基礎之焊料助熔劑塗覆，並使其乾燥。將金屬樣件稱重，然後浸泡在包含順式 HFC-1233zd 與甲醇之組合物中，以範圍為約 1% 至約 10%（而又更佳為約 1% 至約 5%）之數種不同濃度，包括約 1%、約 2%、約 3%、約 5% 及約 10% 重量比。移除金屬樣件，使其乾燥，並再稱重，以測定有多少焊料助熔劑被移除。在重複操作中，係移除大於實例 32 中所移除量之助熔劑，其中含有 3 重量 % 甲醇之組合物係移除約 98% 之助熔劑。

實例 35 - 反式 HFCO-1233zd 作為萃取劑

一種藥劑，特別是作為抗瘧疾藥物之植物衍生之苦艾內酯，係萃取自黃花蒿植物。將苦艾內酯之試樣稱重置於小玻璃瓶中。將式 II 化合物，意即反式 HFCO-1233zd，添加至小玻璃瓶中，直到苦艾內酯溶解為止。其結果顯示藥劑，特別是植物衍生之藥劑，譬如苦艾內酯，可溶於反式 HFCO-1233zd 中至高達大約 3 重量百分比，証實反式 HFCO-1233zd 可用以自生物物質萃取藥物。

實例 36 - 順式 HFCO-1233zd 作為萃取劑

一種藥劑，特別是作為抗瘧疾藥物之植物衍生之苦艾內酯，係萃取自黃花蒿植物。將苦艾內酯之試樣稱重置於小玻璃瓶中。將式 II 化合物，意即順式 HFCO-1233zd，添加至小玻璃瓶中，直到苦艾內酯溶解為止。其結果顯示藥劑，特別是植物衍生之藥劑，譬如苦艾內酯，可溶於順式 HFCO-1233zd 中至高達大約 3 重量百分比，証實反式 HFCO-1233zd 可用以自生物物質萃取藥物。

實例 37 - 反式 HFCO-1233zd/ 二氯乙烯作為萃取劑

重複實例 35，惟呈 50:50 重量比之反式 HFCO-1233zd 與反式 -1,2-二氯乙烯之組合係作為萃取劑使用。溶解度與萃取效率係與使用單獨反式 HFCO-1233zd 所發現者一樣好或比其更良好。

實例 38 - 順式 HFCO-1233zd/ 二氯乙烯作為萃取劑

重複實例 36，惟呈 50:50 重量比之順式 HFCO-1233zd 與反式 -1,2-二氯乙烯之組合係作為萃取劑使用。溶解度與萃取效率係與使用單獨順式 HFCO-1233zd 所發現者一樣好或比其更良好。

實例 39 - 反式 HFCO-1233zd 組合作為溶劑

將烴潤滑劑，特別是礦油，添加至小玻璃瓶中，瓶中個別含有呈大約 98:2 重量比之反式 HFCO-1233zd/ 甲醇、呈大約 96:4 重量比之反式 HFCO-1233zd/ 戊烷及呈大約 92:2:6 重量比之反式 HFCO-1233zd/ 甲醇/ 戊烷。在所有情況中，均勻單相溶液係在大於 10 重量 % 礦油之濃度下形成。

實例 40 - 順式 HFCO-1233zd 組合作為溶劑

將煙潤滑劑，特別是礦油，添加至小玻璃瓶中，瓶中個別含有呈大約 98:2 重量比之順式 HFCO-1233zd/ 甲醇、呈大約 96:4 重量比之順式 HFCO-1233zd/ 戊烷及呈大約 92:2:6 重量比之順式 HFCO-1233zd/ 甲醇/ 戊烷。在所有情況中，均勻單相溶液係在大於 10 重量 % 礦油之濃度下形成。

實例 41 - 反式 HFCO-1233zd 作為氣溶膠

可噴霧氣溶膠係以下述方式製成，將反式 HFCO-1233zd 添加至氣溶膠罐中，藉由在適當位置上捲曲氣溶膠閥以密封此罐，並添加 HFC-134a 推進劑，達濃度為約 14 重量 % 之 134a 與約 76 重量 % 之反式 HFCO-1233zd。將液壓流體以棉花棒塗敷至金屬樣件，並將金屬樣件稱重。將含反式 HFCO-1233zd 之氣溶膠噴霧在金屬基材上，歷經 10 秒。使金屬樣件乾燥，並再稱重。移除大約 60 重量 % 之液壓流體。

實例 42 - 順式 HFCO-1233zd 作為氣溶膠

可噴霧氣溶膠係以下述方式製成，將順式 HFCO-1233zd 添加至氣溶膠罐中，藉由在適當位置上捲曲氣溶膠閥以密封此罐，並添加 HFC-134a 推進劑，達濃度為約 14 重量 % 之 134a 與約 76 重量 % 之順式 HFCO-1233zd。將液壓流體以棉花棒塗敷至金屬樣件，並將金屬樣件稱重。將含順式 HFCO-1233zd 之氣溶膠噴霧在金屬基材上，歷經 10 秒。使金屬樣件乾燥，並再稱重。移除大約 60 重量 % 之液壓流體。

實例 43 - 反式 HFCO-1233zd 作為萃取劑

式 II 化合物，意即反式 HFC-1233zd，係經証實為可接受作

為芳香劑特別是植物衍生之茉莉酮之載劑與萃取劑。將大約 0.39 克茉莉酮放入厚壁玻璃管中，並將大約 1.73 克反式 HFC-1233zd 添加至玻璃管中。然後，將管件冷凍及密封。於解凍管件時，發現混合物具有一個液相。溶液含有約 20 重量 % 茉莉酮與約 80 重量 % 反式 HFCO-1233zd。其結果顯示芳香劑，特別是植物衍生之芳香劑，譬如茉莉酮，可溶於反式 HFCO-1233zd 中至高達大約 20 重量百分，証實反式 HFCO-1233zd 可用以萃取與運送芳香劑。

實例 44 - 順式 HFCO-1233zd 作為萃取劑

式 II 化合物，意即順式 HFC-1233zd，係經証實為可接受作為芳香劑特別是植物衍生之茉莉酮之載劑與萃取劑。將大約 0.39 克茉莉酮放入厚壁玻璃管中，並將大約 1.73 克順式 HFC-1233zd 添加至玻璃管中。然後，將管件冷凍及密封。於解凍管件時，發現混合物具有一個液相。溶液含有約 20 重量 % 茉莉酮與約 80 重量 % 順式 HFCO-1233zd。其結果顯示芳香劑，特別是植物衍生之芳香劑，譬如茉莉酮，可溶於順式 HFCO-1233zd 中至高達大約 20 重量百分比，証實順式 HFCO-1233zd 可用以萃取與運送芳香劑。

實例 45 - 反式 HFCO-1233zd 作為溶劑

將合成潤滑劑，特別是聚烷二醇 (PAG) 潤滑劑，且更特別是基本上由 2 或更多個氧化丙烯基團所組成，及在約 37°C 下具有黏度為約 10 至約 200 厘史之 PAG (以商標名稱 ND-8 由 Idemitsu Kosan 銷售)，添加至含有反式 HFCO-1233zd 之小玻璃瓶中。均勻單相溶液係在大於 10 重量 % PAG 之濃度下形成。

合成潤滑劑ND-8之性質係經確認於下表11中。

表 11 - ND-8 性質

性質	黏度, @ 40°C cSt	EO:PO 比例	分子量*
	42.3	0:1	930

* 分子量係為數目平均分子量

實例 46 - 順式 HFCO-1233zd 組合作為溶劑

將合成潤滑劑，特別是聚烷二醇(PAG)潤滑劑，且更特別是基本上由2或更多個氧化丙烯基團所組成，及在約37°C下具有黏度為約10至約200厘史之PAG（以商標名稱ND-8由Idemitsu Kosan)銷售），添加至含有順式HFCO-1233zd之小玻璃瓶中。均勻單相溶液係在大於10重量% PAG之濃度下形成。

實例 47 - 反式 HFCO-1233zd 組合作為溶劑

將上文實例45中所述之PAG潤滑劑添加至小玻璃瓶中，瓶中個別含有呈大約98:2重量比之反式HFCO-1233zd/ 甲醇、呈大約96:4重量比之反式HFCO-1233zd/ 戊烷及呈大約92:2:6重量比之反式HFCO-1233zd/ 甲醇/ 戊烷。在所有情況中，均勻單相溶液係在大於10重量% PAG油之濃度下形成。

實例 48 - 順式 HFCO-1233zd 組合作為溶劑

將上文實例45中所述之PAG潤滑劑添加至小玻璃瓶中，瓶中個別含有呈大約98:2重量比之順式HFCO-1233zd/ 甲醇、呈大約96:4重量比之順式HFCO-1233zd/ 戊烷及呈大約92:2:6重量比之順式HFCO-1233zd/ 甲醇/ 戊烷。在所有情況中，均勻單相溶液係在大於10重量% PAG潤滑劑之濃度下形成。

實例 49 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式II之化合物，意即反式HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與呈超臨界及/或接近超臨界狀態之 CO_2 之組合所組成。三種發泡劑係以25:75、50:50及75:25之HFCO-1233zd： CO_2 莫耳比形成。各發泡劑組合物係以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在。於各情況中形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例50 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

進一步實驗係使用如實例9中之相同多元醇配方與異氰酸酯進行。發泡體係以手混合製成。一系列發泡劑係由根據式II之化合物，意即順式HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)，與呈超臨界及/或接近超臨界狀態之 CO_2 之組合。三種發泡劑係以25:75、50:50及75:25之順式HFCO-1233zd： CO_2 莫耳比形成。各發泡劑組合物係以如實例9中發泡劑之可發泡組合物之約相同莫耳百分比存在。對於各組合係形成可接受之發泡體，且發現關於各組合之K-因數較佳係約等於或優於上表9中所顯示者。

實例51 - 聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

進行進一步實驗，其方式是將一數量之水添加至發泡劑中，及/或將水添加至發泡體配方中，及/或在約發泡操作時間下添加至此處之各實例11-50中。水係以約0.5重量%之量添加，以發泡體配方之總重量為基準。於各情況中形成

可接受之發泡體，且發現關於各此種發泡體之K-因數較佳係約等於或優於在上表9中所顯示者。

實例 52

此實例係說明本發明之一項具體實施例之性能，其中冷凍劑組合物包含HFO-1234，其中大比例，且較佳為至少約75重量%，而又更佳為至少約90重量%之HFO-1234係為HFO-1234ye (CHF₂-CF=CHF，順式-與反式-異構物)。更特定言之，此實例係為在冷凍劑系統、高溫熱泵及有機Rankine循環系統中，被作為工作流體使用之此種組合物之說明例。第一種系統之實例為具有蒸發溫度為約35°F及冷凝溫度為約150°F者。為達方便之目的，此種熱傳系統，意即具有蒸發器溫度為約35°F至約50°F及CT為約80°F至約120°F之系統，於本文中係稱為"冷卻器"或"冷卻器AC"系統。各此種系統為達比較之目的使用R-123，及包含至少約90重量%HFO-1234ye之本發明冷凍組合物之操作，係報告於下表12中：

表 12 - 冷卻器溫度條件 40°F ET 與 95°F CT

		R-123 反式 -HFO-1234yf 順式 -HFO-1234ye		
性能特質	單位			
容量				
相對於 R-123	%	100	120%	105%
COP				
相對於 R-123	%	100	98%	105%

正如可自上表所明瞭者，許多重要冷凍系統性能參數係相對較接近 R-123 之參數。由於許多現行冷凍系統已針對

R-123 或針對其他具有類似 R-123 性質之冷凍劑設計，故熟諳此藝者將明瞭低 GWP 及 / 或低臭氧耗乏冷凍劑之實質優點，其可作為 R-123 或類似高沸點冷凍劑之替代物使用，具有對系統之相對最少修正。意欲涵蓋的是，在某些具體實施例中，本發明係提供逆安裝方法，其包括以本發明之組合物置換現行系統中之冷凍劑，較佳為一種組合物，其包含至少約 90 重量 % HFO-1234 及 / 或基本上由其所組成，而又更佳為任一種或多種順式 -HFO-1234ye、反式 -HFO-1234ye 及其所有組合與比例，而無需實質修正該設計。

實例 53

此實例係說明本發明一項具體實施例之性能，其中冷凍劑組合物包含 HFCO-1233，其中大比例，且較佳為至少約 75 重量 %，而又更佳為至少約 90 重量 % 之 HFCO-1233zd 係為 HFCO-1233zd ($\text{CF}_3\text{-CH=CHCl}$ ，順式 - 與反式 - 異構物)。更特定言之，此實例係說明在冷凍劑系統、高溫熱泵或有機 Rankine 循環系統中，使用此種組合物作為熱傳流體。第一種系統之實例為具有蒸發溫度為約 35°F 及冷凝溫度為約 150°F 者。為達方便之目的，此種熱傳系統，意即具有蒸發器溫度為約 35°F 至約 50°F 及 CT 為約 80°F 至約 120°F 之系統，於本文中係稱為 "冷卻器" 或 "冷卻器 AC" 系統。各此種系統使用 R-123 及包含至少約 90 重量 % HFO-1233zd 之冷凍組合物之操作，係報告於下表 13 中：

表 13 - 冷卻器溫度條件 40°F ET 與 95°F CT

		R-123		反式 -HFO-1233zd	順式 -HFO-1233zd
性能特質	單位				
容量					
相對於 R-123	%	100	115%		95%
COP					
相對於 R-123	%	100	98%		105%

正如可自上表所明瞭者，許多重要冷凍系統性能參數係相對較接近 R-123 之參數。由於許多現行冷凍系統已針對 R-123 或針對其他具有類似 R-123 性質之冷凍劑設計，故熟諳此藝者將明瞭低 GWP 及 / 或低臭氧耗乏冷凍劑之實質優點，其可作為 R-123 或類似高沸點冷凍劑之替代物使用，具有對系統相對最少修正。意欲涵蓋的是，在某些具體實施例中，本發明係提供逆安裝方法，其包括以本發明之組合物置換現行系統中之冷凍劑，較佳為一種組合物，其包含至少約 90 重量 % HFO-1233 及 / 或基本上由其所組成，而又更佳為任一種或多種順式 -HFO-1233zd、反式 -HFO-1233zd 及此等呈所有比例之組合，而無需實質修正該設計。

實例 54

此實例係說明本發明一項具體實施例之性能，其中冷凍劑組合物包含 HFO-1234，其中大比例，且較佳為至少約 75 重量 %，而又更佳為至少約 90 重量 % 之 HFO-1234 係為 HFO-1234yf。更特定言之，此種組合物係在四種冷凍劑系統中作為 HFC-134a 之替代物使用。第一種系統為具有蒸發器溫度 (ET) 為約 20°F 及冷凝器溫度 (CT) 為約 130°F 者 (實例 54A)。為

達方便之目的，此種熱傳系統，意即具有ET為約0至約35及CT為約80°F至約130°F之系統，於本文中係稱為"媒質溫度"系統。第二種系統為具有ET為約-10°F及CT為約110°F者(實例54B)。為達方便之目的，此種熱傳系統，意即具有蒸發器溫度為約-20°F至約20°F及CT為約80°F至約130°F之系統，於本文中係稱為"冷藏/冷凍庫"系統。第三種系統為具有ET為約35°F及CT為約150°F者(實例154)。為達方便之目的，此種熱傳系統，意即具有蒸發器溫度為約30°F至約60°F及CT為約90°F至約200°F之系統，於本文中係稱為"汽車AC"系統。第四種系統為具有ET為約40°F及CT為約60°F者(實例54D)。為達方便之目的，此種熱傳系統意即具有蒸發器溫度為約35°F至約50°F及CT為約80°F至約120°F之系統，於本文中係稱為"冷卻器"或"冷卻器AC"系統。各此種系統使用R-123及包含至少約90重量% HFO-1234yf之冷凍組合物之操作，係報告於下表14A-D中：

表 14A - 媒質溫度條件 20°F ET 與 130°F CT

		R-134a	HFO-1234yf
性能特質	單位		
容量*	Btu/小時	2541	2519
相對於 R-134a	%		99.1%
COP	-	2.31	2.27
相對於 R-134a	%		98.3%
排放壓力	Psig	198.7	190.3
相對於 R-134a	%		95.8%

抽吸壓力	Psig	18.4	22.5
相對於 R-134a	%		122.3%
質量流量	磅 / 小時	0.673	0.958
相對於 R-134a	%		142.3%

* 壓縮機位移之每 CFM 容量 (體積容量)

表 14B - 冷藏 / 冷凍庫溫度條件 10°F ET 與 110°F CT

		R-134a	HFO-1234yf
性能特質	單位		
容量 *	Btu / 小時	1234	1293
相對於 R-134a	%		104.8%
COP	-	1.77	1.71
相對於 R-134a	%		96.6%
排放壓力	psig	146.4	145.4
相對於 R-134a	%		99.3%
抽吸壓力	psig	1.9	6.0
相對於 R-134a	%		315.8%
質量流量	磅 / 小時	0.342	0.427
相對於 R-134a	%		124.9%

* 壓縮機位移之每 CFM 容量 (體積容量)

表 14C - 自動 AC 溫度條件 35°F ET 與 150°F CT

		R-134a	HFO-1234yf
性能特質	單位		
容量 *	Btu / 小時	2754	2612
相對於 R-134a	%		94.8%
COP	-	1.91	1.84
相對於 R-134a	%		96.3%
排放壓力	psig	262.9	247.3
相對於 R-134a	%		94.1%

抽吸壓力	psig	30.4	34.5
相對於 R-134a	%		113.5%
質量流量	磅 / 小時	0.891	1.235
相對於 R-134a	%		138.6%

* 壓縮機位移之每 CFM 容量 (體積容量)

表 14D - 冷卻器溫度條件 40°F ET 與 95°F CT

		R-134a	HFO-1234yf
性能特質	單位		
容量 *	Btu/ 小時	4236	4060
相對於 R-134a	%		95.8%
COP	-	6.34	6.23
相對於 R-134a	%		98.3%
排放壓力	psig	113.9	113.5
相對於 R-134a	%		99.6%
抽吸壓力	psig	35.0	38.7
相對於 R-134a	%		110.6%
質量流量	磅 / 小時	1.034	1.268
相對於 R-134a	%		122.6%

* 壓縮機位移之每 CFM 容量 (容量)

正如可自上表所明瞭者，許多重要冷凍系統性能參數係相對較接近 R-134a 之參數。由於許多現行冷凍系統已針對 R-134a 或針對其他具有類似 R-134a 性質之冷凍劑設計，故熟諳此藝者將明瞭低 GWP 及 / 或低臭氧耗乏冷凍劑之實質優點，其可作為 R-134a 或類似冷凍劑之替代物使用，具有對系統相對最少修正。意欲涵蓋的是，在某些具體實施例中，本發明係提供逆安裝方法，其包括以本發明之組合物置換現行系統中之冷凍劑，較佳為一種組合物，其包含至少約

90 重量 % HFO-1234 及 / 或基本上由其所組成，而又更佳為順式 -HFO-1234ze、反式 -HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFO-1234yc、HFO-1234zc、HFO-1234ye(E) 及 HFO-1234ye(Z) 之任一種或多種，而無需實質修正該系統。在某些較佳具體實施例中，置換步驟為落入置換，其意義是不需要實質上再設計系統，及設備之主要項目不需要被置換以順應本發明之冷凍劑。

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：98100895

G07C 2/18 (2006.01)

※ 申請日：98.1.10

※IPC 分類：G08J 9/4 (2006.01)

G09K 3/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含有經氟取代之烯烴之組合物

G09K 5/04 (2006.01)

COMPOSITIONS CONTAINING FLUORINE SUBSTITUTED OLEFINS

二、中文發明摘要：

B01D 11/00 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

本發明係揭示氟化烯類，特別是HFO-1234與HFCO-1233zd，在多種應用上之各種用途，包括冷凍、發泡體、發泡劑、氣溶膠、推進劑、溶劑組合物、滅火與防燃劑、萃取劑及觸媒沉積。

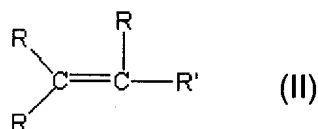
三、英文發明摘要：

Various uses of fluorinated alkenes, particularly HFO-1234 and HFCO-1233zd in a variety of applications, including refrigeration, foams, blowing agents, aerosols, propellants, solvent compositions, fire extinguishing and suppressing agents, extraction agents and catalyst deposition are disclosed.

七、申請專利範圍：

1. 一種組合物，其包含：

(a) 至少第一種氟基烯烴，選自下式 IA 或式 II：



其中

各 R 係獨立為 Cl、F、Br、I 或 H，其條件是在式 (II) 中，至少一個 R 為氯，

w 為 1 或 2，

z 為 1 或 2，

R' 為 $(\text{CR}_2)_n\text{Y}$ ，

Y 為 CRF_2

且 n 為 0, 1, 2 或 3，其條件是若 Br 係存在於化合物中，則化合物不包含氫；與

(b) 至少一種其他成份，選自下列組成之組群：氫氟碳類 (HFC)、醚類、醇類、醛類、酮類、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)，第二種氟基烯烴係與該第一種氟基烯烴不同，及任兩種或多種此等之組合。

2. 一種發泡劑，其包含如請求項 1 之組合物。

3. 如請求項 2 之發泡劑，其中該第一種氟基烯烴為 1,1,1-三氟基-3-氯-丙烯 (HFCO-1233zd)。

4. 如請求項 2 之發泡劑，其中該第一種氟基烯烴包括反式

- 1,1,1-三氟基-3-氯-丙烯(反式 HFCO-1233zd)。
5. 如請求項2之發泡劑，其中該第一種氟基烯烴包括順式-1,1,1-三氟基-3-氯-丙烯(順式 HFCO-1233zd)。
 6. 如請求項3之發泡劑，其中該至少一種其他成份包括約50%至約85%重量比之至少一種烴，選自下列組成之組群：異戊烷、正-戊烷、環-戊烷、丁烷及異丁烷，以及此等之組合。
 7. 如請求項3之發泡劑，其中該 HFCO-1233zd 係存在於組合物中，其量為組合物之約20重量%至約90重量%，且其中該至少一種其他成份包括約50%至約85%重量比之至少一種烴，選自下列組成之組群：異戊烷、正-戊烷、環-戊烷、丁烷及異丁烷，以及此等之組合。
 8. 如請求項3之發泡劑，其中該至少一種其他成份包括2-乙基-1-己醇。
 9. 如請求項3之發泡劑，其中該至少一種其他成份包括反式-1,2-二氯乙烯。
 10. 如請求項3之發泡劑，其中該至少一種其他成份包括二甲氧基甲烷。
 11. 如請求項3之發泡劑，其中該 HFCO-1233zd 係存在於組合物中，其量為組合物之約5重量%至約95重量%，且其中該至少一種其他成份佔組合物之約5%至約95%重量比。
 12. 一種氣溶膠，其包含如請求項1之組合物。
 13. 如請求項12之氣溶膠，其中該第一種氟基烯烴為1,1,1-三氟基-3-氯-丙烯(HFCO-1233zd)，且其中該至少一種其他成份包

括至少一種氟基烯烴或至少一種 HFC 或反式 -1,2-二氯乙烯或兩種或多種此等之組合。

14. 一種溶劑組合物，其包含如請求項 1 之組合物。
15. 如請求項 14 之溶劑，其中該第一種氟基烯烴為 1,1,1-三氟基-3-氯-丙烯 (HFCO-1233zd)，且其中該至少一種其他成份包括至少一種氟基烯烴或至少一種 HFC 或反式 -1,2-二氯乙烯或兩種或多種此等之組合。
16. 如請求項 14 之溶劑，其中該至少一種其他成份包括至少反式 -1,2-二氯乙烯。
17. 如請求項 14 之溶劑，其中該至少一種其他成份包括至少一種 C1-C4 醇。
18. 如請求項 2 之發泡劑，其中該第一種氟基烯烴包括反式 -1,1,1-三氟基-3-氯-丙烯 (反式 HFCO-1233zd) 與順式 -1,1,1-三氟基-3-氯-丙烯 (順式 HFCO-1233zd) 之組合，呈順式：反式重量比為約 30:70 至約 5:95。
19. 如請求項 3 之發泡劑，其中該至少一種其他成份包括水。
20. 如請求項 3 之發泡劑，其中該至少一種其他成份包括 CO₂。
21. 一種組合物，其包含：

(a) 至少一種式 IA 氟基烯烴：



其中各 R 係獨立為 Cl、F、Br、I 或 H，w 為 1 或 2，且 z 為 1 或 2，

其條件是若 Br 係存在於化合物中，則化合物不包含氫；與

(b) 至少一種其他成份，選自下列組成之組群：潤滑劑、安定劑、金屬鈍化劑、腐蝕抑制劑、可燃性抑制劑、三氯氟甲烷(CFC-11)、二氯二氟甲烷(CFC-12)、二氟甲烷(HFC-32)、五氟基乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟基乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟基乙烷(HFC-134a)、二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1,2,3,3,3-七氟基丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)、1,1,1,3,3-五氟基丙烷(HFC-245fa)、1,1,1,3,3-五氟基丁烷(HFC-365mfc)、水、CO₂及兩種或多種此等之組合。

22. 一種熱傳流體，其包含如請求項21之組合物。

23. 如請求項1之組合物，其中各R在該至少一種式I(A)氟基烯烴中為F。

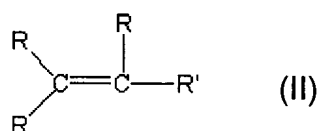
24. 如請求項21之組合物，其中該至少一種式I(A)氟基烯烴係選自下列組成之組群：CF₂=CF-CH₂F (HFO-1234yc)、CF₂=CH-CF₂H (HFO-1234zc)、反式 -CHF=CF-CF₂H (HFO-1234ye(E))、順式 -CHF=CF-CF₂H (HFO-1234ye(Z))及兩種或多種此等之組合。

25. 一種熱傳流體，其包含如請求項21之組合物，其中該組合物係包含至少約50重量%之根據式I(A)化合物。

26. 一種熱傳流體，其包含如請求項21之組合物，其中該組合物係包含至少約70重量%之根據式I(A)化合物。

27. 一種溶劑萃取方法，其包括溶劑萃取一種物質，其方式是使該物質與選自下式IA或式II之化合物接觸：





其中

各 R 係獨立為 Cl、F、Br、I 或 H，其條件是在式 (II) 中，

至少一個 R 為氯，

w 為 1 或 2，

z 為 1 或 2，

R' 為 $(\text{CR}_2)_n \text{Y}$ ，

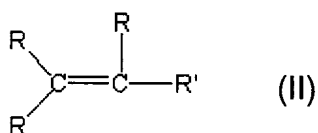
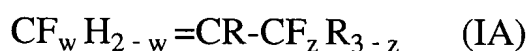
Y 為 CRF_2

且 n 為 0, 1, 2 或 3，其條件是若 Br 係存在於化合物中，則化合物不包含氮。

28. 如請求項 27 之方法，其中該物質包括至少一種植物鹼。

29. 如請求項 28 之方法，其中該至少一種植物鹼係衍生自至少一種植物來源。

30. 一種沉積觸媒於固態擔體上之方法，其包括使該觸媒之粒子從選自下式 IA 或式 II 之化合物沉澱：



其中

各 R 係獨立為 Cl、F、Br、I 或 H，其條件是在式 (II) 中，

至少一個 R 為氯，

w 為 1 或 2，

z 為 1 或 2，

R' 為 $(CR_2)_n Y$,

Y 為 CRF_2

且 n 為 0, 1, 2 或 3 , 其條件是若 Br 係存在於化合物中 , 則化合物不包含氫。

31. 如請求項 3 之發泡劑 , 其中該至少一種其他成份包括甲酸甲酯。
32. 如請求項 3 之發泡劑 , 其中該至少一種其他成份包括約 15% 至約 85% 重量比之至少一種烴 , 選自下列組成之組群 : 異戊烷、正-戊烷、環-戊烷、丁烷及異丁烷 , 以及此等之組合。
33. 如請求項 32 之發泡劑 , 其中該至少一種其他成份進一步包括水。
34. 如請求項 33 之發泡劑 , 其中該水係以組合物重量之約 1% 至約 10% 之量存在。
35. 如請求項 3 之發泡劑 , 其中該至少一種其他成份包括約 15% 至約 50% 重量比之至少一種烴 , 選自下列組成之組群 : 異戊烷、正-戊烷、環-戊烷、丁烷及異丁烷 , 以及此等之組合。
36. 如請求項 20 之發泡劑 , 其中該 CO_2 係以超臨界或接近超臨界狀態存在。

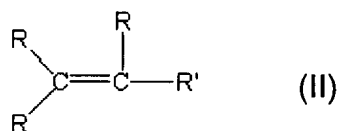
四、指定代表圖：

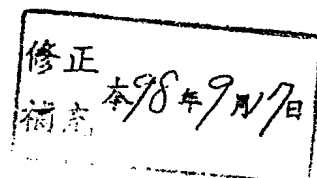
(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





四、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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

