



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월25일
(11) 등록번호 10-2628190
(24) 등록일자 2024년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/14 (2006.01) A62D 1/00 (2006.01)
A62D 1/02 (2006.01) C08J 9/12 (2006.01)
C11D 7/50 (2006.01) H01B 7/42 (2006.01)
H05F 3/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/149 (2021.01)
A62D 1/0057 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7024978
(22) 출원일자(국제) 2018년03월20일
심사청구일자 2021년03월19일
(85) 번역문제출일자 2019년08월26일
(65) 공개번호 10-2019-0132628
(43) 공개일자 2019년11월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/023238
(87) 국제공개번호 WO 2018/175367
국제공개일자 2018년09월27일
(30) 우선권주장
62/473,989 2017년03월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20140174084 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
미국 19801 텔라웨어 윌밍턴 마켓 스트리트 1007
(72) 발명자
로빈, 마크 엘.
미국 19709 텔라웨어주 미들타운 세인트 앤드류스
코트 107
콘토마리스, 콘스탄티노스
미국 19808 텔라웨어주 윌밍턴 애비 로드 702
(74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 조성물 및 용도

(57) 요약

화합물 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐과, HFO, HFC, HFE, CFC, CO₂, 올레핀, 유기산, 알코올, 탄화수소, 에테르, 알데하이드, 케톤, 및 기타, 예를 들어 메틸 포르메이트, 포름산, 트랜스-1,2-다이클로로에틸렌, 이산화탄소, 시스-HFO-1234ze+HFO-1225yez; 이들과 물의 혼합물; 이들과 CO₂의 혼합물; 이들과 트랜스-1,2-다이클로로에틸렌(DCE)의 혼합물; 이들과 메틸 포르메이트의 혼합물; 시스-HFO-1234ze + CO₂와의 혼합물; 시스-HFO-1234ze + HFO-1225yez + CO₂와의 혼합물; 및 시스-HFO-1234ze + HFC-245fa와의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 혼합물이 개시된다. 상기 조성물을 발포제, 용매, 열 전달 조성물, 에어로졸 추진제 조성물, 소화 및 진화 조성물로서 사용하는 방법 및 제품이 또한 개시된다.

(52) CPC특허분류

A62D 1/0071 (2013.01)
A62D 1/0092 (2013.01)
C08J 9/122 (2013.01)
C08J 9/141 (2013.01)
C08J 9/142 (2013.01)
C08J 9/146 (2013.01)
C09K 5/044 (2013.01)
C11D 7/5018 (2013.01)
H01B 7/423 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US20110144216 A1*
JP2014005418 A
JP2014529033 A
US20160068731 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 및 HFC-227ea를 포함하며, 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 함량이 5 중량% 내지 60 중량%인, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 5 중량% 내지 40 중량%의 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐, 5 중량% 내지 20 중량%의 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐, 또는 10 중량% 내지 20 중량%의 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 포함하는, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 포함하는 냉매를 냉각될 액체 또는 본체의 부근에서 증발시키는 단계를 포함하는 냉각(cooling) 생성 방법.

청구항 4

(a) 제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 응축시키는 단계; 및
(b) 냉각될 본체의 부근에서 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함하는, 냉각(refrigeration) 생성 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항의 조성물을 포함하는 냉매를 가열될 액체 또는 본체의 부근에서 응축시키는 단계를 포함하는 가열(heating) 생성 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 포함하는 열 전달 매질을 포함하는, 열 전달 시스템.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 공조 시스템 및 장치, 상업용 냉각 시스템 및 장치, 칠러(chiller), 주거용 냉장고 및 냉동고, 또는 열 펌프에서 사용되는 조성물.

청구항 8

작동 유체가 제1항 또는 제2항에 따른 조성물인 유기 랭킨 사이클 시스템에서의 폐열을 회수하기 위한 방법으로, 여기서 폐열은 연료 전지, 내연 기관, 내부 압축 엔진(internal compression engine), 외연 기관, 및 터빈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나에서 생성되거나, 또는 정유 공장, 석유 화학 플랜트, 오일 및 가스 파이프라인, 화학 산업, 상업용 건물, 호텔, 쇼핑몰, 슈퍼마켓, 제과점, 식품 가공 산업, 레스토랑, 페인트 경화 오븐, 가구 제조, 플라스틱 성형기, 시멘트 가마(cement kiln), 목재 가마(lumber kiln), 하소 작업, 철강 산업, 유리 산업, 주조 공장(foundry), 제련, 공조, 냉각, 및 중앙 난방으로부터 선택되는 작업과 관련하여 생성되는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 랭킨 사이클을 수행하기 위해 사용되는 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 화염에 분배하는 단계를 포함하는, 화염 소화 또는 억제 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 수용하는 용기 및 상기 조성물을 화염의 예상 위치 또는 실제 위치를 향해 분배하는 노즐을 포함하는, 화염 예방 또는 억제 시스템.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-114a, HCFC-123, HCFC-124, HCFC-22, HFC-134a, HFC-236fa, HFC-245fa, R-404A, R-407C, R-407A, R-407F, R-407H, R410A 및 R507로 이루어진 군으로부터 선택되는 기존 냉매에 대한 대체물로서 사용되는 조성물.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 많은 응용, 및 특히, 화합물 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐(E-HFO-1336mzz)을 함유하는 조성물을 위한 용도에서 유용성을 갖는 조성물, 방법 및 시스템에 관한 것이다.

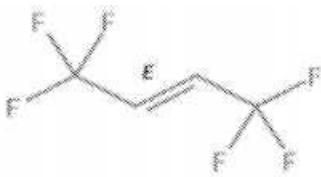
배경 기술

[0002] 많은 산업들이 오존을 고갈시키는 클로로플루오로카본(CFC) 및 하이드로클로로플루오로카본(HCFC)의 대체물을 찾기 위하여 지난 수십 년 동안 연구해 오고 있다. CFC와 HCFC는 에어로졸 추진제, 냉매, 세정제, 열가소성 및 열경화성 폼(foam)을 위한 팽창제, 열 전달 매질, 기체 유전체, 소화제 및 진화제, 동력 사이클 작동 유체(power cycle working fluid), 중합 매질, 미립자 제거 유체, 담체 유체, 버핑(buffing) 연마제, 및 대체형 건조제(displacement drying agent)로서의 그들의 용도를 포함하는 광범위한 응용에서 이용되어 왔다. 이들 다용도의 화합물을 위한 대체물을 찾는 데 있어서, 많은 산업들이 하이드로플루오로카본(HFC)의 사용으로 전환하였다.

[0003] HFC는 성층권 오존의 파괴에는 기여하지 않지만, "온실 효과"에의 그들의 기여 - 즉, 그들은 지구 온난화에 기여함 - 로 인하여 염려스러운 것이다. 지구 온난화에 대한 그들의 기여 결과, HFC는 감시 하에 있게 되었으며, 그들의 광범위한 사용이 또한 미래에는 제한될 수 있다. 따라서, 성층권 오존의 파괴에 기여하지 않으며 또한 낮은 지구 온난화 지수(global warming potential, GWP)를 갖는 조성물에 대한 필요성이 있다. 소정의 하이드로플루오로올레핀, 예를 들어 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, FC-1336mzz, HFO-1336mzz)이 두 목표 모두를 충족하는 것으로 여겨진다. 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐은 2가지 상이한 입체이성체로 존재하는데, 이들은 상이한 비점을 가지며 따라서 아마도 상이한 응용에서 상이하게 작용한다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은, 많은 응용, 및 특히, 하기 구조식을 갖는 화합물 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐(E-HFO-1336mzz)을 함유하는 조성물을 위한 용도에서 유용성을 갖는 조성물, 방법 및 시스템에 관한 것이다:



[0005]

[0006] 본 발명의 실시 형태는, 화합물 E-HFO-1336mzz를 단독으로, 또는 본 명세서에서 하기에 상세히 기재된 바와 같은 하나 이상의 다른 화합물과 조합하여 포함한다. 화합물 E-HFO-1336mzz를 함유하는 혼합물은 공비(azeotropic) 혼합물, 공비혼합물-유사(azeotrope-like) 혼합물 또는 비-공비(제오토포픽(zeotropic)) 혼합물일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명의 조성물은 모두 화합물 E-HFO-1336mzz를 포함한다. 본 발명의 소정 실시 형태, 특히 발포제(blowing agent) 조성물 또는 발포성(foamable) 조성물로 사용되는 것들은 선택적으로 다른 성분을 포함할 수 있으며, 이들 중 일부가 하기에 상세하게 기재되어 있다.

[0008] 화합물 E-HFO-1336mzz에 더하여, 본 발명의 소정 실시 형태는 2 내지 6, 바람직하게는 3 내지 5개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3 내지 4개의 탄소 원자, 그리고 소정 실시 형태에서 가장 바람직하게는 3개의 탄소 원자,

및 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 적어도 하나의 추가 플루오로알켄을 포함하거나, 그로 본질적으로 이루어지는 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 플루오로알켄 화합물은, 적어도 하나의 수소를 함유하는 경우, 편의상 본 명세서에서 때때로 하이드로플루오로-올레핀 또는 "HFO"로 지칭된다.

[0009] 본 출원인들은 필수 성분으로서 화합물 E-HFO-1336mzz와, 적어도 하나의 추가 화합물, 예를 들어 HFO, HFC, 하이드로플루오로에테르(HFE), 탄화수소, 에테르, 알데하이드, 케톤, 및 기타, 예를 들어 메틸 포르메이트, 포름산, 트랜스-1,2-다이클로로에틸렌(DCE), 이산화탄소(CO₂), 시스-HFO-1234ze + HFO-1225yez; 이들과 물의 혼합물; 이들과 CO₂의 혼합물; 이들과 DCE의 혼합물; 이들과 메틸 포르메이트의 혼합물; 시스-HFO-1234ze + CO₂와의 혼합물; 시스-HFO-1234ze + HFO-1225yez + CO₂와의 혼합물; 및 시스-HFO-1234ze + HFC-245fa와의 혼합물을 포함하는 몇몇 조성물을 개발하였다. 그러한 조성물에서, 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은, 모든 경우에 조성물 내의 모든 다른 성분들이 고려된 후에 그 조성물의 잔부를 구성하는 것을 비롯하여 광범위하게 변할 수 있다.

[0010] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%.

[0011] 본 발명의 바람직한 조성물은 환경적으로 허용가능하며 지구 성층권 오존층의 고갈에 기여하지 않는다. 본 발명의 화합물 및 조성물은 크지 않은 오존 파괴 지수(ODP), 바람직하게는 약 0.5 이하의 ODP, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 0.25 이하의 ODP, 가장 바람직하게는 약 0.1 이하의 ODP를 갖고/갖거나; 약 150 이하의 지구 온난화 지수(GWP), 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 50 이하의 GWP를 갖는다.

[0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, ODP는 본 명세서에 참고로 포함된 문헌[the "Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002," a report of the World Meteorological association]에서 정의된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, GWP는 이산화탄소의 GWP에 대해 그리고 100년 시평(time horizon)에 걸쳐 정의되며, 상기에 언급된 ODP에 대한 것과 동일한 참고 문헌에서 정의된다.

[0013] 이러한 유형의 바람직한 조성물이 표 1에서 하기에 기재되어 있다(모든 백분율은 중량% 단위이며, 단어 "약"이 선행하는 것으로 이해된다).

[0014] [표 1]

블렌드 조성			
E-HFO-1336mzz 와 혼합된 화합물	바람직한 범위 (중량%)	더욱 바람직한 범위 (중량%)	가장 바람직한 범위 (중량%)
HFO			
HFO-1234ze (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1234yf	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1225ye (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1225yc	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1216	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1233zd (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1233xf	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1243zf	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1336mzz (Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90

[0015]

블렌드 조성			
E-HFO-1336mzz 와 혼합된 화합물	바람직한 범위 (중량%)	더욱 바람직한 범위 (중량%)	가장 바람직한 범위 (중량%)
HFC			
HFC-245fa	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-245cb	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-245ca	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-245eb	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-245ea	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-227ea	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-254eb	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-236ea	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-236fa	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-134	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-134a	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-152	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-152a	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-32	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-125	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-143a	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-365mfc	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-161	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-43-10mee	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-23	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90

[0016]

블렌드 조성			
E-HFO-1336mzz 와 혼합된 화합물	바람직한 범위 (중량%)	더욱 바람직한 범위 (중량%)	가장 바람직한 범위 (중량%)
HFE			
CHF2-O--CHF2	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-O--CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH2F--O--CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH2F--O--CH3	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
사이클로-CF2-CH2-CF2-O	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
사이클로-CF2-CF2-CH2-O	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-O--CF2-CHF2	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF3-CF2-O--CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-O--CHF--CF3	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-O--CF2-CHF2	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH2F--O--CF2-CHF2	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF3-O--CF2-CH3	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-CHF--O--CHF2	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF3-O--CHF--CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF3-CHF--O--CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF3-O--CH2-CHF2	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-O--CH2-CF3	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH2F--CF2-O--CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-O--CF2-CH3	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-CF2-O--CH3	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH2F--O--CHF--CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-CHF--O--CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF3-O--CHF--CH3	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF3-CHF--O--CH3	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF2-O--CH2-CHF2	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF3-O--CH2-CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF3-CH2-O--CH2F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF2H--CF2-CF2-O--CH3	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90

[0017]

블렌드 조성			
E-HFO-1336mzz 와 혼합된 화합물	바람직한 범위 (중량%)	더욱 바람직한 범위 (중량%)	가장 바람직한 범위 (중량%)
탄화수소			
프로판	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
부탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
아이소부탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
n-펜탄(고 HFO)	1 내지 99	50 내지 99	60 내지 99
n-펜탄(고 n-펜탄)	1 내지 99	1 내지 30	1 내지 20
아이소펜탄(고 HFO)	1 내지 99	50 내지 99	60 내지 90
아이소펜탄(고 아이소펜탄)	1 내지 99	1 내지 30	1 내지 20
네오펜탄(고 HFO)	1 내지 99	50 내지 99	60 내지 99
네오펜탄(고 네오펜탄)	1 내지 99	1 내지 30	1 내지 20
사이클로펜탄(고 HFO)	1 내지 99	50 내지 99	60 내지 99
사이클로펜탄(고 사이클로펜탄)	1 내지 99	1 내지 30	1 내지 20
n-헥산	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
아이소헥산	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
헵탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
에테르			
다이메틸 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸에틸 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이에틸 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸아이소프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
에틸프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
에틸아이소프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이아이소프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이메톡시메탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이에톡시메탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이프로폭시메탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이부톡시메탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
알데하이드			
포름알데하이드	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
아세트알데하이드	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
프로판알	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
부탄알	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
아이소부탄알	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90

[0018]

블랜드 조성			
E-HFO-1336mzz와 혼합된 화합물	바람직한 범위 (중량%)	더욱 바람직한 범위 (중량%)	가장 바람직한 범위 (중량%)
케톤			
아세톤	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸에틸케톤	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸아이소부틸케톤	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
퍼플루오로에틸아이소프로필케톤(C2F5C(O)CF(CF3)2)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
기타			
물	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸 포르메이트	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
에틸 포르메이트	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
포름산	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
트랜스-1,2-다이클로로에틸렌 (t-DCE)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CO ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1232xf	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1223xd	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1233xf	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1233zd (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1224yd (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CFC-13 (CF ₃ Cl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1121a (CHF=CCl ₂)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1121 (CFCl=CHCl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1131a (CH ₂ =CFCl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1131 (CHF=CHCl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1122 (CF ₂ =CHCl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFO-1113 (CF ₂ =CFCl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH ₂ =CHCl	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH ₃ Cl	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFC-133a (CF ₃ CH ₂ Cl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CFC-115 (CF ₃ CF ₂ Cl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
3,3,3-트라이플루오로프로판	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFC-124 (CF ₃ CHFCl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCC-40 (CH ₃ Cl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HCFC-22 (CF ₂ HCl)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
시스-HFO-1234ze + HFO-1225zeZ	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
상기 중 임의의 것과 물의 혼합물	1 내지 99% H ₂ O	5 내지 95 % H ₂ O	10 내지 90% H ₂ O
블랜드 조성			
E-HFO-1336mzz와 혼합된 화합물	바람직한 범위 (중량%)	더욱 바람직한 범위 (중량%)	가장 바람직한 범위 (중량%)
기타 (계속됨)			
상기 중 임의의 것과 CO ₂ 의 혼합물	1 내지 99% CO ₂	5 내지 95 % CO ₂	10 내지 90 % CO ₂
상기 중 임의의 것과 t-DCE의 혼합물	1 내지 99% t-DCE	5 내지 95% t-DCE	10 내지 90% t-DCE
상기 중 임의의 것과 메틸 포르메이트의 혼합물	1 내지 99% MF	5 내지 95% MF	10 내지 90% MF
시스-HFO-1234ze + CO ₂ 와의 혼합물	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
시스-HFO-1234ze + CO ₂ + 1225zeZ와의 혼합물	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
시스-HFO-1234ze + HFC-245fa와의 혼합물	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90

[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

[0027]

공비혼합물 조성물

E-HFO-1336mzz의 조성물 중 일부는 몇몇 블랜드 성분과 함께 공비 조성물 또는 공비혼합물-유사 조성물을 형성하도록 형성되었다.

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 공비 조성물은 둘 이상의 물질의 정비점(constant boiling) 액체 혼합물이며, 여기서 혼합물은 실질적인 조성 변화 없이 증류되며, 정비점 조성물과 같이 거동한다. 공비성으로서 특징지어지는 정비점 조성물은 동일 물질의 비-공비 혼합물의 비점과 비교할 때, 최대 또는 최소 비점 중 어느 하나를 나타낸다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 공비 조성물은, 액체의 부분 증발 또는 증류에 의하여 생성된 증기가 액체와 동일한 조성을 갖는다는 점에서, 단일 물질로서 거동하는 둘 이상의 물질의 액체 혼합물인 균질 공비혼합물을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 공비 조성물은, 액체상이 둘 이상의 액체상으로 분리되는 불균질 공비혼합물을 또한 포함한다. 이러한 실시 형태에서, 공비점에서, 증기상은 2개의 액체상과 평형이고, 3개의 상은 모두 상이한 조성을 갖는다. 불균질 공비혼합물의 두 개의 평형 액체상을 조합하여 전체 액체상의 조성을 계산하면, 이는 증기상의 조성으로 동일할 것이다.

본 논의 내용의 목적상, 근사-공비(near-azeotropic) 조성물은 공비혼합물처럼 거동하는(즉, 일정한 비등 특징, 또는 비등시 또는 증발 시에 분별되지 않는 경향을 갖는) 조성물을 의미한다. 따라서, 비등 또는 증발 동안 형성되는 증기의 조성은 본래의 액체 조성으로 동일하거나 실질적으로 동일하다. 따라서, 비등 또는 증발 동안, 액체 조성은, 변한다 하더라도, 단지 최소한 또는 무시할 만한 정도로만 변한다. 이는 비등 또는 증발 동안 액체 조성이 상당한 정도로 변하는 비-공비 조성물과는 대조된다.

근사-공비 조성물은 사실상 압력차가 없는 이슬점 압력 및 기포점(bubble point) 압력을 나타낸다. 즉, 주어진 온도에서 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이는 작은 값일 것이다. 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이가 3%(기

포점 압력 기준) 이하인 조성물은 근사-공비성인 것으로 간주될 수 있다고 언급될 수 있다.

- [0025] 공비 또는 근사-공비 액체 조성물이 상이한 압력에서의 비등에 처해질 때 공비 또는 근사-공비 액체 조성물의 각각의 성분의 비점 및 중량 백분율 둘 모두가 변할 수 있다고 또한 인식된다. 따라서, 공비 또는 근사-공비 조성물은 성분들 사이에 존재하는 특유의 관계 면에서 또는 성분들의 조성 범위의 면에서 또는 특정 압력에서의 고정된 비점에 의해 특징지어지는 조성물의 각각의 성분의 정확한 중량 백분율 면에서 정의될 수 있다. 다양한 공비 조성물(특정 압력에서의 조성물의 비점을 포함함)이 계산될 수 있다고 당업계에서 또한 인식된다(예를 들어, 문헌 [W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439] 참조). 동일한 성분들을 포함하는 공비 조성물의 실험적 규명을 사용하여 그러한 계산의 정확성을 확인하고/하거나 동일하거나 상이한 온도 및 압력에서의 계산을 수정할 수 있다.
- [0026] 일 실시 형태에서, 본 발명자들은 E-1336mzz가 사이클로펜탄과 함께 공비 조성물을 형성함을 밝혀내었다. 일 실시 형태에서, 이는 약 89.6 몰% 내지 약 97.8 몰%의 E-1336mzz 및 약 2.2 몰% 내지 약 10.4 몰%의 사이클로펜탄을 포함하는 조성물(이는 약 -40℃ 내지 약 60℃의 온도에서 그리고 약 1.43 psia 내지 약 83.12 psia의 압력에서 비등하는 공비혼합물을 형성함)을 포함한다.
- [0027] 다른 실시 형태에서, E-1336mzz 및 사이클로펜탄으로 본질적으로 이루어지는 조성물이 형성될 수 있다. 이는 약 89.6 몰% 내지 약 97.8 몰%의 E-1336mzz 및 약 2.2 몰% 내지 약 10.4 몰%의 사이클로펜탄으로 본질적으로 이루어지는 조성물(이는 약 -40℃ 내지 약 60℃의 온도에서 그리고 약 1.43 psia 내지 약 83.12 psia의 압력에서 비등하는 공비혼합물을 형성함)을 포함한다.
- [0028] 또 다른 실시 형태에서, E-1336mzz 및 사이클로펜탄을 포함하는 근사-공비 조성물이 또한 형성될 수 있다. 그러한 근사-공비 조성물은 약 -40℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 약 82.4 몰% 내지 약 99.8 몰%의 E-1336mzz 및 약 0.2 몰% 내지 약 17.6 몰%의 사이클로펜탄을 포함한다.
- [0029] 또 다른 실시 형태에서, E-1336mzz 및 사이클로펜탄으로 본질적으로 이루어지는 근사-공비 조성물이 또한 형성될 수 있다. 그러한 근사-공비 조성물은 약 -40℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 약 82.4 몰% 내지 약 99.8 몰%의 E-1336mzz 및 약 0.2 몰% 내지 약 17.6 몰%의 사이클로펜탄으로 본질적으로 이루어진다.
- [0030] 1 기압 압력에서, 공비 조성물의 조성은 약 90 몰%의 E-1336mzz 및 약 10 몰%의 사이클로펜탄을 포함하며, 이는 6.8℃의 표준 비점을 나타낸다.
- [0031] **조성물의 용도**
- [0032] 상기에 기재된 바와 같이, 본 발명의 조성물은 CFC에 대한 그리고 덜 바람직한 HCFC를 함유하는 조성물에 대한 대체물로서 매우 다양한 응용에 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은, 몇 가지 바람직한 용도의 예를 들자면, 발포제, 냉매, 가열제, 동력 사이클 제제, 세정제, 에어로졸 추진제, 살균제, 윤활제, 향미 및 방향 추출용제(flavor and fragrance extractant), 인화 감소제(flammability reducing agent), 및 화염 억제제(flame suppression agent)로서 유용하다. 이들 용도의 각각이 하기에서 더욱 상세히 논의될 것이다.
- [0033] **발포제**
- [0034] 따라서, 본 발명은 발포제로서 E-HFO-1336mzz를, 선택적으로 발포제로서 또한 작용하는 다른 화합물(이하, 편의상, 그러나 제한 없이 공-발포제(co-blowing agent)로 지칭됨), 계면활성제, 폴리올, 촉매, 난연제, 중합제 개질제, 착색제, 염료, 용해도 향상제, 리올로지 조절제, 가소제, 충전제, 핵형성제(nucleating agent), 점도 감소제, 증기압 조절제, 안정제 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는 하나 이상의 선택적인 추가 화합물과 함께 사용하는 단계를 포함하는 방법 및 시스템을 포함한다. 폼, 특히 스프레이 폼 및 패널 폼에 사용되는 발포제에 바람직한 블렌드에는 E-HFO-1336mzz와 탄화수소(특히, 사이클로펜탄을 포함하는 펜탄)의 블렌드, 및 E-HFO-1336mzz와 HFC-245fa, HFC-365mfc, HCFO-1233zd 및 HCFO-1224yd의 각각의 블렌드가 포함된다. HFO-1336mzz의 시스 이성체가 바람직하지만, 트랜스 이성체, 및/또는 라세미체를 포함하는 이성체들의 혼합물이 소정의 폼 유형에서 유용할 것으로 예상된다.
- [0035] 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10

중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

- [0036] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 분산제, 셀 안정제, 계면활성제 및 다른 첨가제가 또한 본 발명의 발포제 조성물에 포함될 수 있다. 선택적으로 그러나 바람직하게는 소정 계면활성제가 첨가되어 셀 안정제의 역할을 한다. 일부 대표적인 재료는, 일반적으로, 미국 특허 제2,834,748호, 제2,917,480호 및 제2,846,458호에 개시된 것들과 같은 폴리실록산 폴리옥시알킬렌 블록 공중합체인 DC-193, B-8404, 및 L-5340의 명칭으로 판매되며, 상기 특허들의 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다. 발포제 혼합물을 위한 다른 선택적인 첨가제에는 난연제, 예를 들어 트리스(2-클로로에틸)포스페이트, 트리스(2-클로로프로필)포스페이트, 트리스(2,3-다이브로모프로필)-포스페이트, 트리스(1,3-다이클로로-프로필)포스페이트, 다이암모늄 포스페이트, 다양한 할로겐화 방향족 화합물, 안티몬 산화물, 알루미늄 삼산화물, 폴리비닐 클로라이드 등이 포함될 수 있다. 핵형성제와 관련하여, 특히 활성을 포함하는, 핵형성 작용기를 갖는 모든 공지된 화합물 및 재료가 본 발명에 사용하기 위해 입수가가능하다.
- [0037] 물론, (예를 들어, 비용과 같은) 조성물의 특정 특성을 조절하는 다른 화합물 및/또는 성분이 또한 본 발명의 조성물에 포함될 수 있으며, 모든 그러한 화합물 및 성분의 존재는 본 발명의 넓은 범주 내에 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 공-발포제는 물리적 발포제, 화학적 발포제(바람직하게는 소정 실시 형태에서 물을 포함함) 또는 물리적 발포제 특성과 화학적 발포제 특성을 겸비한 발포제를 포함할 수 있다.
- [0039] 광범위한 공-발포제가 본 발명에 따라 사용될 수 있는 것으로 고려되지만, 소정 실시 형태에서, 본 발명의 발포제 조성물은 공-발포제로서 하나 이상의 HFC, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 C1-C4 HFC, 및/또는 하나 이상의 탄화수소, 더욱 바람직하게는 C4-C6 탄화수소를 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어, HFC와 관련하여, 본 발명의 발포제 조성물은 다이플루오로메탄(HFC-32), 플루오로에탄(HFC-161), 다이플루오로에탄(HFC-152), 트라이플루오로에탄(HFC-143), 테트라플루오로에탄(HFC-134), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 펜타플루오로프로판(HFC-245), 헥사플루오로프로판(HFC-236), 헵타플루오로프로판(HFC-227), 펜타플루오로부탄(HFC-365), 헥사플루오로부탄(HFC-356) 및 모든 그러한 HFC의 모든 이성체 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0040] 탄화수소와 관련하여, 본 발명의 발포제 조성물은, 소정의 바람직한 실시 형태에서, 예를 들어 열경화성 폼의 경우 아이소펜탄, 노르말 펜탄 및/또는 사이클로펜탄 및 열가소성 폼의 경우 부탄 또는 아이소부탄을 포함할 수 있다. 물론, 다른 재료, 예를 들어 물, CO₂, CFC(예를 들어, 트라이클로로플루오로메탄(CFC-11) 및 다이클로로다이플루오로메탄(CFC-12)), 하이드로클로로카본(HCC, 예를 들어 다이클로로에틸렌(바람직하게는 트랜스-1,2-다이클로로에틸렌), 에틸 클로라이드 및 클로로프로판), HCFC, C1-C5 알코올(예를 들어, 에탄올 및/또는 프로판올 및/또는 부탄올), C1-C4 알데하이드, C1-C4 케톤, C1-C4 에테르(다이메틸 에테르 및 다이에틸 에테르와 같은 에테르를 포함함), 다이에테르(예를 들어, 다이메톡시 메탄 및 다이에톡시 메탄), 및 메틸 포르메이트를 비롯하여 이들 중 임의의 것들의 조합이 포함될 수 있지만, 그러한 성분들은 많은 실시 형태에서 부정적인 환경 영향으로 인해 바람직하지 않은 것으로 고려된다.
- [0041] 소정 실시 형태에서, 하기 HFC 이성체 중 하나 이상이 본 발명의 조성물에서 공-발포제로서 사용하기에 바람직하다:
- [0042] 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125)
- [0043] 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)
- [0044] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)
- [0045] 1,1-다이플루오로에탄(HFC-152a)
- [0046] 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227 ea)
- [0047] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa)
- [0048] 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245 fa) 및
- [0049] 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc).
- [0050] 본 발명의 조성물에 포함될 수 있는 임의의 추가 성분뿐만 아니라 상기에 언급된 추가 공-발포제 중 임의의 것의 상대적인 양은, 조성물에 대한 특정 응용에 따라 본 발명의 일반적인 넓은 범주 내에서 광범위하게 변할 수

있으며, 모든 그러한 상대적인 양은 본 발명의 범주 내에 있는 것으로 간주된다.

- [0051] 소정 실시 형태에서, 본 발명의 발포제 조성물은 전체적으로 비인화성인 발포제 조성물을 생성하기에 충분한 양의 E-HFO-1336mzz 및 적어도 하나의 공-발포제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 발포제 조성물은 화합물 E-HFO-1336mzz를 광범위한 양으로 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 발포제로서 사용하기 위한 바람직한 조성물의 경우, E-HFO-1336mzz는 조성물의 약 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 15 중량% 이상인 양으로 존재하는 것이 일반적으로 바람직하다.
- [0053] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 발포제는 약 50 중량% 이상의 본 발명의 발포제 화합물(들)을 포함하며, 소정 실시 형태에서 발포제는 E-HFO-1336mzz로 본질적으로 이루어진다. 이와 관련하여, 하나 이상의 공-발포제의 사용은 본 발명의 신규하고 기본적인 특징에 부합함에 유의한다. 예를 들어, 물이 공-발포제로서, 또는 많은 실시 형태에서(예를 들어, 펜탄, 특히 사이클로펜탄과 같은) 다른 공-발포제와 조합하여 사용될 것으로 고려된다.
- [0054] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 발포제 조성물은 약 30 중량% 내지 약 95 중량%의 E-HFO-1336mzz 및 약 5 중량% 내지 약 90 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 65 중량%의 공-발포제를 포함한다. 소정의 그러한 실시 형태에서, 공-발포제는 H₂O, HFC, 탄화수소, 알코올(바람직하게는 C₂, C₃ 및/또는 C₄ 알코올), CO₂, 및 이들의 조합을 포함하며, 바람직하게는 그로 본질적으로 이루어진다.
- [0055] 공-발포제가 H₂O를 포함하는 바람직한 실시 형태에서, 조성물은 총 발포제 조성물의 약 5 중량% 내지 약 50 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 총 발포제의 약 10 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 H₂O를 포함한다.
- [0056] 공-발포제가 CO₂를 포함하는 바람직한 실시 형태에서, 조성물은 총 발포제 조성물의 약 5 중량% 내지 약 60 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 총 발포제의 약 40 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 CO₂를 포함한다.
- [0057] 공-발포제가 알코올(바람직하게는 C₂, C₃ 및/또는 C₄ 알코올)을 포함하는 바람직한 실시 형태에서, 조성물은 총 발포제 조성물의 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 총 발포제의 약 15 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 알코올을 포함한다.
- [0058] HFC 공-발포제를 포함하는 조성물의 경우, HFC 공-발포제(바람직하게는 C₂, C₃, C₄ 및/또는 C₅ HFC, 및 더욱 더 바람직하게는 다이플루오로에탄(압축되는 열가소성 물질에는 HFC-152a가 특히 바람직함) 및/또는 펜타플루오로프로판(HFC-245))는 바람직하게는 총 발포제 조성물의 약 5 중량% 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 75 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 총 발포제의 약 25 중량% 내지 약 75 중량%의 양으로 조성물에 존재한다. 더욱이, 그러한 실시 형태에서, HFC는 바람직하게는 C₂-C₄ HFC, 더욱 더 바람직하게는 C₃ HFC이며, 펜타플루오르화된 C₃ HFC, 예를 들어 HFC-245fa가 소정 실시 형태에서 매우 바람직하다.
- [0059] HC 공-발포제를 포함하는 조성물의 경우, HC 공-발포제(바람직하게는 C₃, C₄ 및/또는 C₅ HC)는 바람직하게는 총 발포제 조성물의 약 5 중량% 내지 약 80%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 총 발포제의 약 20 중량% 내지 약 60 중량%의 양으로 조성물에 존재한다.
- [0060] **발포제 실시예**
- [0061] 실시예 1 — 발포제로서 Z-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 및 E-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 혼합물을 사용하는 발포
- [0062] 이들 발포제의 상이한 혼합물 및 상이한 발포 온도를 사용하여 1000 psi (6.9 MPa) 분무기 게이지 압력에서 발포를 수행하였다. 결과가 표 2에 보고되어 있다.

[0063] [표 2]

발포제로서의 Z-이성체와 E-이성체의 혼합물의 사용

이성체 혼합물 (%)	발포 온도 (°F)	밀도 (PCF)	열전도도 (BTU-in/hr-ft ² -°F)
40Z/60E	불량한 품질의 폼	-	-
50Z/50E	불량한 품질의 폼	-	-
60Z/40E	100	2.46	0.1593 (5.57)
60Z/40E	140	2.63	0.1553 (5.43)
70Z/30E	100	2.51	0.1555 (5.44)
70Z/30E	140	2.73	0.1559 (5.45)
80Z/20E	100	2.86	0.1654 (5.78)

[0064]

[0065] 이성체 혼합물 칼럼에서 Z 및 E의 수치적 양은 혼합물 중 이성체의 중량%이다. 따라서, 이성체 혼합물 Z40/E60은 혼합물이 40 중량%의 Z-이성체 및 60 중량%의 E-이성체임을 의미한다. 40Z/60E 및 50Z/50E 조성물에 대한 분무된 폼의 불량한 품질은 거품이 발생된(frothy), 즉 큰 개방 셀(open cell)을 나타내는 폼 구조체, 및 발포된 구조체의 두께에 걸친 불균일한 폼 구조체로 나타난다. 대조적으로, 표 2의 나머지 발포제는 불량한 품질의 폼과 동일한 두께의 분무된 폼을 발생시켰으나, 거품 발생을 나타내지 않고, 폼 구조체 두께에 걸친 균일한 밀도를 나타내며, 평균 95% 이상의 폐쇄 셀을 나타낸다. 열전도도의 단위는 표 1에서와 동일하다. 괄호 안의 k-인자는 값 $\times 10^{-5}$ 이다. 열전도도가 측정되는 온도는 75°F이다.

[0066]

표 2의 결과는 E-이성체와의 혼합물 중에 50 중량% 초과 Z-이성체가 필요하며 80 중량%의 Z 이성체는 너무 많음을 나타낸다. 결과는 또한 열전도도가 이러한 넓은 발포 온도 범위에 걸쳐 뚜렷하게 변화되지 않음을 나타낸다. 60Z-40E 혼합물에 대한 변화는 2.6%이다 (계산: $(0.1593-0.1553) \times 100$). 70Z/30E 혼합물에 대한 변화는 0.3%이다. 이는 폼 품질의 희생 없이 발포 적용의 선택에 있어서 폼 어플리케이션의 넓은 재량권을 가능하게 하고/하거나, 장비 온도에 오류가 있을 때 양질의 발포 적용을 가능하게 한다.

[0067]

비교예 및 실시예 1에 사용된 A측 조성물은, 105 내지 110의 지수를 위해 충분한 양으로 존재하는, -NCO 함량이 31.5 중량%이고 점도가 25°C에서 200 cP인 중합체성 방향족 아이소시아네이트였다.

[0068]

실시예 1에 사용된 B측 조성물이 표 3에 기술되어 있다.

[0069] [표 3]

B측 조성물

성분
폴리에스테르 폴리올
만니히 폴리올
에틸아민, 2'2'-옥시비스[N,N'-다이메틸-촉매
2-(N,N'-다이메틸아미노)에틸-N-메틸아미노)에탄올 촉매
1,3-프로판다이아민, N-[3-(다이메틸아미노)프로필]-N,N',N'-트라이메틸 - 촉매
2-부톡시 에탄올 공용매
트리스(클로로프로필) 포스페이트 (TCPP)
글리세린
실리콘 계면활성제
물
Z/E 이성체 혼합물 (표 2)
총계

[0070]

[0071] 폴리에스테르 폴리올은 하이드록실가(hydroxyl number)가 307 mg KOH/g이고, 공칭 작용가(nominal functionality)가 2.2이고, 역학 점도(dynamic viscosity)가 25°C에서 5500 cP이다.

[0072]

만니히 폴리올은 하이드록실가가 470 mg KOH/g이고, 공칭 작용가가 4이고, 역학 점도가 25°C에서 10000 cP이다.

[0073]

실시예 2 - B측의 폴리올 중의 발포제의 용해도

[0074]

E-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐은 비등 온도가 7.5°F(1 atm)이며, E-이성체가 그 자체로 발포제로서 사용될 때 폴리아이소시아네이트/폴리올 반응 생성물에서 제어할 수 없게 거품이 발생되며, 이는 이러한 적용 방법이 사용될 때 분무 패턴을 파괴시킨다. 분무 패턴의 이러한 파괴는 침착된 발포된 구조체가 B측 조성물의 폴리올 중에 용해되지 않는 E-이성체의 팽창에 의해 생기는 거친 외부 표면을 나타내게 한다. "거품이 발생된" 폼은 쉽게 붕괴됨으로써 완전성(integrity)이 결여된다. E-이성체가 유일한 발포제인 경우의 용해도와 (B측 조성물의 폴리올의 중량을 기준으로) 10 중량%의 Z-이성체가 E-이성체에 의해 보충된 경우의 용해도의 비교가 표 4에

제시되어 있다.

[표 4]

B 측 조성물의 폴리올 중의 발포제의 용해도의 비교

발포제	폴리올 중의 E-이성체 용해도 (중량%)
E-이성체	1.48 미만
E-이성체/10 중량% Z-이성체	6.11

표 4에 나타나 있는 바와 같이, E-이성체 그 자체는 B 측 조성물의 폴리올 중에서 매우 낮은 용해도를 가지며, 이러한 용해도는 표시된 양의 Z-이성체를 B 측 조성물의 폴리올에 첨가함으로써 개선된다. Z-이성체 첨가를 사용하는 용해도의 개선은 400% 초과이다. B 측 조성물의 폴리올 중에 용해된 10 중량% Z-이성체와 6.11 중량% E-이성체의 조합은 62.5 중량% Z-이성체와 37.5 중량% E-이성체의 발포제 조성물에 상응한다.

E-이성체에 대한 7.5°F의 낮은 비등 온도는 그의 낮은 ODP 및 GWP와 함께 이러한 이성체를 폴리아이소시아네이트/폴리올 반응 생성물에 대한 발포제로서 매력적인 후보로 만든다. E-이성체의 불용성에 의해 야기되는 반응 생성물의 제어되지 않는 거품 발생은 이러한 목적을 위한 E-이성체의 사용을 제한한다. 상기에 기재된 바와 같은 Z-이성체의 존재에 의한 E-이성체의 가용화는 제어되지 않는 거품 발생의 손상 없이 E-이성체가 폴리아이소시아네이트/폴리올 반응 생성물의 분무 적용 발포에서 유리하게 사용되게 한다. 이점에는 발포 공정 및 생성된 발포된 반응 생성물의 성능의 개선이 포함된다.

용해도 시험에 사용된 폴리올을 함유하는 B 측 조성물의 예가 표 5에 제시되어 있다.

[표 5]

B 측 조성물

성분	중량%
폴리에스테르 폴리올 (표 3 과 동일함)	35.00
만니히 폴리올	32.30
촉매: 2-[[2-(다이메틸아미노)에틸]메틸아미노]에탄올	1.90
촉매: 비스(다이메틸아미노에틸)에테르	0.10
촉매: 2-[[2-(다이메틸아미노)에틸]메틸아미노]에탄올	0.23
실리콘 계면활성제	1.10
트리스(클로로프로필) 포스페이트 (TCPP)	15.40
물	1.70
발포제 (표 3)	12.25
총계	100.00

만니히 폴리올은 하이드록실가가 425 mg KOH/g이고, 공칭 작용가가 3.2이고, 역학 점도가 25°C에서 4500 cP이다.

(주위 조건 — 15°C 내지 25°C의 온도 및 대기압 하에서) 용해도를 결정하는 절차는 다음과 같다: 50.000 g의 폴리올을 용기 무게가 고려된 120 ml 에어로졸 플라스크에 첨가하고 칭량한다. 이어서, 작은 증분으로, 가스 입구를 통해 발포제를 도입하고 내용물을 완전히 혼합한 후에 방치한다. 둘 모두의 이성체를 사용하는 경우, 그들을 순차적으로 도입한다: 먼저 5.0 g의 Z-이성체를 도입한 후에, 폴리올 중의 E-이성체의 용해도 한계를 나타내는 2상 거동이 처음 관찰될 때까지 E-이성체의 증분들을 도입한다. 5.0 g의 Z-이성체를 폴리올에 첨가하는 것은 단일상을 형성하며, 이는 폴리올 중의 이러한 비율 (10 중량%)의 Z-이성체의 완전한 용해성을 나타낸다. 단일상에 존재하며 따라서 그에 용해된 E-이성체의 총 중량은 단일상 중의 50.000 g의 폴리올과 5.0 g의 Z-이성체의 조합과 비교한 중량 증가(weight gain)이다. 표 4에 보고된 6.11 중량% E-이성체는 50.000 g의 폴리올과 비교하여 용해된 E-이성체의 양이다. 이에 근거하여, 폴리올은 10 중량%의 Z 이성체 및 6.11 중량%의 E-이성체를 용액 중에 함유한다.

Z-이성체와 E-이성체의 혼합물은, 분무 적용에서 그 자체로 사용될 때 E-이성체와 관련된 거품 발생을 최소화/제어 내지 제거하고, 광범위한 상승된 발포 온도에 걸쳐 고품질 폼을 생성하기 위해 발포 둔감성 (insensitivity)을 나타내는 소정 발포제 혼합물을 제공하는 효과를 갖는다.

발포성 조성물

본 발명의 일 실시 형태는 발포성 조성물을 제공한다. 당업자에게 공지된 바와 같이, 발포성 조성물은 일반적으로 폼을 형성할 수 있는 하나 이상의 성분을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "폼 발포제"

는 폼 구조체, 바람직하게는 일반적으로 셀형 폼 구조체를 형성할 수 있는 성분, 또는 성분들의 조합을 지칭하는 데 사용된다. 본 발명의 발포성 조성물은 그러한 성분(들) 및 발포제 화합물, 바람직하게는 E-HFO-1336mzz를 포함한다.

[0087] 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

[0088] 소정 실시 형태에서, 폼을 형성할 수 있는 하나 이상의 성분은 폼 및/또는 발포성 조성물을 형성할 수 있는 열경화성 조성물을 포함한다. 열경화성 조성물의 예에는 폴리우레탄 및 폴리아이스시아누레이트 폼 조성물, 및 또한 페놀계 폼 조성물이 포함된다. 이러한 반응 및 발포 공정은, 형성 동안 폼 구조체를 안정화시키며 셀 크기를 제어 및 조정하는 역할을 하는 촉매 및 계면활성제 재료와 같은 다양한 첨가제의 사용을 통해 향상될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 발포제 조성물에 대해 상기에 기재된 추가 성분들 중 임의의 하나 이상이 본 발명의 발포성 조성물 내로 혼입될 수 있는 것으로 고려된다. 그러한 열경화성 폼 실시 형태에서, 본 발명의 조성물 중 하나 이상이 발포성 조성물에 발포제로서 또는 발포제의 일부로서, 또는 2-부분 이상의 발포성 조성물의 한 부분으로서 포함되며, 이 조성물은 바람직하게는 적절한 조건 하에서 반응 및/또는 발포 가능하여 폼 또는 셀형 구조체를 형성할 수 있는 성분들 중 하나 이상을 포함한다.

[0089] 본 발명의 소정의 다른 실시 형태에서, 발포 가능한 하나 이상의 성분은 열가소성 재료, 특히 열가소성 중합체 및/또는 수지를 포함한다. 열가소성 폼 성분의 예에는, 예를 들어 화학식 $Ar-CH=CH_2$ 의 모노비닐 방향족 화합물과 같은 폴리올레핀이 포함되며, 여기서 Ar은 폴리스티렌(PS)과 같은 벤젠 계열의 방향족 탄화수소 라디칼이다. 본 발명에 따른 적합한 폴리올레핀 수지의 다른 예에는 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체와 같은 에틸렌 단일중합체, 폴리프로필렌(PP) 및 폴리에틸렌-테레프탈레이트(PET)를 포함하는 다양한 에틸렌 수지가 포함된다. 소정 실시 형태에서, 열가소성 발포성 조성물은 압출 가능한 조성물이다.

[0090] 폼을 형성하기 위한 현재 알려지고 이용가능한 모든 방법 및 시스템이 본 발명과 관련한 사용을 위해 용이하게 개조될 수 있는 것으로 고려된다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 본 발명에 따른 발포제를 발포성 또는 폼 형성 조성물 내로 혼입하고, 이어서, 바람직하게는 본 발명에 따른 발포제의 파괴 팽창을 야기하는 것을 포함하는 단계 또는 일련의 단계에 의해 조성물을 발포시키는 것을 일반적으로 필요로 한다.

[0091] 일반적으로, 발포제의 혼입을 위해 그리고 발포를 위해 현재 사용되는 시스템 및 장치가 본 발명에 따른 사용을 위해 용이하게 개조될 수 있는 것으로 고려된다. 실제로, 본 발명의 한 가지 이점은 기존의 발포 방법 및 시스템과 일반적으로 상용성인 개선된 발포제의 제공인 것으로 여겨진다.

[0092] 따라서, 본 발명은 열경화성 폼, 열가소성 폼 및 현장 형성형(formed-in-place) 폼을 포함하는 모든 유형의 폼을 발포시키는 방법 및 시스템을 포함한다는 것이 당업자에 의해 이해될 것이다. 따라서, 본 발명의 일 태양은 통상적인 가공 조건에서 폴리우레탄 발포 장비와 같은 통상적인 발포 장비와 관련하여 본 발명의 발포제를 사용하는 것이다. 따라서, 본 발명의 방법은 폴리올 프리믹스 유형 작업, 블렌딩 유형 작업, 제3 스트림 발포제 첨가, 및 폼 헤드에서의 발포제 첨가를 포함한다.

[0093] 열가소성 폼과 관련하여, 바람직한 방법은 일반적으로 본 발명에 따른 발포제를 열가소성 재료, 바람직하게는 폴리올레핀과 같은 열가소성 중합체 내로 도입하는 단계, 및 이어서 열가소성 재료를 효과적인 조건에 노출시켜 발포를 야기하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 발포제를 열가소성 재료 내로 도입하는 단계는 열가소성 재료를 함유하는 스크류 압출기 내로 발포제를 도입하는 것을 포함할 수 있으며, 발포를 야기하는 단계는 열가소성 재료에 대한 압력을 낮추어서 발포제의 팽창을 야기하고 재료의 발포에 기여하는 것을 포함할 수 있다.

[0094] 특히 본 명세서에 포함된 개시 내용을 고려할 때, 본 발명의 발포제가 형성되고/되거나 발포성 조성물에 첨가되는 순서 및 방식은 본 발명의 작동성에 일반적으로 영향을 미치지 않는다는 것이 당업자에 의해 이해될 것이다. 예를 들어, 압출 가능한 폼의 경우에, 발포제의 다양한 성분들, 및 심지어 발포성 조성물의 성분들이 압출 장비에 도입되기 전에 혼합되지 않거나, 심지어 성분들이 압출 장비 내의 동일한 위치에 첨가되지 않는 것이 가능하

다. 더욱이, 발포제는 직접 도입될 수 있거나, 또는 프리믹스의 일부로서 도입될 수 있으며, 프리믹스는 이어서 발포성 조성물의 다른 부분에 추가로 첨가된다.

[0095] 따라서, 소정 실시 형태에서, 성분들이 압출기 내에서 합쳐지고/합쳐지거나 이러한 방식으로 더욱 효과적으로 작동할 것이라는 기대로, 발포제의 하나 이상의 다른 성분의 첨가 장소의 상류에 있는, 압출기 내의 제1 위치에 발포제의 하나 이상의 성분을 도입하는 것이 요구될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 소정 실시 형태에서, 발포제의 둘 이상의 성분이 미리 조합되고, 함께 발포성 조성물 내로 직접 도입되거나, 또는 프리믹스의 일부로서 도입되며, 프리믹스는 이어서 발포성 조성물의 다른 부분에 추가로 첨가된다.

[0096] **폼**

[0097] 본 발명의 일 실시 형태는 폼, 특히 패널 폼 및 스프레이 폼을 형성하는 방법, 및 바람직하게는 폴리우레탄 및 폴리아이소시아누레이트로 제조된 그러한 폼에 관한 것이다. 본 방법은 일반적으로 본 발명의 발포제 조성물을 제공하는 단계, 발포제 조성물을 발포성 조성물에 (직접적으로 또는 간접적으로) 첨가하는 단계, 및 당업계에 잘 알려진 바와 같이, 폼 또는 셀형 구조체를 형성하기에 효과적인 조건 하에서 발포성 조성물을 반응시키는 단계를 포함한다. 본 명세서에 참고로 포함된 문헌["Polyurethanes Chemistry and Technology," Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, N.Y.]에 기재된 것들과 같은, 당업계에 잘 알려진 임의의 방법이 본 발명의 폼 실시 형태에 따라 사용될 수 있거나 또는 사용을 위해 개조될 수 있다.

[0098] 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

[0099] 일반적으로, 그러한 바람직한 방법은 아이소시아네이트, 폴리올 또는 폴리올들의 혼합물, 본 발명의 조성물 중 하나 이상을 포함하는 발포제 또는 발포제들의 혼합물, 및 다른 재료, 예를 들어 촉매, 계면활성제, 및 선택적으로 난연제, 착색제, 또는 다른 첨가제를 조합함으로써 폴리우레탄 또는 폴리아이소시아누레이트 폼을 제조하는 단계를 포함한다.

[0100] 폴리우레탄 또는 폴리아이소시아누레이트 폼을 위한 성분들을 사전-블렌딩된 제형으로 제공하는 것이 다수의 응용에서 편리하다. 가장 전형적으로, 폼 제형은 2가지 성분으로 사전-블렌딩된다. 아이소시아네이트 및 선택적으로 소정 계면활성제 및 발포제가, 보통 "A" 성분으로 지칭되는 제1 성분을 구성한다. 폴리올 또는 폴리올 혼합물, 계면활성제, 촉매, 발포제, 난연제, 및 다른 아이소시아네이트 반응성 성분이, 보통 "B" 성분으로 지칭되는 제2 성분을 구성한다. 따라서, 폴리우레탄 또는 폴리아이소시아누레이트 폼은, 소량 제제의 경우 수동 혼합에 의해, 그리고 바람직하게는 기계적 혼합 기술에 의해 A측 성분과 B측 성분을 합쳐서 블록, 슬래브, 라미네이트, 현장 주입형(pour-in-place) 패널 및 다른 품목, 분무 적용되는 폼, 거품 등을 형성함으로써 용이하게 제조된다. 선택적으로, 다른 성분, 예를 들어 난연제, 착색제, 보조 발포제, 및 심지어 다른 폴리올이 하나 이상의 추가 스트림으로서 혼합 헤드 또는 반응 위치에 첨가될 수 있다. 그러나, 가장 바람직하게는, 이들은 모두 상기에 기재된 바와 같은 하나의 B-성분 내에 혼입된다.

[0101] 본 발명의 방법 및 시스템은 본 발명에 따른 발포제를 함유하는 1 성분 폼, 바람직하게는 폴리우레탄 폼을 형성하는 단계를 또한 포함한다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 발포제의 일부분은, 바람직하게는 용기 내의 압력에서 액체인 폼 형성제에 용해됨으로써 폼 형성제에 함유되고, 발포제의 제2 부분은 별도의 기체상으로서 존재한다. 그러한 시스템에서, 함유된/용해된 발포제는, 대부분, 폼의 팽창을 야기하도록 작용하고, 별도의 기체상은 폼 형성제에 추진력을 부여하도록 작동한다.

[0102] 그러한 1 성분 시스템은 전형적으로 그리고 바람직하게는 에어로졸 유형 캔과 같은 용기 내에 패키징되며, 따라서 본 발명의 발포제는 바람직하게는 패키지에서부터 폼/발포성 재료를 수송하기 위한 에너지 및/또는 폼의 팽창, 및 바람직하게는 둘 모두를 제공한다. 소정 실시 형태에서, 그러한 시스템 및 방법은 완전히 제형화된 시스템(바람직하게는 아이소시아네이트/폴리올 시스템)으로 패키지를 충전하는 단계, 및 본 발명에 따른 기체상 발포제를 패키지, 바람직하게는 에어로졸 유형 캔 내로 혼입하는 단계를 포함한다.

- [0103] 소정 실시 형태에서, 초임계 상태에 또는 초임계 상태 근처에 있을 때 본 조성물을 발포제로서 이용하는 것이 바람직할 수 있는 것으로 또한 고려된다.
- [0104] 본 발명은 또한 E-HFO-1336mzz를 단독으로 또는 하나 이상의 다른 화합물과 조합하여 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 발포제를 함유하는 중합체 폼 제형으로부터 제조되는, 폐쇄 셀 폼, 개방 셀 폼, 스프레이 폼, 패널 폼, 강성 폼, 가요성 폼, 일체형 외피(integral skin) 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는 모든 폼에 관한 것이다.
- [0105] 본 출원인들은 본 발명에 따른 폼, 및 특히 열경화성 폼, 예를 들어 폴리우레탄 폼의 한 가지 이점이, 바람직하게는 열경화성 폼 실시 형태와 관련하여, 특히 그리고 바람직하게는 저온 조건 하에서, K-인자 또는 람다에 의해, 측정될 수 있는 것과 같은 뛰어난 열 성능을 달성하는 능력이라는 것을 밝혀내었다. 본 발명의 폼, 특히 본 발명의 열경화성 폼은 매우 다양한 응용에 사용될 수 있는 것으로 고려되지만, 소정의 바람직한 실시 형태에서 본 발명은 냉장고 폼, 냉동고 폼, 냉장고/냉동고 폼, 패널 폼, 및 다른 저온 또는 극저온 제조 응용을 포함하는, 본 발명에 따른 가전제품(appliance) 폼을 포함한다.
- [0106] 본 발명에 따른 폼은, 소정의 바람직한 실시 형태에서, 모두 본 발명의 다수의 바람직한 발포제와 관련된 낮은 오존 파괴 지수 및 낮은 지구 온난화 지수에 더하여, 단일 효율(특히 열경화성 폼의 경우), 치수 안정성, 압축 강도, 단일 특성의 에이징을 포함하는 하나 이상의 뛰어난 특징, 특질 및/또는 특성을 제공한다. 소정의 매우 바람직한 실시 형태에서, 본 발명은 열경화성 폼(폼 물품으로 형성된 그러한 폼을 포함함)을 제공하며, 이는 동일한 발포제(또는 HFC-245fa와 같은 보통 사용되는 발포제)를 동일한 양으로 사용하지만 화합물 E-HFO-1336mzz 없이 제조된 폼에 비해 개선된 열전도도를 나타낸다.
- [0107] 다른 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 폼은 본 발명의 범주를 벗어나는 발포제를 사용하여 생성된 폼에 비해 개선된 기계적 특성을 나타낸다. 예를 들어, 본 발명의 소정의 바람직한 실시 형태는, 사이클로펜탄으로 이루어지는 발포제를 이용하여 실질적으로 동일한 조건 하에서 생성된 폼보다 탁월한, 바람직하게는 약 10 상대% 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 15 상대% 이상 더 큰 압축 강도를 갖는 폼 및 폼 물품을 제공한다.
- [0108] 게다가, 소정 실시 형태에서, 본 발명에 따라 생성된 폼은, 상업적 기준으로, 발포제가 HFC-245fa로 이루어진 것을 제외하고는 실질적으로 동일한 조건 하에서 폼을 제조함으로써 생성되는 압축 강도에 필적하는 압축 강도를 갖는 것이 바람직하다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 폼은 (평행 및 수직 방향으로) 약 12.5% 이상의 수율, 그리고 더욱 더 바람직하게는 상기 방향들 각각으로 약 13% 이상의 수율의 압축 강도를 나타낸다.
- [0109] **방법 및 시스템**
- [0110] 표 1은 E-HFO-1336mzz를 포함하거나, 그로 본질적으로 이루어지는 본 발명의 조성물을 기재한다. 이들 조성물은 열을 전달하는 방법 및 시스템에서의 열 전달 유체, 예를 들어 냉각(refrigeration) 시스템, 차량 공조 시스템을 포함하는 공조 시스템, 및 열 펌프 시스템에 사용되는 냉매를 포함하는 많은 방법 및 시스템과 관련하여 유용하다. 본 발명의 조성물은 에어로졸을 발생시키는 시스템 및 방법에서의 사용에 있어서 또한 유리하며, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 그러한 시스템 및 방법에서 에어로졸 추진제를 포함하거나 그로 이루어진다. 폼을 형성하는 방법 및 소화 및 진화의 방법이 또한 본 발명의 실시 형태로서 포함된다. 본 발명은 소정 태양에서 물품으로부터 잔류물을 제거하는 방법을 또한 제공하는데, 본 발명의 조성물이 그러한 방법 및 시스템에서 용매 조성물로서 사용된다.
- [0111] **열 전달 방법**
- [0112] 일반적으로 바람직한 열 전달 방법은 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 조성물, 특히 표 6에 기재된 바와 같은 블렌드를 제공하는 단계, 및 조성물로 또는 조성물로부터 열이 전달되게 하여 조성물의 상을 변화시키는 단계를 포함한다. 예를 들어, 본 방법은, 유체 또는 물품으로부터 열을 흡수함으로써, 바람직하게는 본 발명의 냉매 조성물을 냉각될 본체 또는 유체 부근에서 증발시켜 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 증기를 생성함으로써 냉각을 제공한다.
- [0113] 특히, 표 6은 열 전달 방법에 유용한 특정 조성물 및 범위를 나타낸다.

[0114] [표 6]

블렌드 조성			
E-HFO-1336mzz와 혼합된 화합물	바람직한 범위 (중량%)	더욱 바람직한 범위 (중량%)	가장 바람직한 범위 (중량%)
HFO			
HFO-1234ze (E&Z)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFO-1234yf	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFO-1225ye (E&Z)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFO-1225yc	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFO-1216	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFO-1233zd (E&Z)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFO-1233xf	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFO-1243zf	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFO-1336mzz (Z)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
(CF3)2CFCH=CHF (E&Z)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
(C2F5)(CF3)C=CH2	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
(CF3)2CFCH=CF2	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
(CF3)2CFCF=CHF (E&Z)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC			
HFC-245fa	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-245cb	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-245ca	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-245eb	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-227ea	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-254eb	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-236ea	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-236fa	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-134	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-134a	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-152	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50

[0115]

HFC-152a	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-32	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-125	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-143a	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-365mfc	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-161	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-43-10mcc	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFC-23	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HFE			
CHF2-O--CHF2	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CHF2-O--CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CH2F--O--CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CH2F--O--CH3	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
사이클로-CF2-CH2-CF2-O	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
사이클로-CF2-CF2-CH2-O	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CHF2-O--CF2-CHF2	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF3-CF2-O--CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CHF2-O--CHF--CF3	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CHF2-O--CF2-CHF2	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CH2F--O--CF2-CHF2	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF3-O--CF2-CH3	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CHF2-CHF--O--CHF2	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF3-O--CHF--CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF3-CHF--O--CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF3-O--CH2-CHF2	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CHF2-O--CH2-CF3	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CH2F--CF2-O--CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CHF2-O--CF2-CH3	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50

[0116]

CHF2-CF2-O--CH3	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CH2F--O--CHF--CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CHF2-CHF--O--CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF3-O--CHF--CH3	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF3-CHF--O--CH3	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CHF2-O--CH2-CHF2	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF3-O--CH2-CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF3-CH2-O--CH2F	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CF2H--CF2-CF2-O--CH3	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
탄화수소			
프로판	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
부탄	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
아이소부탄	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
n-펜탄(고 HFO)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
n-펜탄(고 n-펜탄)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
아이소펜탄(고 HFO)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
아이소펜탄(고 아이소펜탄)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
네오펜탄(고 HFO)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
네오펜탄(고 네오펜탄)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
사이클로펜탄(고 HFO)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
사이클로펜탄(고 사이클로펜탄)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
n-헥산	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
아이소헥산	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
헵탄	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
에테르			
다이메틸 에테르	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
메틸에틸 에테르	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
다이에틸 에테르	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50

[0117]

메틸프로필 에테르	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
메틸아이스프로필 에테르	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
에틸프로필 에테르	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
에틸아이스프로필 에테르	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
다이프로필 에테르	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
다이아이스프로필 에테르	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
다이메톡시메탄	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
다이에톡시메탄	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
다이프로폭시메탄	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
다이부톡시메탄	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
알데하이드			
포름알데하이드	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
아세트알데하이드	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
프로판알	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
부탄알	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
아이스부탄알	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
케톤			
아세톤	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
메틸에틸케톤	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
메틸아이스부틸케톤	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
퍼플루오로에틸아이스프로필케톤(C2F5C(O)CF(CF3)2)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
기타			
물	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
메틸 포르메이트	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
에틸 포르메이트	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
포름산	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
트랜스-1,2-다이클로로에틸렌 (t-DCE)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CO ₂	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1232xf	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50

[0118]

HCFO-1223xd	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1233xf	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1233zd (E&Z)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1224yd (E&Z)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CFC-13 (CF ₃ Cl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1121a (CHF=CCl ₂)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1121 (CFCl=CHCl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1131a (CH ₂ =CFCl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1131 (CHF=CHCl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1122 (CF ₂ =CHCl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFO-1113 (CF ₂ =CFCl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CH ₂ =CHCl	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CH ₃ Cl	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFC-133a (CF ₃ CH ₂ Cl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
CFC-115 (CF ₃ CF ₂ Cl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
3,3,3-트라이플루오로프로펜	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFC-124 (CF ₃ CHFCI)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCC-40 (CH ₃ Cl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
HCFC-22 (CF ₂ HCl)	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
시스-HFO-1234ze + HFO-1225yeZ	10 내지 90	25 내지 75	40 내지 60, 45 내지 55, 또는 50/50
상기 중 임의의 것 과 물의 혼합물	1 내지 99% H ₂ O	5 내지 95 % H ₂ O	10 내지 90% H ₂ O
상기 중 임의의 것 과 CO ₂ 의 혼합물	1 내지 99% CO ₂	5 내지 95 % CO ₂	10 내지 90 % CO ₂
상기 중 임의의 것 과 t-DCE 의 혼합물,	1 내지 99% t-DCE	5 내지 95% t-DCE	10 내지 90% t-DCE
상기 중 임의의 것 과 메틸 포르메이트의 혼합물	1 내지 99% MF	5 내지 95% MF	10 내지 90% MF
시스-HFO-1234ze + CO ₂ 와의 혼합물	10 내지 90	5 내지 95	10 내지 90
시스-HFO-1234ze + CO ₂ + 1225yeZ 와의 혼합물	10 내지 90	5 내지 95	10 내지 90
시스-HFO-1234ze + HFC-245fa 와의 혼합물	10 내지 90	5 내지 95	10 내지 90

[0119]

[0120]

이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1A에 나타나 있다.

[0121]

바람직하게는, 본 방법은 냉매 증기를 보통 압축기 또는 유사한 장비로 압축하여, 본 조성물의 증기를 비교적 상승된 압력으로 생성하는 추가의 단계를 포함한다. 일반적으로, 증기를 압축하는 단계는 증기에 열을 가하며, 따라서 비교적 고압인 증기의 온도를 증가시킨다. 바람직하게는, 본 방법은 이러한 비교적 고온 고압의 증기로부터 증발 단계 및 압축 단계에 의해 가해진 열의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함한다. 열 제거 단계는 바람직하게는, 증기가 비교적 고압 상태에 있는 동안 고온 고압 증기를 응축시켜 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 비교적 고압의 액체를 생성하는 것을 포함한다. 이러한 비교적 고압의 액체는 바람직하게는 공칭 등엔탈피 압력 감소를 거쳐 비교적 저온 저압의 액체를 생성한다. 그러한 실시 형태에서, 이러한 감소된 온도의 냉매 액체는 이어서 냉각될 본체 또는 유체로부터 전달되는 열에 의해 기화된다.

[0122]

본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은, 냉각될 액체 또는 본체 부근에서, E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 냉매, 특히 표 1A에 기재된 바와 같은 블렌드를 증발시키는 단계를 포함하는 냉각 생성 방법에 사용될 수 있다.

[0123]

본 발명의 다른 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은, 가열될 액체 또는 본체 부근에서, E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 냉매, 특히 표 1에 기재된 바와 같은 블렌드를 응축시키는 단계를 포함하는 가열 생성 방법에 사용될 수 있다. 그러한 방법은, 앞서 본 명세서에 언급된 바와 같이, 흔히 상기에 기재된 냉각 사이클에 대한 역사이클(reverse cycle)이다.

[0124]

이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중

량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1A에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

[0125] **냉매 조성물**

[0126] 따라서, 본 발명의 방법, 시스템, 및 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 조성물, 및 특히 표 1에 기재된 바와 같은 블렌드는 자동차 공조 시스템을 포함하는 공조 시스템 및 장치, 상업용 냉각 시스템 및 장치(중온 및 저온 시스템 및 운송 냉각을 포함함), 칠러(chiller), 주거용 냉장고 및 냉동고, 주거용 및 창문형 공조기를 포함하는 일반 공조 시스템, 칠러, 고온 열 펌프(55℃, 70℃, 또는 100℃ 초과)의 응축기 온도를 가짐)를 포함하는 열 펌프 등과 관련한 사용을 위해 개조될 수 있다.

[0127] 현재 다수의 기존 냉각 시스템이 기존 냉매와 관련한 사용을 위해 개조되며, 본 발명의 조성물은 시스템 변경과 함께 또는 시스템 변경 없이 다수의 그러한 시스템에 사용하기 위해 개조될 수 있는 것으로 여겨진다. 많은 응용에서, 본 발명의 조성물은, 비교적 높은 용량을 갖는 냉매에 현재 기초하는 시스템에서 대체물로서 이점을 제공할 수 있다. 더욱이, 예를 들어, 효율 때문에, 본 발명의 더 낮은 용량의 냉매 조성물을 사용하여 더 높은 용량의 냉매를 대체하는 것이 요구되는 실시 형태에서, 본 발명의 조성물의 그러한 실시 형태는 잠재적인 이점을 제공한다. 따라서, 소정 실시 형태에서, E-HFO-1336mzz를 단독으로 또는 하나 이상의 다른 화합물과 조합하여 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 조성물, 특히 표 1A에 기재된 바와 같은 블렌드를, 특히 CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114 또는 CFC-114a, HCFC-123, HCFC-124, HCFC-22, HFC-134a, HFC-236fa, HFC-245fa, R-404A, R-407C, R-407A, R-407F, R-407H, R410A 및 R507과 같은 기존 냉매에 대한 대체물로서 사용하는 것이 바람직하다. 소정 응용에서, 본 발명의 냉매는 더 큰 용적형 압축기(displacement compressor)의 유익한 사용을 잠재적으로 허용하여, HCFC-123 또는 HFC-134a와 같은 다른 냉매보다 더 우수한 에너지 효율을 야기한다. 따라서, 본 발명의 냉매 조성물, 특히 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 조성물은 냉매 대체 응용을 위한 에너지 기준으로 경쟁력 있는 이점을 달성할 가능성을 제공한다.

[0128] 상기에 기재된 바와 같이, 본 발명의 조성물은 광범위한 양으로 본 발명의 화합물을 포함할 수 있는 것으로 고려되지만, 본 발명의 냉매 조성물은 E-HFO-1336mzz를 조성물의 약 50 중량% 이상, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 70 중량% 이상인 양으로 포함하는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0129] 본 발명의 조성물은 소정 기능성을 조성물에 제공하거나 향상시키기 위해, 또는 일부 경우에 조성물의 비용을 감소시키기 위해 다른 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 냉매 조성물, 특히 증기 압축 시스템에 사용되는 것들은, 일반적으로 조성물의 약 5 내지 약 50 중량%의 양의 윤활제를 포함한다. 또는 다른 실시 형태에서, 냉매로서 유용한 조성물은, 사용 중에, 조성물의 약 30 내지 약 50 중량%의 윤활제를 포함할 수 있다. 더욱이, 본 발명의 조성물은 윤활제의 상용성 및/또는 용해성에 도움을 주기 위해, 프로판과 같은 상용화제를 또한 포함할 수 있다. 프로판, 부탄 및 펜탄을 포함하는 그러한 상용화제는 바람직하게는 조성물의 약 0.5 내지 약 5 중량%의 양으로 존재한다.

[0130] 개시 내용이 참고로 포함된 미국 특허 제6,516,837호에 개시된 바와 같이, 계면활성제와 가용화제의 조합이 또한 본 조성물에 첨가되어 오일 용해성에 도움을 줄 수 있다. 하이드로플루오로카본(HFC) 냉매와 함께 냉각 기계에서 사용되는 폴리올 에스테르(POE) 및 폴리 알킬렌 글리콜(PAG), 폴리비닐 에테르(PVE), 플루오르화 및 퍼플루오르화 오일(예를 들어, 퍼플루오로폴리에테르, PFPE), 폴리카르보네이트, 실리콘 오일, 광유, 알킬 벤젠(AB) 및 폴리(알파-올레핀)(PAO)과 같은 보통 사용되는 냉각 윤활제가 본 발명의 냉매 조성물과 함께 사용될 수 있다.

[0131] 특히 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 조성물, 및 특히 표 1A에 기술된 바와 같은 블렌드를 포함하는, 본 발명의 조성물은 상업용 공조 시스템과 관련하여 전형적으로 사용되는 칠러에서(본래의 시스템에서, 또는 R-12 및 R-500과 같은 냉매에 대한 대체물로서 사용될 때) 이점을 또한 갖는 것으로 고려된다. 소정의 그러한 실시 형태에서, 본 발명의 E-HFO-1336mzz 조성물에 약 0.5 내지 약 5%의 인화 억제제, 예를 들어, CF3I를 포함하는 것이 바람직하다.

- [0132] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 조성물은 윤활제를 추가로 포함한다. 임의의 다양한 통상적인 윤활제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 윤활제에 대한 중요한 요건은, 냉매 시스템에서의 사용 시에, 압축기가 윤활되도록 충분한 윤활제가 시스템의 압축기로 복귀하여야 한다는 것이다. 따라서, 임의의 주어진 시스템에 대한 윤활제의 적합성은 부분적으로는 냉매/윤활제 특성에 의해 그리고 부분적으로는 윤활제가 사용되도록 의도되는 시스템의 특성에 의해 결정된다. 적합한 윤활제의 예에는 광유, 알킬 벤젠, 폴리알킬렌 글리콜을 포함하는 폴리올 에스테르, PAG 오일 등이 포함된다. 파라핀 오일 또는 나프텐계 오일을 포함하는 광유는 구매가 가능하다. 구매가능한 광유에는 위트코(Witco)로부터의 위트코 LP 250™, 슈리브 케미칼(Shrieve Chemical)로부터의 제롤(Zerol) 300™, 위트코로부터의 서니스코(Sunisco) 3GS, 및 칼루메트(Calumet)로부터의 칼루메트 R015가 포함된다. 구매가능한 알킬 벤젠 윤활제에는 제롤 150™이 포함된다. 구매가능한 에스테르에는 에머리(Emery) 2917™ 및 하트콜(Hatcol) 2370™으로 입수가능한 네오펜틸 글리콜 다이펠라르코네이트가 포함된다. 다른 유용한 에스테르에는 포스페이트 에스테르, 이염기산 에스테르, 및 플루오로에스테르가 포함된다.
- [0133] 추가적으로, 퍼플루오로폴리에테르(PFPE), 예를 들어 크라이톡스(Krytox)(등록상표), 갈덴(Galden)(등록상표), 폼블린(Fomblin)(등록상표) 등이 냉매 윤활제 또는 성능 향상 첨가제로서 역할을 할 수 있다.
- [0134] 바람직한 윤활제에는 폴리알킬렌 글리콜 및 폴리올 에스테르가 포함된다. 소정의 더욱 바람직한 윤활제에는 폴리알킬렌 글리콜이 포함된다. 소정의 더욱 바람직한 윤활제에는 폴리올 에테르가 포함된다.
- [0135] 본 발명의 냉매 조성물을 냉각 시스템에 도입하기 위한 임의의 광범위한 방법이 본 발명에 사용될 수 있다. 예를 들어, 한 가지 방법은 냉매 용기를 냉각 시스템의 저압 측에 부착하는 단계, 및 냉각 시스템 압축기를 켜서 냉매를 시스템 내로 끌어들이는 단계를 포함한다. 그러한 실시 형태에서, 냉매 용기는 시스템으로 들어오는 냉매 조성물의 양이 모니터링될 수 있도록 저울(scale) 상에 배치될 수 있다. 원하는 양의 냉매 조성물이 시스템 내로 도입되었을 때, 충전이 중지된다. 대안적으로, 당업자에게 공지된 광범위한 충전 공구가 구매가능하다. 따라서, 상기 개시 내용에 비추어, 당업자는 과도한 실험 없이 본 발명에 따라 냉각 시스템 내로 본 발명의 냉매 조성물을 도입할 수 있을 것이다.
- [0136] **동력 사이클 용도**
- [0137] 랭킨(Rankine) 사이클 시스템은 열 에너지를 기계적 추동력으로 전환하기 위한 간단하고 신뢰성 있는 수단인 것으로 알려져 있다. 유기 작동 유체는 저-등급 열 에너지에 직면하게 될 때 물/스팀 대신에 유용하다. 저-등급 열 에너지(전형적으로 400°F 이하)로 작동하는 물/스팀 시스템은 관련된 높은 부피 및 낮은 압력을 가질 것이다. 시스템 크기를 작게 그리고 효율을 크게 유지하기 위하여, 거의 실온의 비점을 갖는 유기 작동 유체가 이용된다. 그러한 유체는, 낮은 작동 온도에서의 물과 비교하여, 더 높은 용량에 적합한 더 높은 기체 밀도, 및 더 높은 효율에 적합한 유리한 운송 및 열 전달 특성을 가질 것이다. 산업 현장에서, 특히 산업 현장이 공정 또는 저장 장소에 이미 다량의 인화성 물질을 갖는 경우, 톨루엔 및 펜탄과 같은 인화성 작동 유체를 사용할 기회가 더 많다. 인구 많은 지역 또는 건물 근방에서의 발전과 같이, 인화성 작동 유체의 사용과 관련된 위험성이 허용가능하지 않은 경우에, CFC-113 및 CFC-11과 같은 다른 유체가 사용되었다. 이들 재료는 비인화성이었지만, 그의 오존 파괴 지수 때문에 환경에 대한 위험성이 있었다. 이상적으로, 유기 작동 유체는 환경적으로 허용가능하여야 하고, 비인화성이어야 하며, 낮은 정도의 독성을 가져야 하고, 양의 압력에서 작동하여야 한다.
- [0138] 유기 랭킨 사이클(ORC) 시스템은 종종 산업 공정으로부터 폐열을 회수하기 위해 사용된다. 조합된 열 및 전력(열병합 발전(cogeneration)) 응용에서, 발전기 세트(set)의 원동기(prime mover)를 구동시키기 위해 사용되는 연료의 연소로부터의 폐열이 회수되고, 예를 들어, 열 축적을 위한 또는 열 공급을 위한 열수(hot water)를 제조하여 냉각을 제공하도록 흡수식 칠러를 작동시키는 데 사용된다. 일부 경우에, 열수에 대한 수요가 적거나 존재하지 않는다. 가장 어려운 경우는 열적 요건이 가변적이고 부하 정합(load matching)이 어려워져서, 조합된 열 및 전력 시스템의 효율적인 작동을 혼란시킬 때이다. 그러한 경우에는, 유기 랭킨 사이클 시스템을 사용하여 폐열을 추동력으로 전환하는 것이 더 유용하다. 추동력은 예를 들어 펌프를 작동시키는 데 사용될 수 있거나, 전기를 생성하는 데 사용될 수 있다. 이러한 접근법을 사용함으로써, 전체 시스템 효율이 더 높고 연료 활용도가 더 크다. 동일한 양의 연료 투입에 대해 더 많은 전력이 발생될 수 있기 때문에 연료 연소로부터의 공기 배출이 감소될 수 있다.
- [0139] 폐열을 생성하는 공정은 연료 전지, 내연 기관, 내부 압축 엔진(internal compression engine), 외연 기관, 및 터빈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다. 폐열의 다른 공급원은 정유 공장, 석유 화학 플랜트, 오일 및 가스 파이프라인, 화학 산업, 상업용 건물, 호텔, 쇼핑몰, 슈퍼마켓, 제과점, 식품 가공 산업, 레스토랑, 페인트 경화 오븐, 가구 제조, 플라스틱 성형기, 시멘트 가마(cement kiln), 목재 가마(lumber

kiln)(건조), 하소 작업, 철강 산업, 유리 산업, 주조 공장(foundry), 제련, 공조, 냉각, 및 중앙 난방에서의 작업과 관련하여 찾을 수 있다. 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,428,816호를 참조한다.

[0140] ORC 동력 사이클 용도를 위한 바람직한 조성물이 표 7에서 하기에 기재되어 있다(모든 백분율은 중량% 단위이며, 단어 "약"이 선행하는 것으로 이해된다).

[0141] [표 7]

ORC 블렌드			
E-HFO-1336mzz 와 혼합된 화합물	바람직한 범위 (중량%)	더욱 바람직한 범위 (중량%)	가장 바람직한 범위 (중량%)
HFO			
HFO-1234ze (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1234yf	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1225ye (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1225yc	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1233zd (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1233xf	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFO-1336mzz (Z)	1 내지 99	64 내지 94	6-36
(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
(CF ₃) ₂ CFCF=CHF (E&Z)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC			
HFC-245fa	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-245cb	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-245ca	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-227ea	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-236ea	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-236fa	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-134	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-134a	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-152	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-152a	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-32	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-125	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-143a	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-365mfc	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-161	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFC-43-10mcc	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
HFE			
CHF ₂ -O--CHF ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -O--CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH ₂ F--O--CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH ₂ F--O--CH ₃	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
사이클로-CF ₂ -CH ₂ -CF ₂ -O	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
사이클로-CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -O	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -O--CF ₂ -CHF ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₃ -CF ₂ -O--CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -O--CHF--CF ₃	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -O--CF ₂ -CHF ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH ₂ F--O--CF ₂ -CHF ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₃ -O--CF ₂ -CH ₃	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -CHF--O--CHF ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₃ -O--CHF--CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₃ -CHF--O--CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₃ -O--CH ₂ -CHF ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -O--CH ₂ -CF ₃	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90

[0142]

CH ₂ F--CF ₂ -O--CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -O--CF ₂ -CH ₃	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -CF ₂ -O--CH ₃	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CH ₂ F--O--CHF--CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -CHF--O--CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₃ -O--CHF--CH ₃	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₃ -CHF--O--CH ₃	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CHF ₂ -O--CH ₂ -CHF ₂	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₃ -O--CH ₂ -CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₃ -CH ₂ -O--CH ₂ F	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CF ₂ H--CF ₂ -CF ₂ -O--CH ₃	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90

[0143]

탄화수소			
프로판	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
부탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
아이소부탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
n-펜탄(고 HFO)	1 내지 99	50 내지 99	60 내지 99
n-펜탄(고 n-펜탄)	1 내지 99	1 내지 30	1 내지 20
아이소펜탄(고 HFO)	1 내지 99	50 내지 99	60 내지 90
아이소펜탄(고 아이소펜탄)	1 내지 99	1 내지 30	1 내지 20
네오펜탄(고 HFO)	1 내지 99	50 내지 99	60 내지 99
네오펜탄(고 네오펜탄)	1 내지 99	1 내지 30	1 내지 20
사이클로펜탄(고 HFO)	1 내지 99	50 내지 99	60 내지 99
사이클로펜탄(고 사이클로펜탄)	1 내지 99	1 내지 30	1 내지 20
n-헥산	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
아이소헥산	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
헵탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
에테르			
다이메틸 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸에틸 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이에틸 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸아이소프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
에틸프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
에틸아이소프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이아이소프로필 에테르	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이메톡시메탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이에톡시메탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이프로폭시메탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
다이하록시메탄	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
알데하이드			
포름알데하이드	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
아세트알데하이드	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
프로판알	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
부탄알	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
아이소부탄알	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90

[0144]

케톤			
아세톤	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸에틸케톤	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸아이소부틸케톤	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
퍼플루오로에틸아이소프로필케톤(C2F5C(O)CF(CF3)2)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
기타			
물	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
메틸 포르메이트	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
에틸 포르메이트	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
포름산	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
트랜스-1,2-다이클로로에틸렌 (t-DCE)	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
CO2	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
시스-HFO-1234ze + HFO-1225yeZ			
상기 중 임의의 것과 물의 혼합물	1 내지 99% H2O	5 내지 95% H2O	10 내지 90% H2O
상기 중 임의의 것과 CO2의 혼합물	1 내지 99% CO2	5 내지 95% CO2	10 내지 90% CO2
상기 중 임의의 것과 t-DCE의 혼합물	1 내지 99% t-DCE	5 내지 95% t-DCE	10 내지 90% t-DCE
상기 중 임의의 것과 메틸 포르메이트의 혼합물	1 내지 99% MF	5 내지 95% MF	10 내지 90% MF
시스-HFO-1234ze + CO2와의 혼합물	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
시스-HFO-1234ze + CO2 + 1225yeZ와의 혼합물	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90
시스-HFO-1234ze + HFC-245fa와의 혼합물	1 내지 99	5 내지 95	10 내지 90

[0145]

[0146]

이러한 화합물의 동력 사이클 용도의 한 가지 구체적인 실시 형태는, 작동 유체가 표 6에서 상기에 기술된 바와 같이, E-HFO-1336mzz 및 선택적으로 하나 이상의 추가 화합물을 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 조성물인 유기 랭킨 사이클 시스템에서 폐열을 회수하는 방법이다.

[0147]

동력 사이클 실시예

[0148]

실시예 3:

[0149]

장비 최대 허용 작동 압력을 초과하지 않고서 HFC-245fa의 발전용 체적 용량(Volumetric Capacity for Power Generation)에 근접하는 HFO-1336mzz(E)/HFO-1336mzz(Z) 블렌드

[0150] 표 8은 다양한 조성의 HFO-1336mzz-E/HFO-1336mzz-Z 블렌드를 사용하여 120℃의 증발 온도에서 작동되는 랭킨 사이클의 성능을, HFC-245fa를 사용하여 동일한 증발 온도에서 작동되는 랭킨 사이클의 성능과 비교한다. 블렌드 A.1을 사용하는 발전용 체적 용량은 HFC-245fa를 사용하는 것의 5% 이내이다. 블렌드 A.2를 사용하는 발전용 체적 용량은 HFC-245fa를 사용하는 것과 일치하며, 증발 압력은 HFC-245fa의 증발 압력을 초과하지 않는다. 블렌드 A.3을 사용하는 발전용 체적 용량은 HFC-245fa를 사용하는 것을 약 5%만큼 초과하며, 증발 압력은 2.18 MPa를 초과하지 않는다. 마지막으로, 블렌드 A.4를 사용하는 발전용 체적 용량은 가능한 최대이며(HFC-245fa를 사용하는 것을 약 12.5%만큼 초과함), 증발 압력은 2.18 MPa를 초과하지 않는다. 66.50 내지 94 중량%의 HFO-1336mzz(E)를 함유하는 HFO-1336mzz(E)/HFO-1336mzz(Z) 블렌드는 ORC에서 HFC-245fa에 대한 대체물로서 유리할 것이다.

[0151] [표 8]

120℃의 증발 온도에서 HFO-1336mzz-E/HFO-1336mzz-Z 블렌드를 사용한 임계 미만(Subcritical) ORC 성능

	블렌드 A.1 HFO-1336mzz- E/HFO-1336mzz- Z 블렌드 66.50/33.50 중량%	블렌드 A.2 HFO-1336mzz- E/HFO-1336mzz- Z 블렌드 74.50/25.50 중량%	HFC- 245fa	블렌드 A.3 HFO-1336mzz- E/HFO-1336mzz- Z 블렌드 82.30/17.70 중량%	블렌드 A.4 HFO-1336mzz- E/HFO-1336mzz- Z 블렌드 94.00/06.00 중량%
Tevap (°C)	120	120	120	120	120
Tcond (°C)	35	35	35	35	35
ΔTsuph (°C)	0	0	0	0	0
ΔTsubc (°C)	0	0	0	0	0
EFF _{expn}	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
EFF _{comp}	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
Pevap (MPa)	1.83	1.93	1.93	2.03	2.18
Pcond (MPa)	0.21	0.22	0.21	0.24	0.26
Texpn _{out} (°C)	65.12	63.47	61.28	61.76	59.02
CAP _e (kJ/m ³) (발전용 체적 용량)	343.02	361.39	361.47	379.51	406.57

[0152]

[0153] 세정 및 오염물 제거

[0154] 본 발명은 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 본 발명의 조성물, 및 특히 표 1에 기술된 블렌드를 물품에 적용함으로써 제품, 부품(part), 구성요소(component), 기재(substrate), 또는 임의의 다른 물품 또는 그의 부분으로부터 오염물을 제거하는 방법을 또한 제공한다. 편의상, 용어 "물품"은 본 명세서에서 모든 그러한 제품, 부품, 구성요소, 기재 등을 지칭하는 데 사용되며, 추가로 그의 임의의 표면 또는 부분을 지칭하고자 한다. 더욱이, 용어 "오염물"은, 그러한 물질이 물품 상에 의도적으로 배치된 경우라도, 물품 상에 존재하는 임의의 원하지 않는 재료 또는 물질을 지칭하고자 한다. 예를 들어, 반도체 장치의 제조에서, 포토레지스트 재료를 기재 상에 침착시켜 에칭 작업을 위한 마스크를 형성하고, 그 후에 포토레지스트 재료를 기재로부터 제거하는 것이 일반적이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "오염물"은 그러한 포토레지스트 재료를 망라하고 포괄하고자 한다.

[0155] 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

[0156] 본 발명의 바람직한 방법은 본 발명의 조성물을 물품에 적용하는 단계를 포함한다. 많은 다양한 세정 기술이 본 발명의 조성물을 양호한 이점으로 이용할 수 있는 것으로 고려되지만, 초임계 세정 기술과 관련하여 본 발명의 조성물을 사용하는 것이 특히 유리한 것으로 여겨진다. 초임계 세정은 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,589,355호에 개시되어 있다.

[0157] 초임계 세정 응용의 경우, 본 발명의 조성물에 더하여, 다른 성분, 예를 들어 CO₂ 및 초임계 세정 응용과 관련하여 사용하는 데 공지된 다른 추가 성분을 본 발명의 세정 조성물에 포함하는 것이 소정 실시 형태에서 바람직하다.

- [0158] 특정 임계 미만 증기 탈지 및 용매 세정 방법과 관련하여 본 발명의 세정 조성물을 사용하는 것이 소정 실시 형태에서 또한 가능하고 바람직할 수 있다. 모든 용매 용도에 대해, 화합물 E-HFO-1336mzz를 함유하는 조성물은 바람직하게는 하기 화합물 중 하나 이상과 블렌딩될 수 있다: 시스-1234ze, 시스-1233zd, HFC-245fa, 메틸알(Methylal)(다이메톡시메탄), 메틸에틸케톤, 메틸아이스부틸케톤, 및/또는 HFC-134a. 더욱 바람직한 블렌드는 하기 화합물 중 하나 이상과 블렌딩된 E-HFO-1336mzz를 포함한다: 펜탄, 헥산, HFC-365, C₄F₉OCH₃, C₄F₉OC₂H₅, 프로판, 부탄, 아이소부탄, 및/또는 다이메틸에테르. 가장 바람직한 블렌드는 하기 화합물 중 하나 이상과 블렌딩된 E-HFO-1336mzz를 포함한다: 트랜스-1,2-다이클로로에틸렌, 트랜스-HFO-1234ze, 트랜스-HCFO-1233zd, 트랜스-1336, HFC-43-10, HFC-152a, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 및/또는 아세톤.
- [0159] 본 발명의 다른 세정 실시 형태는 이들 시스템이 제조 및 서비스될 때 증기 압축 시스템 및 그의 보조 구성요소로부터의 오염물의 제거를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "오염물"은 가공 유체, 윤활제, 미립자, 슬러지, 및/또는 이들 시스템의 제조에 사용되거나 그의 사용 동안 생성되는 다른 재료를 지칭한다. 일반적으로, 이들 오염물은 알킬벤젠, 광유, 에스테르, 폴리알킬렌글리콜, 폴리비닐에테르 및 주로 탄소, 수소 및 산소로 만들어진 다른 화합물과 같은 화합물을 포함한다. 본 발명의 조성물은 이러한 목적에 유용할 것이다.
- [0160] **분무 가능한 조성물을 위한 추진제**
- [0161] 다른 실시 형태에서, E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 본 발명의 조성물, 및 특히 표 1에 기재된 바와 같은 블렌드는 단독으로 또는 공지의 추진제와 조합하여 추진제로서 분무 가능한 조성물에 사용될 수 있다. 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.
- [0162] 분무 가능한 조성물은 분무될 재료, 및 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 추진제, 및 특히 표 1에 기재된 바와 같은 블렌드를 포함한다. 불활성 성분, 용매, 및 다른 재료가 또한 분무 가능한 혼합물에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 분무 가능한 조성물은 에어로졸이다. 분무될 적합한 재료에는 제한 없이 화장 재료, 예를 들어, 데오도란트(deodorant), 향수, 헤어 스프레이, 클렌저, 및 폴리싱제(polishing agent)뿐만 아니라 의약 재료, 예를 들어, 향천식 약제 및 항구취 약제가 포함된다.
- [0163] 에어로졸 용도에 대해, 화합물 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐(E-HFO-1336mzz)을 함유하는 조성물은 바람직하게는 하기 화합물 중 하나 이상과 블렌딩될 수 있다: 시스-HFO-1234ze, 시스-HCFO-1233zd, HFC-245fa, 메틸알(다이메톡시메탄), 메틸에틸케톤, 메틸아이스부틸케톤, 및/또는 HFC-134a. 더욱 바람직한 블렌드는 하기 화합물 중 하나 이상과 블렌딩된 E-HFO-1336mzz를 포함한다: 펜탄, 헥산, HFC-365, C₄F₉OCH₃ 및/또는 C₄F₉OC₂H₅. 가장 바람직한 블렌드는 하기 화합물 중 하나 이상과 블렌딩된 E-HFO-1336mzz를 포함한다: 트랜스-1,2-다이클로로에틸렌, 트랜스-HFO-1234ze, 트랜스-HCFO-1233zd, 시스-HFO-1336mzz, HFC-43-10, HFC-152a, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 프로판, 부탄, 아이소부탄, 다이메틸에테르 및/또는 아세톤.
- [0164] 이러한 용도에서는, 불활성 성분, 용매 및 다른 재료와 혼합된 분무될 활성 성분이 분무 가능한 혼합물에 또한 존재할 수 있다. 바람직하게는, 분무 가능한 조성물은 에어로졸이다. 분무될 적합한 활성 재료에는 제한 없이 윤활제, 살충제, 세정제, 화장 재료, 예를 들어, 데오도란트, 향수 및 헤어 스프레이, 폴리싱제뿐만 아니라, 의약 재료, 예를 들어, 피부 청량제(skin cooling agent)(일광화상 트리트먼트), 국소 마취제 및 향천식 약제가 포함된다.
- [0165] 다른 태양에서, 본 발명은 E-HFO-1336mzz를 단독으로 또는 하나 이상의 다른 화합물과 조합하여 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 추진제, 특히 표 1에 기술된 바와 같은 블렌드를 제공하며, 그러한 추진제 조성물은 바람직하게는 분무 가능한 조성물이다. 본 발명의 추진제 조성물은 바람직하게는 분무될 재료, 및 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 추진제를 포함한다. 불활성 성분, 용매, 및 다른 재료가 또한 분무 가능한 혼합물에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 분무 가능한 조성물은 에어로졸이다. 적합한 분무될

재료에는 제한 없이 윤활제, 살충제, 세정제, 화장 재료, 예를 들어, 테오도란트, 향수 및 헤어 스프레이, 폴리싱제뿐만 아니라 의약 재료, 예를 들어, 항천식 성분, 및 바람직하게는 흡입되도록 의도된 임의의 다른 의약 또는 제제를 포함하는 임의의 다른 약제 등이 포함된다. 의약 또는 다른 치료제는 바람직하게는 치료량으로 조성물에 존재하며, 조성물의 잔부의 상당 부분은 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어진다.

[0166] 산업용, 소비자용 또는 의료용 용도를 위한 에어로졸 제품은 전형적으로 하나 이상의 활성 성분, 불활성 성분 또는 용매와 함께 하나 이상의 추진제를 함유한다. 추진제는 제품을 에어로졸화된 형태로 배출시키는 힘을 제공한다. 일부 에어로졸 제품은 이산화탄소, 질소, 아산화질소 및 심지어 공기와 같은 압축 가스로 추진되지만, 대부분의 시판 에어로졸은 액화 가스 추진제를 사용한다. 가장 일반적으로 사용되는 액화 가스 추진제는 부탄, 아이소부탄, 및 프로판과 같은 탄화수소이다. 다이메틸 에테르 및 HFC-152a(1,1-다이플루오로에탄)가 또한 단독으로 또는 탄화수소 추진제와의 블렌드로 사용된다. 불행하게도, 이들 액화 가스 추진제 모두는 고도로 인화성이고 에어로졸 제형 내로의 그들의 혼입은 종종 인화성 에어로졸 제품을 초래할 것이다.

[0167] 본 출원인들은 에어로졸 제품을 제형화하는 비인화성 액화 가스 추진제에 대한 지속적인 필요성을 이해하게 되었다. 본 발명은, 예를 들어 분무 세정제, 윤활제 등을 포함하는 소정 산업용 에어로졸 제품에서, 그리고 예를 들어 폐 또는 점막으로 약제를 전달하기 위한 것을 포함하는 의약품 에어로졸에서 사용하기 위한, 본 발명의 조성물, 특히 그리고 바람직하게는 E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 조성물, 및 특히 표 1에 기술된 블렌드를 제공한다. 이의 예에는 천식 및 다른 만성 폐쇄성 폐 질환의 치료를 위한, 그리고 접근가능한 점막으로의 의약의 전달 또는 의약의 비강내 전달을 위한, 정량 흡입기(MDI: metered dose inhaler)가 포함된다. 따라서, 본 발명은 의약 또는 다른 치료 성분을 함유하는 본 발명의 조성물을, 치료를 필요로 하는 유기체(예를 들어, 사람 또는 동물)에 적용하는 단계를 포함하는, 유기체의 질병, 질환 및 유사한 건강 관련 문제를 치료하는 방법을 포함한다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 본 조성물을 적용하는 단계는 본 발명의 조성물을 함유하는 MDI를 제공하는 단계(예를 들어, MDI 내로 조성물을 도입하는 단계) 및 이어서 본 발명의 조성물을 MDI로부터 방출시키는 단계를 포함한다.

[0168] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "비인화성"은 표준 인화점 방법들 중 하나, 예를 들어, ASTM-1310-86 "태그 개방-컵 장치에 의한 액체의 인화점"(Flash point of liquids by tag Open-cup apparatus)에 의해 측정할 때 인화점을 나타내지 않는 본 발명의 화합물 및 조성물을 지칭한다.

[0169] 본 발명의 조성물은 다양한 산업용 에어로졸 또는 다른 분무 가능한 조성물, 예를 들어 점점 세정제, 더스터(duster), 윤활제 스프레이 등, 및 소비자용 에어로졸, 예를 들어 개인 케어 제품, 가정용 제품 및 자동차 제품을 제형화하는 데 사용될 수 있다. E-HFO-1336mzz는 정량 흡입기와 같은 의약품 에어로졸을 위한 추진제 조성물의 중요 성분으로서 사용하기에 특히 바람직하다. 많은 응용에서 본 발명의 의약품 에어로졸 및/또는 추진제 및/또는 분무 가능한 조성물은, E-HFO-1336mzz에 더하여, 의약, 예를 들어 베타-작용제, 코르티코스테로이드 또는 다른 의약, 및 선택적으로 다른 성분, 예를 들어 계면활성제, 용매, 다른 추진제, 착향제 및 다른 부형제를 포함한다.

[0170] **살균**

[0171] 특히 의료 분야에서 사용하기 위한, 많은 물품, 장치 및 재료는 환자 및 병원 직원의 건강 및 안전과 같은 건강 및 안전상의 이유로 사용 전에 살균되어야 한다. 본 발명은 살균될 물품, 장치 또는 재료를, 선택적으로 하나 이상의 추가 살균제와 조합하여, E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 본 발명의 조성물, 및 특히, 표 1에 정의된 블렌드와 접촉시키는 단계를 포함하는 살균 방법을 제공한다.

[0172] 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

[0173] 많은 살균제가 당업계에 알려져 있으며 본 발명과 관련하여 사용하기 위해 개조될 수 있는 것으로 여겨지지만, 소정의 바람직한 실시 형태에서 살균제는 에틸렌 옥사이드, 포름알데히드, 과산화수소, 이산화염소, 오존 및 이

들의 조합을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 에틸렌 옥사이드가 바람직한 살균제이다. 당업자는, 본 명세서에 포함된 교시 내용을 고려하여, 본 발명의 살균 조성물 및 방법과 관련하여 사용될 본 발명의 화합물(들) 및 살균제의 상대적인 비율을 용이하게 결정할 수 있을 것이며, 모든 그러한 범위는 본 발명의 넓은 범주 내에 있다.

[0174] 당업자에게 공지된 바와 같이, 에틸렌 옥사이드와 같은 소정 살균제는 극히 인화성인 성분이며, 본 발명에 따른 화합물(들)은— 조성물에 존재하는 다른 성분과 함께, 살균 조성물의 인화성을 허용가능한 수준으로 감소시키기 에 효과적인 양으로 본 발명의 조성물에 포함된다. 본 발명의 살균 방법은 본 발명의 고온 또는 저온 살균일 수 있으며, 본 발명은, 바람직하게는 실질적으로 밀봉된 챔버 내에서, 약 250°F 내지 약 270°F의 온도에서 본 발명의 화합물 또는 조성물을 사용하는 것을 포함한다. 이 공정은 보통 약 2시간 미만에 완료될 수 있다. 그러나, 플라스틱 물품 및 전기 구성요소와 같은 일부 물품은 그러한 고온을 견딜 수 없으며 저온 살균을 필요로 한다.

[0175] **살균 실시예**

[0176] 저온 살균 방법에서는, 살균될 물품이 대략 실온 내지 약 200°F의 온도, 더욱 바람직하게는 대략 실온 내지 약 100°F의 온도에서 E-HF0-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 유체에 노출된다.

[0177] 본 발명의 저온 살균은 바람직하게는 실질적으로 밀봉된 챔버, 바람직하게는 기밀 챔버에서 수행되는 2 단계 공정이다. 제1 단계(살균 단계)에서는, 세정되고 기체 투과성 백에 랩핑된 물품을 챔버 내에 배치한다.

[0178] 이어서, 진공을 가함으로써, 그리고 아마도 공기를 스팀으로 대체함으로써 챔버로부터 공기를 배기시킨다. 소정 실시 형태에서, 챔버 내로 스팀을 주입하여 바람직하게는 약 30% 내지 약 70% 범위의 상대 습도를 달성하는 것이 바람직하다. 그러한 습기는 원하는 상대 습도가 달성된 후에 챔버 내로 도입되는 살균제의 살균 유효성을 최대화할 수 있다. 살균제가 랩핑을 투과하여 물품의 틈새에 도달하기에 충분한 기간 후에, 살균제 및 스팀을 챔버로부터 배기시킨다.

[0179] 공정의 바람직한 제2 단계(폭기(aeration) 단계)에서는, 물품을 폭기시켜 살균제 잔류물을 제거한다. 그러한 잔류물을 제거하는 것은 독성 살균제의 경우에는 특히 중요하지만, 본 발명의 실질적으로 비독성인 화합물이 사용되는 경우에는 선택적이다. 전형적인 폭기 공정은 공기 세척, 연속 폭기, 및 이들 둘의 조합을 포함한다. 공기 세척은 배치(batch) 공정이며, 보통 비교적 짧은 기간, 예를 들어 12분 동안 챔버를 배기시키고, 이어서 대기압 이상에서 챔버 내로 공기를 도입하는 것을 포함한다.

[0180] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "비독성"은, 본 명세서에 참고로 포함된 문헌[Anesthesiology, Vol. 14, pp. 466-472, 1953]에 공개된 방법에 의해 측정할 때, HF0-1223xd의 독성 수준보다 실질적으로 낮은, 바람직하게는 약 30 상대% 이상 더 낮은 급성 독성 수준을 갖는 본 발명의 화합물 및 조성물을 지칭한다.

[0181] 이러한 사이클은 살균제의 원하는 제거가 달성될 때까지 임의의 횟수로 반복된다. 연속 폭기는 전형적으로 챔버의 일측에서 입구를 통해 공기를 도입하고 이어서 출구에 약간의 진공을 가함으로써 챔버의 다른 측의 출구를 통해 공기를 빼내는 것을 포함한다. 흔히, 두 접근법이 조합된다. 예를 들어, 일반적인 접근법은 공기 세척 다음에 폭기 사이클을 수행하는 것을 포함한다.

[0182] **윤활제**

[0183] 소정의 바람직한 실시 형태에서, E-HF0-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어진 본 발명의 조성물, 및 특히 표 1에 정의된 블렌드는 윤활제를 추가로 포함할 수 있다. 임의의 다양한 통상적인 윤활제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 윤활제에 대한 중요한 요건은, 냉매 시스템에서의 사용 시에, 압축기가 윤활되도록 충분한 윤활제가 시스템의 압축기로 복귀하여야 한다는 것이다. 따라서, 임의의 주어진 시스템에 대한 윤활제의 적합성은 부분적으로는 냉매/윤활제 특성에 의해 그리고 부분적으로는 윤활제가 사용되도록 의도되는 시스템의 특성에 의해 결정된다.

[0184] 적합한 윤활제의 예에는 광유, 알킬 벤젠, 폴리알킬렌 글리콜을 포함하는 폴리올 에스테르, PAG 오일, PVE, 폴리카르보네이트 등이 포함된다. 파라핀 오일 또는 나프텐계 오일을 포함하는 광유는 구매가능하다. 구매가능한 광유에는 위트코로부터의 위트코 LP 250™, 슈리브 케미칼로부터의 제롤 300™, 위트코로부터의 서니스코 3GS, 및 칼루메트로부터의 칼루메트 R015가 포함된다. 구매가능한 알킬 벤젠 윤활제에는 제롤 150™이 포함된다. 구매가능한 에스테르에는 에머리 2917™ 및 하트콜 2370™으로 입수가능한 네오펜틸 글리콜 다이펠라르고네이트가 포함된다. 다른 유용한 에스테르에는 포스페이트 에스테르, 이염기산 에스테르, 및 플루오로에스테르가 포함된다. 바람직한 윤활제에는 폴리알킬렌 글리콜 및 에스테르가 포함된다. 소정의 더욱 바람직한 윤활제

에는 폴리알킬렌 글리콜이 포함된다.

[0185] 향미제 및 방향제의 추출

[0186] E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 본 발명의 조성물, 및 특히 표 1에 기재된 바와 같은 블렌드는 바이오매스로부터 바람직한 재료를 운반, 추출 또는 분리하는 데 사용될 때 이점을 또한 제공한다. 이러한 재료에는 향미제 및 방향제와 같은 정유(essential oil), 연료로서 사용될 수 있는 오일, 의약품, 기능성 식품(nutraceuticals) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0187] 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

[0188] 추출 실시예

[0189] 이러한 목적에 대한 본 발명의 조성물의 적합성은, 자스몬(Jasmone) 샘플을 후벽(heavy walled) 유리 튜브에 넣는 시험 절차에 의해 입증된다. 본 발명의 E-HFO-1336mzz 함유 조성물의 적합한 양을 유리 튜브에 첨가한다. 이어서, 튜브를 냉동시키고 밀봉한다. 튜브를 해동하는 때에, 혼합물이 자스몬 및 본 발명의 E-HFO-1336mzz 함유 조성물을 함유하는 하나의 액체상을 갖는 경우; 이 시험은, 에어로졸 및 다른 제형에서, 향미제 및 방향제 제형을 위한 추출용제, 담체 또는 전달 시스템의 일부로서의 조성물의 유리한 용도를 확립한다. 이는 또한 식물성 물질로부터의 것을 포함하는, 향미제 및 방향제의 추출용제로서의 그의 잠재력을 확립한다.

[0190] 인화성 감소 방법

[0191] 소정의 다른 바람직한 실시 형태에 따르면, 본 발명은 유체의 인화성을 감소시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 E-HFO-1336mzz 함유 조성물, 예를 들어 표 1에 정의된 블렌드를 상기 유체에 첨가하는 단계를 포함한다. 광범위한 달리 인화성인 유체 중 임의의 것과 관련된 인화성이 본 발명에 따라 감소될 수 있다. 예를 들어, HFC-152a, 1,1,1-트라이플루오로에탄(HFC-143a), 다이플루오로메탄(HFC-32), 프로판, 헥산, 옥탄 등을 포함하는, 에틸렌 옥사이드, 인화성 하이드로플루오로카본 및 탄화수소와 같은 유체와 관련된 인화성이 본 발명에 따라 감소될 수 있다. 본 발명의 목적상, 인화성 유체는 임의의 통상적인 표준 시험 방법, 예를 들어 ASTM E-681 등을 통해 측정할 때 공기 중에서 인화성 범위를 나타내는 임의의 유체일 수 있다.

[0192] 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

[0193] 본 발명에 따라 유체의 인화성을 감소시키기 위해 임의의 적합한 양의 본 발명의 화합물 또는 조성물이 첨가될 수 있다. 당업자에 의해 인식되는 바와 같이, 첨가되는 양은, 적어도 부분적으로는, 대상 유체가 인화성인 정도 및 그의 인화성을 감소시키도록 요구되는 정도에 따라 좌우될 것이다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 인화성 유체에 첨가되는 화합물 또는 조성물의 양은 생성되는 유체를 실질적으로 비인화성으로 만들기 위해 효과적이다.

[0194] 화염 억제 방법

[0195] 본 발명은 화염을 억제하는 방법을 추가로 제공하며, 상기 방법은 화염을 본 발명의 E-HFO-1336mzz 함유 조성물, 특히 표 1에 기재된 블렌드와 접촉시키는 단계를 포함한다. 필요하다면, 추가 화염 억제제가 또한 본 발명의 조성물과 함께, 혼합물 형태로, 또는 부차적인 화염 억제제로서 사용될 수 있다. 이러한 목적을 위한

화합물의 한 부류는 플루오로케톤이다. 한 가지 특히 바람직한 플루오로케톤은 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)에 의해 상표명 노벡(Novec) 1230으로 판매되는 도데카플루오로-2-메틸펜탄-3-온이다.

[0196] 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

[0197] 화염을 본 발명의 조성물과 접촉시키는 임의의 적합한 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 조성물을 화염 상에 분무, 주입 등을 할 수 있거나, 또는 화염의 적어도 일부분을 조성물 중에 침지할 수 있다. 본 발명의 조성물을 수용하는 용기 및 상기 조성물을 화염의 예상 위치 또는 실제 위치를 향해 분배하는 노즐을 포함하는 시스템이 화염의 예방 또는 억제에 사용될 수 있다.

[0198] 화염 억제 실시예

[0199] 이 실시예는 화염 억제 조성물로서 사용하기 위한, E-HFO-1336mzz를 포함하거나 그로 본질적으로 이루어지는 조성물, 및 특히 표 1에 기재된 바와 같은 블렌드의 용도를 입증한다.

[0200] 이러한 용도를 위해, 본 발명의 조성물 내의 화합물 E-HFO-1336mzz의 양은 하기 범위에 따를 수 있다: 약 1 중량% 내지 약 99 중량%; 약 30 중량% 내지 약 99 중량%; 약 50 중량% 내지 약 99 중량%; 약 75 중량% 내지 약 99 중량%; 약 85 중량% 내지 약 99 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 90 중량% 내지 약 99 중량%; 약 95 중량% 내지 약 99 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 약 5 중량% 내지 약 60 중량%; 약 10 중량% 내지 약 80 중량%; 약 10 중량% 내지 약 90 중량%; 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 약 20 중량% 내지 약 90 중량%. 다른 범위의 양이 표 1에 나타나 있으며, 그러한 양은 본 발명의 조성물의 이러한 용도에 마찬가지로 적용가능하다.

[0201] 총 플러딩(flooding) 화재 억제 응용을 평가하기 위하여, NFPA 2001 컵 버너(cup burner)를 사용하였다. 여기서, 관심 연료의 작은 불이 굴뚝 내에 위치되며, 이는 필요한 산소를 공급하기 위해 화염 주위로 공기가 유동하게 한다. 이러한 공기 스트림으로, E-HFO-1336mzz가 화염이 소화될 때까지 첨가된다. 표 9는 소화제로서 E-HFO-1336mzz를 사용하여, 몇몇 연료에 대한 소화 농도를 나타낸다.

[0202] [표 9]

E-HFO-1336mzz에 의한 화염 소화

연료	화염 소화를 위한 E-HFO-1336mzz (%)
헵탄	7.0
메탄올	10.4
아세톤	6.9

[0203]

[0204] 바람직한 실시 형태를 참조하여 본 발명이 특별히 도시되고 설명되었지만, 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변경 및 수정이 이루어질 수 있음이 당업자에 의해 용이하게 이해될 것이다. 청구범위는 개시된 실시 형태, 상기에서 논의된 그러한 대안, 및 그에 대한 모든 등가물을 포함하는 것으로 해석되도록 의도된다.

[0205] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는", "구비하다", "구비하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 "또는"을 말하며 배타적인 "또는"을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B 둘 모두가 참 (또는 존재함).

[0206] 연결구 "~로 이루어지는"은 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 또는 성분을 배제한다. 청구범위 중에서도라면, 이는 보통 관련되는 불순물을 제외하고는 언급된 것들 이외의 재료의 포함에 대해 청구항을 폐쇄할 것이다. 어

구 "~로 이루어지는"이 전제부(preamble) 직후보다는 청구범위의 본문 절에 나타나는 경우, 그것은 그러한 절에 나타낸 요소만을 제한하며; 다른 요소는 전체적으로 청구범위로부터 배제되지 않는다.

- [0207] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 어구 "~으로 본질적으로 이루어진"은 부분적으로 배타적인 포함을 망라하고자 한다. 예를 들어, 본질적으로 요소로 이루어진 조성물, 방법, 공정 또는 장치는 단지 그러한 요소에만 제한되지 않으나, 단지 조성물, 방법, 공정 또는 장치의 의도되는 유리한 특성을 실질적으로 변화시키지 않는 다른 요소를 포함할 수 있다.
- [0208] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에 기재된 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 이용된다. 이는 단순히 편의상 그리고 본 발명의 범주의 일반적 의미를 제공하기 위하여 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.
- [0209] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술 용어 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 기재된 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 다른 참고 문헌은 전체적으로 참고로 포함되며, 상충되는 경우 특정 어구(passage)가 언급되지 않으면, 정의를 비롯한 본 명세서가 우선할 것이다. 또한, 재료, 방법, 및 예는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0210] 일반적인 설명 또는 실시예에서 상기에 기재된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 기재된 것에 부가하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 유의한다. 또한, 작용들이 열거된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.
- [0211] 전술한 명세서에서, 구체적인 실시 형태를 참조하여 개념들이 기재되었다. 그러나, 당업자는 하기의 청구범위에 기술되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 수정 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서는 제한적이 아닌 예시적인 의미로 간주되어야 하며, 모든 그러한 수정은 본 발명의 범주 내에 포함되도록 의도된다.
- [0212] 이득, 다른 이점, 및 문제 해결책이 특정 실시 형태와 관련하여 상기에 기재되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제 해결책, 및 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 유발하거나 더 명확하게 할 수 있는 임의의 특징(들)은 임의의 또는 모든 청구범위의 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징으로서 해석되어서는 안 된다.
- [0213] 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에 기재된 소정 특징들이 조합되어 단일 실시 형태로 또한 제공될 수 있음이 이해되어야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시 형태와 관련하여 기재된 다양한 특징들이 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 또한, 범위로 기술된 값들의 언급은 그 범위 내의 각각의 값 그리고 모든 값을 포함한다.
- [0214] 실시예 4
- [0215] E-1336mzz와 사이클로펜탄의 혼합물의 상 연구
- [0216] E-1336mzz 및 사이클로펜탄으로 본질적으로 이루어지는 조성물에 대해 상 연구를 수행하였으며, 조성은 다양하였고 증기압은 29.89℃에서 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터에 기초하여, 다른 온도 및 압력에서의 공비 조성물을 계산하였다.
- [0217] 표 10은 명시된 온도 및 압력에서의 E-1336mzz 및 사이클로펜탄에 대한 실험적 및 계산된 공비 조성물 모음을 제공한다.

[0218] [표 10]

온도 (°C)	압력 (psia)	E-1336mzz (몰%)	사이클로펜탄 (몰%)
-40	1.43	90.30%	9.70%
-30	2.57	89.89%	10.11%
-20	4.39	89.66%	10.34%
-10	7.14	89.63%	10.37%
0	11.11	89.81%	10.19%
10	16.65	90.25%	9.75%
20	24.16	90.96%	9.04%
30	34.05	92.00%	8.00%
40	46.81	93.42%	6.58%
50	62.96	95.31%	4.69%
60	83.12	97.76%	2.24%
70	108.03	100.00%	0%

[0219]

[0220] 실시예 5

[0221] 실시예 2는 E-1336mzz와 사이클로펜탄의 혼합물에 대한 이슬점 증기압 및 기포점 증기압을 나타낸다.

[0222] 본 명세서에 개시된 조성물의 이슬점 증기압 및 기포점 증기압을 측정 및 계산된 열역학적 특성으로부터 계산하였다. 근사-공비혼합물 범위는 E-1336mzz 및 사이클로펜탄의 최소 및 최대 농도(몰 퍼센트, 몰%)로 표시하며, 이에 대해 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이는 (기포점 압력을 기준으로) 3% 이하이다. 결과가 표 11에 요약되어 있다

[0223] [표 11]

온도 (°C)	공비혼합물 조성물, E-1336mzz (몰%)	근사 공비혼합물 조성물, E-1336mzz (몰%)	
		최소	최대
-40	90.3	88.0	99.8
-20	89.7	85.8	99.8
0	89.8	84.2	99.8
20	91.0	83.0	99.8
29.89	92.0	82.6	99.8
40	93.4	82.4	99.8
60	97.8	82.6	99.8
80	--	83.6	99.8
100	--	85.6	99.8

[0224]

[0225] 실시예 6

[0226] 금속의 존재 하에서의 E-HFO-1336mzz의 화학 안정성을 ANSI/ASHRAE 표준 97-2007의 밀봉 튜브 시험 방법에 따라 시험하였다. 밀봉 튜브 시험에서 사용된 E-HFO-1336mzz의 스톡(stock)은 사실상 물 또는 공기를 함유하지 않았다. E-HFO-1336mzz 중에 침지된 강, 구리, 및 알루미늄으로 제조된 3개의 금속 쿠폰을 각각 함유하는 밀봉 유리 튜브를 175°C, 225°C 및 250°C의 가열 오븐에서 14일 동안 에이징하였다. 열 에이징 후 튜브를 육안으로 관찰하였으며, 유체의 변색 또는 다른 시각적인 열화(deterioration)가 발생하지 않은 투명한 액체였다. 이온 크로마토그래피에 의해 측정된, 에이징된 액체 샘플 중의 플루오라이드 이온의 농도는 250°C에서 2주의 에이징 후에도 검출 한계(3 ppm) 미만이었다. 플루오라이드 이온의 농도는 E-HFO-1336mzz 분해 정도의 지표로서 해석될 수 있다. 따라서, E-HFO-1336mzz 분해는 최소였다. 175°C, 225°C 및 250°C에서 14일 동안 에이징한 후 E-HFO-1336mzz 샘플의 기체 크로마토그래피(GC) 분석은 E-HFO-1336mzz의 무시할 만한 화학적 전환과 새로운 화합물의 무시할 만한 형성을 나타내었다.