

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： 97 145587 C07C 9/14 (2006.01)

※ 申請日期： 97. 11. 25 ※IPC 分類： C07C 19/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含有經氟取代之烯烴的發泡劑及組合物，及發泡方法

C07C 21/18 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

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

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商哈尼威爾國際公司

HONEYWELL INTERNATIONAL INC.

代表人：(中文/英文)

大衛 S 何瑞斯

HOIRIIS, DAVID S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號

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

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 詹母士 M 寶曼
BOWMAN, JAMES M.
2. 大衛 J 威廉
WILLIAMS, DAVID J.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年11月25日；60/989,977

2. 美國；2008年11月21日；12/276,137

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可用於許多應用中之組合物、方法及系統，該等應用尤其包括起泡劑、可發泡組合物、發泡體及用或自發泡體製造的製品。在較佳態樣中，本發明係關於包含至少一種多氟化烯烴及至少一種額外組份之此等組合物，該額外組份可為另一多氟化烯烴或係不為多氟化烯烴之另一化合物。本申請案主張優先於在2007年11月25日提出申請之美國臨時專利申請案第60/989,977號之權利，該案件之全文以引用方式併入本文中。本申請案亦主張優先於在2007年3月21日提出申請之PCT申請案第PCT/US07/645號之權利，該PCT申請案主張優先於在2006年6月26日提出申請之美國專利申請案第11/474,887號之權利及在2006年3月21日提出申請之美國臨時專利申請案第60/784,731號之權利，該等案件之全文各自以引用方式併入本文中。

【先前技術】

已發現基於氟碳化合物之流體廣泛地用於許多商業及工業應用中，包括作為氣溶膠推進劑及作為起泡劑。由於存在與至今仍在此等應用中使用的某些組合物之使用相關的某些可疑環境問題(包括相對較高之全球變暖潛能值)，所以人們越來越地期望使用具有較低或甚至為零之臭氧消耗潛能值的流體，例如，氫氟碳化合物("HFC")。因此，需要使用不含大量氯氟碳化合物("CFC")或氫氯氟碳化合物

("HCFC")之流體。而且，某些HFC流體可能具有與之相關的相對較高的全球變暖潛能值，因此期望使用在保持用途性質之期望性能的同時具有盡可能低的全球變暖潛能值之氫氟碳化合物或其他氟化流體。

如上所述，近年來，人們越來越關注對地球大氣及氣候的潛在破壞，且某些基於氯之化合物在此方面已被視為存在顯著問題。由於許多含氯組合物(例如，氟氯碳化合物(CFC)、氫氟氯碳化合物(HCF)等等)具有臭氧消耗性質，因此，此類化合物在許多應用中的使用已變得不受歡迎。因此，人們越來越需要新穎氟碳化合物及氫氟碳化合物與組合物以作為至今用於此等及其他應用中之組合物的有吸引力之替代物。例如，人們期望通過用不會消耗臭氧層之不含氯化合物(例如，氫氟碳化合物(HFC))替代含氯化合物來改進含氯系統，例如，起泡劑系統或製冷系統。一般工業仍在尋找基於新穎氟碳化合物之混合物，其可為CFC及HCFC提供替代物且被視為該等CFC及HCFC之環境安全替代物。然而，在許多情況下被視為十分重要的是，任一潛在替代物必須亦應具有彼等存於許多最廣泛使用的流體中之性質，例如，在用作起泡劑時賦予極佳隔熱性及其他期望發泡體特徵，例如，尤其是適當化學穩定性、低毒性或無毒性、低可燃性或無可燃性。

進而言之，當CFC起泡劑替代物在不會對習用發泡體生產系統造成重大工程學變動時通常視為合意的。

用於製造習用泡沫材料(例如，熱塑性材料及熱固性材

料)之方法及組合物早已為衆人所知。此等方法及組合物通常使用化學及/或物理起泡劑以在聚合基質中形成泡沫結構。此等起泡劑包括(例如)偶氮化合物、各種揮發性有機化合物(VOC)及氯氟碳化合物(CFC)。該等化學起泡劑通常會經歷某一形式之化學變化,包括與可形成聚合物基質之材料發生化學反應(通常在預定溫度/壓力下),此可釋放諸如氮、二氧化碳或一氧化碳等氣體。一種最常用的化學起泡劑係水。通常將物理起泡劑溶於聚合物或聚合物前體材料中且隨後體積擴大(在預定溫度/壓力下)從而形成泡沫結構。物理起泡劑經常用於熱塑性發泡體,但化學起泡劑可代替物理起泡劑或與物理起泡劑一起用於熱塑性發泡體。舉例而言,已知可使用化學起泡劑來形成基於聚氯乙烯之發泡體。熱固性發泡體經常使用化學起泡劑及/或物理起泡劑。當然,可能的情形是,某些化合物及含有其之組合物可即時構成化學及物理起泡劑。

在過去,在製備基於異氰酸酯之發泡體(例如,剛性及撓性聚胺基甲酸酯發泡體及聚異氰脲酸酯發泡體)中經常使用CFC作為標準起泡劑。舉例而言,由 CCl_3F (CFC-11)構成之組合物已成為標準起泡劑。然而,國際公約已禁止此材料之使用,此乃因其釋放至大氣中會損害平流層中之臭氧層。因此,純淨CFC-11用作形成熱固性發泡體(例如,基於異氰酸酯之發泡體及酚類發泡體)之標準起泡劑一般不再常見。

與CFC相關之問題導致更頻繁地使用含氫之氯氟烷烴

(HCFC)。舉例而言， CHCl_2CF_3 (HCFC-123)及 $\text{CH}_2\text{ClCHClF}$ (HCFC-141b)在大氣中具有相對較短的壽命。然而，儘管HCFC相對於CFC被視為環境友好的起泡劑，但此等化合物仍含有一定量的氯且因此具有"臭氧消耗潛能值"(稱為"ODP")。鑒於該非零ODP，最終應自使用中去除HCFC。

另一類已知起泡劑係非氯化、部分氫化氟碳化合物(稱為"HFC")。目前用作起泡劑之某些HFC具有至少一個潛在的嚴重問題，亦即，其一般具有相對較高的固有導熱性(即，較弱隔熱性)。另一方面，由某些更現代的HFC起泡劑(例如， $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ("HFC-245fa"))製成的發泡體提供改良隔熱性，此部分歸因於HFC-245fa蒸氣之低導熱性及部分歸因於HFC-245fa賦予發泡體之微小蜂窩狀結構。HFC-245fa已廣泛地用於絕緣應用中，具體而言，係製冷機、冷凍機、製冷機/冷凍機及噴淋式發泡體應用。而且，許多HFC流體具有相對較高的全球變暖潛能值之缺點，因此期望使用在保持用途性質之期望性能的同時具有盡可能低的全球變暖潛能值之氫氟碳化合物或其他氟化流體。諸如HFC-245fa、HFC-134a、HFC-365mfc及其他等甚至更現代的HFC呈現高於期望的全球變暖潛能值，但相對低於其他HFC。因此，在發泡體絕緣(尤其是剛性發泡體絕緣)中使用HFC作為起泡劑可致使HFC成為商業發泡體絕緣中之不太合意的候選起泡劑。

人們亦已知碳氫化合物起泡劑。舉例而言，授予Hutzen之美國專利第5,182,309號教示異戊烷及正戊烷在各種乳液

混合物中之使用。碳氫化合物起泡劑之另一實例係環戊烷，如由授予 Volkert 之美國專利第 5,096,933 號所述。儘管許多碳氫化合物起泡劑(例如，環戊烷、及戊烷之異構體)係不消耗臭氧的試劑且呈現極低的全球變暖潛能值，但此材料並非十分合意，此乃因自此等起泡劑所產生發泡體之隔熱效率不及用(例如)HFC-245fa 起泡劑所製造發泡體。進而言之，該等碳氫化合物起泡劑係非常易燃的，此係不期望的。而且，某些碳氫化合物起泡劑在某些情形中具有不及可形成發泡體之材料的混溶性，例如，許多常用於經聚異氰脲酸酯改質之聚胺基甲酸酯發泡體的聚酯多元醇。在使用此等烷烴時經常需要化學表面活性劑以獲得適宜混合物。

因此，人們越來越需要新穎化合物及組合物以作為至今用作此等及其他應用之起泡劑的組合物之有吸引力的替代物。因此，申請者已認識到需要新穎基於氟碳化合物之化合物及組合物以為 CFC 及 HCFC 提供有效替代物並視其為 CFC 及 HCFC 之環境安全的替代物。然而，通常被視為高度期望的是，任一潛在替代物亦必須具有至少相當於彼等與許多最廣泛使用的起泡劑相關者之性質或可賦予發泡體此等性質，例如，尤其是蒸氣相導熱性(低 k-因數)、低毒性或無毒性。

在許多應用中其中一種其他潛在的重要性質係可燃性。亦即，據認為在許多應用中，尤其包括在起泡劑應用中，使用不易燃或不可燃組合物係十分重要的或必需的。本文

所用術語"不可燃"係指根據2002年的ASTM標準E-681確定為不可燃的化合物或組合物，該標準以引用方式併入本文中。遺憾的是，許多在其他情況下可能期望用於發泡體起泡劑組合物中的HFC係可燃的。例如，氟烷烴二氟乙烷(HFC-152a)及氟烯烴1,1,1-三氟丙稀(HFO-1234zf)均為可燃的且因此不適合用於許多應用中。

相對可燃材料之另一實例係氟化醚1,1,2,2-四氟乙基甲基醚(其稱作HFE-254pc或時常亦稱作HFE-254cb)，經量測得其具有自約5.4%至約24.4%之可燃性範圍(體積%)。在授予Beheme等人之美國專利第5,137,932號中已經揭示可用作起泡劑之此通用類型的氟化醚，該案件以引用方式併入本文中。

在授予Tapscott之美國專利5,900,185中已提出使用含溴鹵代烴添加劑來降低某些材料(包括發泡體起泡劑)之可燃性。在此專利中，據說該等添加劑可表徵為高效率及短大氣壽命，亦即，低臭氧消耗潛能值(ODP)及低全球變暖潛能值(GWP)。

儘管Tapscott所述溴化烯烴作為某些材料之阻燃劑可具有一定程度的功效，但尚未揭示此等材料作為起泡劑之使用。進而言之，據信此等化合物亦可具有某些缺點。舉例而言，申請者已認識到Tapscott所認定許多化合物作為起泡劑可具有相對較低的效率，此係歸因於此等化合物之相對較高分子量。另外，據信，Tapscott所揭示許多化合物在用作起泡劑時由於此等化合物之相對較高沸點而會遭遇

若干問題。進言之，申請者應理解，許多高度取代之化合物可具有不期望之毒性及/或其他不期望的性質，例如，潛在的環境上不期望之生物積聚。

儘管 Tapscott 指明具有 2 個至 6 個碳原子之含溴烯烴亦可含有氟取代基，此專利似提出自環境安全角度而言，含氟化合物並非十分期望的，此藉由注明"不含氟之溴烷烴由於與對流層不含羥基之基團反應而會具有十分短的大氣壽命"來闡明 (Col. 8, 1. 34-39)。

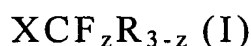
進而言之，起泡劑替代物在不會對用於發泡體製備及形成之習用設備及系統造成重大工程學改變時有效，此通常被視為期望的。

申請者因此認識到人們需要可提供有益性質及/或避免一種或多種上述缺點之組合物且具體而言，係起泡劑、可發泡組合物、泡沫製品及用於形成發泡體之方法和系統。

本發明係關於可用於許多應用中之組合物、方法及系統，具體包括用於與聚合發泡體相關之組合物、方法、系統及試劑。

【發明內容】

申請者已發現上述需要及其他需要可藉由起泡劑組合物、可發泡組合物、發泡體及/或泡沫製品來滿足，該等包含一種或多種 C₂ 至 C₆ 氟烯烴，更佳包含一種或多種 C₃ 至 C₅ 氟烯烴且尤佳地，包含一種或多種具有如下式 I 之化合物：



其中X係C₁、C₂、C₃、C₄、或C₅不飽和經取代或未經取代基團，每一R獨立地為Cl、F、Br、I或H且z係1至3，通常，較佳地，本發明之氟烯烴具有至少四個(4)鹵素取代基，其中至少三個係F且尤佳地，該等均不為Br。

對於其中存在至少一個Br取代基之實施例而言，該化合物較佳不包含氫。在此等實施例中，通常亦為較佳地，Br取代基位於不飽和碳上，且尤佳地，Br取代基位於非末端不飽和碳上。此類化合物中的一種特別佳者係CF₃CBr=CF₂，包括其所有異構體。

在某些實施例中，極佳地，式I之化合物係具有3個至5個氟取代基同時存在或不存在其他取代基之丙烯、丁烯、戊烯及己烯。在某些較佳實施例中，R均不為Br且不飽和基團較佳不含Br取代基。在某些實施例中，尤佳地，丙烯係四氟丙烯(HFO-1234)及氟氯丙烯，例如，三氟單氯丙烯(HFCO-1233)且尤佳為CF₃CCl=CH₂(HFCO-1233xf)及CF₃CH=CHCl(HFCO-1233zd)。

在某些實施例中，較佳者係五氟丙烯，尤其包括彼等其中末端不飽和碳上存在氫取代基之五氟丙烯，例如CF₃CF=CFH (HFO-1225yez)，特定言之，此乃因申請者已發現，至少與化合物CF₃CH=CF₂ (HFO-1225zc)相比此等化合物具有相對較低程度之毒性。

在某些實施例中，尤佳丁烯係氟氯丁烯。

本文所用術語"HFO-1234"係指所有四氟丙烯。四氟丙烯包括1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)及順式-和反式-1,1,1,3-

四氟丙烯(HFO-1234ze)。本文所用術語HFO-1234ze一般係指1,1,1,3-四氟丙烯，與其係呈順式抑或反式形式無關。本文所用術語"順式HFO-1234ze"及"反式HFO-1234ze"分別描述順式及反式形式之1,1,1,3-四氟丙烯。因此，術語"HFO-1234ze"在其範圍內涵蓋順式HFO-1234ze、反式HFO-1234ze、及該等之全部組合及混合物。

本文所用術語"HFO-1233"係指所有三氟單氯丙烯。三氟單氯丙烯包括1,1,1,三氟-2,氯-丙烯(HFCO-1233xf)及順式-和反式-1,1,1-三氟-3,氯丙烯(HFCO-1233zd)二者。本文所用術語HFCO-1233zd一般係指1,1,1-三氟-3,氯-丙烯，與其係順式-抑或反式-形式無關。本文所用術語"順式HFCO-1233zd"及"反式HFCO-1233zd"分別用以闡述順式-及反式-形式之1,1,1-三氟,3-氯丙烯。因此，術語"HFCO-1233zd"在其範圍內涵蓋順式HFCO-1233zd、反式HFCO-1233zd、及該等之全部組合及混合物。

本文所用術語"HFO-1225"係指所有五氟丙烯。此等分子包括1,1,1,2,3五氟丙烯(HFO-1225yez)，其順式-及反式-形式二者。因此，本文所用術語HFO-1225yez一般係指1,1,1,2,3五氟丙烯，與其係順式-抑或反式-形式無關。因此，術語"HFO-1225yez"在其範圍內涵蓋順式HFO-1225yez、反式HFO-1225yez、以及該等之全部組合及混合物。

在某些較佳實施例中，本發明提供起泡劑組合物、可發泡組合物、發泡體及/或泡沫製品，其包含一種或多種C2

至C6氟化烯烴(且更佳地，包含C3至C4氟化烯烴，包括任何一個或多個本文所述較佳基團及/或較佳個別氟化烯烴化合物)及一種或多種選自由下列組成之群的額外化合物：碳氫化合物、氫氟碳化合物(HFC)、醚、醇、醛、酮、甲酸甲酯、甲酸、水、反式-1,2-二氯乙烯、二氧化碳及任何兩種或更多種此等之組合。就醚而言，在某些實施例中較佳使用具有1個至6個碳原子之醚。就醇而言，在某些實施例中較佳使用具有1個至4個碳原子之醇。就醛而言，在某些實施例中較佳使用具有1個至4個碳原子之醛。就酮而言，在某些實施例中較佳使用具有1個至4個碳原子之酮。

本發明亦提供使用本發明組合物之方法及系統，包括用於發泡之方法及系統。

【實施方式】

組合物

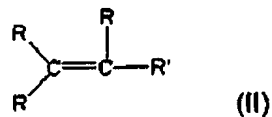
本發明組合物通常可呈起泡劑組合物或可發泡組合物形式。在每一情形中，本發明需要至少一種如本文所述氟烯烴化合物及(視情況但較佳地)一種或多種額外組份，如在上文中所概述及在下文中所詳述。

A. 氟烯烴

本發明較佳實施例係關於包含至少一種氟烯烴之組合物，該氟烯烴含有2個至6個碳原子(較佳含有3個至5個碳原子，更佳含有3個至4個碳原子且在某些實施例中最佳含有3個碳原子)及至少一個碳-碳雙鍵。為方便起見，倘若本

發明之氟烯烴化合物含有至少一個氫，則時常將其稱為氫氟烯烴或"HFO"。儘管本發明涵蓋本發明之HFO可含有兩個碳-碳雙鍵之情形，但目前認為此類化合物並非較佳。對於亦含有至少一個氯原子之HFO而言，本文時常使用名稱HFCO。

如上所述，本發明組合物包含一種或多種符合式I之化合物。在較佳實施例中，該等組合物包含一種或多種下式II之化合物：



其中每一R獨立地為Cl、F、Br、I或H，

R'係 $(\text{CR}_2)_n\text{Y}$ ，

Y係 CRF_2 ，

且n係0、1、2或3，較佳為0或1；然而較佳情形通常為該化合物中不存在Br或當化合物中存在Br時，則該化合物中不存在氫。

在極佳實施例中，Y係 CF_3 ，n係0或1(最佳為0)且至少一個其餘的R係F且較佳地R均不為Br或者當存在Br時，該化合物中不含氫。在某些情形中，較佳地，式II之R均不為Br。

申請者認為：概言之，按照本文所含教示內容上述式I及式II之化合物通常在起泡劑組合物中有效並呈現效用。然而，申請者已驚奇且意外地發現：某些具有符合上述化學式之結構的化合物與其他此類化合物相比可呈現出高度

期望的低水平毒性。如可容易地理解，此發現具有潛在的巨大優點並有益於起泡劑組合物調配。更具體而言，申請者認為相對低的毒性水平與式I或式II化合物(較佳地，其中Y為 CF_3 ，n係0或1)相關，其中至少一個位於不飽和末端碳上之R為H，且其餘R中之至少一個為F或Cl。申請者亦認為此等化合物之所有結構、幾何構像及立體異構體均為有效的並具有有益的低毒性。

在某些較佳實施例中，本發明之化合物包含 C_3 或 C_4 HFO或HFCO，在某些實施例中，較佳地係 C_3 HFO且更佳地，為其中X係經鹵素取代之 C_3 伸烷基且z係3之式I化合物。在某些此等實施例中，X係經氟及/或氯取代之 C_3 伸烷基，其中在某些實施例中下列 C_3 伸烷基基團為較佳：



因此，此等實施例包括下列較佳化合物： $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CFH}$ 、以及此等相互間之組合及/或與其他符合式I或式II之化合物的組合。

在某些較佳實施例中，本發明化合物包括 C_3 或 C_4 HFCO，較佳為 C_3 HFCO，且更佳為符合式II之化合物，其中Y係 CF_3 ，n係0，至少一個在不飽和端碳上之R係H且至少一個其餘的R係Cl。 $\text{HFCO}-1233$ 係一此較佳化合物之實

例。

在極佳實施例中，尤其是包括上述低毒性化合物之實施例中， n 係0。在某些極佳實施例中，本發明組合物包含一種或多種四氟丙烯，該等四氟丙烯包括HFO-1234yf、(順式)HFO-1234ze及(反式)HFO-1234ze，其中HFO-1234ze通常較佳且在某些實施例中反式HFO-1234ze為極佳。儘管(順式)HFO-1234ze與(反式)HFO-1234ze之性質至少在某些方面有差異，但本發明涵蓋單獨或與其他化合物(包括其立體異構體)一起適用於本文所述每一應用、方法及系統之每一此等化合物。舉例而言，(反式)HFO-1234ze由於其沸點(-19°C)相對較低而可較佳地用於某些系統中，而具有 $+9^{\circ}\text{C}$ 之沸點的(順式)HFO-1234ze在其他應用中可為較佳。當然，在許多實施例中，順式-及反式-異構體之組合可能為可接受的及/或為較佳的。因此，應理解，除非另有說明，否則術語"HFO-1234ze"及1,3,3,3-四氟丙烯係指兩種立體異構體，且此術語之使用意欲表明：可將順式-及反式-形式各自應用於及/或可用於所述目的。

HFO-1234化合物係已知材料且其列示於化學文摘(Cheical Abstracts)資料庫中。例如，藉由各種飽和及不飽和含鹵素 C_3 化合物之催化蒸氣相氟化生成氟丙烯(例如， $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)之方法闡述於美國專利第2,889,379號、第4,798,818號及第4,465,786號中，該等專利各自以引用方式併入本文中。亦以引用方式併入本文中之歐洲專利EP 974,571揭示可藉由蒸氣相1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)

與基於鉻之觸媒在高溫下接觸或在液相中與 KOH、NaOH、Ca(OH)₂ 或 Mg(OH)₂ 之醇溶液接觸來製備 1,1,1,3-四氟丙烯。另外，用於產生本發明化合物之方法通常闡述於標題為 "用於生成氟丙烯之方法 (Process for Producing Fluorpropenes)" 且受讓檔案號為 (H0003789 (26267)) 之正在審理中的美國專利申請案中，該案件亦以引用方式併入本文中。

本發明所用其他較佳化合物包括五氟丙烯，包括其所有異構體 (例如，HFO-1225)、四-及五-氟丁烯，包括其所有異構體 (例如，HFO-1354 及 HFO-1345)。當然，本發明組合物可包含在本發明寬範圍內或在本發明任一較佳範圍內之任何兩種或更多種化合物之組合。

據信，本發明組合物，尤其係彼等包含 HFO-1234 (包括 HFO-1234ze 及 HFO-1234yf) 者具有就諸多重要因素而言係有利之性質。舉例而言，申請者認為，至少部分地基於數學模擬，與某些其他鹵化物質相比，本發明之氟烯烴不會對大氣化學造成實質性負面影響，因此可忽略其促使臭氧消耗之作用。因此，本發明之較佳組合物具有不會實質促成臭氧消耗之優點。與目前所用諸多氫氟烷相比，該等較佳組合物亦不會實質促成全球變暖。

在某些較佳形式中，本發明之組合物具有不大於約 1000，更佳不大於約 500 且尤佳不大於約 150 之全球變暖潛能值 (GWP)。在某些實施例中，本發明組合物之 GWP 係不大於約 100 且尤佳地，不大於約 75。如本文所用 "GWP" 係

在100年時間範圍內相對於二氧化碳GWP值量測的，如世界氣象學聯合會之全球臭氧研究及監測項目(World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project)中一篇名為"臭氧消耗之科學評估(The Scientific Assessment of Ozone Depletion)"(2002)的報告中所定義，此報告以引用方式併入本文中。

在某些較佳形式中，本發明組合物較佳亦具有一不大於0.05、更佳不大於0.02且尤佳約為0之臭氧消耗潛能值(ODP)。如本文所用"ODP"係如在世界氣象學聯合會之全球臭氧研究及監測項目(World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project)中一篇名為"臭氧消耗的科學評估(The Scientific Assessment of Ozone Depletion)" (2002)的報告中所定義，此報告以引用方式併入本文中。

視特定應用而定，本發明組合物中所含式I化合物(特定言之，係HFO-1234且尤佳為HFO-1234ze)之量可在寬範圍內變化，且含有痕量以上且小於100%之該化合物的組合物涵蓋於本發明之寬範圍內。而且，本發明之組合物可為共沸物、類共沸物或非共沸物。在較佳實施例中，本發明組合物(具體而言，係起泡劑組合物)包含自約1重量%至約99重量%，更佳自約5%至約95重量%且尤佳自40重量%至約90重量%之量的式I及/或式II化合物，較佳為HFO-1234且更佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf。

B. 其他組份-起泡劑組合物

預計，在本發明之某些實施例中，該等起泡劑組合物係由或基本上由一種或多種符合其式I之化合物構成。因此，本發明包括包括使用一種或多種本發明化合物作為起泡劑而不存在任一實質量之額外組份的方法及系統。然而，可選擇一種或多種不屬於式I或式II範圍之化合物或組份，但較佳地，包含於本發明之起泡劑組合物中。此等額外可選化合物包括但不限於亦可起下列試劑作用之其他化合物：起泡劑(為方便起見下文稱作共起泡劑而非加以限制)、表面活性劑、聚合物改質劑、增韌劑、著色劑、染劑、增溶劑、流變性改良劑、增塑劑、可燃性抑制劑、抗細菌劑、黏度降低改良劑、填充劑、蒸氣壓調節劑、成核劑、觸媒及諸如此類。在某些較佳實施例中，亦可將分散劑、蜂窩狀結構穩定劑、表面活性劑及其他添加劑納入本發明起泡劑組合物中。可視情況但較佳添加某些表面活性劑以用作蜂窩狀結構穩定劑。某些代表性材料以DC-193、B-8404及L-5340商品名出售，其通常為聚矽氧烷聚氧化烯烴嵌段共聚物，例如，彼等在(例如)美國專利第2,834,748號、第2,917,480號及第2,846,458號中所揭示者，該等案件均以引用方式併入本文中。用於起泡劑混合物之其他可選添加劑可包括阻燃劑，例如，磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-氯丙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯、磷酸氫二銨、各種經鹵化芳香族化合物、氧化銻、三水合鋁、聚氯乙烯及諸如此類。

就成核劑而言，具有成核功能之所有已知化合物及材料

可用於本發明，具體而言，包括滑石粉。

當然，可將能夠調節該等組合物之特定性質(例如，成本)之其他化合物及/或組份亦納入本發明組合物中且所有此等化合物及組份之存在均涵蓋於本發明之寬範圍內。

因此，本發明之某些較佳實施例除包含式I化合物(尤其包括HFO-1234ze及/或HFO-1234yf)外亦包含一種或多種共起泡劑。本發明之共起泡劑可包含物理起泡劑、化學起泡劑(在某些實施例中，其較佳包括水)或同時具有物理起泡劑及化學起泡劑性質之起泡劑。亦應理解本發明組合物所含起泡劑(包括式I化合物以及共起泡劑)可呈現不同於彼等表徵為起泡劑所需者之性質。舉例而言，預計，本發明之起泡劑組合物可包含包括上述式I化合物在內之組份，其亦可賦予其中添加有該組份之起泡劑組合物或可發泡組合物某一有益的性質。舉例而言，式I化合物或共起泡劑亦可用作聚合物改質劑或用作黏度降低改良劑屬於本發明之範圍。

1. 醚

在某些極佳實施例中，本發明組合物包括至少一種醚，較佳地，其在該組合物中起共起泡劑的作用。在本發明此態樣中所用醚包含氟化醚(FE)，更佳為一種或多種氫-氟化醚(HFE))且尤佳地，包含一種或多種符合下式(III)之C3至C5氫-氟化醚：



其中：

a=1-6，更佳為2-5且尤佳為3-5，

b=1-12，更佳為1-6且尤佳為3-6，

c=1-12，更佳為1-6且尤佳為2-6，

d=1-2

e=0-5，更佳為1-3

f=0-5，更佳為0-2，

且其中一個該C_a可與一個該C_d結合以形成環氟醚。

本發明之某些較佳實施例係關於包含至少一種如本文所述氟烯烴及至少一種氟醚(更佳為至少一種氫-氟醚)之組合物，該氟醚含有2個至8個，較佳含有2個至7個且尤佳含有2個至6個碳原子且在某些實施例中最佳含有3個碳原子。為方便起見，倘若本發明之氫-氟醚化合物含有至少一個氫，則時常將其稱為氫氟-醚或"HFE"。

申請者認為，概言之，本揭示內容之氟醚且具體而言，符合上述式(III)之氟醚在按照其中所含教示內容與氟烯烴化合物組合使用時通常有效並呈現效用。然而，申請者已發現，在該等氟醚中，在某些實施例中，尤其在與起泡劑組合物及發泡體及發泡方法相關之實施例中，較佳使用至少經二氟化、更佳至少經三氟化且尤佳至少經四氟化之氫氟醚。在某些實施例中，尤佳者係具有3個至5個碳原子，更佳具有3個至4個碳原子且尤佳具有3個碳原子之四氟化氟醚。

在某些較佳實施例中，本發明之化合物包括1,1,2,2-四氟乙基甲基醚(其在本文中時常稱作HFE-245pc或HFE-

245cb2)，包括其任一及所有異構體形式。

視特定應用而定，本發明組合物所含式III化合物(特定言之，係1,1,2,2-四氟乙基甲基醚)之量可在寬範圍內變化，且含有痕量以上且小於100%之該化合物的組合物涵蓋於本發明之寬範圍內。在較佳實施例中，本發明之組合物，尤其是起泡劑組合物包括自約1重量%至約99重量%，更佳地自約5%至約95重量%且尤佳地自40重量%至約90重量%之量的式III化合物，包括較佳化合物群組。

在用於本發明之某些較佳實施例時，一種或多種下列化合物為較佳：

$\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ (HFE- 143E)

$\text{CH}_2\text{FOCH}_2\text{F}$ (HFE- 152E)

CH_2FOCH_3 (HFE- 161E)

環 $\text{F}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{O}$ (HFE- c234fEαβ)

環 $\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ (HFE- c234fEβγ)

$\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ (HFE- 236caE)

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ (HFE- 236cbEβγ)

$\text{CF}_3\text{OCHFCHF}_2$ (HFE- 236eaEαβ)

$\text{CHF}_2\text{OCHFCH}_3$ (HFE- 236eaEβγ)

$\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ (HFE- 245caEαβ)

$\text{CH}_2\text{FOCF}_2\text{CHF}_2$ (HFE- 245caEβγ)

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CH}_3$ (HFE- 245cbEβγ)

$\text{CHF}_2\text{CHFOCHF}_2$ (HFE- 245eaE)

$\text{CF}_3\text{OCHFCH}_2\text{F}$ (HFE- 245ebEαβ)

$\text{CF}_3\text{CHFOCH}_2\text{F}$ (HFE- 245ebEβγ)

$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (HFE- 245faEαβ)

$\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ (HFE- 245faEβγ)

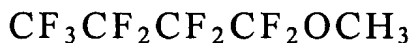
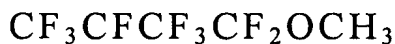
$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ (HFE- 254caE)

$\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_3$ (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 $\beta\gamma$)
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (HFE- 365mcE $\beta\gamma$)
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (HFE- 365mcE $\gamma\delta$)
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCH}_3$ (HFE- 42-11meE $\gamma\delta$)
 $\text{CF}_3\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
 $\text{CF}_3\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$.

應理解，本發明者預計任何兩種或更多種上述HFE可以組合方式用於本發明之較佳態樣中。舉例而言，預計，由3M以商品名HFE-7100出售之材料可用於為本發明之某些較佳實施例提供好處，應瞭解，該材料係約20%至約80%

之甲基九氟異丁基醚與自約20%至約80%之甲基九氟丁基醚的混合物。作為另一實例，預計，由3M以商品名HFE-7200出售之材料可用於在本發明之某些較佳實施例中提供好處，應瞭解，該材料係自約20%至約80%之乙基九氟異丁基醚及自約20%至約80%之乙基九氟丁基醚的混合物。

亦預計，任一種或多種上述HFE亦可與其他化合物組合使用，該等其他化合物包括未明確列示於本文中之其他HFE及/或已知可與指定氟醚形成共沸物之其他化合物。舉例而言，已知，下列化合物各自可與反式-二氯乙烯形成共沸物且預計，出於本發明之目的，此等共沸物之使用應視為屬於本發明之寬範圍：



2. 氫氟碳化合物

在某些實施例中，較佳地，本發明之起泡劑組合物包括一種或多種HFC作為共起泡劑，更佳為一種或多種C1-C4 HFC。舉例而言，本發明起泡劑組合物可包括一種或多種二氟甲烷(HFC-32)、氟乙烷(HFC-161)、二氟乙烷(HFC-152)、三氟乙烷(HFC-143)、四氟乙烷(HFC-134)、五氟乙烷(HFC-125)、五氟丙烷(HFC-245)、六氟丙烷(HFC-236)、七氟丙烷(HFC-227ea)、五氟丁烷(HFC-365)、六氟

丁烷(HFC-356)及所有此等HFC之所有異構體。

在某些實施例中，較佳使用一種或多種下列HFC異構體作為本發明組合物之共起泡劑：

氟乙烷(HFC-161)

1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)

1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)

1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)

1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)

1,1-二氟乙烷(HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)

1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea)

1,1,1,2,3-五氟丙烷(HFC-245eb)

1,1,2,2,3-五氟丙烷(HFC-245ca)

1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)

1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)及

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

3. 碳氫化合物

在某些實施例中，較佳地，本發明之起泡劑組合物包括一種或多種碳氫化合物，更佳地為C3-C6碳氫化合物。在某些較佳實施例中，本發明起泡劑組合物可包括(例如)：丙烷；異丁烷及正丁烷(較佳使用此等丁烷之一種作為熱塑性發泡體之起泡劑)；異-、正-、新-及/或環-戊烷(較佳使用此等戊烷之一種作為熱固性發泡體之起泡劑)；異-及

正-己烷；及庚烷。

4. 醇

在某些實施例中，較佳地，本發明之起泡劑組合物包括一種或多種醇，較佳為一種或多種C1-C4醇。舉例而言，本發明起泡劑組合物可包括甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第三-丁醇中的一種或多種。

5. 醛

在某些實施例中，較佳地，本發明之起泡劑組合物包括一種或多種醛，具體而言，係C1-C4醛，包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛及異丁醛。

6. 酮

在某些實施例中，較佳地，本發明之起泡劑組合物包括一種或多種酮，較佳為C1-C4酮。舉例而言，本發明起泡劑組合物可包括丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮中的一種或多種。

預計在某些實施例中可用作共起泡劑之任一上述額外化合物以及可納入本發明組合物中之任一額外組份的相對量可按照該組合物之特定應用而在本發明之寬廣範圍內大幅變化且所有此等相對量均被視為在本發明之範圍內。然而，申請者指出至少某本發明之式I化合物(例如，HFO-1234ze)的一個特定優點係此等化合物之相對較低的可燃性。因此，在某些實施例中，較佳地，本發明之起泡劑組合物包括至少一種共起泡劑及足以產生完全不可燃之起泡劑組合物之量的式I化合物。因此，在此等實施例中，與

式I化合物相比，共起泡劑之相對量應至少部分地取決於該共起泡劑之可燃性。

本發明之起泡劑組合物可包含大幅變化量之本發明化合物。然而，通常較佳情形係：對於用作本發明之起泡劑之較佳組合物而言，符合式I且尤佳符合式II之化合物係以佔該組合物之至少約1重量%，更佳至少約5重量%且尤佳至少約15重量%之量存在。在某些較佳實施例中，該起泡劑佔本發明起泡劑化合物之至少約50重量%且在某些實施例中，該起泡劑基本上由本發明之化合物構成。在此方面，應指出一種或多種共起泡劑之使用與本發明之新穎及基本特徵相容。舉例而言，在許多實施例中，預計水可用作共起泡劑或與其他共起泡劑(例如，戊烷，尤其是環戊烷)組合使用。

本發明涵蓋：本發明之起泡劑組合物可包含較佳佔該組合物之至少約15重量%之量的HFO-1234yf、順式HFO-1234ze、反式HFO 1234ze或兩種或更多種此等物質之組合。在許多較佳實施例中，將包含水之共起泡劑納入該組合物中，最佳地，納入直接用於熱固性發泡體之組合物中。在某些較佳實施例中，本發明之起泡劑組合物包含順式：反式重量比例介於約1:99至約50:50之間，更佳介於約10:90至約30:70之間的順式HFO-1234ze與反式HFO 1234ze之組合。在某些實施例中，較佳係使用順式：反式重量比例介於約1:99至約10:90之間且較佳介於約1:99至約5:95之間的順式HFO-1234ze與反式HFO 1234ze之組合。當然，

在某些實施例中可能需要使用順式-異構體以高於反式-異構體之濃度存在的組合，如用於(例如)適合與液體起泡劑一起使用之可發泡組合物的情形中。

在某些較佳實施例中，該起泡劑組合物包含自約30重量%至約95重量%、更佳自約30重量%至約96重量%、更佳自約30重量%至約97重量%且尤佳自約30重量%至約98重量%且尤佳自約30%至約99重量%之式I化合物(更佳為式II化合物且尤佳為一種或多種HFO-1234化合物)及自約5重量%至約90重量%、更佳自約5重量%至約65重量%之共起泡劑，包括一種或多種氟醚。在某些此等實施例中，該共起泡劑包含選自由下列組成之群之化合物且較佳基本上由該化合物構成： H_2O 、HFC、HFE、碳氫化合物、醇(較佳為C2、C3及/或C4醇)、 CO_2 及任何兩種或更多種此等物之組合。

C. 其他組份-可發泡組合物

本發明之一個態樣提供可發泡組合物。如彼等熟習此項技術者所知，可發泡組合物通常包括一種或多種能夠形成發泡體之組份。如本文所用術語"發泡體發泡劑"用於指能夠形成發泡體結構(較佳為常見蜂窩狀發泡體結構)之組份或若干組份之組合。按照本發明，本發明之可發泡組合物包括此(等)組份及起泡劑化合物，較佳為式I化合物。在某些實施例中，一種或多種能夠形成發泡體之組份包括能夠形成發泡體之熱固性組合物及/或若干可發泡組合物。熱固性組合物之實例包括基於異氰酸酯之組合物及基於酚之組合物。在異氰酸酯組合物中，較佳者係聚胺基甲酸酯組

合物、聚異氰脲酸酯、及聚胺基甲酸酯/聚異氰脲酸酯。就發泡體類型(尤其是聚胺基甲酸酯發泡體組合物)而言，本發明提供剛性發泡體(閉孔、開孔及其任一組合)、撓性發泡體及半撓性發泡體，包括整皮發泡體。

可藉由使用各種添加劑來促進該反應及發泡過程，例如，可用於控制及調節孔大小及穩定發泡體在形成期間之結構的觸媒及表面活性劑材料。進而言之，預計，本發明起泡劑組合物之任一種或多種上述額外組份可納入本發明之可發泡組合物中。在此等熱固性發泡體實施例中，納入一種或多種本發明組合物以作為可發泡組合物之起泡劑或該起泡劑的一部分，或作為具有兩個或更多個部分之可發泡組合物的一部分，該可發泡組合物較佳包含一種或多種能夠在適宜條件下反應及/或發泡以形成發泡體或蜂窩狀結構之組份。

在本發明之某些其他實施例中，該一種或多種能夠發泡之組份包括熱塑性材料，尤其是熱塑性聚合物及/或樹脂。熱塑性發泡體組份之實例包括聚烯烴，例如，式Ar-CHCH₂之單乙烯基芳香族化合物，其中Ar係苯系列芳香族碳氫化合物基團，例如，聚苯乙烯(PS)。本發明之適宜聚烯烴樹脂之其他實例包括各種乙烯樹脂，包括諸如聚乙烯等乙烯均聚物及乙烯共聚物、聚丙烯(PP)及聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)。在某些實施例中，該熱塑性可發泡組合物係可擠出組合物。

特定較佳組合物

A. 含有反式-1,3,3,3-四氟丙烯之組合物

申請者已經研發出包括反式-1,1,1,3-四氟丙烯(反式HFO-1234ze)作為主要組份及至少一種額外化合物的若干組合物。在此等組合物中，反式HFO-1234ze之量可在寬範圍內變化，包括在考慮組合物中所有其他組份後以反式HFO-1234ze構成該組合物其餘部分的所有情形中。在某些較佳實施例中，反式HFO-1234ze在該組合物中之量可在下列範圍內：自約1重量%至約99重量%；自約30重量%至約99重量%；自約50重量%至約99重量%；自約75重量%至約99重量%；自約85重量%至約99重量%；自約75重量%至約99重量%；自約20重量%至約80重量%；自約90重量%至約99重量%；自約95重量%至約99重量%；自約1重量%至約20重量%；自約1重量%至約40重量%；自約1重量%至約50重量%；自約5重量%至約20重量%；自約5重量%至約40重量%；自約5重量%至約60重量%；自約10重量%至約80重量%；自約10重量%至約90重量%；自約20重量%至約80重量%；自約20重量%至約90重量%。此類型之較佳組合物闡述於下文中：(其中所有百分比均以重量百分比計且應瞭解其前受詞語"約"的修飾)：

化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
HFOS				
	順式-HFO-1234ze	1至99	1至70	1至50
	HFO-1234yf	1至99	1至70	1至50
	HFO 1225yeZ	1至99	1至70	1至50
	HFO 1225yeE	1至99	1至70	1至50

化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	HFO 1225yc	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	HFO-1233zd	1 至 99	20 至 80	30 至 70
	HFC-1233xf	1 至 99	20 至 80	30 至 70
	CF ₃ CH=CHCF ₃ (E & Z)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E & Z)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ CHFC=CHF (E & Z)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
HFCs				
	HFC-245fa	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-245eb	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-245ca	1 至 99	1 至 70	1 至 30
	HFC-227ea	1 至 99	1 至 70	1 至 10
	HFC-236ea	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-236fa	1 至 99	1 至 70	1 至 5
	HFC-134a	1 至 99	1 至 70	1 至 15
	HFC-134	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-152a	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-32	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-125	1 至 99	1 至 70	1 至 10
	HFC-143a	1 至 99	1 至 70	1 至 10
	HFC-365mfc	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-161	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-43-10mee	1 至 99	1 至 70	1 至 15
HFES				
	CHF ₂ -O-CHF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -O-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH ₂ F-O-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH ₂ F-O-CH ₃	1 至 99	1 至 70	1 至 50

化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	環-CF ₂ -CH ₂ -CF ₂ -O	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	環-CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -O	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -O-CF ₂ -CHF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ -CF ₂ -O-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -O-CHF-CF ₃	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -O-CF ₂ -CHF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH ₂ F-O-CF ₂ -CHF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ -O-CF ₂ -CH ₃	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -CHF-O-CHF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ -O-CHF-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ -CHF-O-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ -O-CH ₂ -CHF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -O-CH ₂ -CF ₃	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH ₂ F-CF ₂ -O-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -O-CF ₂ -CH ₃	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -CF ₂ -O-CH ₃ (254pc)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH ₂ F-O-CHF-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -CHF-O-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ -O-CHF-CH ₃	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ -CHF-O-CH ₃	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF ₂ -O-CH ₂ -CHF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₂ H-CF ₂ -CF ₂ -O-CH ₃	1 至 99	1 至 70	1 至 50
碳氫化合物				
	丙烷	1 至 99	20 至 95	40 至 95
	丁烷	1 至 99	20 至 95	40 至 95
	異丁烷	1 至 99	20 至 95	40 至 95
	正戊烷(高級HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99

化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	正戊烷(高級正戊烷)	1至99	1至30	1至20
	異戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	異戊烷(高級異戊烷)	1至99	1至30	1至20
	新戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	新戊烷(高級新戊烷)	1至99	1至30	1至20
	環戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	環戊烷(高級環戊烷)	1至99	1至30	1至20
	正己烷	1至99	20至95	40至95
	異己烷	1至99	20至95	40至95
	庚烷	1至99	20至95	40至95
醇				
	甲醇	1至99	10至90	10至80
	乙醇	1至99	10至90	10至80
	丙醇	1至99	10至90	10至80
	異丙醇	1至99	10至90	10至80
	丁醇	1至99	10至90	10至80
	異丁醇	1至99	10至90	10至80
	第三-丁醇	1至99	10至90	10至80
醚				
	二甲基醚	1至99	10至90	10至80
	甲基乙基醚	1至99	10至90	10至80
	二乙基醚	1至99	10至90	10至80
	甲基丙基醚	1至99	10至90	10至80
	甲基異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	乙基丙基醚	1至99	10至90	10至80
	乙基異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二甲氧基甲烷	1至99	10至90	10至80

化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	二乙氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二丙氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二丁氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
醛				
	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
酮				
	丙酮	1至99	10至90	10至80
	甲基乙基酮	1至99	10至90	10至80
	甲基異丁基酮	1至99	10至90	10至80
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	?	?
	所有以上物質加水	?	?	?
	所有以上物質加CO2	?	?	?
	所有以上物質加反式1,2-二氯 乙烯	?	?	?
	所有以上物質加甲酸甲酯	?	?	?
	順式-HFO-1234ze+CO2	?	?	?
	順式-HFO-1234ze+HFO- 1225yez+CO2	?	?	?

化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	順式-HFO-1234ze+HFC-245fa	1至25 / 1至50	1至20/1至25	1至15/1至10

B. 含有順式-1,3,3,3-四氟丙烯之組合物

申請者已經研發出包括順式-1,1,1,3-四氟丙烯(順式HFO-1234ze)作為主要組份及至少一種額外化合物的若干組合物。在此等組合物中，順式HFO-1234ze之量可在寬範圍內變化，包括在考慮組合物中所有其他組份後以順式HFO-1234ze構成該組合物其餘部分的所有情形中。在某些較佳實施例中，順式HFO-1234ze在該組合物中之量可在下列範圍內：自約1重量%至約99重量%；自約30重量%至約99重量%；自約50重量%至約99重量%；自約75重量%至約99重量%；自約85重量%至約99重量%；自約75重量%至約99重量%；自約20重量%至約80重量%；自約90重量%至約99重量%；自約95重量%至約99重量%；自約1重量%至約20重量%；自約1重量%至約40重量%；自約1重量%至約50重量%；自約5重量%至約20重量%；自約5重量%至約40重量%；自約5重量%至約60重量%；自約10重量%至約80重量%；自約10重量%至約90重量%；自約20重量%至約80重量%；及自約20重量%至約90重量%。此類型之較佳組合物闡述於下文中：(其中所有百分比均以重量百分比計且應瞭解其前受詞語"約"的修飾)：

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
HFOS				
	反式-HFO-1234ze	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	HFO-1234yf	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	HFO 1225yeZ	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	HFO 1225yeE	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	HFO 1225yc	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	HFO-1233zd	1 至 99	20 至 80	30 至 70
	HFC-1233xf	1 至 99	20 至 80	30 至 70
	CF ₃ CH=CHCF ₃ (E & Z)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E & Z)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ CHFC=CHF (E & Z)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
HFCs				
	HFC-245fa	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-245eb	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-245ca	1 至 99	1 至 70	1 至 30
	HFC-227ea	1 至 99	1 至 70	1 至 10
	HFC-236ea	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-236fa	1 至 99	1 至 70	1 至 5
	HFC-134a	1 至 99	1 至 70	1 至 15
	HFC-134	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-152a	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-32	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-125	1 至 99	1 至 70	1 至 10
	HFC-143a	1 至 99	1 至 70	1 至 10
	HFC-365mfc	1 至 99	1 至 70	1 至 25

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	HFC-161	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-43-10mee	1 至 99	1 至 70	1 至 15
HFEs				
	CHF2-O-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	環-CF2-CH2-CF2-O	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	環-CF2-CF2-CH2-O	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CF2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-CF2-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CHF-CF3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CF2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CF2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CF2-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-CHF-O-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CHF-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-CHF-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CH2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CH2-CF3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-CF2-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CF2-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-CF2-O-CH3 (254pc)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CHF-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-CHF-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CHF-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-CHF-O-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CH2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CH2-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	CF ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₂ H-CF ₂ -CF ₂ -O-CH ₃	1 至 99	1 至 70	1 至 50
碳氫化合物				
	丙烷	1 至 99	20 至 95	40 至 95
	丁烷	1 至 99	20 至 95	40 至 95
	異丁烷	1 至 99	20 至 95	40 至 95
	正戊烷(高級HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99
	正戊烷(高級正戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
	異戊烷(高級HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99
	異戊烷(高級異戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
	新戊烷(高級HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99
	新戊烷(高級新戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
	環戊烷(高級HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99
	環戊烷(高級環戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
	正己烷	1 至 99	20 至 95	40 至 95
	異己烷	1 至 99	20 至 95	40 至 95
	庚烷	1 至 99	20 至 95	40 至 95
醇				
	甲醇	1 至 99	10 至 90	10 至 80
	乙醇	1 至 99	10 至 90	10 至 80
	丙醇	1 至 99	10 至 90	10 至 80
	異丙醇	1 至 99	10 至 90	10 至 80
	丁醇	1 至 99	10 至 90	10 至 80
	異丁醇	1 至 99	10 至 90	10 至 80
	第三-丁醇	1 至 99	10 至 90	10 至 80
醚				
	二甲基醚	1 至 99	10 至 90	10 至 80
	甲基乙基醚	1 至 99	10 至 90	10 至 80
	二乙基醚	1 至 99	10 至 90	10 至 80

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	甲基丙基醚	1至99	10至90	10至80
	甲基異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	乙基丙基醚	1至99	10至90	10至80
	乙基異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二甲氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二乙氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二丙氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二丁氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
醛				
	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
酮				
	丙酮	1至99	10至90	10至80
	甲基乙基酮	1至99	10至90	10至80
	甲基異丁基酮	1至99	10至90	10至80
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	-	-	-
	所有以上物質加水	?	?	?

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	所有以上物質加CO ₂	?	?	?
	所有以上物質加反式1,2-二氯乙烯	?	?	?
	所有以上物質加甲酸甲酯	?	?	?
	順式-HFO-1234ze+CO ₂	-	-	-
	順式-HFO-1234ze+HFO-1225yez+CO ₂	-	-	-
	順式-HFO-1234ze+HFC-245fa	-	-	-

C. 含有 1,1,1,2,3-五氟丙烯(HFO-1225ye)之組合物

申請者已經研發出包括 1,1,1,2,3-五氟丙烯(HFO-1225ye)作為主要組份及至少一種額外化合物的若干組合物。在此等組合物中，反式HFO-1225ye之量可在寬範圍內變化，包括在考慮組合物中所有其他組份後以反式HFO-1225ye構成該組合物其餘部分的所有情形中。在某些較佳實施例中，HFO-1225ye在該組合物中之量可在下列範圍內：自約1重量%至約99重量%；自約30重量%至約99重量%；自約50重量%至約99重量%；自約75重量%至約99重量%；自約85重量%至約99重量%；自約75重量%至約99重量%；自約20重量%至約80重量%；自約90重量%至約99重量%；自約95重量%至約99重量%；自約1重量%至約20重量%；自約1重量%至約40重量%；自約1重量%至約50重量%；自約5重量%至約20重量%；自約5重量%至約40重量%；自約5重量%至約60重量%；自約10重量%至約80重量%；自約10重量%至約90重量%；及自約20重量%至約80重量%；及自約20重量%至約90重量%。此類型之較佳組合物闡述於下文中：(其中所有百分比均以重量百分比計且應瞭解其前受詞語"

約"的修飾)：

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
HFOS				
	反式-HFO-1234ze	1至99	-	-
	順式-HFO-1234ze	1至99	1至70	1至50
	HFO-1234yf	1至99	1至70	1至50
	HFO 1225yeZ	-	-	-
	HFO 1225yeE	1至99	1至70	1至50
	HFO 1225yc	1至99	1至70	1至50
	HFO-1233zd	1至99	20至80	30至70
	HFC-1233xf	1至99	20至80	30至70
	CF ₃ CH=CHCF ₃ (E&Z)	1至99	1至70	1至50
	(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E & Z)	1至99	1至70	1至50
	(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	1至99	1至70	1至50
	CF ₃ CHF=CHF (E & Z)	1至99	1至70	1至50
	(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1至99	1至70	1至50
HFCs				
	HFC-245fa	1至99	1至70	1至25
	HFC-245eb	1至99	1至70	1至25
	HFC-245ca	1至99	1至70	1至30
	HFC-227ea	1至99	1至70	1至10
	HFC-236ea	1至99	1至70	1至20
	HFC-236fa	1至99	1至70	1至5
	HFC-134a	1至99	1至70	1至15
	HFC-134	1至99	1至70	1至20
	HFC-152a	1至99	1至70	1至20
	HFC-32	1至99	1至70	1至25
	HFC-125	1至99	1至70	1至10
	HFC-143a	1至99	1至70	1至10

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	HFC-365mfc	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-161	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-43-10mee	1 至 99	1 至 70	1 至 15
HFEs				
	CHF2-O-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 to 50
	CHF2-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	環-CF2-CH2-CF2-O	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	環-CF2-CF2-CH2-O	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CF2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-CF2-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CHF-CF3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CF2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CF2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CF2-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-CHF-O-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CHF-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-CHF-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CH2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CH2-CF3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-CF2-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CF2-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-CF2-O-CH3 (254pc)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CHF-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-CHF-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CHF-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-CHF-O-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CH2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	CF ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ F	1至99	1至70	1至50
	CF ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ F	1至99	1至70	1至50
	CF ₂ H-CF ₂ -CF ₂ -O-CH ₃	1至99	1至70	1至50
碳氫化合物				
	丙烷	1至99	20至95	40至95
	丁烷	1至99	20至95	40至95
	異丁烷	1至99	20至95	40至95
	正戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	正戊烷(高級正戊烷)	1至99	1至30	1至20
	異戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	異戊烷(高級異戊烷)	1至99	1至30	1至20
	新戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	新戊烷(高級新戊烷)	1至99	1至30	1至20
	環戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	環戊烷(高級環戊烷)	1至99	1至30	1至20
	正己烷	1至99	20至95	40至95
	異己烷	1至99	20至95	40至95
	庚烷	1至99	20至95	40至95
醇				
	甲醇	1至99	10至90	10至80
	乙醇	1至99	10至90	10至80
	丙醇	1至99	10至90	10至80
	異丙醇	1至99	10至90	10至80
	丁醇	1至99	10至90	10至80
	異丁醇	1至99	10至90	10至80
	第三-丁醇	1至99	10至90	10至80
醚				
	二甲基醚	1至99	10至90	10至80
	甲基乙基醚	1至99	10至90	10至80

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	二乙基醚	1至99	10至90	10至80
	甲基丙基醚	1至99	10至90	10至80
	甲基異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	乙基丙基醚	1至99	10至90	10至80
	乙基異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二甲氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二乙氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二丙氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二丁氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
醛				
	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
酮				
	丙酮	1至99	10至90	10至80
	甲基乙基酮	1至99	10至90	10至80
	甲基異丁基酮	1至99	10至90	10至80
其他				
	甲酸甲酯	1至99	10至90	10至80
額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	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

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	順式-HFO-1234ze+HFO-1225yez	-	-	-
	所有以上物質加水	?	?	?
	所有以上物質加CO ₂	?	?	?
	所有以上物質加反式 1,2-二氯乙烯	?	?	?
	所有以上物質加甲酸甲酯	?	?	?
	順式-HFO-1234ze+CO ₂	?	?	?
	順式-HFO-1234ze+HFO-1225yez+CO ₂	-	-	-
	順式-HFO-1234ze+HFC-245fa	?	?	?

D. 含有 1,1,1-三氯, 3-氯丙烯(HFO-1233ZD)之組合物

申請者已經研發出包括 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (HFO-1233zd) 作為主要組份及至少一種額外化合物的若干組合物。在此等組合物中，HFO-1233zd之量可在寬範圍內變化，包括在考慮組合物中所有其他組份後以HFO-1233zd構成該組合物其餘部分的所有情形中。在某些較佳實施例中，HFO-1233zd在該組合物中之量可在下列範圍內：自約1重量%至約99重量%；自約30重量%至約99重量%；自約50重量%至約99重量%；自約75重量%至約99重量%；自約85重量%至約99重量%；自約75重量%至約99重量%；自約20重量%至約80重量%；自約90重量%至約99重量%；自約95重量%至約99重量%；自約1重量%至約20重量%；自約1重量%至約40重量%；自約1重量%至約50重量%；自約5重量%至約20重量%；自約5重量%至約40重量%；自約5重量%至約60重量%；自約10重量%至約80重量%；自約10重量%至約90重量%；自約20重量%至約80重量%；及自約20重量%至約90重量%。此類型之較佳組合物闡述於下文中：(其中所有百分

比均以重量百分比計且應瞭解其前受詞語"約"的修飾)：

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
HFOS				
	反式-HFO-1234ze	1 至 99	20 至 99	30 至 99
	順式-HFO-1234ze	1 至 99	20 至 99	30 至 99
	HFO-1234yf	1 至 99	20 至 99	30 至 99
	HFO 1225yeZ	1 至 99	20 至 99	30 至 99
	HFO 1225yeE	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	HFO 1225yc	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	HFC-1233xf	1 至 99	20 至 80	30 至 70
	CF ₃ CH=CHCF ₃ (E&Z)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E & Z)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF ₃ CHFC=CHF (E & Z)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1 至 99	1 至 70	1 至 50
HFC				
	HFC-245fa	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-245eb	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-245ca	1 至 99	1 至 70	1 至 30
	HFC-227ea	1 至 99	1 至 70	1 至 10
	HFC-236ea	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-236fa	1 至 99	1 至 70	1 至 5
	HFC-134a	1 至 99	1 至 70	1 至 15
	HFC-134	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-152a	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-32	1 至 99	1 至 70	1 至 25
	HFC-125	1 至 99	1 至 70	1 至 10
	HFC-143a	1 至 99	1 至 70	1 至 10
	HFC-365mfc	1 至 99	1 至 70	1 至 25

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	HFC-161	1 至 99	1 至 70	1 至 20
	HFC-43-10mee	1 至 99	1 至 70	1 至 15
HFE				
	CHF2-O-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	環-CF2-CH2-CF2-O	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	環-CF2-CF2-CH2-O	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CF2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-CF2-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CHF-CF3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CF2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CF2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CF2-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-CHF-O-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CHF-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-CHF-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CH2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CH2-CF3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-CF2-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CF2-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-CF2-O-CH3 (254pc)	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CH2F-O-CHF-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-CHF-O-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CHF-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-CHF-O-CH3	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CHF2-O-CH2-CHF2	1 至 99	1 至 70	1 至 50
	CF3-O-CH2-CH2F	1 至 99	1 至 70	1 至 50

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	CF ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ F	1至99	1至70	1至50
	CF ₂ H-CF ₂ -CF ₂ -O-CH ₃	1至99	1至70	1至50
碳氫化合物				
	丙烷	1至99	20至95	40至95
	丁烷	1至99	20至95	40至95
	異丁烷	1至99	20至95	40至95
	正戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	正戊烷(高級正戊烷)	1至99	1至30	1至20
	異戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	異戊烷(高級異戊烷)	1至99	1至30	1至20
	新戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	新戊烷(高級新戊烷)	1至99	1至30	1至20
	環戊烷(高級HFO)	1至99	50至99	60至99
	環戊烷(高級環戊烷)	1至99	1至30	1至20
	正己烷	1至99	20至95	40至95
	異己烷	1至99	20至95	40至95
	庚烷	1至99	20至95	40至95
醇				
	甲醇	1至99	10至90	10至80
	乙醇	1至99	10至90	10至80
	丙醇	1至99	10至90	10至80
	異丙醇	1至99	10至90	10至80
	丁醇	1至99	10至90	10至80
	異丁醇	1至99	10至90	10至80
	第三-丁醇	1至99	10至90	10至80
醚				
	二甲基醚	1至99	10至90	10至80
	甲基乙基醚	1至99	10至90	10至80
	二乙基醚	1至99	10至90	10至80

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	甲基丙基醚	1至99	10至90	10至80
	甲基異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	乙基丙基醚	1至99	10至90	10至80
	乙基異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二異丙基醚	1至99	10至90	10至80
	二甲氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二乙氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二丙氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
	二丁氧基甲烷	1至99	10至90	10至80
醛				
	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
酮				
	丙酮	1至99	10至90	10至80
	甲基乙基酮	1至99	10至90	10至80
	甲基異丁基酮	1至99	10至90	10至80
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	?	?
	所有以上物質加水	?	?	?

額外化合物		較佳範圍	更佳範圍	最佳範圍
	所有以上物質加CO ₂	?	?	?
	所有以上物質加反式 1,2-二氯乙烯	?	?	?
	所有以上物質加甲酸甲酯	?	?	?
	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

在其中共起泡劑包含H₂O之較佳實施例中，該組合物包含佔起泡劑組合物總量之約5重量%至約50重量%之量的H₂O，更佳地，佔起泡劑總量之約10重量%至約40重量%且尤佳地，佔起泡劑總量之約10%至約20重量%。

在其中共起泡劑包含CO₂之較佳實施例中，該組合物包含佔起泡劑組合物總量之約5重量%至約60重量%之量的CO₂，更佳地，佔起泡劑總量之約20重量%至約50重量%且尤佳地，佔起泡劑總量之約40重量%至約50重量%。

在其中共起泡劑包含醇(較佳為C₂、C₃及/或C₄醇)之較佳實施例中，該組合物包含佔起泡劑組合物總量之約5重量%至約40重量%之量的醇，更佳地，佔起泡劑總量之約10重量%至約40重量%且尤佳地，佔起泡劑總量之約15重量%至約25重量%。

對於包括HFC共起泡劑之組合物而言，該HFC共起泡劑(較佳為C₂、C₃、C₄及/或C₅ HFC)且尤佳為二氟甲烷(HFC-152a)(對於擠出熱塑膠而言，HFC-152a為尤佳)及/或五氟丙烷(HFC-245))較佳以佔起泡劑組合物總量之約5

重量%至約80重量%之量存於該組合物中，更佳地，佔起
泡劑總量之約10重量%至約75重量%且尤佳地，佔起泡劑
總量之約25重量%至約75重量%。進而言之，在此等實施
例中，HFC較佳為C2-C4 HFC且尤佳為C3 HFC，在某些實
施例中，極佳者係五-氟化C3 HFC，例如，HFC-245fa。

對於包括HFE共起泡劑之組合物而言，該HFE共起泡劑
(較佳為C2、C3、C4及/或C5 HFE)且尤佳為HFE-254 (尤其
包括HFE-254pc)較佳以佔起泡劑組合物總量之約5重量%
至約80重量%之量存於該組合物中，更佳地，佔起泡劑總
量之約10重量%至約75重量%且尤佳地，佔起泡劑總量之
約25重量%至約75重量%。進而言之，在此等實施例中，
該HFE較佳為C2-C4 HFE且尤佳為C3 HFC，在某些實施例
中，極佳者係四-氟化C3 HFE。

對於包括HC共起泡劑之組合物而言，該HC共起泡劑(較
佳為C3、C4及/或C5 HC)較佳以佔起泡劑組合物總量之約5
重量%至約80重量%之量存於該組合物中且尤佳地，佔起
泡劑總量之約20重量%至約60重量%。

方法及系統

預計，所有目前已知且可用之形成發泡體的方法及系統
可容易地適用於本發明。舉例而言，本發明之方法通常需
要將本發明之起泡劑納入可發泡或形成發泡體之組合物中
且隨後使該組合物發泡，較佳地，藉由包括使本發明之起
泡劑體積膨脹在內的一個步驟或一系列步驟來達成。概言
之，預計，納入起泡劑及發泡之目前使用的系統及裝置可

容易地改造以適用於本發明。實際上，據信，本發明之一個優點係提供通常與現存發泡方法及系統相容之改良起泡劑。

因此，彼等熟悉此項技術者應理解：本發明包括可發泡所有類型之發泡體(包括熱固性發泡體、熱塑性發泡體及在適當位置形成之發泡體)之方法及系統。因此，本發明之一個態樣係本發明起泡劑在相關習用發泡設備(例如，聚胺基甲酸酯發泡設備)中習用加工條件下之使用。因此，本發明方法包括母料型操作、摻合型操作、第三蒸氣起泡劑添加及在泡沫頭之起泡劑添加。

就熱塑性發泡體而言，較佳方法通常包括將本發明之起泡劑納入熱塑性材料(較佳為諸如聚烯烴等之熱塑性聚合物)中且隨後將該熱塑性材料置於可有效發泡之條件下。舉例而言，將起泡劑納入熱塑性材料中之步驟可包括將起泡劑納入含有該熱塑性材料之螺桿擠出機中且發泡步驟可包括降低對熱塑性材料之壓力並藉此使起泡劑膨脹並造成該材料發泡。

彼等熟習此項技術者應瞭解：尤其是就本文所含揭示內容而言，形成本發明起泡劑及/或在可發泡組合物中添加本發明起泡劑之順序及方式一般不會影響本發明之可操作性。舉例而言，在可擠出發泡體之情形中，起泡劑之各種組份且甚至為可發泡組合物之各組份不可能在添加至擠出設備中之前混合，或甚至該等組份不可添加至擠出設備相同位置處。進而言之，該起泡劑可直接或作為預混合物之

一部分地納入，隨後將該預混合物進一步添加至可發泡組合物之其他部分中。

因此，在某些實施例中，可能需要將一種或多種發泡劑組份納入擠出機之第一位置處(該第一位置係位於添加該發泡劑之一種或多種其他組份之位置上游)以期望該等組份會在該擠出機中混合在一起及/或以此方式更有效地操作。然而，在某些實施例中，需預先混合起泡劑之兩種或更多種組份並將其直接或作為預混合物之一部分一起納入可發泡組合物中，隨後可將該預混合物進一步添加至該可發泡組合物之其他部分中。

本發明之一個實施例係關於形成發泡體且較佳形成聚胺基甲酸酯發泡體及聚異氰脲酸酯發泡體之方法。該等方法通常包括提供本發明之起泡劑組合物，於可發泡組合物中直接或間接添加該起泡劑組合物，且使該可發泡組合物在可有效形成發泡體或蜂窩狀結構之條件下反應，如此項技術所熟知般。任何此項技術所熟知之方法，例如，彼等闡述於以引用方式併入本文之"*Polyurethanes Chemistry and Technology*"(第I卷及第II卷，Saunders及Frisch, 1962, John Wiley及Sons, New York, NY)中者均可用於或經修改用於本發明之發泡體實施例中。通常，此等較佳方法包括藉由組合異氰酸酯、多元醇或多元醇混合物、含有一種或多種本發明組合物之起泡劑或起泡劑混合物及其他材料(例如，觸媒、表面活性劑及(視情況)阻燃劑、著色劑或其他添加劑)來製備聚胺基甲酸酯發泡體或聚異氰脲酸酯發泡

體。

在許多應用中可方便地以預摻合調配物形式提供用於聚胺基甲酸酯發泡體或聚異氰脲酸酯發泡體之組份。最常見的是將發泡體調配物預摻合成兩種組份。異氰酸酯及視情況某些表面活性劑和起泡劑構成第一種組份，通常稱為"A"組份。多元醇或多元醇混合物、表面活性劑、觸媒、起泡劑、阻燃劑及其他異氰酸酯反應組份構成第二種組份，通常稱作"B"組份。因此，可藉由使A與B兩種組份混合在一起來容易地製備聚胺基甲酸酯發泡體或聚異氰脲酸酯發泡體，對於少量製備可藉由手動方式混合且較佳地藉由機器混合技術來形成區塊、平板、層壓板、澆注面板及其他成品、噴射用發泡體、泡沫及諸如此類。視情況，可將諸如阻燃劑、著色劑、輔助起泡劑及甚至其他多元醇等其他成份作為一種或多種額外蒸氣添加至混合頭或反應位置。然而，最佳地，可將該等合併至上述一種B組份中。

本發明方法及系統亦包括形成含有本發明起泡劑之單一組份發泡體，較佳為聚胺基甲酸酯發泡體。在某些較佳實施例中，一部分起泡劑包含於發泡體形成劑中，較佳地，藉由將其在容器內壓力下溶於液體發泡體形成劑中來達成，第二部分起泡劑係作為另一氣相存在。在此等系統中，所含/所溶解起泡劑在很大程度上可造成發泡體膨脹且另一氣相起賦予發泡體形成劑推進力之作用。此單一組份系統通常且較佳封裝於容器(例如，氣溶膠型罐)中且因此本發明之起泡劑可使發泡體膨脹及/或為自該包裝轉運

發泡體/可發泡材料提供能量且較佳具有該兩種功用。在某些實施例中，此等系統及方法包括用經充分調配之系統(較佳為異氰酸酯/多元醇系統)填充該包裝並將本發明之氣相起泡劑納入該包裝(較佳為氣溶膠型罐)中。

任一種業內熟知的方法(例如，彼等闡述於"聚胺基甲酸酯化學與技術(Polyurethanes Chemistry and Technology)"第I及II卷，Saunders及Frisch，1962，John Wiley及Sons，New York，NY中者，此文獻以引用方式併入本文中)均可用於或經改造用於本發明發泡體形成實施例中。

本發明亦涵蓋：在某些實施例中，可能需要利用呈超臨界或近鄰界狀態之本發明組合物作為起泡劑。

發泡體

本發明亦係關於自含有包含本發明組合物之起泡劑的聚合物發泡體調配物製備的所有發泡體，包括但不限於閉孔發泡體、開孔發泡體、剛性發泡體、撓性發泡體、整皮發泡體及諸如此類。申請者已發現，本發明之發泡體(且尤其是諸如聚胺基甲酸酯發泡體等熱固性發泡體)的一個優點係能夠(較佳在熱固性發泡體實施例中)達成超常的熱性能，例如，可藉由K-因數或 λ 加以量測者，尤其且較佳在低溫條件下。儘管預計本發明之發泡體，尤其是本發明之熱固性發泡體可用於各種應用中，但在某些較佳實施例中，本發明包括本發明之應用型發泡體，包括製冷機發泡體、冷凍機發泡體、製冷機/冷凍機發泡體、儀錶板發泡體、及其他冷卻或低溫製造應用。

在某些較佳實施例中，本發明之發泡體提供一種或多種超常特徵、特性及/或性質，包括：隔熱效率(尤其是對於熱固性發泡體而言)、尺寸穩定性、抗壓強度、隔熱性陳化，除與許多本發明之較佳起泡劑相關之低臭氧消耗潛能值及低全球變暖潛能值外。在某些極佳實施例中，本發明提供熱固性發泡體，包括形成發泡體製品之此等發泡體，其相對於使用相同量之相同起泡劑(或常用起泡劑HFC-245fa)而不使用本發明之式I化合物製造的發泡體呈現改良導熱性。在某些極佳實施例中，本發明之熱固性發泡體(且較佳為聚胺基甲酸酯發泡體)在40°F下呈現不大於約0.14，更佳不大於0.135且尤佳不大於0.13之K-因數(BTU，in/hr ft² °F)。進而言之，在某些實施例中，較佳地，本發明之熱固性發泡體且較佳為聚胺基甲酸酯發泡體在75°F下呈現不大於約0.16，更佳不大於0.15且尤佳不大於0.145之K-因數(BTU，in/hr ft² °F)。

在其他較佳實施例中，本發明發泡體相對於用本發明範圍外之起泡劑所產生的發泡體呈現改良機械性質。舉例而言，本發明之某些較佳實施例提供具有優於(且較佳為至少約10相對百分比且尤佳為至少約15相對百分比)在實質等同條件下藉由使用由環戊烷構成之起泡劑所產生發泡體之抗壓強度的發泡體及發泡體製品。進而言之，較佳地，在某些實施例中，按照本發明所產生發泡體具有在商業上相當於在實質相同條件(只是其中起泡劑係由HFC-245fa構成)下由製造發泡體所產生抗壓強度的抗壓強度。在某些

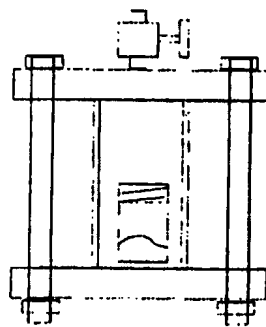
較佳實施例中，本發明之發泡體呈現至少約12.5%屈服率(在平行及垂直方向上)且尤佳為至少約13%屈服率(在每一該等方向上)之抗壓強度。

實例

提供下列實例僅出於闡釋本發明之目的而非意欲限制本發明之範圍。

實例1A-聚苯乙烯發泡體

此實例闡明本發明兩較佳實施例之起泡劑的使用(即，HFO-1234ze及HFO-1234yf之使用)及聚苯乙烯發泡體之製備。已確認可幫助確定特定起泡劑及聚合物是否能夠產生發泡體及該發泡體之品質的測試設備及方案。在容器中混合經研磨聚合物(Dow Polystyrene 685D)與基本上由HFO-1234ze構成之起泡劑。該容器之示意圖示於下文中。該容器體積係 200 cm^3 且其係由2個管凸緣及一直徑為2-英吋且長為4英吋之Schedule 40不銹鋼管製成。將該容器置於烘箱中，其中溫度設為介於約 190°F 至約 285°F 之間，對於聚苯乙烯而言較佳為 265°F ，並使該容器保持在該烘箱中直至溫度達到平衡。



隨後釋放容器中之壓力，迅速產生泡沫狀聚合物。當起泡劑溶於聚合物中時，該起泡劑可增塑該聚合物。使用此方法如此製成的兩發泡體之最終密度在表1中給出，作為用反式-HFO-1234ze及HFO-1234yf製成的發泡體之密度示出。該等數據顯示：根據本發明可獲得發泡體聚苯乙烯。在此方面，應注意：在約室溫下，聚苯乙烯之體積密度係 1050 kg/m^3 或 65.625 lb/ft^3 。

表 1

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

實例 1B-聚苯乙烯發泡體

此實例闡明HFO-1234ze單獨作為在雙螺桿型擠出機中所形成聚苯乙烯發泡體之起泡劑的效能。在此實例中所用設備係具有下列特徵之Leistritz雙螺桿擠出機：

30 mm共轉螺桿

L:D比率=40:1

將該擠出機分成10個部分，每一部分代表4:1之L:D。將該聚苯乙烯樹脂導入第一部分中，將該起泡劑導入第六部分中，其中擠出物存於第十部分中。該擠出機主要作為熔融/混合擠出機操作。後續冷卻擠出機以串列方式連接，其設計特徵係：

Leistritz雙螺桿擠出機

40 mm共轉螺桿

L:D比率=40:1

模具：5.0 mm圓形

在上文所指定條件下，將聚苯乙烯樹脂（即，Nova Chemical- 一般擠出級聚苯乙烯，確認為Nova 1600）餵送至擠出機中。該樹脂具有375°F-525°F之推薦熔融溫度。該擠出機在模具處之壓力係1320磅/平方英吋(psi)且在該模具處之溫度係約115°C。

將基本上由反式HFO-1234ze構成之起泡劑在上文所述位置處添加至擠出機中，其中包含佔起泡劑總量之約0.5重量%的滑石粉作為成核劑。按照本發明，使用濃度為10重量%、12重量%及14重量%之起泡劑來產生發泡體。所產生發泡體之密度係介於約0.1克/立方公分至0.07克/立方公分之間，其中蜂窩狀結構大小係約49微米至約68微米。直徑為約30毫米之發泡體在視覺上具有很好的品質、十分精密的蜂窩狀結構尺寸、沒有可見的或明顯的吹穴或空隙。

實例1C-聚苯乙烯發泡體

重複實例1B之此程序，只是該發泡劑包含約50重量%之反式HFO-1234ze及50重量%之HFC-245fa以及實例1B所示濃度之成核劑。在起泡劑濃度為約10%及12%時，製得泡沫狀聚苯乙烯。所產生發泡體之密度係約0.09克/立方公分，蜂窩狀結構尺寸為約200微米。直徑為約30毫米之發泡體在視覺上具有很好的品質、十分精密的蜂窩狀結構、沒有可見的或明顯的空隙。

實例 1D-聚苯乙烯發泡體

重複實例 1B 之此程序，只是該發泡劑包含約 80 重量 % 之 HFO-1234ze 及 20 重量 % 之 HFC-245fa 以及實例 1B 所示濃度之成核劑。在起泡劑濃度為約 10% 及 12% 時，製得泡沫狀聚苯乙烯。所產生發泡體之密度係約 0.08 克/立方公分，蜂窩狀結構尺寸為約 120 微米。直徑為約 30 毫米之發泡體在視覺上具有很好的品質、十分精密的蜂窩狀結構、沒有可見的或明顯的空隙。

實例 1E-聚苯乙烯發泡體

重複實例 1B 之此程序，只是該發泡劑包含約 80 重量 % 之 HFO-1234ze 及 20 重量 % 之 HFC-245fa 以及實例 1B 所示濃度之成核劑。在起泡劑濃度為約 10% 及 12% 時，製得泡沫狀聚苯乙烯。而且，發泡體之密度係在 0.1 克/立方公分範圍內。直徑為約 30 毫米之發泡體在視覺上具有很好的品質、精密的蜂窩狀結構、沒有可見的或明顯的空隙。

實例 1F-聚苯乙烯發泡體

重複實例 1E 之此程序，只是略去成核劑。發泡體之密度係在 0.1 克/立方公分範圍內且蜂窩直徑係約 400。直徑為約 30 毫米之發泡體在視覺上具有很好的品質、精密的蜂窩狀結構、沒有可見的或明顯的空隙。

實例 2 -聚胺基甲酸酯發泡體抗壓強度

此實例闡明與碳氫化合物共起泡劑組合使用之 HFO-1234ze 及其異構體之效能且具體而言，闡明包含 HFO-1234ze 及環戊烷共起泡劑之組合物在聚胺基甲酸酯發泡體

之抗壓強度效能中的使用。

本發明提供可購得製冷應用型聚胺基甲酸酯發泡體調配物(發泡體形成劑)。多元醇摻合物係由市售多元醇、觸媒及表面活性劑構成。此調配物適用於氣相起泡劑。標準市售聚胺基甲酸酯加工設備可用於發泡體形成過程。形成包含約60莫耳%濃度之HFO-1234ze (包括其異構體)及約40莫耳%濃度之環戊烷(以起泡劑總量計)的氣相起泡劑組合。此實例闡明HFO-1234ze (包括其異構體)與環戊烷共起泡劑之組合的物理性質效能。下表2報告與使用由HFC-245fa構成之起泡劑及由環戊烷構成之起泡劑所製造的發泡體相比，使用本發明之起泡劑以類似方式機器製造的聚胺基甲酸酯發泡體之抗壓強度。

表 2

起泡劑	抗壓強度	
	平行	
垂直		
	%屈服率	%屈服率
HFO 1234ze/環戊烷	13.513	14.672
HFC-245fa	13.881	14.994
環戊烷	11.462	10.559

藉由此實例所闡明一個出乎意料的結果係能夠在習用發泡體加工設備中(且具體而言，係在聚胺基甲酸酯加工設備中)加工HFO-1234ze及HFC-1234ze/HFC摻合物。迄今為止，此可能具有如下最大優點：其能夠藉助各類系統及設備來加工發泡體，包括母料型摻合設備、氣相起泡劑摻合設備、起泡劑之第三蒸氣添加、或在發泡體頭部之起泡劑

添加。

實例3-聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

製備聚胺基甲酸酯發泡體且其經改造適合用作商業"應用型"聚胺基甲酸酯調配物。在實例2中所述相同發泡體調配物可結合相同標準市售聚胺基甲酸酯用於發泡體形成製程。製備若干系統，其中每一系統使用等同組份、系統及設備，不同起泡劑。除本發明之起泡劑外，HFC-134a、HFC-245fa及環戊烷各自亦作為起泡劑加以測試。在每一系統中，在多元醇摻合物中添加實質上相同莫耳濃度之起泡劑。該多元醇摻合物係由市售多元醇、觸媒及表面活性劑構成。按照標準商業生產操作(例如，用於製造供製冷應用之發泡體的商業操作)來製備發泡體。計算所製得發泡體之k-因數且此資訊報告於下表3中。出於基準比較目的，使用HFC-134a製備發泡體，對此可參照商業數據。此等發泡體之k-因數數據示於表3中。

表 3

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

此實例闡明HFO-1234ze及其異構體之k-因數效能，當替代聚胺基甲酸酯調配物之HFO-1234ze起泡劑時。使用等莫

耳濃度之基準發泡體代替HFO-1234ze。表3數據表明HFO-1234ze發泡體k-因數被視為較HFC-134a或環戊烷發泡體為佳。

實例4-聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

此實例闡明包含下列之起泡劑的效能：HFO-1234ze（包括其異構體）與各種用於製備聚胺基甲酸酯發泡體之HFC共起泡劑的組合。使用在實例2及實例3中所用相同發泡體調配物、設備及程序，只是起泡劑不同。製備包含佔起泡劑總量之約80重量%之HFO-1234ze（包括其異構體）及佔起泡劑總量之約20重量%之HFC-245fa的起泡劑。除本發明之起泡劑外，已測試各自作為起泡劑之HFC-134a及環戊烷。在每一系統中，將實質上相同莫耳濃度之起泡劑添加至多元醇摻合物中。隨後使用此起泡劑形成發泡體並量測該發泡體之k-因數。下表4闡明HFO-1234ze（包括其異構體）與HFC共起泡劑組合使用時之組合之k-因數效能。

表 4

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

藉由此實例所闡明一個出乎意料的結果係能夠在習用聚胺基甲酸酯處理設備中加工HFO-1234ze及HFC-

1234ze/HFC 摻合物。迄今為止，此可能具有如下最大優點：其能夠藉助各類系統及設備來加工發泡體，包括母料型摻合設備、氣相起泡劑摻合設備、起泡劑之第三蒸氣添加、或在發泡體頭部之起泡劑添加。

實例5-聚胺基甲酸酯發泡體K-因數

此實例進一步闡明本發明之起泡劑在用於生產聚胺基甲酸酯發泡體時之出乎意料的效能。製造三種應用型聚胺基甲酸酯發泡體，每種發泡體使用實質上相同的材料、程序及設備來形成，只是使用不同的起泡劑。多元醇系統係經改造可與液體起泡劑一起使用的可購得應用型調配物。發泡體機器用於形成發泡體。使用基本上等莫耳濃度之起泡劑。在形成後，將每一發泡體切成適用於量測k-因數之試樣，發現該等k-因數係如在下文下表5B中所示。起泡劑組合物佔起泡劑總量之重量百分比揭示於下表5A中：

表 5A

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

*100%順式

表 5B

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

在表 8C 中所報告結果闡明使用此等濃度之本發明化合物 (HFO-1234ze) 與環戊烷及 HFC-245fa 之組合作為熱固性發泡體之共起泡劑並不會以不利的方式影響 HFO-1234ze (在單獨或與 HFC-245fa 一起使用時) 之 k-因數效能。此係出乎意料的結果，此乃因在起泡劑調配物中使用大量環戊烷會對 k-因數效能具有不利影響。

實例 6-聚胺基甲酸酯發泡體 K-因數

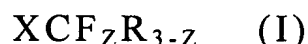
使用與實例 5 相同之多元醇調配物及異氰酸酯實施另一實驗。藉由手動混合來製備發泡體。起泡劑包含式 II 之化合物 (即，HFCO-1233zd (CF₃CH=CHCl)*)，其佔可發泡組合物之莫耳百分比與實例 5 之起泡劑大約相同。發現 K-因數係如在下表 6 中所指明。

表 6

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

五、中文發明摘要：

本發明揭示起泡劑組合物、可發泡組合物、發泡體、發泡方法及/或泡沫製品，其包含一種或多種C2至C6氟烯烴，更佳為包含一種或多種C3至C5氟烯烴，且尤佳地，包含一種或多種具有如下式I之化合物：



其中X係C₁、C₂、C₃、C₄或C₅不飽和、經取代或未經取代基團，每一R獨立地為Cl、F、Br、I或H，且z係1至3，通常，較佳地，本發明之氟烯烴具有至少四個(4)鹵素取代基，其中至少三個係F且尤佳地，該等鹵素取代基均不為Br。

六、英文發明摘要：

Disclosed are blowing agent compositions, foamable compositions, foams, foaming methods and/or foamed articles comprising one or more C2 to C6 fluoroalkenes, more preferably one or more C3 to C5 fluoroalkenes, and even more preferably one or more compounds having Formula I as follows:



where X is a C₁, C₂, C₃, C₄, or C₅ unsaturated, substituted or unsubstituted radical, each R is independently Cl, F, Br, I or H, and z is 1 to 3, it generally being preferred that the fluoroalkene of the present invention has at least four (4) halogen substituents, at least three of which are F and even more preferably none of which are Br.

十、申請專利範圍：

1. 一種起泡劑，其包含：

(a)反式-1,1,1,3-四氟丙烯(反式HFO-1234ze)；及

(b)至少一種選自由下列組成之群的化合物：除反式HFO-1234ze外之氟烯烴；碳氫化合物；氫氟碳化合物(HFC)、醚、醇、醛、酮、甲酸甲酯、甲酸、水、反式-1,2-二氯乙烯、二氧化碳及任何兩種或更多種此等物質之組合。

2. 如請求項1之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種除反式HFO-1234ze外之氟烯烴。

3. 如請求項2之起泡劑，其中該至少一種除反式HFO-1234ze外之氟烯烴係選自由下列組成之群：順式-1,1,1,3-四氟丙烯(順式HFO-1234ze)；1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)；1,1,1,三氟,3氯-丙烯(HFCO-1233zd)；及1,1,1,2,3-五氟丙烯(HFO-1225yez)及任何兩種或更多種此等物質。

4. 如請求項3之起泡劑，其中該至少一種除反式HFO-1234ze外之氟烯烴係選自由順式HFO-1234ze；HFO-1234yf；HFO-1225yez及任何兩種或更多種此等物質組成之群且其係以自約1重量%至約50重量%之量存於該組合物中。

5. 如請求項3之起泡劑，其中該至少一種除反式HFO-1234ze外之氟烯烴包括HFO-1233zd且其係以自約20重量%至約80重量%之量存於該組合物中。

6. 如請求項1之起泡劑，其包含至少一種選自由下列組成之群的HFC：HFC-245fa、HFC-245eb、HFC-245ca、HFC-227ea、HFC-236ea、HFC-236fa、HFC-134a、HFC-134、HFC-152a、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-365mfc、HFC-161、HFC-43-10mee及任何兩種或更多種此等物質。
7. 如請求項6之起泡劑，其中該至少一種HFC係選自由HFC-245fa、HFC-32、HFC-365mfc及任何兩種或更多種此等物質組成之群且其係以自約1重量%至約25重量%之量存於該組合物中。
8. 如請求項7之起泡劑，其中該至少一種HFC包括HFC-236fa且其係以自約1重量%至約5重量%之量存於該組合物中。
9. 如請求項1之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種烴。
10. 如請求項9之起泡劑，其中該至少一種碳氫化合物係選自由丙烷、丁烷、異丁烷、正己烷、異己烷、庚烷及任何兩種或更多種此等物質組成之群且其係以自約20重量%至約95重量%之量存於該組合物中。
11. 如請求項1之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種醇。
12. 如請求項11之起泡劑，其中該至少一種醇係選自由甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第三-丁醇組成之群。

13. 如請求項1之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種醚。
14. 如請求項13之起泡劑，其中該至少一種醚係選自由下列組成之群：二甲基醚、甲基乙基醚、二乙基醚、甲基丙基醚、甲基異丙基醚、乙基丙基醚、乙基異丙基醚、二丙基醚、二異丙基醚、二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、二丙氧基甲烷、二丁氧基甲烷及任何兩種或更多種此等物質。
15. 如請求項14之起泡劑，其中該至少一種醚係選自由下列組成之群：二甲基醚、甲基乙基醚、二乙基醚、甲基丙基醚、甲基異丙基醚、二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷及任何兩種或更多種此等物質且其係以自約10重量%至約80重量%之量存於該組合物中。
16. 如請求項1之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種醛。
17. 如請求項16之起泡劑，其中該至少一種醛係選自由甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、異丁醛及任何兩種或更多種此等物質組成之群。
18. 如請求項1之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種酮。
19. 如請求項18之起泡劑，其中該至少一種酮係選自由丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及任何兩種或更多種此等物質組成之群。
20. 如請求項1之起泡劑，其中該至少一種化合物係選自由

水、反式-1,2二氯乙烯及任何兩種或更多種此等物質組成之群且其係以自約1重量%至約30重量%之量存於該組合物中。

21. 一種起泡劑，其包含：

(a) 1,1,1,三氟,3-氯-丙烯(HFCO-1233zd)；及

(b) 至少一種選自由下列組成之群的化合物：除HFCO-1233zd外之氟烯烴；碳氫化合物；氫氟碳化合物(HFC)、醚、醇、醛、酮、甲酸甲酯、甲酸、水、反式-1,2-二氯乙烯、二氧化碳及任何兩種或更多種此等物質之組合。

22. 如請求項21之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種除HFCO-1233zd外之氟烯烴。

23. 如請求項21之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種HFC。

24. 如請求項23之起泡劑，其中該至少一種HFC係選自由下列組成之群：HFC-245fa、HFC-245eb、HFC-245ca、HFC-227ea、HFC-236ea、HFC-236fa、HFC-134a、HFC-134、HFC-152a、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-365mfc、HFC-161、HFC-43-10mee及任何兩種或更多種此等物質。

25. 如請求項21之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種烴。

26. 如請求項25之起泡劑，其中該至少一種碳氫化合物係選自由下列組成之群：丙烷、丁烷、異丁烷、正戊烷、異

戊烷、新戊烷、環戊烷、環戊烷、正己烷、異己烷、庚烷及任何兩種或更多種此等物質之組合。

27. 如請求項21之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種醇。
28. 如請求項27之起泡劑，其中該至少一種醇係選自由甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第三-丁醇組成之群。
29. 如請求項21之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種醚。
30. 如請求項29之起泡劑，其中該至少一種醚係選自由下列組成之群：二甲基醚、甲基乙基醚、二乙基醚、甲基丙基醚、甲基異丙基醚、乙基丙基醚、乙基異丙基醚、二丙基醚、二異丙基醚、二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、二丙氧基甲烷、二丁氧基甲烷及任何兩種或更多種此等物質。
31. 如請求項21之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種醛。
32. 如請求項31之起泡劑，其中該至少一種醛係選自由甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、異丁醛及任何兩種或更多種此等物質組成之群。
33. 如請求項21之起泡劑，其中該至少一種化合物包括至少一種酮。
34. 如請求項33之起泡劑，其中該至少一種酮係選自由丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及任何兩種或更多種此

等物質組成之群。

35. 如請求項21之起泡劑，其中該至少一種化合物係選自由甲酸甲酯、甲酸、水、反式-1,2二氯乙烯、二氧化碳及任何兩種或更多種此等物質組成之群。
36. 一種可發泡組合物，其包含發泡體形成劑及如請求項1之起泡劑。
37. 一種可發泡組合物，其包含發泡體形成劑及如請求項21之起泡劑。
38. 如請求項36之可發泡組合物，其中該發泡體形成劑包括至少一種熱固性發泡體組份，該組份係選自能夠形成下列之組份：聚胺基甲酸酯發泡體、聚異氰脲酸酯發泡體、酚類發泡體及兩種或更多種此等發泡體。
39. 如請求項36之可發泡組合物，其中該發泡體形成劑包括至少一種選自下列之熱塑性發泡體組份：單乙烯基芳香族化合物、基於乙烯之化合物、基於丙烯之聚合物及此等物之組合。
40. 如請求項37之可發泡組合物，其中該發泡體形成劑包括至少一種熱固性發泡體組份，該組份選自能夠形成下列之組份：聚胺基甲酸酯發泡體、聚異氰脲酸酯發泡體、酚類發泡體及兩種或更多種此等物質。
41. 如請求項37之可發泡組合物，其中該發泡體形成劑包括至少一種選自下列之熱塑性發泡體組份：單乙烯基芳香族化合物、基於乙烯之化合物、基於丙烯之聚合物及此等物之組合。

42. 一種發泡體預混合物組合物，其包含多元醇及如請求項1之起泡劑。
43. 一種發泡體預混合物組合物，其包含多元醇及如請求項21之起泡劑。
44. 一種形成發泡體之方法，其包括在可發泡及/或發泡組合物中添加如請求項1之起泡劑。
45. 一種形成發泡體之方法，其包括在可發泡及/或發泡組合物中添加如請求項21之起泡劑。
46. 一種發泡體，其包含複數個聚合蜂窩及在該等蜂窩之至少一個中所含之組合物，該組合物包括至少一種如請求項1之起泡劑。
47. 一種發泡體，其包含複數個聚合蜂窩及在該等蜂窩之至少一個中所含之組合物，該組合物包括至少一種如請求項21之起泡劑。
48. 如請求項46之發泡體，其係呈塊、板、層壓板、剛性發泡體、開孔發泡體、閉孔發泡體、撓性發泡體、整皮發泡體、製冷機發泡體及冷凍機發泡體中的一種或多種形式。
49. 如請求項46之發泡體，其在40°F下具有不大於約0.14之k-因數(BTU in/hr ft² °F)。
50. 如請求項47之發泡體，其係呈塊、板、層壓板、剛性發泡體、開孔發泡體、閉孔發泡體、撓性發泡體、整皮發泡體、製冷機發泡體及冷凍機發泡體中的一種或多種形式。

51. 如請求項47之發泡體，其在40°F下具有不大於約0.14之
K-因數(BTU in/hr ft² °F)。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)