



등록특허 10-2158163



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월22일
(11) 등록번호 10-2158163
(24) 등록일자 2020년09월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/04 (2006.01) *A61K 47/00* (2017.01)
C08J 9/14 (2006.01) *C10M 171/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 5/04 (2013.01)
A61K 47/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7021856(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2006년06월26일
심사청구일자 2019년08월22일
- (85) 번역문제출일자 2019년07월24일
- (65) 공개번호 10-2019-0090091
- (43) 공개일자 2019년07월31일
- (62) 원출원 특허 10-2018-7022302
원출원일자(국제) 2006년06월26일
심사청구일자 2018년08월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2006/024886
- (87) 국제공개번호 WO 2007/002625
국제공개일자 2007년01월04일
- (30) 우선권주장
60/693,853 2005년06월24일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP10087523 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 33 항

심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 **플루오르 치환된 올레핀을 함유한 조성물들**

(57) 요 약

냉각 장비(refrigeration equipment)를 포함하는 다양한 적용처에 있어서, 테트라플루오로프로펜, 특히 (HFO-1234)의 다양한 용도가 개시되어 있다. 이러한 물질들은 일반적으로 가열 및 냉각용 냉매, 밸포제, 에어로졸 추진제, 용매 조성물 및 소화 및 내화제로서 사용된다.

(52) CPC특허분류

C08J 9/144 (2013.01)

C10M 171/008 (2013.01)

(72) 발명자

월슨, 레이벳 피.

미국, 뉴욕 14094, 이스트 암해스트, 와스왕 코트
118

토마스, 레이몬드 에이취.

미국, 뉴욕 14051, 웨들튼, 호피 코트 5990

스파츠, 마크 더블유.

미국, 뉴욕 14051, 이스트 애머스트, 브리태니아
드라이브 56

페트칼프, 레이비드 에이.

미국, 뉴저지 07981, 위페니, 해리어트 드라이브
20

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하며, 상기 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd를 포함하는 조성물을 물건(article)에 적용함으로써, 제품(product), 부품(part), 구성 부품(component), 기관 또는 그 일부로부터 오염물을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 조성물은 증기 디그리싱(degreasing) 방법에 사용되는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 조성물은 용매 세정 방법에 사용되는, 방법.

청구항 4

(a) 적어도 하나의 플루오로알켄; 및

(b) 적어도 하나의 윤활제

를 포함하는 조성물로서,

여기서 상기 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd를 포함하며;

여기서 상기 적어도 하나의 플루오로알켄은 상기 조성물의 적어도 50중량%의 양으로 상기 조성물에 존재하며; 그리고

여기서 상기 윤활제는 폴리올 에스테르(POEs), 폴리 알킬렌 글리콜(PAGs), 실리콘 오일, 미네랄 오일, 알킬 벤젠(ABs) 및 폴리(알파-올레핀)(PAO)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 5

적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하며, 여기서 상기 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 1,1,1-트리플루오로-3-클로로프로펜(트랜스 HFCO-1233zd)을 포함하는, 혼화제(compatibiliser)로서 사용하기 위한 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 조성물은 프로판, 부탄 또는 웬탄으로부터 선택된 혼화제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7

불꽃(flame)을 억제하는 방법으로서, 상기 불꽃을 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd를 포함하는, 불꽃을 억제하는

방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 조성물은 불꽃에 분무되거나 부어지거나, 불꽃의 적어도 일부가 상기 조성물에 침지되는, 방법.

청구항 9

유체의 인화성을 감소시키는 방법으로서, 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하는 조성물을 상기 유체에 첨가하는 단계를 포함하며, 여기서 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd를 포함하는, 유체의 인화성을 감소시키는 방법.

청구항 10

증발 냉각 방법으로서, 상기 방법은 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하는 조성물을 냉각하고자 하는 물체 (body)에 직접 또는 간접적으로 접촉시키고, 그런 다음 상기 물체와의 접촉 동안에 상기 조성물을 증발하거나 끓어오르도록 하여, 상기 물체로부터 열을 흡수하며, 여기서 상기 조성물은 액체 형태로 존재하며, 냉각하고자 하는 물체 상에 스프레이되며, 그리고 여기서 상기 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd를 포함하는, 증발 냉각 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd로 필수적으로 구성되거나, 또는 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd로 구성되는, 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 조성물은 압력 하에 액체 형태로 물체에 적용되는, 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 조성물은 상기 물체에 상기 조성물을 스프레이하거나 또는 다른 방법으로 적용함으로써, 일-방향 배출 밸브 및/또는 노즐을 갖는 가압 용기로부터 액체 형태로 상기 물체에 적용되는, 방법.

청구항 14

적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하는 조성물을 포함하는, 치료에 사용하기 위한 증발 냉각제로서, 여기서 상기 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 1,1,1-트리플루오로-3-클로로프로펜(트랜스 HFCO-1233zd)를 포함하는, 증발 냉각제.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 조성물은 예비 마취(preparatory anesthetic)로서, 또는 치료될 물체의 온도를 낮추는 것과 관련된 치료의 일부로서 인간 조직에서의 진통에 사용되는, 증발 냉각제.

청구항 16

(a) 원심 압축기를 갖는 냉각기 시스템에, 트랜스 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(트랜스 HFO-1234ze), 시스 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(시스 HFO-1234ze), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 또는 이의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하는 열 전달 조성물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 열 전달 조성물에서 상 변화를 일으켜 냉각하고자 하는 유체 또는 물체로 열을 전달하는 단계를 포함하는, 열 전달 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

적어도 하나의 플루오로알켄은 HFO-1234yf을 포함하거나, 또는 적어도 하나의 플루오로알켄은 HFO-1234yf로 필수적으로 구성되거나, 또는 적어도 하나의 플루오로알켄은 HFO-1234yf로 구성되는, 방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 조성물은 적어도 하나의 플루오로알켄의 적어도 50중량%를 포함하는, 방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 조성물은 윤활제를 추가로 포함하거나, 또는 상기 조성물은 30-50중량%의 윤활제를 추가로 포함하거나, 또는 상기 조성물은 윤활제를 추가로 포함하고 상기 윤활제는 폴리올 에스테르(POEs), 폴리알킬렌 글리콜(PAGs), 실리콘 오일, 미네랄 오일, 알킬 벤젠(AB) 및 폴리(알파-올레핀)(PAO) 및 이의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 조성물은 트리클로로플루오로메탄(CFC-11), 디클로로디플루오로메탄(CFC-12), 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 디플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1,2,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 물 및 CO₂ 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 21

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 조성물은 트리클로로플루오로메탄(CFC-11), 디클로로디플루오로메탄(CFC-12), 디플루오로메탄(HFC-32), 웬타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 디플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 물 및 CO_2 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 22

제1항, 제7항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd로 필수적으로 구성되거나, 또는 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd로 구성되는, 방법.

청구항 23

제4항 또는 제5항에 있어서,

적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd로 필수적으로 구성되거나, 또는 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFCO-1233zd로 구성되는, 조성물.

청구항 24

제1항, 제7항, 제9항, 제10항 및 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 1000 이하, 또는 500 이하, 또는 150 이하, 또는 100 이하, 또는 75 이하의 지구 온난화 지수(GWP)를 갖는, 방법.

청구항 25

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 조성물은 1000 이하, 또는 500 이하, 또는 150 이하, 또는 100 이하, 또는 75 이하의 지구 온난화 지수(GWP)를 갖는, 조성물.

청구항 26

제1항, 제7항, 제9항, 제10항 및 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 0.05 이하, 또는 0.02 이하, 또는 0의 오존 파괴 지수(ODP)를 갖는, 방법.

청구항 27

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 조성물은 0.05 이하, 또는 0.02 이하, 또는 0의 오존 파괴 지수(ODP)를 갖는, 조성물.

청구항 28

제1항, 제7항, 제9항, 제10항 및 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 5-99중량%의 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하거나, 또는 상기 조성물은 5-95중량%의 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하는, 방법.

청구항 29

제5항에 있어서,

상기 조성물은 5-99중량%의 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하거나, 또는 상기 조성물은 5-95중량%의 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하는, 조성물.

청구항 30

제16항에 있어서,

상기 조성물은 적어도 70중량%의 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하는, 방법.

청구항 31

제4항에 있어서,

상기 조성물은 적어도 70중량%의 적어도 하나의 플루오로알켄을 포함하는, 조성물.

청구항 32

제16항에 있어서,

적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFO-1234ze를 포함하거나, 또는 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFO-1234ze로 필수적으로 구성되거나, 또는 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HFO-1234ze로 구성되는, 방법.

청구항 33

제16항에 있어서,

적어도 하나의 플루오로알켄은 시스 HFO-1234ze를 포함하거나, 또는 적어도 하나의 플루오로알켄은 시스 HFO-1234ze로 필수적으로 구성되거나, 또는 적어도 하나의 플루오로알켄은 시스 HFO-1234ze로 구성되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특히 냉각 시스템과 같은 열 전달 시스템을 포함하는 많은 적용처에서 유용성이 있는 조성물, 방법 및 시스템에 관한 것이다. 바람직한 측면에서, 본 발명은 본 발명의 다중-플루오르화된 올레핀(multi-fluorinated olefin)을 적어도 하나 포함하는 냉매 조성물을 개시한다.

배경 기술

[0002] 플루오로카본 계열 유체는 에어 컨디셔닝, 열 펌프 및 냉각 시스템과 같은 시스템 내의 작동 유체, 에어로졸 추진제, 발포제, 열 전달 매체 및 기체 유전체로서의 용도를 포함하는 많은 상업적 및 산업적 적용처에서의 용도

가 널리 알려져 있다.

[0003] 지금까지 이러한 분야에 사용되어온 일부 조성물들의 사용과 관련하여, 상대적으로 높은 지구 온난화 지수를 포함하는 환경 오염 문제를 때문에 하이드로플루오로카본("HFCs")과 같이, 낮은 오존 파괴 지수 또는 오존 파괴 지수가 0인 유체를 사용하는 것이 점점 더 바람직해지고 있다. 따라서, 클로로플루오로카본("CFCs") 또는 하이드로클로로플루오로카본("HCFCs")을 함유하지 않는 유체의 사용이 바람직하다. 또한, 일부 HFC 유체는 그와 관련된 상대적으로 높은 지구 온난화 지수를 가질 수 있으며, 바람직한 사용 특성에 대한 바람직한 성능을 유지하면서, 가능한 한 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 하이드로플루오로카본 또는 다른 플루오르화된 유체를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 어떤 환경에서는 끓음 및 증발시에 실질적으로 분리되지 않는 단일 성분 유체 또는 공비-성 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0004] 오랫동안 많은 분야에서 어떤 플루오로카본들은 냉매와 같은 많은 열 교환 유체들에서 바람직한 성분이었다. 예를 들면, 클로로플루오로메탄 및 클로로플루오로에탄 유도체와 같은 플루오로알칸들은 그 화학적 특성 및 물리적 특성의 독특한 조합에 의해 에어 컨디셔닝 및 열 펌프 분야를 포함하는 분야에서 냉매로서 사용되어 왔다. 증기 압축 시스템에서 일반적으로 사용되는 많은 상기 냉매들은 단일 성분 유체이거나 또는 공비 혼합물이다.

[0005] 상기에 제시한 바와 같이, 최근 몇 년동안 지구 대기 및 기후의 잠재적인 손상에 대한 관심이 증가하고 있으며, 특정 염소-계열 화합물들은 이러한 점에서 특히 문제가 되는 것으로 알려져 있다. 염소-함유 조성물들(예를 들면 클로로플루오로카본(CFC's), 하이드로플루오로카본(HFC's) 등)을 냉각 시스템 및 에어컨디셔닝 시스템과 같은 열 전달 시스템에서 작동 유체로 사용하는 것은 많은 이러한 화합물들이 갖는 오존 파괴 특성 때문에 바람직하지 못하다. 따라서, 이러한 분야 및 다른 분야에서 지금까지 사용되어 온 조성물에 대한 매력적인 대안이 될 수 있는 새로운 플루오로카본 및 하이드로플루오로카본 화합물들에 대한 요구가 증가하고 있다. 예를 들면, 염소-함유 냉매를 하이드로플루오로카본(HFC's)과 같은 오존층을 파괴하지 않는 염소를 함유하지 않는 냉매로 대체함으로써, 염소-함유 냉각 시스템을 개장(retrofit)하는 것이 바람직하다. 일반적으로는 산업, 및 특별하게는 열 전달 산업은 CFC들 및 HCFC들에 대한 대안을 제공하고, 환경적으로 안전한 대체물로 여겨지는 새로운 플루오르카본 기초 혼합물을 찾고 있다. 그러나, 일반적으로, 적어도 열 전달 유체와 관련해서는, 어떠한 잠재적인 대체물도 광범위하게 사용되는 대부분의 유체에 나타나는 특성, 특히, 우수한 열 전달 특성, 화학적 안정성, 저- 또는 비-독성, 비-인화성 (non-flammability) 및/또는 윤활 상용성(lubricant compatibility)과 같은 특성을 가지고 있어야 한다.

[0006] 본 출원인들은 윤활 상용성이 많은 분야에서 특히 중요하다는 것을 알아내었다. 보다 상세하게는, 대부분의 냉각 시스템에서 사용되는 압축기 유니트(compressor unit)에 사용되는 윤활제와 상용될 수 있는 냉매 유체가 매우 바람직하다. 유감스럽게도 HFC들을 포함하는 많은 염소 미함유 냉매 유체들은 CFC들 및 HFC들과 함께 전통적으로 사용되었던 윤활제 종류, 예를 들면, 미네랄 오일, 알킬벤젠 또는 폴리(알파-올레핀)에 상대적으로 덜 녹고/녹거나 비흔합(immissible)된다. 압축 냉동, 에어 컨디셔닝 및/또는 열 펌프 시스템 내에서 바람직한 수준의 효율로 작동하는 냉매 유체-윤활제의 조합을 위해서, 상기 윤활제는 넓은 작동 온도 범위에서 냉매 용액에 충분히 용해되어야만 한다. 이러한 용해성은 윤활제의 점도를 낮추고, 시스템을 통과하여 보다 쉽게 흘러갈 수 있도록 해준다. 이러한 용해성이 결여되면, 윤활제는 냉매, 에어-컨디셔닝 또는 열 펌프 시스템의 증발기의 코일 내와 다른 부분에 머물게 되고, 그 결과 시스템 효율이 감소한다.

[0007] 사용에 있어서의 효율과 관련하여, 냉매 열역학 성능 또는 에너지 효율에서의 손실은 전기 에너지에 대한 사용량 증가에서 발생하는 화석 연료 사용의 증가로 인해 이차적인 환경 영향을 가져올 수 있음을 인식하는 것이 중요하다.

[0008] 또한, 일반적으로 CFC 냉매 대체물들을 지금까지 CFC 냉매를 사용하는 종래의 증기 압축 기술에 대한 큰 기술적 변화 없이 사용할 수 있는 것이 바람직하다고 여겨진다.

[0009] 인화성은 많은 적용처에서 또 다른 중요한 특성이다. 즉, 많은 분야, 특히 열 전달 분야에서 비-인화성인 조성물을 사용하는 것이 중요하거나, 또는 필수적인 것이라고 생각된다. 따라서, 비인화성(nonflammable)인 조성물을 사용하는 것이 종종 유리하다. 여기서 사용되는 바와 같이, "비인화성(nonflammable)"이라는 용어는 본 발명에 참조로 편입되고, ASTM 기준 E-681, dated 2002에 따라 측정하여 비인화성인 것으로 결정된 화합물 또는 조성물을 말한다. 유감스럽게도, 다른 면에서는 냉매 조성물로 사용되기에 적합한 많은 HFC들은 비인화성이 아니다. 예를 들면, 플루오로알칸 디플루오로에탄(HFC-152a) 및 플루오로알켄 1,1,1-트리플루오로프로펜(HFO01243zf)은 각각 인화성이며, 그 결과 많은 분야에서 실용가능하지 않다.

[0010] 고 플루오로알켄, 즉, 적어도 5개의 탄소 원자를 갖는 플루오르 치환 알켄들을 냉매로 사용하는 것이 제안되었다. 미국 특허 번호 4,788,352-Smutny는 최소 일정 정도의 불포화를 갖는 플루오르화된 C₅ 내지 C₈ 화합물의 제조에 대하여 개시하고 있다. Smutny 특허는 이러한 고 올레핀들이 다양한 화학 반응에서 냉매, 살충제, 유전체 유체, 열 전달 유체, 용매 및 중간체로서 유용성을 가진다는 것이 공지되었음을 알려준다.(컬럼 1, 11 ~ 22줄 참조).

[0011] Smutny에 기재된 플루오르화된 올레핀은 열 전달 분야에서 어느 정도의 효과를 가질 수 있으나, 이러한 화합물들은 또한 어떤 결점을 가질 수 있다고 생각된다. 예를 들면, 이러한 화합물들 중 일부는 기관, 특히 아크릴 수지 및 ABS 수지와 같은 일반적인 목적의 플라스틱을 공격하는 경향이 있을 수 있다. 또한, Smutny에 기재된 고 올레핀 화합물들(higher olefinic compound)은 Smutny에 언급된 살충 활성의 결과로 발생할 수 있는 이러한 화합물들의 잠재적인 수준의 독성 때문에, 어떤 분야에서는 바람직하지 못하다. 또한, 어떤 적용처에서는 이러한 화합물들이 냉매로 사용할 수 없을 정도로 높은 끓는 점을 가질 수 있다.

[0012] 브로모플루오로메탄 및 브로모클로로플루오로메탄 유도체들, 특히 브로모트리플루오로메탄(Halon 1301) 및 브로모클로로디플루오로메탄(Halon 1211)은 비행기 캐abin 및 컴퓨터 룸과 같이 닫힌 공간에서 소화제로서 널리 사용된다. 그러나, 높은 오존 파괴 때문에 많은 할론(halon)의 사용이 단계적으로 철폐된다. 또한, 사람이 있는 곳에서 할론을 자주 사용된다면, 불을 진압하거나 끄기에 필요한 농도로 적절하게 보충하는 것이 사람에게 안전하여야만 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 이에 본 출원인들은 상기에 기재된 하나 이상의 단점을 피하면서, 증기 압축 열 및 냉각 시스템 및 방법들을 포함하는 다양한 분야에서 잠재적으로 사용할 수 있는 조성물들, 특히 열 전달 조성물, 소화/화재 진압 조성물, 발포제, 용매 조성물 및 혼화제에 대한 필요성을 인식하였다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 출원인들은 상기-기재된 필요 및 다른 필요들이 하나 이상의 C₃ 내지 C₆ 플루오로알켄, 보다 바람직하게는 C₃, C₄ 또는 C₅ 플루오로알켄, 바람직하게는 다음 화학식 I을 갖는 화합물을 포함하는 조성물, 특히, 열 전달 조성물에 의해 만족될 수 있음을 알아내었다:

[0015] XCF_zR_{3-z} (I)

[0016] 여기서, X는 C₂, C₃, C₄ 또는 C₅ 불포화, 치환 또는 비치환, 라디칼이며,

[0017] 각각의 R은 독립적으로 Cl, F, Br, I 또는 H이며,

[0018] z는 1 내지 3이다.

[0019] 어떤 바람직한 구현에서, 본 발명의 상기 플루오로알켄은 적어도 4개의 할로겐 치환체를 가지며, 이 중 적어도 3개는 F이고, 이 중 Br이 없는 것이 가장 바람직하다. 어떤 바람직한 구현에서, 화학식 I의 화합물은 화합물, 바람직하게는 삼탄소 화합물을 포함하며, 여기서 각각의 비-말단(non-terminal) 불포화 탄소는 플루오르 치환체를 갖는다.

[0020] 적어도 하나의 Br 치환체가 존재하는 구현에서, 상기 화합물은 수소를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 구현에서는 또한 일반적으로 Br 치환체가 불포화 탄소 상에 있는 것이 바람직하며, Br 치환체가 비-말단 불포화 탄소 위에 있는 것이 더 바람직하다. 이러한 균에서 특히 바람직한 것은 CF₃CBBr=CF₂이고, 여기에는 그 이성질체들이 모두 포함된다.

[0021] 특정 구현에서는 상기 화학식 I의 화합물은 다른 치환체의 존재 또는 부존재하에 3 내지 5의 플루오르 치환체를 갖는 프로펜, 부텐, 펜탄 및 헥сан을 포함하는 것이 매우 바람직하다. 특정한 바람직한 구현에서는 R은 Br이 아니며, 상기 불포화 라디칼은 Br 치환체를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 특정 구현에서는 상기 프로펜들 중에서, 테트라플루오로프로펜(HFO-1234) 및 플루오로클로로프로펜(예를 들면, 트리플루오로, 모노클로로프로펜(HFO-1233), 더 바람직하게는 CF₃CCl=CH₂(HFO-1233xf) 및 CF₃CH=CHCl(HFO-1233d))이 특히 바람직하다.

[0022] 특정 구현에서는 예를 들면 $CF_3CF=CFH$ (HFO-1225yez 및/또는 yz)과 같이 말단 불포화 탄소 상에 수소 치환체가 존재하는 펜타플루오로프로펜을 포함하여, 펜타플루오로프로펜들이 특히 바람직하다. 특히, 본 출원인들은 이러한 화합물들이 적어도 화합물 $CF_3CH=CF_2$ (HFO-1225ze)와 비교하여, 상대적으로 낮은 수준의 유독성을 가짐을 발견하였기 때문이다.

[0023] 상기 부텐들 중에서는 플루오로클로로부텐이 특정 구현에서 특히 바람직하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] "HFO-1234"라는 용어는 본 발명에서 모든 테트라플루오로프로펜을 지칭한다. 상기 테트라플루오로프로펜들 중에는 1,1,1,2-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf) 및 시스- 및 트랜스-1,1,1,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze) 모두가 포함된다. 상기 HFO-1234ze라는 용어는 본 발명에서 시스- 형태인지, 트랜스- 형태인지에 상관없이, 일반적으로 1,1,1,3-테트라플루오로프로펜을 지칭한다. "시스HFO-1234ze" 및 "트랜스HFO-1234ze"라는 용어는 각각 본 발명에서 1,1,1,3-테트라플루오로프로펜의 시스- 및 트랜스- 형태를 나타내는 것으로 사용된다. 따라서, 본 발명에서 상기 용어 "HFO-1234ze"는 그 범주 내에 시스 HFO-1234ze, 트랜스 HFO-1234ze 및 이들의 모든 조합 및 혼합물들을 포함한다.

[0026] 용어 "HFO-1233"은 본 발명에서 모든 트리플루오로, 모노클로로프로펜을 지칭한다. 상기 트리플루오로, 모노클로로프로펜들 중에는 1,1,1-트리플루오로-2-클로로-프로펜(HFCO-1233xf), 시스 및 트랜스-1,1,1-트리플루오로-3-클로로프로펜(HFCO-1233zd)이 포함된다. 용어 HFCO-1233zd는 본 발명에서 일반적으로 시스- 형태인지 트랜스- 형태인지를 불문하고 1,1,1-트리플루오-2-클로로-프로펜을 지칭하는데 사용된다. 용어 "시스 HFCO-1234zd" 및 "트랜스 HFCO-1233zd"는 본 발명에서 각각 1,1,1-트리플루오-3-클로로프로펜의 시스 및 트랜스 형태를 나타내는 것으로 사용된다. 따라서, 본 발명에서 상기 용어 "HFCO-1233zd"는 그 범주 내에 시스HFCO-1233zd, 트랜스 HFCO-1233zd 및 이들의 모든 조합 및 혼합물들을 포함한다.

[0027] 용어 "HFO-1225"는 본 발명에서 펜타플루오로프로펜을 지칭하는 것으로 사용된다. 이러한 문자들 중에는 1,1,1,2,3 펜타플루오로프로펜(HFO-1255yez), 그의 시스- 및 트랜스- 형태가 포함된다. 상기 용어 HFO-1255yez는 따라서, 시스- 형태인지 또는 트랜스- 형태인지를 불문하고, 본 발명에서 일반적으로, 1,1,1,2,3 펜타플루오로프로펜을 지칭하는 것으로 사용된다. 따라서, 상기 용어 "HFO-1225yez"는 그 범주 내에 시스HFO-1225yez, 트랜스HFO-1225yez 및 그의 모든 조합 및 혼합물들을 포함한다.

[0028] 특정 바람직한 구현에서, 본 발명의 조성물은 둘 이상의 화학식 I의 화합물의 조합을 포함한다. 이러한 바람직한 일 구현에서, 상기 조성물은 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜 및 적어도 하나의 펜타플루오로프로펜 화합물을 바람직하게는 각각의 화합물들이 조성을 내에서 약 20 중량% 내지 80중량%, 더 바람직하게는 약 30중량% 내지 70중량%, 보다 더 바람직하게는 약 40중량% 내지 60중량%의 양이 되도록 포함한다. 이러한 어떤 구현에서, 상기 테트라플루오로프로펜은 HFO-1234(가장 바람직하게는 HFO-1234yf) 및 HFO-1225(가장 바람직하게는 HFO-1225yez)를 포함하거나, 바람직하게는 필수적으로 하여 이루어진다.

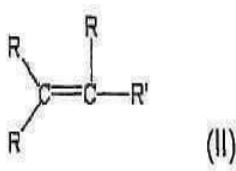
[0029] 본 발명은 또한, 본 발명의 상기 조성물을 사용하는 방법 및 시스템을 제공한다. 이때 상기 방법 및 시스템에는 열 전달을 위한 방법 및 시스템, 종래의 열 전달 장비의 개장 방법 및 시스템, 종래의 열 전달 시스템 내의 종래의 열전달 유체 교체를 위한 방법 및 시스템이 포함된다. 어떤 경우, 본 발명의 조성물들은 발포(foam blowing), 용매화(solvatong), 향료(flavor) 및 향(fragrance)추출 및/또는 전달, 에어로졸 발생, 비-에어로졸 추진제와 관련되어 사용될 수 있으며, 팽창제로 사용될 수 있다.

조성물들

[0032] 본 발명의 바람직한 구현은 적어도 하나의 3 내지 6개의 탄소원자, 바람직하게는 3 내지 5개의 탄소 원자, 그리고 매우 바람직한 구현예에서는 3개의 탄소 원자 및 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 플루오로알켄을 포함하는 조성물을 제시한다. 상기 본 발명의 플루오로알켄 화합물이 최소 하나의 수소를 포함한다면, 상기 화합물들은 본 발명에서 편의상 때때로 하이드로플루오로-올레핀 또는 "HFO"로 지칭된다. 본 발명의 상기 HFO들이 두 개의 탄소-탄소 결합을 포함한다고 여겨지더라도, 본 발명에서 이러한 화합물들은 바람직한 것으로 여겨지지 않는다. 최소 하나의 염소 원자를 또한 포함하는 HFO들에 대하여, 본 발명에서는 때때로 HFCO이라는 명칭을 사용한다.

[0033] 상기한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 화학식 I에 의한 화합물을 하나 이상 포함한다. 바람직한 구현에서, 상

기 조성물은 하기 화학식 II의 화합물들을 포함한다:



[0034]

상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 Cl, F, Br, I 또는 H이고,

[0036]

R'은 $(CR_2)_nY$ 이며,

[0037]

Y는 CRF_2 이고,

[0038]

n은 0, 1, 2 또는 3이며, 바람직하게는 0 또는 1이고,

[0039]

일반적으로, 상기 화합물 내에 Br이 존재할 경우에는 화합물 내에 수소가 없는 것이 바람직하다. 특정 구현에서는 상기 화합물 내에 Br이 존재하지 않는다.

[0040]

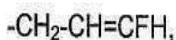
매우 바람직한 구현에서, Y는 CF_3 이고, n은 0 또는 1(가장 바람직하게는 0)이며, 나머지 R들 중 최소 하나는 F이며, R이 Br이 아니거나, Br이 존재하는 경우에는 상기 화합물 내에 수소가 존재하지 않는 것이 바람직하다.

[0041]

본 출원인들은 위에 나타난 화학식 I 및 II의 화합물들이 일반적으로 효과적이며, 일반적으로는 열 전달 조성물, 특정하게는 냉매 조성물에 사용될 수 있다고 믿고 있다. 상기 본 발명의 조성물들은 또한 발포제 조성물, 혼화제, 에어로졸, 추진제, 방향제, 향료 배합물(flavor formulation), 용매 조성물 및 팽창제 조성물로서 사용될 수 있다. 그러나 출원인들은 놀랍게도, 그리고 전혀 예상치 못하게 상기 화학식들에 따른 구조를 갖는 특정 화합물들이 다른 화합물들에 비해 매우 바람직한 낮은 수준의 독성을 나타냄을 알아내었다. 쉽게 예상할 수 있듯이, 이 발견은 냉매 조성물 뿐 아니라, 상기한 화학식을 만족시키는 상대적으로 독성이 있는 화합물들을 포함하는 모든 조성물의 제조에 있어서 잠재적으로 매우 큰 장점 및 이점을 가진다. 보다 상세하게는, 본 출원인들은 바람직하게는 Y가 CF_3 이고, n이 0 또는 1이며, 불포화 말단 탄소 상에 부착된 최소 하나의 R이 H이고, 나머지 R들 중 최소 하나가 F 또는 Cl인 화학식 II의 화합물들이 상대적으로 낮은 독성을 갖는다고 여긴다. 본 출원인들은 또한 이러한 화합물들의 모든 구조, 위치 및 기하이성질체들이 효과적이며, 유용한 낮은 독성을 갖는다고 여긴다.

[0042]

특정 바람직한 구현에서, 본 발명의 상기 화합물들은 C_3 또는 C_4 HFO, 바람직하게는 C_3 HFO 및 더 바람직하게는 X가 할로겐 치환된 C_3 알킬렌이고, z가 3인 화학식 I에 의한 화합물을 하나 이상 포함한다. 이러한 구현 중 일부에서 X는 플루오르 및/또는 염소 치환된 C_3 알킬렌이고, 어떤 구현에서는 다음의 C_3 알킬렌 라디칼이 바람직하다.



[0043]

따라서, 이러한 구현들은 다음의 바람직한 화합물들을 포함한다:

[0044]

$CF_3-CH=CF-CH_3$; $CF_3-CF=CH-CH_3$; $CF_3-CH_2-CF=CH_2$; $CF_3-CH_2-CH=CFH$; 및 이들 서로의 조합 및/또는 화학식 I에 의한 다른 화합물들과의 조합.

[0045]

일부 바람직한 구현예에서, 본 발명의 화합물들은 C_3 또는 C_4 HFCO, 바람직하게는 C_3 HFCO, 더 바람직하게는 Y가 CF_3 이고, n이 0이며, 불포화 말단 탄소 상의 최소 하나의 R이 H이고, 나머지 R들 중 최소 하나가 Cl인 화학식 II의 화합물을 포함한다. 이러한 바람직한 화합물의 예로 HFCO-1233을 들 수 있다.

[0046]

매우 바람직한 구현에서, 특히, 저-독성 화합물을 포함하는 구현에서, n은 0이다. 어떤 매우 바람직한

구현에서, 본 발명의 상기 조성물은 일반적으로 바람직한 HFO-1234ze와 함께, HFO-1234yf, (시스)HFO-1234ze 및 (트랜스)HFO-1234ze를 포함하는 테트라플루오로프로펜을 하나 이상 포함한다. (시스)HFO-1234ze 및 (트랜스)HFO-1234ze의 특성이 적어도 일부 측면에서 다르지만, 이러한 화합물을 각각은 본 발명에 기재된 각각의 분야, 방법 및 시스템과 관련하여 단독 또는 그 입체 이성질체를 포함하는 다른 화합물들과 함께 사용되도록 개조된다. 예를 들면, (트랜스)HFO-1234ze는 끓는 점(-19°C)이 상대적으로 낮기 때문에 특정 시스템에 사용되기 바람직하며, 반면 끓는 점이 +9°C인 (시스)HFO-1234ze는 다른 분야에 바람직하다. 물론 시스- 및 트랜스- 이성질체의 조합은 많은 구현에 있어서 적절하고/하거나 바람직할 것이다. 따라서, 용어 "HFO-1234ze" 및 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜은 두 개의 입체 이성질체를 모두 지칭하며, 이러한 용어의 사용은 다른 기재가 없는 한, 각각의 시스- 및 트랜스-형태를 의도된 목적에 적용 및/또는 유용함을 지칭하고자 함을 이해하여야 한다.

[0048] HFO-1234 화합물은 공지의 물질이며, Chemical Abstracts 데이터 베이스에 등록되어 있다. 다양한 포화 및 불포화 할로겐-함유 C3 화합물의 촉매 증기 상 플루오르화 반응을 통한 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 와 같은 플루오로프로펜의 제조 방법이 미국 특허 번호 2,889,379; 4,798,818 및 4,465,786에 기재되어 있으며, 이를 각각은 본 발명에 참조로 편입되었다. 본 발명에 또한 참조로 편입된 EP 974,571에는 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로펜(HFC-245fa)을 상승된 온도, 증기상에서 또는 KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 알코올 수용액과 함께 액체 상에서 크롬 기초 촉매와 접촉시킴으로써, 1,1,1,3-테트라플루오로프로펜을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 또한, 본 발명에 따르는 화합물 제조 공정이 본원 발명에 참조로 편입되고, 발명의 명칭 "플루오로프로펜 제조 방법(Process for Producing Fluoropropene)"이며, 대리인 서류번호 (H003789(26267)를 갖는 계속 중인 미국 특허 출원과 관련하여 일반적으로 기재되어 있다.

[0049] 본 발명에 의한 사용에 있어서, 바람직한 다른 화합물들에는 그 모든 이성질체를 포함하는 펜타플루오로프로펜(예 HFO-1225), 그 모든 이성질체를 포함하는 테트라- 및 펜타-플루오로부텐, 펜타 플루오로프로펜(예 : HFO-1354 및 HFO-1345)이 포함된다. 물론, 본 발명의 조성물은 본 발명의 넓은 범위 내에서 또는 본 발명의 바람직한 범위 내에서, 둘 이상의 화합물의 조합을 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 조성물들, 특히 HFO-1234(HFO-1234ze 및 HFO-1234yf 포함)를 포함하는 조성물들은 많은 중요한 이유에 있어서 유리한 속성을 갖는다고 여겨진다. 예를 들면, 출원인들은, 적어도 수학적 모델링의 일부에 기초하여 본 발명의 상기 플루오로올레핀이 몇몇 다른 할로겐화 종과 비교하여 오존 파괴에 대한 기여가 무시할 수 있을 정도로, 대기 화학에 실질적으로 부정적인 영향을 미치지 않을 것으로 여긴다. 상기 본 발명의 바람직한 조성물은 실질적으로 오존층을 파괴하지 않는다는 장점을 갖는다. 상기 바람직한 조성물은 또한 현재 사용되고 있는 많은 하이드로플루오로알кан들과 비교하였을 때, 지구 온난화에 실질적으로 기여하지 않는다.

[0051] 물론, 조성물의 특정 특성(예를 들면 비용과 같은)을 조절하는 다른 화합물들 및/또는 성분들이 또한 본 발명의 조성물에 포함될 수 있으며, 이러한 모든 화합물 및 성분들의 존재는 본 발명의 넓은 범위 내에 속한다.

[0052] 임의의 바람직한 형태로, 본 발명의 조성물은 약 1000 이하, 바람직하게는 약 500이하, 더 바람직하게는 약 150 이하의 지구 온난화 지수(Global Warming Potential, GWP)을 갖는다. 특정 구현에서, 본 발명의 조성물의 GWP는 약 100 이하이며, 더 바람직하게는 약 75 이하이다. 본 발명에서 사용되는 "GWP"는 본 발명에 참조로 편입된 "오존 파괴의 과학적 평가(The scientific Assessment of Ozone Depletion), 2002, 세계기상 협회의 세계 오존 조사 및 감시 프로젝트"에서 정의된 바와 같이, 이산화탄소를 기준으로, 100년 기간을 기준으로 측정하였다.

[0053] 임의의 바람직한 형태로, 본 발명의 조성물은 또한 0.05 이하, 바람직하게는 0.02 이하 및 더 바람직하게는 약 0의 오존 파괴지수(Ozone Depletion Potential)을 갖는다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이, "ODP"는 본 발명에 참조로 편입된 "오존 파괴의 과학적 평가(The scientific Assessment of Ozone Depletion), 2002, 세계기상 협회의 세계 오존 조사 및 감시 프로젝트"에서 정의된 대로이다.

[0054] 본 발명의 조성물에 함유되는 화학식 I 화합물, 특히 HFO-1234, 보다 바람직하게는 HFO-1234yf의 함량은 적용처에 따라 매우 다양하며, 소량 이상 100% 이하의 화합물을 함유하는 조성물은 본 발명의 범위 내에 속한다. 또한, 본 발명의 조성물은 공비혼합물, 공비혼합성 또는 비-공비혼합물일 수 있다. 바람직한 구현에서, 상기 본 발명의 조성물은 화학식 I의 화합물, 바람직하게는 HFO-1234, 더 바람직하게는 HFO-1234ze 및/또는 HFO-1234yf를 약 5 내지 99중량%, 바람직하게는 약 5% 내지 95%의 양으로 포함한다. 윤활제, 안정화제, 금속 불활성화제, 부식 방지제, 점화 억제제 및 조성물의 특정 특성(예를 들면, 비용)을 조절하는 다른 화합물 및/또는 성분들을 포함하는, 많은 부가적인 화합물 또는 성분이 본 발명의 조성물에 포함될 수 있으며, 이러한 모든 화합물 및 성분의 존재는 본 발명의 넓은 범위에 속한다. 임의의 바람직한 구현에서, 본 발명의 조성물은 화학식

I의 화합물(특히 HFO-1234ze 및/또는 HFO-1234yf 포함)과 함께, 다음에 기재된 것들 중 하나 이상을 포함한다:

[0055] 트리클로로플루오로메탄(CFC-11)

[0056] 디클로로디플루오로메탄(CFC-12)

[0057] 디플루오로메탄(HFC-32)

[0058] 웬타플루오로에탄(HFC-125)

[0059] 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)

[0060] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)

[0061] 디플루오로에탄(HFC-152a)

[0062] 1,1,1,2,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea)

[0063] 1,1,1,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa)

[0064] 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)

[0065] 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc)

[0066] 물

[0067] CO₂

[0068] 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있는 어떠한 부가적 성분 및 상기 기재된 어떤 본 발명의 화합물의 상대적인 양은, 본 발명의 넓은 범위 내에서, 본 발명의 조성물의 특정한 적용 분야에 따라 매우 다양할 수 있으며, 이러한 모든 상대적인 양은 본 발명의 범위 내에 속하는 것으로 여겨진다.

[0069] 따라서, 본 출원인들은 본 발명의 임의의 조성물이 많은 적용 분야에서 매우 유리하게 사용될 수 있음을 알아내었다. 예를 들면, 본 발명에는 열 전달 적용 분야, 빌포체 및 빌포제 분야, 추진제 분야, 분사 가능한 조성물 분야, 소독 분야, 에어로졸 분야, 혼화제 분야, 조미 및 방향 분야, 용매 분야, 세정 분야, 팽창제 분야 및 다른 것들과 관련된 방법 및 시스템이 포함된다. 당해 기술 분야의 당업자라면, 본 발명의 실험을 실시하지 않고도 이러한 임의의 그리고 모든 분야에 사용하기 위해 본 발명의 조성물을 손쉽게 적용할 수 있을 것이다.

[0070] 본 발명의 조성물은 일반적으로 냉매, 에어로졸 및 다른 적용 분야에서 디클로로디플루오로메탄(CFC-12)과 같은 CFC들, 클로로디플루오로메탄(HCFC-22)과 같은 HCFC들, 테트라플루오로에탄(HFC-134a)과 같은 HFC들 및 CFC-12 및 1,1-디플루오로에탄(HFC-152a)의 조합(R-500으로 알려진 질량비 73.8:26.2인 CFC-12:HFC-152a의 조합)과 같은 HFC들 및 CFC들의 조합에 대한 대체물로 유용하다.

열 전달 조성물

[0073] 본 발명의 조성물은 일반적으로 열 전달 분야, 즉 증발 냉각제를 포함하여 가열 및/또는 냉각 매체로 사용되기 위해 적합하다.

[0074] 증발 냉각 적용과 관련하여, 본 발명의 조성물을 냉각하고자 하는 물체에 직접 또는 간접적으로 접촉시키고, 그런 다음 이러한 접촉 동안에 증발하거나 끓어오르도록 하여, 본 발명의 조성물에 의해 끓어오른 기체는 물체로부터 열을 흡수하여 냉각하는 바람직한 결과를 가져온다. 이러한 적용처에서, 본 발명의 상기 조성물은, 바람직하게는 액체 형태로 냉각되는 물체에 상기 액체를 스프레이하거나, 다른 방법으로 적용함으로써 사용된다. 다른 증발 냉각 적용에서는 본 발명에 따른 액체 조성물이 상대적으로 고압의 컨테이너에서, 상대적으로 저압인 주변부로 빠져나가도록 한다. 이때 상기 냉각되는 물체는 본 발명의 액체 조성물을 밀봉하는 컨테이너와 직접 또는 간접적으로, 바람직하게는 빠져나간 기체의 회복 또는 재압축 없이 접촉된다. 이런 종류의 구현에 있어서, 하나의 특별한 적용 분야는 음료, 음식 아이템, 신규 아이템 등의 자가 냉각(self-cooling)이다. 여기에 기재된 본 발명 이전에는, HFC-152a 및 HFC-134a와 같은 종래의 조성물들이 이러한 분야에 사용되었다. 그러나 최근에는 대기 중에 이러한 물질들이 방출되었을 때 야기되는 부정적인 환경적 영향 때문에, 이러한 조성물들이 이러한 분야에 부정적인 것으로 조사되었다. 예를 들면, 미국 EPA는 이러한 분야에서 이러한 종래 화학 물질들을 사용하는 것은 이러한 화합 물질들이 가지고 있는 높은 지구 온난화 특성 및 그 사용으로 인해 발생할 수 있는 환경에 대한 해로운 영향 때문에 적절하지 못하다고 결정하였다. 본 발명의 조성물은, 여기에 기재된 바와 같이, 낮은 지구 온난화 지수 및 낮은 오존 파괴지수로 인하여, 이러한 관점에서 상당한 이점을 가진다. 또한, 본 발명

의 조성물은 제조 동안 또는 가속 수명 시험(accelerated lifetime test) 동안에 전기적인 또는 전자적인 성분의 냉각과 관련하여 실질적으로 사용될 수 있으리라고 기대된다. 가속 수명 시험(accelerated lifetime test)에서, 성분의 사용을 누적하기 위해 상기 성분은 재빠르게 연속하여 순차적으로 가열하고, 냉각한다. 이러한 사용은 반도체 및 컴퓨터 보드 제조 산업에서 특히 유용하다. 이러한 측면에서 본 발명의 조성물의 또 다른 이점은 이러한 적용 분야와 관련되어 사용될 때, 집단적인 전자 특성을 나타낼 것으로 예상된다는 점이다. 또 다른 증발 냉각 적용은 배관을 통과하는 유체 흐름을 일시적으로 중단시키는 방법들을 포함한다. 이러한 방법들은 예를 들면 물이 흘러가는 수도 파이프와 같은 배관을 본 발명에 의한 액체 조성물과 접촉시키는 단계 및 상기 본 발명의 액체 조성물이 배관에 접촉하는 동안 증발되어 그 내부에 포함된 액체를 얼리고, 그로 인해 배관을 통과하는 유체의 흐름이 일시적으로 멈추도록 하는 단계를 포함한다. 이러한 방법들은 본 발명의 조성물이 적용된 지점의 하류 위치에서, 이러한 배관 또는 이러한 배관에 연결된 시스템들 상에 서비스 또는 다른 작업을 수행할 수 있도록 해준다는 점에서 상당한 이점을 가지고 있다.

[0075] 본 발명의 조성물들이 본 발명의 화합물들을 광범위한 양으로 포함할 수 있지만, 일반적으로, 본 발명의 냉매 조성물은 화학식 I에 의한 화합물, 더 바람직하게는 화학식 II에 의한 화합물, 보다 더 바람직하게는 HFO-1234(HFO-1234ze 및 HFO-1234yf 포함)을 상기 조성물의 최소 약 50중량%, 더 바람직하게는 최소 약 70중량%의 양으로 포함한다. 어떤 구현에서 본 발명의 열 전달 조성물은 트랜스 HFO-1234ze를 포함하는 것이 바람직하다. 어떤 구현에서는 본 발명의 열 전달 조성물은 최소 약 80중량%, 더 바람직하게는 최소 약 90중량%의 HFO-1234, 바람직하게는 HFO-1234yf 및/또는 HFO-1234ze를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 열 전달 조성물은 어떤 구현에서는 시스HFO-1234ze 및 트랜스 HFO-1234ze의 조합을, 바람직하게는 시스:트랜스 중량 비율이 약 1:99 내지 10:99, 더 바람직하게는 1:99 내지 5:95, 보다 더 바람직하게는 1:99 내지 3:97이 되도록 포함한다.

[0076] 본 발명에 의해 사용된 하이드로플루오로올레핀의 상대적인 함량은 목적하는 열 전달 용량, 특히 냉각 용량을 가지며, 바람직하게는 동시에 비-인화성인 열 전달 유체를 제조하도록 선택되는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용된 바와 같이, 비-인화성이라는 용어는 ASTM E-681에 의해 측정된 바와 같이 공기 중에서 모든 비율에서 비-인화성인 유체를 말한다.

[0077] 본 발명의 조성물은 조성물에 특정 기능을 부여하거나, 강화하기 위한 목적에서 또는 상기 조성물 비용을 감소하는 일부 경우에 다른 성분들을 포함할 수 있다, 예를 들면, 본 발명에 의한 냉매 조성물, 특히 증기 압축 시스템의 냉매 조성물들은 윤활제를 일반적으로 상기 조성물의 약 30 내지 50 중량%의 양으로 포함한다. 또한, 본 발명의 조성물은 또한 윤활제의 혼화성 및/또는 용해성을 돋기 위한 목적에서 공-냉매(co-refrigerant) 또는 프로판과 같은 혼화제를 또한 포함할 수 있다. 프로판, 부탄 및 펜탄을 포함하는 이러한 혼화제들은 조성물의 약 0.5 내지 약 5 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 그 개시가 본 발명에 참조로 편입된 미국 특허 번호 6,516,837호에 기재된 바와 같이, 오일 용해성을 돋기 위해 계면활성제 및 용해제의 조합이 또한 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 하이드로플루오로카본(HFC) 냉매와 함께 냉각 기계에 사용되는 폴리올 에스테르(POEs) 및 폴리알킬렌 글리콜(PAGs), PAG 오일, 실리콘 오일, 미네랄 오일, 알킬 벤젠(ABs) 및 폴리(알파-올레핀)(PAO)와 같은 일반적으로 사용되는 냉각 윤활제가 본 발명의 냉매 조성물에 사용될 수 있다. 상업적으로 구입가능한 미네랄 오일에는 Witco 사의 Witco LP 250(등록 상표), Shrieve Chemical사의 Zerol 300(등록 상표), Witco사의 Sunisco 3GS 및 Calumet 사의 Calumet R015가 포함된다. 상업적으로 구입가능한 알킬 벤젠 윤활제에는 Zerol 150(등록 상표)가 포함된다. 상업적으로 구입 가능한 에스테르에는 Emergency 2917(등록 상표) 및 Hatcol 2370(등록 상표)로 사용가능한 네오펜틸 글리콜 디펠라고네이트(neopentyl glycol dipelargonate)이 포함된다. 다른 유용한 에스테르들에는 포스페이트 에스테르, 이염기 산 에스테르 및 플루오로에스테르가 포함된다. 일부 경우에 탄화수소 기초 오일은 요오드카본으로 이루어진 냉매에 대한 충분한 용해성을 가지고 있으며, 요오드카본 및 하이드로카본의 조합은 다른 타입의 윤활제보다 안정하다. 따라서, 이러한 조합은 유용하다. 바람직한 윤활제에는 폴리알킬렌글리콜 및 에스테르가 포함된다. 폴리알킬렌 글리콜은 현재까지 자동차 에어-컨디셔닝과 같은 특정 적용처에 사용되고 있기 때문에, 어떤 구현에서는 매우 바람직하다. 물론, 다른 종류의 윤활제 혼합물들도 사용될 수 있다.

[0078] 어떤 바람직한 구현예에서, 상기 열 전달 조성물은 약 10 내지 95 중량%의 화학식 I의 화합물, 보다 바람직하게는 화학식 II의 화합물, 가장 바람직하게는 하나 이상의 HFO-1234화합물들 및 약 5 내지 90중량%의 보조제를 포함하며, 특히 특정 구현에서는 공-냉매(co-refrigerant)(HFC-152, HFC-125 및/또는 CF₃I)를 포함한다. 공-냉매라는 용어는 본 발명에서 화학식 I의 화합물의 상대적인 성능과 관계된 제한적 의미로 사용되는 것은 아니나, 그 대신 원하는 적용처에 있어서 상기 조성물의 바람직한 열 전달 특성에 기여하는 냉매 조성물의 다른 성분들을 나타내기 위해 사용된다. 일부 이러한 구현에서, 상기 공-냉매는 하나 이상의 HFC들 및/또는 하나 이상의 트

리플루오로요오드메탄과 같은 플루오로요오드 C1 ~ C3 화합물 및 이들 각각의 조합 및 이들과 다른 성분들의 조합을 포함하고, 바람직하게는 필수적으로 하여 이루어진다.

[0079] 바람직한 구현에서, 공-냉매는 HFC, 바람직하게는 HFC-125를 포함하며, 상기 조성물은 HFC를 전체 열 전달 조성물의 약 50 중량% 내지 약 95중량%의 양으로 포함하며, 바람직하게는 상기 조성물의 약 60중량% 내지 약 90 중량%, 더 바람직하게는 약 70중량% 내지 약 90중량%의 양으로 포함한다. 이러한 구현에서, 상기 본 발명의 조성물은 HFO-1234, 더 바람직하게는 HFO-1234yf 및/또는 HFO-1234ze를 상기 전체 열 전달 조성물의 약 5중량% 내지 약 50중량%, 더 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 40중량%, 보다 더 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 30중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하며, 필수적으로 하여 이루어지는 것이 더 바람직하다.

[0080] 공-냉매가 플루오로요오드카본, 바람직하게는 CF₃I를 포함하는 바람직한 구현에서, 상기 조성물은 플루오로요오드카본을 전체 열 전달 조성물의 약 15중량% 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 20중량% 내지 약 40중량%, 더 바람직하게는 약 25중량% 내지 약 35중량%의 양으로 포함한다. 이러한 구현에서 본 발명의 상기 조성물은 HFO-1234, 더 바람직하게는 HFO-1234yf를 전체 열 전달 조성물의 약 50중량% 내지 약 90중량%, 바람직하게는 약 60중량% 내지 약 80중량%, 더 바람직하게는 약 65중량% 내지 약 75중량%의 양으로 포함하며, 더 바람직하게는 필수적으로 하여 이루어진다.

[0081] 따라서, 본 발명의 방법 및 시스템 및 조성물은 일반적으로 매우 다양한 열 전달 시스템과 연계되어 사용될 수 있으며, 특별하게는 에어-컨디셔닝(고정 에어컨디셔닝 및 자동차 에어 컨디셔닝 포함), 냉동기, 열-펌프 시스템 등과 같은 냉각 시스템과 연계되어 사용될 수 있다. 어떤 바람직한 구현에서, 본 발명의 조성물은 필수적으로 HFC-134a 또는 예를 들면, HCFC-22와 같은 HCFC 냉매를 사용하도록 설계된 냉각 시스템에 사용된다. 본 발명의 바람직한 조성물은 GWP가 종래의 HFC 냉매만큼 낮거나, 그보다 더 낮고, 용량이 이러한 냉매들만큼 또는 이들 냉매보다 높으며, 용량이 실질적으로 유사하거나 또는 실질적으로 일치하며, 바람직하게는 이러한 냉매만큼 높거나, 더 높다는 것을 포함하여 HFC-134a 및 다른 HFC 냉매들의 많은 바람직한 특성을 나타내는 경향이 있다. 특히, 출원인들은 본 발명의 조성물의 어떤 바람직한 구현이 바람직하게는 약 1000이하, 더 바람직하게는 약 500이하, 보다 더 바람직하게는 약 150이하인 상대적으로 낮은 지구온난화지수를 나타내는 경향이 있음을 알아내었다. 또한, 일부 본 발명의 조성물의 상대적으로 일정한 끓음 특성을 많은 적용처에서 용매로 사용됨에 있어서, 상기 조성물들은 어떠한 종래의 R-404A 또는 HFC-32, HFC-125 및 HFC-134a의 조합(약 23:25:52 중량 비율로 HFC-32:HFC-125:HFC-134a를 조합한 것을 R-407C라고 불림)보다 바람직한 것으로 만든다. 본 발명의 열전달 조성물들은 특히 HFC-134, HFC-152a, HFC-22, R-12 및 R-500에 대한 대체물로 바람직하다.

[0082] 일부 다른 바람직한 구현에서 본 발명의 조성물은 필수적으로 CFC-냉매를 사용하도록 설계된 냉각 시스템에 사용된다. 본 발명의 바람직한 냉매 조성물은 미네랄 오일, 폴리알킬벤제, 폴리알킬렌 글리콜 오일 등과 같이 관습적으로 CFC-냉매와 함께 사용되던 윤활제 또는 전통적으로 HFC 냉매들을 포함하는 냉각 시스템에 사용되거나, 전통적으로 HFC 냉매와 함께 사용되었던 다른 윤활제들과 함께 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이 용어 "냉각 시스템"은 일반적으로, 냉각을 제공하기 위한 냉매를 채용하는 어떠한 시스템 또는 장치 또는 그러한 시스템 또는 장치의 어떤 부분 또는 일부를 말한다. 이러한 냉각 시스템은 예를 들면 에어 컨디셔너, 전기 냉장고, 냉각기(원심 압축기를 이용한 냉각기 포함), 수송 냉각 시스템(transport refrigeration system), 상업용 냉각 시스템 등을 포함한다.

[0083] 많은 종래의 냉각 시스템들은 현재 종래의 냉매들과 연계되어 사용하기 위해 개조되고 있으며, 본 발명의 조성물들은 시스템의 수정과 함께 또는 수정 없이도 이러한 많은 시스템에 적합할 것으로 여겨진다. 많은 적용 분야에서 본 발명의 조성물은 특정 냉매에 기초한 더 작은 시스템, 예를 들면, 작은 냉각 용량이 요구되고, 그 결과 상대적으로 작은 압축기 용량이 필요한 냉각 시스템을 대체함으로써 이익을 줄 수 있다. 또한, 예를 들면 효율상의 이유로 더 높은 용량의 냉매를 대체하기 위해서 낮은 용량의 본 발명의 냉매 조성물을 사용하는 것이 바람직한 구현에서, 본 발명의 조성물의 이러한 구현은 잠재적인 이익을 제공한다. 따라서, 어떤 구현에서는 본 발명의 조성물, 특히 본 발명의 조성물을 실질적인 비율로 포함하는 조성물을 다음의 종래의 냉매에 대한 대체물로 사용하는 것이 바람직하며, 일부 구현에서는 본 발명의 조성물을 필수적으로 하여 포함하는 조성물을 다음과 같은 종래의 냉매에 대한 대체물로서 사용하는 것이 바람직하다:

[0084] HFC-134a; CFC-12; HCFC-22; HFC-152a; 펜트플루오로에탄(HFC-125), 틀리플루오로에탄(HFC-143a) 및 테트라플루오로에탄(HFC-134a)의 조합(중량 비율이 약 44:52:4인 HFC-125:HFC-143a:HFC134a의 조합은 R-40A로 불림); HFC-32, HFC-125 및 HFC-134a의 조합(중량 비율이 약 23:25:52인 HFC-32:HFC-125:HFC134a의 조합은 R-470C로 불림); 메틸렌 플루오라이드(HFC-32) 및 펜타플루오로에탄(HFC-125)의 조합(중량 비율이 약 50:50인 HFC-

32:HFC-125의 조합); CFC-12 및 1,1-디플루오로에탄(HFC-152a)의 조합(중량 비율이 약 73.8:26.2인 CFC-12:HFC-152a의 조합은 R-500으로 불림); 및 HFC-125 및 HFC-143a(중량 비율이 약 50:50인 HFC-125:HFC143a의 조합은 R-507a로 불림).

[0085] 어떤 구현에서는 또한, 소위 R-407A로 불리는 약 20:40:40 중량 비율 또는 소위 R-470D로 불리는 약 15:15:70 중량 비율의 HFC-32:HFC-125:HFC134a의 조합으로부터 제조된 냉매의 대체와 관련하여 본 발명의 조성물을 사용하는 것이 유리하다. 본 발명의 조성물은 또한 본 발명의 다른 부분에서 설명된 바와 같이, 에어로졸, 발포제 등과 같은 다른 적용처에서 상기 언급한 조성물들에 대한 대체물로 적합하다고 여겨진다.

[0086] 특정 적용처에서 본 발명의 냉매는 더 큰 용량의 컴프레셔를 사용하는 잠재적인 이득을 제공하며, 이로 인해 HFC-134a와 같은 다른 냉매보다 더 우수한 에너지 효율을 얻을 수 있다. 그러므로 본 발명의 냉매 조성물은 자동차 에어컨 시스템 및 장치, 상업적 냉각 시스템 및 장치, 냉각기, 가정용 냉장고 및 제빙기, 일반적인 에어컨 시스템, 열 펌프 등을 포함하는 냉매 대체 적용처에 있어서, 에너지 측면에서 경쟁력을 얻을 수 있다.

[0087] 현재 종래의 냉매와 관련된 사용에 적응된 많은 종래의 냉각 시스템 및 본 발명의 조성물들은 시스템의 수정과 함께 또는 시스템의 수정 없이 이러한 많은 시스템에 사용되기에 적합하다고 여겨진다. 많은 적용처에서 본원 발명의 조성물은 상대적으로 고 용량을 갖는 냉매에 기초하는 시스템에서 대체물로서 이익을 제공한다. 또한, 본 발명의 저 용량 냉매 조성물을 사용하는 것이 바람직한 구현에서, 본 발명의 조성물의 이러한 구현은 잠재적인 장점을 제공해준다. 따라서, 특정 구현에서는 HFC-134a와 같은 종래의 냉매를 대체물로 본 발명의 조성물, 특히 HFO-1234(바람직하게는 HFO-1234ze 및/또는 HFO-1234yf)를 상당량 포함하는 조성물 및 일부 구현에서는 HFO-1234(바람직하게는 HFO-1234ze 및/또는 HFO-1234yf)를 필수적으로 하여 이루어진 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 어떤 적용처에서, 본 발명의 냉매는 잠재적으로 더 큰 용량 컴프레셔에 사용되는 이득을 제공하며, 그로 인해 HFC-134a와 같은 다른 냉매보다 더 우수한 에너지 효율을 가져온다. 따라서, 상기 본 발명의 냉매 조성물, 특히 HFO-1234yf 및/또는 HFO-1234ze(바람직하게는 트랜스HFO-1234ze)을 포함하는 조성물은 냉매 대체물 적용에 있어서 에너지 측면에서 경쟁력을 얻을 가능성이 있다.

[0088] 본 발명의 조성물, 특히 HFO-1234yf 및/또는 HFO-1234ze를 포함하는 본 발명의 조성물은 또한, (원래 시스템에서 또는 CFC-11, CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, HFC-152a, R-500 및 R-570A와 같은 냉매에 대한 대체물로 사용될 때) 상업용 에어컨디셔닝 시스템과 관련하여 일반적으로 사용되는 냉각기에서 유용하다. 이러한 일부 구현에서는 본 발명의 조성물, 특히 HFO-1234yf 및/또는 HFO-1234ze를 포함하는 본 발명의 조성물은 약 0.5 내지 약 30 %의 추가적인 점화 억제제(flammability suppressant)를 포함하는 것이 바람직하며, 어떤 경우에는 바람직하게는 0.5 내지 15중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%의 점화 억제제를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 본 발명의 조성물의 일부 HFO-1234 및/또는 HFO-1225 성분은 어떤 구현에서는 조성물의 다른 성분들에 대하여 점화 억제제로 작용할 수 있음을 적어둔다. 따라서, 상기 조성물에서 HFO-1234 및 HFO-1225 외에 점화 억제 기능을 가지는 다른 성분들은 본 발명에서 때때로 보조 점화 억제제(supplemental flammability)로 지칭된다.

[0089] 어떤 바람직한 구현예에서, 본 발명의 조성물은 화학식 I의 화합물, 특히 HFO-1234(HFO-1234ze 및 HFO-1234yf 포함)과 함께, 열 전달 특성, 비용 등에 대한 효과를 위해 주로 포함될 수 있는 다음의 추가적인 화합물을 하나 이상 포함할 수 있다. 따라서 다음의 성분들은 공-열전달 유체(co-heat transfer fluid)(또는 냉각 작동의 경우에는 공-냉매)로서 상기 조성물에 포함될 수 있다:

[0090] 트리클로로플루오로메탄(CFC-11)

[0091] 디클로로플루오로메탄(CFC-12)

[0092] 디플루오로메탄(HFC-32)

[0093] 웨타플루오로에탄(HFC-125)

[0094] 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)

[0095] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)

[0096] 디플루오로에탄(HFC-152a)

[0097] 1,1,1,2,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea)

[0098] 1,1,1,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa)

[0099] 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)

[0100] 1,1,13,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc)

[0101] 물

[0102] CO₂

발포제, 발포체 및 발포성 조성물

[0105] 발포제는 또한 하나 이상의 본 발명의 조성물을 포함하여 이루어지거나, 구성될 수 있다. 상기한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 본 발명의 화합물을 다양한 함량으로 포함할 수 있다. 그러나 일반적으로는 본 발명에 의해 발포제로 사용되는 바람직한 조성물에 있어서, 화학식 I, 더 바람직하게는 화학식 II에 의한 화합물들은 상기 조성물의 최소 약 5중량%, 더 바람직하게는 최소 15중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 어떤 바람직한 구현에서, 상기 발포제는 최소 약 50중량%의 본 발명의 조성물을 포함하며, 어떤 구현에서 발포제는 본 발명의 조성물을 필수로 하여 이루어진다. 어떤 바람직한 구현에서 본 발명의 발포제 조성물은 HFO-1234(바람직하게는 HFO-1234ze 및/또는 HFO-1234yf)와 함께, 하나 이상의 공-발포제(co-blowing agent), 필러, 증기압 조절제(vapor pressure modifier), 점화 억제제(flamme suppressant), 안정화제 등과 같은 보조제를 포함한다. 예를 들면, 하나 이상의 다음 성분들이 본 발명의 어떤 바람직한 발포제에 다양한 함량으로 첨가될 수 있다:

[0106] 디플루오로메탄(HFC-32)

[0107] 펜타플루오로에탄(HFC-125)

[0108] 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)

[0109] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)

[0110] 디플루오로에탄(HFC-152a)

[0111] 1,1,1,2,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea)

[0112] 1,1,1,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa)

[0113] 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)

[0114] 1,1,13,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc)

[0115] 물

[0116] CO₂

[0117] 본 발명의 발포제 조성물은 바람직하게는 최소 약 15중량%의 함량으로 상기 조성물, HFO-1234yf, 시스HFO-1234ze, 트랜스HFO-1234ze 또는 이를 둘 이상의 조합을 포함할 수 있는 것으로 여겨진다. 어떤 바람직한 구현에서, 본 발명의 발포제 조성물은 시스HFO-1234ze 및 트랜스 HFO-1234ze의 조합을 시스:트랜스의 중량 비율이 약 1:99 내지 약 10:99가 되도록 포함하며, 더 바람직하게는 약 1:99 내지 약 5:95가 되도록 포함한다.

[0118] 다른 구현에서 본 발명은 발포성 조성물을 제공한다. 본 발명의 발포성 조성물은 일반적인 다공 구조를 가지는 발포체를 형성할 수 있는 하나 이상의 성분 및 본 발명에 의한 발포제를 포함한다. 어떤 구현에서 상기 하나 이상의 성분들은 거품을 형성할 수 있는 열경화성 조성물 및/또는 발포성 조성물을 포함한다. 열경화성 조성물의 예에는 폴리우레тан 및 폴리이소시아누레이트 발포체 조성물 및 폐돌럭 발포체 조성물이 포함된다. 이러한 열경화성 발포체 구현에서, 하나 이상의 본 발명의 조성물이 발포성 조성물 내의 발포제의 일부 또는 발포성 조성물의 둘 이상의 부분의 한 부분으로서 포함되며, 상기 본 발명의 조성물은 적절한 조건 하에서 발포체 또는 다공 구조를 형성하기 위해 반응 및/또는 발포할 수 있는 하나 이상의 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 어떤 다른 구현에서 상기 하나 이상의 성분은 열가소성 물질, 특히 열가소성 폴리머 및/또는 레진을 포함한다. 열가소성 발포제 성분의 예에는 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리에틸렌테르프탈레이트(PET)와 같은 폴리올레핀 및 그로부터 형성되는 발포체, 바람직하게는 저-밀도의 발포체가 포함된다. 어떤 구현에서, 상기 열가소성 발포성 조성물은 압출가능한 조성물(extrudable)이다.

[0119] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 포함하는 발포제를 함유하는 폴리머 발포체 배합물로부터 제조되는 발포체, 바람직하게는 독립 기공 발포체(closed cell foam)에 관한 것이다. 다른 구현에서 본 발명은 폴리스티렌(PS),

폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리에틸렌테르프탈레이트(PET)과 같은 열가소성 또는 폴리올레핀 발포체, 바람직하게는 저-밀도 발포체를 포함하는 발포성 조성물을 제공한다. 당해 기술 분야의 당업자라면 특히 본 발명에 포함된 개시의 관점에서, 본 발명의 발포체를 형성하고/하거나 발포성 조성물을 첨가하는 순서 및 방법이 일반적으로 본 발명의 실시가능성에 영향을 미치지 않으리라는 것을 이해할 것이다. 예를 들면, 압출 가능한 발포체의 경우, 빌포제의 다양한 성분들 및 심지어 본 발명의 조성물의 성분들이 압출 장비에 투입되기 전에 혼합되지 않을 수 있으며, 또는 상기 성분들이 압출 장비에서 동일한 지점에 첨가되지 않을 수 있다. 따라서, 어떤 구현에서 압출기 내에서 성분들이 합류되고/되거나 이러한 방법으로 더 효율적으로 작동되리라 예상하고, 발포제의 하나 이상의 다른 성분들이 투입되는 지점의 상류에 있는 압출기 내의 제1지점에 발포제의 하나 이상의 성분을 투입하는 것은 바람직할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 어떤 구현에서, 상기 발포제의 둘 이상의 성분은 사전에 혼합된 후, 함께 발포성 조성물에 직접적으로 또는 후에 발포성 조성물의 다른 부분에 첨가되는 예비 혼합물의 일부로 투입된다.

[0120] 어떤 구현에서, 분산제, 셀 안정제(cell stabilizer), 계면 활성제 및 다른 첨가물들이 또한 본 발명의 상기 발포제 조성물에 첨가될 수 있다. 계면 활성제는 필요에 따라 첨가하나, 셀 안정제로 사용하기 위해 첨가하는 것이 바람직하다. 일부 대표적인 물질들이 DC-193, B-8404 및 L-5340의 상품명으로 팔리고 있으며, 이들은 일반적으로 그 각각이 본 발명에 참조로 편입된 미국 특허 번호 2,834,748, 2,917,480 및 2,846,458에 기재된 것과 같은 폴리실록산 폴리옥시알킬렌 공중합체이다. 발포제 혼합물에 대한 다른 선택적인 첨가물들은 트리(2-클로로에틸)포스페이트, 트리(2-클로로프로필)포스페이트, 트리(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리(1,3-디클로로프로필)포스페이트, 디암모늄 포스페이트, 다양한 할로겐화 방향족 화합물, 안티모니 산화물, 알루미늄 트리하이드레이트, 폴리비닐 클로라이드 등과 같은 내연제(flame retardant)를 포함할 수 있다.

[0121] 본 발명의 발포체 구현에 따른 용도를 위해 당해 기술 분야에 공지된 어떠한 방법들, 예를 들면, 본 발명에 참조로 편입된 "폴리우레탄 화학 및 기술" (Volumes I 및 II, Sauders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY)에 기재된 방법과 같은 것들이 사용 또는 적용될 수 있다.

추진제(propellant) 및 에어로졸 조성물

[0124] 다른 측면에서, 본 발명은 본 발명의 조성물을 포함하거나, 필수적으로 하여 이루어진 추진제 조성물을 제공한다. 어떤 구현에서, 이러한 추진제 조성물은 단독 또는 다른 공지의 추진제와 혼합하여 분사가능한 조성물인 것이 바람직하다.

[0125] 일 측면에서, 본 발명의 조성물은 본 발명의 조성물에 의해 발생하는 힘, 예를 들면, 본 발명의 조성물들의 팽창에 의해 발생하는 힘을 이러한 물질들에 적용함으로써, 고체 및/또는 액체 물체 및/또는 기체 물체를 포함하는 추진하는 물체에 사용될 수 있다. 예를 들면, 이러한 힘들은 최소한 일부분에서, 본 발명의 조성물이 액체에서 기체로 상 변화됨에 따라, 그리고/또는 기밀된(pressurized) 컨테이너로부터 본 발명의 조성물이 배출되어 생기는 실질적인 압력 감소의 결과로 방출된 힘에 의해 제공되는 것이 바람직하다. 이러한 경우에, 본 발명의 조성물은 추진될 물체에 폭발적인 힘 또는 지속적인 힘을 적용할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 조성물을 포함하고, 원하는 양의 힘으로 물체, 액체 물체 또는 고체 물체 또는 기체 물체를 추진하거나 움직이도록 설계된 시스템들, 컨테이너들 및 장치들을 포함한다. 이러한 용도의 예에는 추진제 힘을 통해 하수구, 파이프 또는 수도관, 수로 또는 노즐 내의 방해물들을 제거하는데 사용될 수 있는 컨테이너(예를 들면, 기밀된 캔들 및 유사한 장치들)를 포함한다. 다른 적용처들에는 총탄(bullet), 탄알(pellet), 수류탄(grenades), 네트(nets), 공기(bean bags), 전극(electrode) 또는 다른 개별적인 속박된 또는 속박되지 않은 발사체들과 같은, 주변 환경, 특히 주위 공기를 통해 고체 물체를 추진하는데 본 발명의 조성물을 사용하는 것이 포함된다. 다른 구현에서, 본 발명의 조성물은 자이로스코프(gyroscope), 원심 분리기, 장남감 또는 다른 회전하는 물체에 발사 운동(spitting motion)과 같은 운동을 부여하기 위하여, 또는 불꽃놀이, 컨페티(confetti), 탄알(pellet), 탄약(munition) 및 다른 고체 물체와 같은 고체 물체에 추진력을 부여하기 위해 사용된다. 다른 적용처에서 본 발명의 조성물에 의해 제공되는 상기 힘은 운동 중의 물체(로켓 또는 다른 추진체들을 포함함)를 밀거나 돌리는 데 사용될 수 있다.

[0126] 본 발명의 추진제 조성물은 분사되는 물질 및 본 발명에 의한 조성물을 포함하거나 필수로 하여 이루어지거나, 이루어지는 추진제를 포함하는 것이 바람직하다. 불활성 성분들, 용매들 및 다른 물질들이 상기 분사가능한 혼합물에 또한 존재할 수 있다. 상기 분사가능한 조성물은 에어로졸인 것이 바람직하다. 적절한 분사되는 물질에는, 이로써 제한하는 것은 아니지만, 항-천식 약품과 같은 의약 물질 뿐 아니라, 데오도란트, 향수, 헤어 스프레이, 세정용액 및 윤활제와 같은 화장품 물질도 포함된다. 상기 의약 물질이라는 용어는 본 발명에서 치료 처

치 진단 방법, 고통 경감 및 유사 치료와의 관계에서 효과가 있거나, 적어도 효과가 있다고 믿어지는 임의의 그리고 모든 의약품을 포함하는 넓은 의미로 사용되며, 그러한 것에는 예를 들면 약 및 생물학적 활성 물질이 포함될 수 있다. 어떠한 구현에서 상기 의약 물질들은 흡입되도록 적용된다. 상기 의약 또는 상기 치료제는 상기 조성물 내에서 치료량으로 존재하고, 상기 조성물의 나머지 상당 부분은 본 발명의 화학식 I의 화합물, 바람직하게는 HFO-1234, 더 바람직하게는 HFO-234ze 및/또는 HFO-1234yf를 포함하는 것이 바람직하다.

[0127] 산업적, 소비적, 또는 의약적 용도를 위한 에어로졸 제품은 일반적으로 하나 이상의 활성 성분, 불활성 성분 또는 용매와 함께, 하나 이상의 추진제를 함유한다. 상기 추진제는 상기 제품을 에어로졸화된 형태로 배출하는 힘을 제공한다. 일부 에어로졸 제품들은 이산화탄소, 질소, 아산화질소(nitrous oxide) 및 공기와 같은 압축 가스와 함께 추진되는 반면, 대부분의 상업적 에어로졸들은 액화 가스 추진제를 사용한다. 상기 대부분의 일반적으로 사용되는 액화 가스 추진제들은 부탄, 이소부탄 및 프로판과 같은 탄화수소들이다. 또한 디메틸 에테르 및 HFC-152a(1,1-디플루오로에탄)가 단독 또는 상기 탄화수소 추진제들과 혼합되어 사용된다. 불행하게도, 모든 이러한 액화 가스 추진제들은 인화성이 매우 높고, 에어로졸 내에 편입되어 종종 인화성 에어로졸 제품을 만든다.

[0128] 본 출원인들은 에어로졸 제품과 함께 배합될 수 있는 비인화성, 액화 가스 추진제에 대한 지속적인 요구를 알게 되었다. 본 발명은 예를 들면 스프레이 세제, 윤활제 등을 포함하는 어떤 산업용 에어로졸 제품, 예를 들면 폐 또는 점막에 약물을 전달하는 것을 포함하는 의약적 에어로졸에 사용하기 위한 본원 발명의 조성물, 특히 그리고 바람직하게는 HFO-1234, 보다 바람직하게는 HFO-1234ze를 포함하는 조성물을 제공한다. 이러한 예에는 천식 및 다른 만성폐색호흡기 질환 치료 및 점막 또는 비강을 이용한 약물 전달을 위한 정량 흡입기(metered dose inhalers, MDIs)를 포함한다. 본 발명은 따라서, 치료 필요에 의해 의약 또는 다른 치료 성분을 함유한 본 발명의 조성물을 유기체에 적용하는 단계를 포함하는 유기체(예를 들면 인간 또는 동물)의 알리먼트(aliment), 질병 및 유사 건강(similar health) 관련 문제들의 치료 방법을 포함한다. 어떤 바람직한 구현에서, 본 발명이 조성물을 적용하는 단계는 본 발명의 조성물을 함유하는 MDI를 제공하고, 그런 다음으로 상기 MDI에서 본 발명의 조성물을 방출하는 것을 포함한다. 본 발명의 조성물, 특히 HFO-1234ze를 포함하거나, 필수적으로 하여 이루어진 조성물은 지구 온난화에 실질적으로 기여하지 않는 비인화성, 액화 가스 추진제 및 에어로졸을 제공할 수 있다. 본 발명의 조성물은 많은 산업용 에어로졸 또는 콘택트 클리너(contact cleaner), 살분기(duster), 윤활제 스프레이 등과 같은 다른 분사 가능한 조성물들 및 퍼스널 케어 제품(personal care product), 가정용 제품 및 자동차용 제품과 같은 소비성 에어로겔을 제조하는데 사용될 수 있다. HFO-1234ze는 정량 흡입기와 같은 의약 에어로졸 내에 있어서, 추진제 조성물의 중요 성분으로 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 의약용 에어로졸 및/또는 추진제 및/또는 분사 가능한 조성물은 많은 적용 분야에서 화학식 (I) 또는 (II)의 화합물과 함께, 베타-아고니스트(beta-argonist), 코티코스테로이드(corticosteroid)와 같은 의약 성분 또는 다른 의약성분 및 선택적으로 계면활성제, 용매와 같은 다른 성분, 다른 추진제, 향료 및 다른 첨가물을 포함한다. 본 발명의 상기 조성물은 이 분야에서 사용되어온 많은 종래의 조성물들과 다르게 환경적으로 우수한 특성을 가지며, 지구 온난화에 대한 잠재적인 기여를 할 것으로 여겨지지 않는다. 본 발명의 조성물은 따라서, 어떤 바람직한 구현예에서, 매우 낮은 지구 온난화 지수를 가지며, 실질적으로 비인화성인 액화 가스 추진제를 제공한다.

향료(FLAVORANTS) 및 방향제(FRAGRANCES)

[0131] 본 발명의 조성물들은 또한 향료 배합물 및 방향제 배합물의 일부, 특히 캐리어로 사용될 경우, 이점을 제공한다. 이러한 목적에 있어서, 본 발명의 조성물의 적합성은 0.39g의 자스몬(Jasmone)을 해비 월드 글라스 투브 내에 넣고 밀봉하는 실험 공정에 의해 입증된다. 1.72g의 R-1234ze를 상기 글라스 투브 내에 첨가한다. 그런 다음 상기 투브를 열리고 밀봉한다. 상기 투브를 녹이면, 상기 혼합물들이 하나의 액체 상을 가짐을 알 수 있다. 상기 용액은 20 중량%의 자스몬 및 80중량%의 R-1234ze를 함유하고, 따라서 향료 배합물 및 방향제를 위한 캐리어로 바람직하게 사용될 수 있다. 또한 이것은 생물학적 활성 화합물(예를 들면, 바이오 매스) 및 식물 성분(plant matter)을 포함하는 방향제의 추출 용매로서 잠재적으로 사용될 수 있다. 어떤 구현에서, 추출 분야에 있어서, 본 발명의 조성물은 그 초임계 상태에서 상기 본 발명의 유체와 함께 사용되는 것이 바람직하다. 초임계 상태 또는 초임계 상태 근처에서 본 발명의 조성물의 사용과 관련된 다른 적용은 이후에 기재한다.

팽창제(inflating agent)

[0134] 본 발명의 조성물의 하나의 잠재적인 이점은 바람직한 조성물이 대부분의 대기 조건(ambient condition) 하에서 기체 상태라는 점이다. 이러한 특성이 상기 조성물들이 빠져나온 공간의 중량을 상당히 증가시키지 않으면서, 공간을 채울 수 있도록 해준다. 또한, 본 발명의 조성물은 상대적으로 쉽게 이송 및 저장을 위해 압축되거나 액체화될 수 있다. 따라서, 예를 들면, 본 발명의 조성물이 반드시 필요한 것은 아니나 바람직하게는 액체 형태로

기밀 구조의 캔과 같은 폐쇄된 컨테이너 안에 포함될 수 있으며, 상기 폐쇄된 컨테이너는 그 안에 그것이 존재 할 수 있는 다른 환경으로 적어도 일정 시간 동안 상기 조성물을 가압된 가스로 방출할 수 있는 노즐을 갖는다. 예를 들면, 이러한 적용처에는 예를 들면, 이동 수단(예를 들면, 자동차, 트럭 및 항공기)에 사용될 수 있는 타이어와 접촉되도록 개조될 수 있는 캔 내에 본 발명의 조성물을 포함하는 것을 포함할 수 있다. 본 구현에 의한 다른 예들에는 본 발명의 조성물들을 유사한 장치(arrangement)에서 적어도 일정 시간 동안 압력 하에서 기체 물질을 함유하도록 개조된 에어 백 또는 다른 블래더(bladder)(다른 보호 블래터를 포함함)를 팽창시키는데 사용하는 것을 포함한다. 선택적으로 예를 들면 캔과 같은 고정된 컨테이너의 사용에 있어서, 본 발명의 조성물은 본 발명의 조성물을 함유하는 호스 또는 다른 시스템을 통해, 액체 또는 기체 형태로 본 발명의 이러한 측면에 따라 적용되며, 이를 통해 본 발명의 조성물은 특정한 적용처에서 요구되는 밀폐된 공간 내로 투입될 수 있다.

[0136] 방법 및 시스템들

본 발명의 조성물들은 냉각 장치, 에어 컨디셔닝 및 열 펌프 시스템에 사용되는 냉매와 같은 열 전달을 위한 방법들 및 시스템 내의 열 전달 유체를 포함하여, 다양한 방법 및 시스템들과의 관계에서 유용하다. 본 발명의 조성물을 또한 에어로졸을 발생시키는 시스템 및 방법, 바람직하게는 이러한 시스템 및 방법 내에 에어로졸 추진제를 포함하거나 에어로졸 추진제로 구성된 시스템 및 방법에 사용될 경우에 유용하다. 발포체를 형성하는 방법 및 소화 및 진화 방법 또한 본 발명의 측면에 포함된다. 본 발명은 또한 어떤 측면에서 제품으로부터 잔여물(residue)을 제거하는 방법을 제공하며, 본 발명의 조성물은 이러한 방법 및 시스템들에서 용매 조성물로 사용된다.

[0139] 열 전달 방법 및 시스템

바람직한 열 전달 방법은 일반적으로 본 발명의 조성물을 제공하는 단계 및 감지할 수 있는 열 전달, 상 변화 열 전달 또는 이들의 조합에 의해 열이 상기 조성물로 또는 상기 조성물로부터 전달되도록 하는 단계를 포함한다. 예를 들면, 어떤 바람직한 구현에서 본 발명의 방법은 본 발명의 냉매를 포함하는 냉각 시스템 및 본 발명의 조성물을 응축하고/하거나 증발시킴으로써 가열 또는 냉각을 제공하는 방법을 제공한다. 어떤 바람직한 구현에서 다른 유체를 직접적으로 또는 간접적으로 냉각하는 방법, 또는 물체를 직접적으로 또는 간접적으로 냉각하는 방법을 포함하는 상기 냉각 방법은 본 발명의 조성물을 포함하는 냉매 조성물을 응축하는 단계 및 그런 다음 상기 냉매 조성물을 제품의 근방에서 증발시켜 냉각하는 단계를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 상기 용어 "물체"는 무생물 물건 뿐 아니라 일반적으로는 동물의 조직, 특히 사람의 조직을 포함하는 살아있는 조직을 지칭하고자 하는 것이다. 예를 들면, 본 발명의 어떤 측면은 하나 이상의 치료 목적으로, 예를 들면 진통요법, 예비 마취(preparatory anesthetic) 또는 치료되는 물체의 온도를 낮추는 것과 관련된 치료의 일부로서 사람 조직에 본 발명의 조성물을 적용하는 것과 관련되어 있다. 어떤 구현에서, 상기 물체에 대한 적용은 본 발명의 조성물을 대기압 하에서 액체 형태로, 바람직하게는 일-방향 배출 밸브 및/또는 노즐을 갖는 가압 용기 내에 제공하는 단계 및 상기 가압 용기로부터 상기 액체를 방출하여 상기 물체에 상기 조성물을 스프레이하거나 또는 다른 방법으로 적용하는 단계를 포함한다. 상기 액체는 스프레이된 표면으로부터 증발하여, 그 표면을 냉각시킨다.

유체 또는 물체를 가열하는 바람직한 방법은 본 발명의 조성물을 포함하는 냉매 조성물을 가열하고자 하는 유체 또는 물체 근방에서 응축시키는 단계 및 그런 다음 상기 냉매 조성물을 증발시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 개시에 의하여, 당해 기술 분야의 당업자들은 본 발명에 의해 실험을 수행하지 않고도 손쉽게 물건을 가열 및 냉각할 수 있다.

출원인들은 본 발명의 시스템 및 방법에서 많은 중요한 냉각 시스템 성능 파라미터들은 상대적으로 R-134a용 시스템의 파라미터들에 가깝다. 많은 종래의 냉각 시스템이 R-134a 또는 R-134a와 유사한 특성을 가진 다른 용매를 사용하도록 설계되었으므로, 당해 기술 분야의 당업자라면 시스템을 최소한으로 수정하면서 R-134a 또는 유사 냉매들에 대한 대체물로 사용할 수 있는 저-GWP 및/또는 저-오존 파괴 냉매의 실질적인 장점을 이해할 것이다. 어떤 구현에서 본 발명은 종래의 시스템을 실질적으로 변경하지 않고 종래의 시스템 내의 열 전달 유체(예를 들면 냉매)를 본 발명의 조성물로 교체하는 단계를 포함하는 개장 방법을 제공하는 것에 대하여 살펴본다. 어떤 바람직한 구현에서 상기 교체 단계는 본 발명의 조성물을 열 전달 유체로 공급하기 위해 시스템에 대한 실질적인 재설계가 요구되지 않고, 장비의 주요 아이템들이 교체될 필요가 없다는 의미에서 드롭-인 교체(drop-in replacement)이다. 어떤 구현에서, 상기 방법은 상기 시스템의 용량은 교체 전 시스템 용량의 최소 70%, 바람직하게는 최소 85%, 더 바람직하게는 최소 90%인 드롭-인 교체를 포함한다. 바람직한 구현에서 상기 방법은 상기 시스템의 흡입 압력(suction pressure) 및/또는 배출 압력, 바람직하게는 흡입 압력 및 배출 압력 모두는

교체 전의 흡입 압력 및/또는 대체 압력의 최소 70%이상, 바람직하게는 최소 90%이상, 더 바람직하게는 최소 95%이상인 드롭-인 교체를 포함한다. 어떤 바람직한 구현에서, 상기 방법은 시스템의 물질 흐름이 교체 전의 물질 흐름의 최소 약 80%이상, 바람직하게는 최소 약 90%이상인 드롭-인 교체를 포함한다.

[0143] 어떤 구현에서, 본 발명은 유체 또는 물체로부터 열을 흡수함으로써, 바람직하게는 냉각하고자 하는 물체 또는 유체 근방에서 본 발명의 냉매 조성물을 증발시켜 본 발명의 조성물을 포함하는 증기를 생성함으로써 냉각하는 것을 제공한다. 바람직하게는, 상기 방법은 일반적으로는 압축기 또는 상대적으로 상승된 압력에서 본 발명의 조성물 증기를 만드는 유사한 장치로 상기 냉매 증기를 압축하는 단계를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 상기 증기의 압축 단계는 증기에 열이 첨가되도록 만들고, 그 결과 상대적으로 고압인 증기의 온도 상승을 야기시킨다. 바람직하게는, 이러한 구현에서 본 발명의 방법은 이러한 상대적으로 고온, 고압인 증기로부터 증발 및 압축 단계에 의해 첨가된 열의 최소 일부를 제거하는 단계를 포함한다. 상기 열 제거 단계는 상기 증기가 본 발명의 조성물을 포함하는 고압 액체를 제조할 수 있는 상대적으로 고압인 조건에 있는 동안, 상기 고온, 고압 증기를 응축하는 단계를 포함한다. 상기 상대적으로 고압 액체는 그런 다음 상대적으로 저온, 저압 액체를 형성하는 압력에서 공칭 등엔탈피 감소(isenthalpic reduction)를 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 구현에서, 이러한 감소된 온도의 냉매 액체는 그런 다음 냉각하고자 하는 물체 또는 액체로부터 전달된 열에 의해 증발된다.

[0144] 본 발명의 또 다른 공정 구현에서, 본 발명의 조성물을 상기 조성물을 포함하는 냉매를 가열하고자 하는 액체 또는 물체 근방에서 응축시키는 단계를 포함하는 가열 형성 방법에 사용될 수 있다. 이전에 언급된 이러한 방법들은 종종, 상기한 냉매 사이클의 역 사이클이다.

발포체 발포 방법

[0147] 본 발명의 일 구현은 발포체, 바람직하게는 폴리우레탄 및 폴리이소시아네이트 발포체 형성 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 일반적으로 본 발명의 발포체 조성물을 제공하는 단계, (직접적 또는 간접적으로) 상기 발포체 조성물을 발포성 조성물에 첨가하는 단계 및 상기 발포성 조성물을 당해 기술 분야에 잘 알려져 있는 발포체 또는 다공 구조를 형성하는데 효과적인 조건 하에서 반응시키는 단계로 이루어져 있다. 당해 기술 분야의 공지된 어떠한 방법, 예를 들면 본 발명에 참조로 편입된 "폴리우레탄 화학 및 기술" (Volumes I 및 II, Sauders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY)에 기재된 방법과 같은 것들이 본 발명의 발포체 구현에 사용되도록 사용 또는 개조될 수 있다. 일반적으로, 이러한 바람직한 방법들은 이소시아네이트, 폴리올 또는 폴리올의 혼합물, 본 발명의 조성을 하나 이상 포함하는 발포제 또는 발포제의 혼합물 및 촉매, 계면 활성제 및 선택적으로 내화제, 안료 또는 다른 첨가물과 같은 다른 물질들을 혼합함으로써, 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 발포체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0148] 많은 적용처에서 폴리우레탄 또는 폴리시아누레이트 발포체를 위한 상기 성분들은 사전-혼합된 배합물로 제공되는 것이 편리하다. 가장 전형적으로, 상기 발포체 배합물은 두 성분으로 사전 혼합된다. 상기 이소시아네이트 및 선택적으로 어떤 계면 활성제 및 발포제들은 상기 제1성분을 이루며, 일반적으로 "A" 성분이라고 한다. 상기 폴리올 또는 폴리올 혼합물, 계면 활성제, 촉매, 발포제, 내화제 및 다른 이소시아네이트 활성 성분들은 제2성분을 이루며, 일반적으로 "B" 성분이라고 한다. 따라서, 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 발포체들은 작게 제조할 때는 핸드 믹스(hand mix)에 의해, 그리고 바람직하게는 블록, 슬라브(slab), 라미네이트(laminate), 푸어-인-플레이스(pout-in-place) 패널 및 다른 아이템들(items), 스프레이 적용된 발포체들, 거품(froths) 등을 제조할 때는 기계 혼합(machine mix)에 의해 A 및 B 측 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 선택적으로, 내화제, 안료, 보조 발포제와 같은 다른 재료들 및 다른 폴리올들은 제3스트림으로 믹스 헤드(mix head) 및 반응 지점에 첨가될 수 있다. 그러나, 이들은 모두 상기한 바와 같이 B-성분 내로 투입되는 것이 가장 바람직하다.

[0149] 본 발명의 조성물을 이용하여 열가소성 발포체를 형성할 수 있다. 예를 들면, 종래의 폴리스티렌 및 폴리에틸렌 배합물들을 종래의 방법으로 상기 조성물에 혼합하여 단단한 발포체를 형성할 수 있다.

세정 방법

[0152] 본 발명은 또한 물건(article)에 본 발명의 조성물을 적용함으로써, 제품(product), 부품(part), 성분, 기관 또는 어떤 다른 물건 또는 그 일부로부터 오염물을 제거하는 방법을 제공한다. 편의상, 상기 "물건"이라는 용어는 본 발명에서 모든 이러한 제품, 부품, 성분들, 기관들 등을 지칭하며, 나아가 이들의 어떤 표면이나 부분을 지칭하는 것이다. 나아가, "오염물"이라는 용어는 상기 물건에 존재하는 어떤 원하지 않는 원료 또는 물질을 지칭하며, 설사 이러한 물질이 의도적으로 상기 물건 상에 놓여지는 경우라도 그러하다. 예를 들면, 반도체 장치의

제조에서, 예정 공정에 있어서 마스크를 형성하기 위하여 기판 상에 포토레지스트 물질이 적층하고, 나중에 상기 기판으로부터 상기 포토레지스트 물질을 제거하는 것이 일반적이다. 본 발명에서 사용되는 "오염물"이라는 용어는 이러한 포토 레지스트 물질을 커버하고 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0153] 본 발명의 바람직한 방법들에는 상기 물건에 본 발명의 조성물을 적용하는 단계가 포함된다. 수많은 다양한 세정 기술(cleaning technique)에서 본 발명의 조성물을 유용하게 채용할 수 있을 것으로 여겨지지만, 특히, 초임계 세정 기술과의 관계에서 본 발명의 조성물을 사용하는 것이 특히 유용하다고 생각된다. 초임계 세정은 본 발명의 양수인에게 양수되고, 본 발명에 참조로 편입된 미국 특허 제6,589,355에 기재되어 있다. 초임계 세정 적용에 있어서, 특정 구현에서는 본 발명의 조성물에, HFO-1234(바람직하게는 HFO-1234ze)와 함께, CO₂ 및 초임계 세정 적용과 관련되어 사용될 수 있다고 알려진 다른 성분들과 같은 부가적인 성분들을 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다. 특정 구현들에서는 특정 증기 디그리싱(degreasing) 및 용매 세정 방법과 관련하여 본 발명의 세정 조성물을 사용하는 것이 가능하며, 또한 바람직하다.

인화성 감소 방법

[0156] 다른 특정한 구현에 의해 본 발명은 유체의 인화성을 감소하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 본 발명의 화합물 또는 조성물을 상기 유체에 첨가하는 단계를 포함한다. 어떠한 광범위한 다른 인화성 유체와 관련된 인화성은 본 발명에 의해 감소될 수 있다. 예를 들면, 에틸렌 옥사이드, HFC-152a, 1,1,1-트리플루오로에탄(HFC-143a), 디플루오로메탄(HFC-32), 프로판, 헥산, 옥탄 등을 포함하는 인화성 하이드로플루오로카본 및 탄화수소와 같은 유체와 관련된 인화성은 본 발명에 의해 감소될 수 있다. 본 발명의 상기 목적에 있어서, 인화성 유체는 ASTM E-681 등과 같은 임의의 종래의 표준 테스트 방법을 통해 측정하여 공기 중에서 인화성 범위를 나타내는 임의의 유체일 수 있다.

[0157] 유체의 인화성을 감소시키기 위해 어떤 적당한 양의 본 발명의 화합물 또는 조성물을 본 발명에 따라 첨가할 수 있다. 당해 기술 분야의 당업자들에게 알려진 바와 같이, 첨가량은 적어도 일부분은 대상 유체의 인화성 정도 및 목적으로 하는 그 인화성의 감소 정도에 따라 결정된다. 특정한 바람직한 구현에서, 유체에 첨가되는 화합물 또는 조성물의 양은 그 결과 생성되는 유체를 실질적으로 비-인화성으로 만드는데 효과적이다.

점화 억제 방법(FLAME SUPPRESSION METHOD)

[0160] 본 발명은 또한, 점화 억제 방법을 제공하며, 상기 방법은 본 발명의 화합물 또는 조성물을 포함하는 유체와 불꽃(flame)에 접촉하는 단계를 포함한다. 본 발명의 조성물과 불꽃은 접촉시키기 위해 어떤 적당한 방법이 사용될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 조성물을 불꽃에 분사하고, 봇거나 또는 최소 불꽃의 일부가 본 조성물 내에 잠기게 할 수 있다. 본 발명의 개시에서 당해 기술 분야의 당업자들은 다양한 종래의 장치 및 방법을 개조하여 손쉽게 본 발명에 사용할 수 있을 것이다.

살균 방법

[0163] 특히 의약 분야에 사용되기 위한 많은 물건들, 장치들 및 물질들은 환자 및 병원 직원들의 건강 및 안전과 같은 건강 및 안전상의 이유에서 사용 전에 반드시 살균되어야 한다. 본 발명은 살균될 물건, 장치 또는 물질들을 하나 이상의 살균제와 함께 화학식 I의 화합물, 바람직하게는 HFO-1234, 더 바람직하게는 HFO-1234ze를 포함하는 본 발명의 화합물 또는 조성물에 접촉시키는 단계를 포함하는 살균 방법을 제공한다. 많은 살균제들이 당해 기술 분야에 알려져 있고, 본 발명과 관련된 사용을 위해 개조될 수 있으리라고 여겨지며, 특정한 바람직한 구현에서, 살균제들은 에틸렌 옥사이드, 포름알데하이드, 하이드로겐 퍼록사이드, 클로린 디옥사이드, 오존 및 이들의 조합을 포함한다. 특정한 구현에서는 에틸렌 옥사이드가 바람직한 살균제이다. 당해 기술 분야의 당업자들은 본 발명에 포함된 교시에 의해 본 발명의 살균제 및 방법과 관련하여 사용되는 살균제 및 본 발명의 화합물(들)의 상대적인 비율을 손쉽게 결정할 수 있을 것이며, 이러한 모든 범위는 넓은 범주 내에서 본 발명에 속한다. 당해 기술 분야에 당업자들에게 알려진 바와 같이, 에틸렌 옥사이드와 같은 특정한 살균제들은 상대적으로 인화성 성분이며, 본 발명에 의한 상기 화합물들은 본 발명의 조성물 내에 상기 조성물 내에 존재하는 다른 성분들과 함께 살균 조성물의 인화성을 허용되는 범위까지 줄일 수 있는 양으로 포함된다.

[0164] 본 발명의 살균 방법은 바람직하게는 실질적으로 밀봉된 챔버 내에서, 약 250°F 내지 약 270°F의 온도에서 본 발명의 화합물 또는 조성물의 사용을 포함하는 본 발명의 저온 살균 또는 고온 살균일 수 있다. 상기 공정은 일반적으로 2시간 이하로 수행된다. 그러나, 일부 물건들, 예를 들면, 플라스틱 물건 및 전기소자들은 이러한 고온에서 견질 수 없으며, 저온 살균이 요구된다. 저온 살균 방법에서, 살균되어야 할 상기 물건들은 약 상온에서 약 200°F까지의 온도에서, 더 바람직하게는 약 상온에서 100°F까지의 온도에서 본 발명의 조성물을 포함하는 유

체에 노출된다.

[0165] 본 발명의 저온 살균은 실질적으로 밀봉된 상태, 바람직하게는 기밀된 상태에서 수행되는 최소 2단계 공정인 것이 바람직하다. 제1공정(살균 공정)에서, 세척되고, 기체 투과성 백(bag)으로 랩핑(wrapping)된 물건이 챔버 내에 놓여진다. 그런 다음 상기 진공을 잡음으로써, 그리고 공기를 스트림(stream)으로 대체함으로써 상기 챔버에서 공기를 제거한다. 특정한 구현에서는 상기 챔버에 스트림을 주입하여 바람직하게는 30% 내지 70%의 범위에 있는 상대 습도를 얻는다. 이러한 습도는 원하는 상대 습도에 도달한 뒤에 상기 챔버에 투입되는 살균제의 살균 효율을 최대화할 수 있다. 상기 살균제가 랩핑을 투과하여 상기 물건의 틈새에 도달하기에 충분한 시간이 지난 후에, 상기 살균제 및 스트림을 챔버에서 제거한다.

[0166] 상기 공정의 바람직한 두번째 단계(에어레이션(aeration) 단계)에서, 살균제 잔여물을 제거하기 위해 상기 물건에 공기를 쐈다. 이러한 잔여물 제거 단계는 실질적으로 무독성인 본 발명의 화합물을 사용하는 경우에는 선택적이지만, 유독성 살균제인 경우에 특히 중요하다. 대표적인 에어레이션 공정에는 에어 워시, 연속 에어레이션 및 이 둘의 조합이 포함된다. 에어 워시는 배치 공정이며, 일반적으로 상대적으로 짧은 시간, 예를 들면 12분 동안 챔버를 비우는 단계 및 그런 다음 대기압 이상에서 챔버 내에 공기를 투입하는 단계를 포함한다. 이러한 사이클이 원하는 살균제 제거가 달성될 때까지 몇 번이고 반복된다. 연속 에어레이션은 전형적으로 챔버의 한 측면에 있는 유입구(inlet)을 통해 공기를 투입하는 단계 및 그런 다음 챔버의 다른 측면에 있는 유출구(outlet)에 약간의 진공을 적용함으로써 상기 유출구를 통해 공기를 끌어내는 단계를 포함한다. 종종 이 두 가지 접근법이 혼합된다. 예를 들면 일반적인 접근법은 에어 워시 다음에 에어레이션을 수행하는 사이클을 포함한다.

초임계 방법(supercritical methods)

[0169] 본 발명에 기재된 많은 용도 및 방법들은 초임계 또는 초임계 상태 근처에서 본 발명의 조성물에 사용될 수 있을 것으로 여겨진다. 예를 들면, 본 발명의 조성물은 특히 카페인, 코데인(codeine) 및 파파베린(papaverine)과 같은 (일반적으로 식물 원료로부터 비롯되는)알칼로이드와 같은 물질, 일반적으로 촉매로 사용되는 메탈로센파 같은 유기금속 및 쟈스몬과 같은 향료 및 방향제와 관련된 사용에 있어서 본 발명에 언급된 용매 및 용매 치환에 이용될 수 있다.

[0170] 본 발명의 조성물들은 특히 초임계 또는 초임계 상태 근처에서 촉매, 특히 유기금속 촉매를 고체 담체(solid support)에 증착시키는 단계를 포함하는 방법과 관련되어 사용될 수 있다. 바람직한 일 구현에서 이러한 방법들은 초임계 또는 근초임계 상태에서 본 발명의 조성물로부터 이러한 촉매 입자들을 석출(precipitating)시킴으로써 미세하게 분리된 촉매 입자를 생성하는 단계를 포함한다. 특정한 바람직한 구현에서 본 발명의 방법에 의해 제조된 촉매들이 우수한 활성을 나타낼 것이다.

[0171] 본 발명에 기재된 어떤 MDI 방법들 및 장치들은 미세하게 분리된 형태의 약학 성분을 사용할 수 있으리라 생각되며, 이러한 상황에서 본 발명은 알부테롤(albuterol)과 같이 미세하게 분리된 의약 성분을, 바람직하게는 이러한 입자들을 바람직하게는 초임계 상태 또는 근초임계 상태에서 본 발명의 조성물에 용해시킴으로써, 본 발명의 유체에 편입시키는 방법을 제공한다. 본 발명의 유체가 초임계 상태 또는 근초임계 상태에 있을 때, 이러한 물질들의 용해도가 낮은 경우에는, 알콜과 같은 흡수제(entrainer)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0172] 초임계 상태 또는 초임계 상태의 근방에서 본 발명의 조성물은 클린 회로 기관 및 다른 전자 물질 및 물건에 사용될 수 있으리라고 생각된다.

[0173] 어떤 물질들은 특히 초임계 상태 또는 근초임계 상태에서 본 발명의 조성물에 대해 매우 제한된 용해도를 가질 수 있다. 이러한 경우에 본 발명의 조성물은 이산화탄소와 같은 다른 초임계 또는 근초임계 용매에서 용매로부터 이러한 낮은 용해도의 용질을 제조하기 위한 항-용매로 사용될 수 있다. 예를 들면, 초임계 이산화탄소는 종종 열가소성 발포체의 추출 공정에 사용되며, 본 발명의 조성물들은 그 안에 함유된 특정 물질을 석출시키는데 사용될 수 있다.

[0174] 또한, 특정한 구현에서, 본 발명의 화합물은 초임계 또는 근초임계 상태에서 발포제로 사용되는 것이 바람직하다고 여겨진다.

[실시예]

[0177] 하기 실시예들은 본 발명을 자세히 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0179] 실시예 1

성능 계수(codfficient of performance, COP)는 특히 냉매의 증발 또는 응축을 포함하는 특정 가열 또는 냉각 사이클에서 냉매의 상대적인 열역학적 효율을 나타내는데 유용한 보편적으로 허용되는 냉각 성능 치수이다. 냉각공학에서, 이 용어는 증기를 압축하는데 있어서 냉각기에 적용된 에너지에 대한 사용된 냉매의 비율을 나타낸다. 냉매의 용량은 냉각 또는 가열의 양을 나타내며, 이로부터 주어진 냉매의 부피 유량에 대해 열량을 공급하는 압축기의 용량을 일부 측정할 수 있다. 즉 다시 말해, 특정 압축기가 주어진다면, 더 높은 용량을 갖는 냉매가 더 많은 냉각 또는 가열 전력을 전달할 수 있다. 특정 작동 조건에서 냉매의 COP를 측정하기 위한 한 수단은 표준 냉각 사이클 분석 기술(R.C.Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Chapter 3, Prethce-Hall, 1988 참조)을 이용하여 냉매의 열역학적 특성으로부터 측정하는 것이다.

[0181] 냉각/에어 컨디셔닝 순환 시스템은 공칭 등엔트로피 압축 하에서 약 50°F의 압축기 유입 온도를 가지고 응축 온도가 약 150°F이고, 증발 온도가 약 -35°F인 경우에 제공된다. 본 발명의 몇몇 조성물에 대하여, 1.00의 COP 값, 1.00의 용량 값 및 배출 온도 175°F를 갖는 HFC-134a를 기준으로 응축 및 증발 온도의 범위에서 COP가 측정되었으며, 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

냉매 조성	상대적인 COP	상대적인 용량	배출 온도(°F)
HFO 1225ye	1.02	0.76	158
HFO 트랜스-1234ze	1.04	0.70	165
HFO 시스-1234ze	1.13	0.36	155
HFO 1234vf	0.98	1.10	168

[0182]

[0183] 본 실시예는 본 발명의 조성물 각각과 함께 사용되는 일부 바람직한 화합물들이 HFC-134a보다 우수한 에너지 효율(1.00과 비교하여 1.02, 1.04, 및 1.13)을 가지며, 본 발명의 냉매 조성물을 사용하는 압축기가 유지상의 문제점을 감소시켜 주는 유용한 배출 온도(175와 비교하여 158, 165 및 155)를 만들을 보여준다. 또한, 상기 표로부터 R-134a뿐 아니라, HFO-1234ze를 필수적으로 하여 이루어진 냉매를 사용한 구현과 비교하여도 본 발명의 일구현, 즉 상기 냉매 조성물이 HFO-1234yf를 바람직하게는 최소 70중량% 포함하는 구현이 상대적인 용량에 있어서 현저하게 우수한 성능을 가짐이 입증된다. 따라서 특정한 바람직한 구현에서, 본 발명은 최소 약 80중량%의 HFO-1234yf, 더 바람직하게는 최소 90중량%의 HFO-1234yf를 포함하는 조성물을 이용하는 것을 포함하는 물건 또는 유체의 냉각 또는 가열 방법을 제공하며, 이 경우, 냉각 시스템의 용량이 냉매로 R-134a를 갖는 동일한 시스템의 용량의 최소 약 100%, 더 바람직하게는 최소 약 105%이다.

[0185] 실시예 2

[0186] HFO-1225yf 및 HFO1234ze와 다양한 냉매 유탈제의 혼화성을 시험하였다. 시험된 유탈제는 미네랄 오일(C3), 알킬 벤젠(Zerol 150), 에스테르 오일(Mobil EAL 22 cc 및 Solest 120), 폴리알킬렌 글리콜(PAG) 오일(134a 시스템용 Goodwrench Refrigeration Oil) 및 폴리(알파-올레핀) 오일(CP-6005-100)이다. 각각의 냉매/오일 조합에 대하여, 세 개의 조성물을 시험하였다. 즉, 5, 20 및 50 중량%의 유탈제가 잔부의 본 발명의 화합물과 함께 시험되었다.

[0187] 유탈제 조성물을 헤비-월드 글라스튜브에 넣었다. 상기 튜브가 비워지고, 본 발명에 따른 냉매 화합물을 첨가한 후에, 상기 튜브를 밀봉하였다. 그런 다음 상기 튜브를 에어 배스(air bath) 환경 챔버(environmental chamber)에 넣고 상기 챔버의 온도를 -50°C에서 70°C까지 변화시켰다. 대략 10°C 간격으로 하나 이상의 액체상이 생기는지 알아보기 위해 상기 튜브 내용물을 관찰하였다. 하나 이상의 액체상이 관찰되는 경우에는 그 혼합물은 혼화되지 않는 것으로 본다. 단 하나의 액체상만이 관찰될 경우에는 그 혼합물은 혼화된 것으로 본다. 두 개의 액체 상이 관찰되지만, 하나의 액체상이 매우 적은 부피를 차지하고 있는 경우에는, 그 혼합물은 부분적으로 혼화된 것으로 본다.

[0188] 폴리알킬렌 글리콜 및 에스테르 오일 유탈제는 HFO-1225yf과 폴리알킬렌 글리콜 혼합물에 대한 경우를 제외하고는 모든 시험 비율에서, 전 온도 범위에 대해 혼화된 것으로 판단되었다. HFO-1225yf과 폴리알킬렌 글리콜 혼합물은 -50°C에서 -30°C의 온도 범위에서 비혼화성이며, -20°C에서 50°C의 온도 범위에서 부분적으로 혼화되는 것으로 나타났다. 냉매 내의 PAG가 50중량% 농도이고, 60°C일 때, 상기 냉매/PAG 혼합물을 혼화된다. 70°C에서,

냉매 내의 5중량%의 윤활제 내지 냉매 내의 50 중량%의 윤활제가 혼화된다.

[0190] 실시예 3

[0191] 냉각 및 에어 컨디셔닝 시스템에서 사용되는 금속과 접촉되는 동안 본 발명의 냉매 화합물 및 조성물과 PAG 윤활유의 상용성을 많은 냉각 및 에어 컨디셔닝 적용처에서 발견되는 것보다 더 엄격한 조건을 나타내는 350°C에서 시험하였다.

[0192] 알루미늄, 구리 및 철 쿠톤을 헤비 월드 글라스 투브(heavy walled glass tubes)에 첨가하였다. 2g의 오일을 상기 투브에 첨가하였다. 그런 다음 상기 투브를 비우고, 1g의 냉매를 첨가하였다. 상기 투브를 350°C의 오븐에 1주일간 넣고, 관찰하였다. 노출 기간이 종료하면, 상기 투브를 제거한다.

[0193] 상기 공정을 다음의 오일과 본 발명의 화합물의 조합에 대하여 수행하였다.

[0194] a) HFC-1234ze 및 GM Goodwrench PAG 오일

[0195] b) HFC-1234zf 및 GM Goodwrench PAG 오일

[0196] c) HFC-1234ze 및 MOPAR-56 PAG 오일

[0197] d) HFC-1234zf 및 MOPAR-56 PAG 오일

[0198] e) HFC-1225ye 및 MOPAR-56 PAG 오일

[0199] 모든 경우에, 상기 투브의 내용물의 외양에 최소한의 변화가 있었다. 이것은 본 발명의 냉매 화합물 및 조성물이 냉각 및 에어 컨디셔닝 시스템에서 발견되는 알루미늄, 철 및 구리 및 이러한 유형의 시스템에서 이러한 조성물 내에 포함되거나, 또는 이러한 조성물과 함께 사용될 수 있는 상기 유형의 윤활제와 접촉했을 때 안정하다는 것을 보여준다.

[0201] 비교예

[0202] 알루미늄, 구리, 철 쿠톤을 헤비 월드 글라스 투브에 미네랄 오일 및 CFC-12와 함께 첨가하고, 실시예 3과 같이 1주일 동안 350°C로 가열하였다. 노출 기간이 종료하면, 상기 투브를 제거하고, 관찰한다. 상기 액체 내용물들이 검게 변한 것으로 관찰되었으며, 이것은 상기 투브의 내용물이 심하게 분해되었음을 의미한다.

[0203] CFC-12 및 미네랄 오일은 지금까지 많은 냉각 시스템 및 방법에서 선택되어온 조합이다. 따라서, 본 발명의 냉각 화합물 및 조성물은 광범위하게 사용되는 종래의 냉매-윤활제 오일 조합에 비해 많은 일반적으로 사용되는 윤활제의 존재 하에서 상당히 우수한 안정성을 가진다.

[0204] 실시예 4

[0205] 본 실시예는 본 발명의 바람직한 일 구현에 따른 발포제의 사용, 즉 HFO-1234ze 및 본 발명에 따른 폴리올 발포체 제조를 보여준다. 상기 폴리올 발포제 배합물의 성분들은 다음 표 2에 따라 준비되었다.

표 2

폴리올 성분	PBW
보라놀 490	50
보라놀 391	50
물	0.5
B-8462(계면활성제)	2.0
폴리캐트 8	0.3
폴리캐트 41	3.0
HFO-1234ze	35
천제	140.8
이소시아네이트	
M-20S	123.8 인덱스 1.10

[0207]

[0208] *보라놀 490은 슈크로오즈(sucrose)-계열 폴리올이며, 보라놀 391은 툴루엔 디아민 계열 폴리올이며, 각각은 다우 화학사에서 제조된다. B-8462는 Degussa-Goldschmidt사에서 구입가능한 계면활성제이다. 폴리캐트 촉매는 터셔리 아민 계연이며, Air Products에서 구입가능하다. 이소시아네이트 M-20S은 베이어(bayer) LLC의 제품이다.

[0210]

상기 발포체는 먼저 발포제를 첨가하지 않고, 그 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 두 개의 피셔-포터(Fisher-Poter) 튜브에 각각 약 52.6gdm¹ 상기 폴리올 혼합물(발포제 없이)을 채우고, 밀봉한 다음, 냉각기에 넣어 냉각시키고, 약간의 진공을 형성한다. 가스 뷰렛을 사용하여, 약 17.4g의 HFO-1234ze을 각각의 튜브에 첨가하고, 상기 튜브를 따뜻한 물에 담겨진 초음파 배스(ultrasound bath)에 넣고 30분간 둔다. 제조된 용액은 뿐영고, 상온에서 증기압 측정은 발포제가 용액 내에 있지 않음을 알려주는 약 70psig의 증기압을 보여준다. 그런 다음, 상기 튜브를 약 27°F의 냉각기에 약 2 시간 동안 둔다. 증기압을 다시 측정하였으며, 증기압은 14-psig로 나타났다. 이소시아네이트 혼합물, 약 87.9g을 금속 용기 안에 넣고, 냉각기에 두어, 약 50°F까지 냉각되도록 한다. 그런 다음 상기 폴리올 튜브를 열고, 금속 혼합 용기로 계량한다(약 100g의 폴리올 혼합물이 사용되었다). 그런 다음 냉각된 금속 용기로부터 상기 이소시아네이트를 즉시 상기 폴리올에 붓고, 이중 프로펠러를 갖는 에어 믹서로 3000RPM에서 10초 동안 혼합한다. 상기 혼합물은 교반과 함께 즉시 거품이 일기 시작하며, 그 다음에 8×8×4 인치 박스에 붓고, 발포되도록 한다. 상기 거품 때문에, 크림 타임(cream time)을 측정할 수 없다. 상기 발포체는 4분-겔 타임 및 5분-크랙 타임을 갖는다. 다음으로 상기 발포체를 상온에서 이틀동안 경화시킨다.

[0211]

그런 다음, 물리적 특성을 측정하기 위해서 상기 발포체를 적당한 샘플로 자르고, 2.14pcf의 밀도를 가짐을 알아내었다. 다음 표 3에 기재된 바와 같이, K-팩터(K-factor)를 측정하여 알아내었다.

표 3

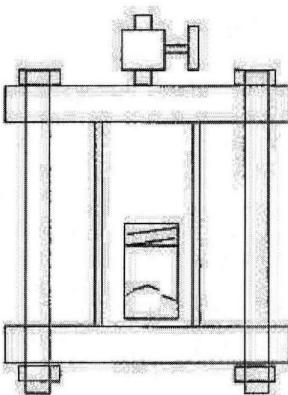
온도	K, BTU ln/Ft ² h°F
40°F	0.1464
75°F	0.1640
110°F	0.1808

[0212]

실시예 5-폴리스티렌 발포체

[0213]

본 실시예는 본 발명의 두 개의 바람직한 구현예에 따른 발포제의 사용, 즉, HFO-1234ze 및 HFO-1234yf의 사용 및 폴리스티렌 발포체의 제조를 보여준다. 시험 장치 및 프로토콜은 특정 발포제 및 폴리머가 KFVHCP를 형성할 수 있는지 여부와 발포체의 양을 측정하는 보조 기구로 성립되었다. 기초 폴리머(다우 폴리스티렌 685D) 및 HFO-1234ze를 필수적으로 하여 이루어진 발포제를 용기(vessel)에서 혼합하였다. 상기 용기(vessel)의 그림이 아래에 나타나 있다. 상기 용기(vessel) 부피는 200cm³이고, 두 개의 파이프 플랜지(pipe flange)와 길이가 4인치인 단면적이 2인치 직경 스케줄 40 스테인레스 스틸 파이프로 제조되었다. 상기 용기를 온도가 약 190°F에서 약 285°F까지, 바람직하게는 폴리스티렌을 위해 265°F로 설정된 오븐에 넣고, 온도가 평형에 도달할 때까지 놔둔다.



[0216]

그런 다음 상기 용기 내의 압력을 해제하고, 재빨리, 발포된 폴리머를 형성한다. 발포제가 폴리머 내에 녹아 있기 때문에 상기 발포체는 폴리머를 가소한다. 이 방법을 사용하여 제조된 두 개의 발포체의 결과 밀도가 표 4에 주어져 있으며, 도 1에 트랜스 HFO-1234ze 및 HFO-1234yf를 사용하여 제조된 발포체들의 밀도가 그래프로 나타나 있다. 상기 데이터는 본 발명에 의해 발포체 폴리스티렌을 얻을 수 있음을 알려준다. 폴리스티렌을 갖는 R1234ze에 있어서, 다이(die) 온도는 약 250°F이다.

표 4

	다우 폴리스티렌 685D 발포체 밀도(lb/ft^3)	
T°F	트랜스HFO-1234ze	HFO-1234yf
275	55.15	
260	22.14	14.27
250	7.28	24.17
240	16.93	

[0218]

실시예 6

[0220]

본 실시예는 냉매 조성물이 HFO-1234를 포함하며, 이때 HFO-1234의 대부분, 바람직하게는 최소 약 75 중량%, 더 바람직하게는 최소 90중량%가 HFO-1234yf인 본 발명의 일 구현예의 실시를 보여준다. 보다 구체적으로, 이러한 조성물들은 4개의 냉각 시스템에서, HFC-134a의 대체물로 이용된다. 첫번째 시스템은 약 20°F의 증발 온도(ET) 및 약 130°F의 응축 온도(CT)를 갖는 시스템이다(실시예 6A). 편의상, 이러한 열 전달 시스템, 즉 약 0 내지 35의 ET 및 약 80°F 내지 약 130°F의 CT를 갖는 시스템을 본 발명에서는 "중간 온도"시스템이라고 부른다. 두번째 시스템은 약 -10°F의 ET 및 약 110°F의 CT를 갖는 시스템이다(실시예 6B). 편의상, 이러한 열 전달 시스템, 즉 약 -20°F 내지 20°F의 ET 및 약 80°F 내지 약 130°F의 CT를 갖는 시스템을 본 발명에서는 "냉각/냉동"시스템이라고 부른다. 세번째 시스템은 약 35°F의 ET 및 약 150°F의 CT를 갖는 시스템이다(실시예 6C). 편의상, 이러한 열 전달 시스템, 즉 약 30°F 내지 60°F의 ET 및 약 90°F 내지 약 200°F의 CT를 갖는 시스템을 본 발명에서는 "자동 AV(automotive AV)"시스템이라고 부른다. 네번째 시스템은 약 40°F의 ET 및 약 60°F의 CT를 갖는 시스템이다(실시예 6D). 편의상, 이러한 열 전달 시스템, 즉 약 35°F 내지 50°F의 ET 및 약 80°F 내지 약 120°F의 CT를 갖는 시스템을 본 발명에서는 "냉동(chiller)" 또는 "냉동(chiller) AC" 시스템이라고 부른다. R-134a 및 적어도 90 중량%의 HFO-1234yf를 포함하는 냉매 조성물을 사용하는 상기 시스템들 각각의 작동이 하기 표 6-9에 나타나 있다.

표 6

중간 온도 조건 20°F ET 및 130°F CT

		R-134a	HFO-1234yf
성능 특성	단위		
용량*	Btu/hr	2641	2519
R-134a 대비	%		99.1%
COP	-	2.31	2.27
R-134a 대비	%		98.3%
배출 압력	psig	198.7	190.3
R-134a 대비	%		95.8%
흡입 압력	psig	18.4	22.5
R-134a 대비	%		122.3%
질량 흐름	lb/hr	0.673	0.958
R-134a 대비			142.3%

[0222]

*압축기 배기량(displacement)의 CFM 당 용량(부피 용량)

표 7

냉각/냉동 온도 조건 10°F ET 및 110°F CT

		R-134a	HFO-1234yf
성능 특성	단위		
용량*	Btu/hr	1234	1293
R-134a 대비	%		104.8%
COP	-	1.77	1.71
R-134a 대비	%		96.6%
배출 압력	psig	146.4	145.4
R-134a 대비	%		99.3%
흡입 압력	psig	1.9	6.0
R-134a 대비	%		315.8%
질량 흐름	lb/hr	0.342	0.427
R-134a 대비			124.9%

[0224]

*압축기 배기량(displacement)의 CFM 당 용량(부피 용량)

표 8

자동 AV 온도 조건 35°F ET 및 150°F CT

		R-134a	HFO-1234yf
성능 특성	단위		
용량*	Btu/hr	2754	2612
R-134a 대비	%		94.8%
COP	-	1.91	1.84
R-134a 대비	%		96.3%
배출 압력	psig	262.9	247.3
R-134a 대비	%		94.1%
흡입 압력	psig	30.4	34.5
R-134a 대비	%		113.5%
질량 흐름	lb/hr	0.891	1.235
R-134a 대비			138.6%

[0226]

*압축기 배기량(displacement)의 CFM 당 용량(부피 용량)

표 9

냉동 온도 조건 40°F ET 및 95°F CT

		R-134a	HFO-1234yf
성능 특성	단위		
용량*	Btu/hr	4236	4060
R-134a 대비	%		95.8%
COP	-	6.34	6.23
R-134a 대비	%		98.3%
배출 압력	psig	123.9	113.5
R-134a 대비	%		99.6%
흡입 압력	psig	35.0	38.7
R-134a 대비	%		110.6%
질량 흐름	lb/hr	1.034	1.268
R-134a 대비			122.6%

[0228]

*압축기 배기량(displacement)의 CFM 당 용량(부피 용량)

[0230]

상기 표에 나타낼 수 있듯이, 많은 중요한 냉각 시스템 성능 파라미터들이 R-134a에 상대적으로 가깝다. 많은 종래의 시스템들이 R-134a 또는 R-134a와 유사한 특성을 가지는 다른 냉매를 사용하도록 설계되었으므로, 당해 기

술 분야의 당업자들은 상대적으로 시스템의 수정을 최소화하면서, R-134a 또는 유사 용매의 대체물로 사용할 수 있는 저 GWP 및/또는 저 오존 파괴 용매의 실질적인 이점을 알 것이다. 개장 방법을 제공하는 본 발명의 구현들은 종래의 시스템 내의 냉매를 본 발명의 조성물, 바람직하게는 최소 90중량%의 HFO-1234를 포함하거나, 필수로 하는 조성물로 교체하는 단계를 포함하는 것으로 여겨진다. 어떤 바람직한 구현에서 상기 교체 단계는 본 발명의 냉매를 공급하기 위해 시스템의 실질적인 재설계가 요구되지 않으며, 장비의 주요 아이템들을 교체할 필요가 없다는 의미에서 드롭-인 교체이다.