



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0119717
(43) 공개일자 2014년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/14 (2006.01) *C08K 5/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7021292(분할)
(22) 출원일자(국제) 2006년06월26일
심사청구일자 2014년08월21일
(62) 원출원 특허 10-2013-7007207
원출원일자(국제) 2006년06월26일
심사청구일자 2013년04월19일
(85) 번역문제출일자 2014년07월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/025060
(87) 국제공개번호 WO 2007/002703
국제공개일자 2007년01월04일
(30) 우선권주장
60/693,853 2005년06월24일 미국(US)
60/784,731 2006년03월21일 미국(US)

(71) 출원인
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101
(72) 발명자
보우멘, 제임스 엠.
미국, 일리노이 60134, 제네바, 이글 브루크 드라
이브 1781
윌리암스, 데이비드 제이.
미국, 뉴욕 14051, 이스트 애머스트, 샘락 레인
6206
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 발명의 명칭 **플루오로 치환된 올레핀을 포함하는 발포제 및 조성물 및 발포방법**

(57) 요 약

다양한 적용처에서 테트라플루오로프로펜, 특히 (HFO-1234)를 발포제로서 포함하는 플루오로알켄의 다양한 용도가 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

1,1,1,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze) 및

C1-C4 케톤, C1-C4 에테르, 메틸 포르메이트, C3-C6 탄화수소 및 이들의 둘 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 공-발포제

를 포함하며, 상기 HFO-1234ze는 발포제의 적어도 5중량%의 양으로 조성물에 존재하는, 발포제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 HFO-1234ze는 시스 HFO-1234ze 또는 트랜스 HFO-1234ze, 또는 이들의 조합을 포함하는, 발포제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 공-발포제는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디메톡시메탄 및 디에톡시메탄으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 C1-C4 에테르인, 발포제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 최소 하나의 공-발포제는 하나 이상의 C3-C6 탄화수소로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발포제.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 발포제는 C3, C4 및/또는 C5 탄화수소를 총 발포제 조성물의 5-80중량%의 양으로 포함하는, 발포제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄화수소는 이소펜탄, 노르말 펜탄, 시클로펜탄, 부탄 및 이소부탄, 및 이들의 둘 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발포제.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 발포제는 시클로펜탄이며, 바람직하게 총 발포제 조성물의 약 5-80중량%의 양으로 존재하는, 발포제.

청구항 8

제1항에 있어서,

하나 이상의 C1-C4 HFCs를 더 포함하며, 바람직하게 상기 하나 이상의 HFCs는 디플루오로메탄(HFC-32), 플루오로에탄(HFC-161), 디플루오로에탄(HFC-152), 트리플루오로에탄(HFC-143), 테트라플루오로에탄(HFC-134), 웨타플루오로에탄(HFC-125), 웨타플루오로프로판(HFC-245), 헥사플루오로프로판(HFC-236), 헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 웨타플루오로부탄(HFC-365), 헥사플루오로부탄(HFC-356), 모든 이러한 HFC의 모든 이성질체, 및 이들의 둘 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 그리고/또는 상기 최소 하나의 공-발포체는 하나 이상의 C3-C6 탄화수소를 더 포함하며, 바람직하게 상기 하나 이상의 탄화수소는 이소펜탄, 노르말 펜탄, 시클로펜탄, 부탄 및 이소부탄, 및 이들의 둘 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되거나; 또는 상기 최소 하나의 공-발포체는 물, CO₂, CFCs, HCCs, HCFCs, C1-5 알코올, C1-4 알데히드, C1-4 케톤, C1-C4 에테르 및 이들의 둘 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발포체.

청구항 9

발포체 형성제 및 제1항에 청구된 발포체를 포함하는, 발포성 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 발포체 형성제는 적어도 하나의 열경화성 발포체 성분을 포함하며, 바람직하게는 폴리우레탄 발포체를 형성할 수 있는 조성물, 폴리이소시아누레이트 발포체를 형성할 수 있는 조성물 및 폐볼 발포체를 형성할 수 있는 조성물로부터 선택된 적어도 하나의 열경화성 발포체 성분을 포함하는, 발포성 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 발포체 형성제는 적어도 하나의 열가소성 발포체 성분, 바람직하게는 압출된 열가소성 발포체 성분을 포함하는, 발포성 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서,

열가소성 발포체 조성물은 폴리울레핀으로부터 선택되며, 바람직하게 상기 폴리울레핀은 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 선택되는, 발포성 조성물.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 발포체 형성제는 압출된 열가소성 수지이며, 그리고 상기 발포제는 C1-C4 에테르로 구성되는 그룹으로부터 선택된 화합물을 포함하는, 발포성 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 발포제는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 화합물을 포함하는, 발포성 조성물.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 발포체 형성제는 열경화성 수지이며, 그리고 상기 발포제는 메틸 포르메이트를 더 포함하는, 발포성 조성물.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 발포체 형성제는 압출된 열가소성 수지이며, 그리고 상기 발포제는 이소펜탄, 노르말 펜탄, 시클로펜탄, 부탄 및 이소부탄으로부터 선택된 C3-C6 탄화수소를 포함하는, 발포성 조성물.

청구항 17

제9항에 있어서,

상기 발포체 형성제는 폴리우레탄 발포체를 형성할 수 있는 조성물, 폴리이소시아누레이트 발포체를 형성할 수 있는 조성물 또는 폐놀 발포체를 형성할 수 있는 조성물이며, 그리고 여기서 상기 발포제는 이소펜탄, 노르말 펜탄, 시클로펜탄, 부탄 및 이소부탄으로부터 선택된 C3-C6 탄화수소를 포함하는, 발포성 조성물.

청구항 18

폴리올 및 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 청구된 발포제를 포함하는 발포체 예비혼합 조성물.

청구항 19

발포성 및/또는 발포 조성물에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 청구된 발포제를 첨가하는 것을 포함하는, 발포체 형성방법.

청구항 20

이소시아네이트, 폴리올 혹은 폴리올 혼합물, 및 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 청구된 발포제; 및 촉매, 계면활성제, 방염제(flame retardants), 착색제(colorants) 혹은 다른 첨가제와 같은 다른 물질을 배합하는 것을 포함하는, 폴리우레탄 혹은 폴리이소시아누레이트 발포체 형성방법.

청구항 21

(a) 이소시아네이트를 포함하는 제1 성분; 및

(b) 폴리올 또는 폴리올 혼합물, 계면활성제, 촉매, 방염제, 및 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 청구된 발포제를 포함하는 제2 성분

을 포함하는, 프리-블렌드 조성물.

청구항 22

제21항에 정의된 제1 성분과 제2 성분을 혼합하여 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 발포체를 형성하는 방

법.

청구항 23

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 청구된 발포체를 함유하는 일 성분 발포체, 바람직하게는 폴리우레탄 발포체를 형성하는 방법.

청구항 24

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 청구된 발포체를 함유하는 일 성분 발포체, 바람직하게는 폴리우레탄 발포체를 형성하는 방법으로서, 상기 최소 하나의 공-발포체는 C1-C4 에테르, 메틸 포르메이트 또는 C1-C4 케톤인, 발포체를 형성하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 공-발포체는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디메톡시메탄 및 디에톡시메탄으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 C1-C4 에테르인, 발포체를 형성하는 방법.

청구항 26

제23항에 따른 일 성분 발포체를 포함하는 용기, 바람직하게는 에오로졸 캔.

청구항 27

제23항에 청구된 열경화성 발포체의 제조방법으로서, 상기 발포체는 이소-펜탄, 노르말 펜탄 및/또는 시클로펜탄을 포함하며, 바람직하게는 총 발포체 조성물의 약 5-80중량%의 양으로 포함하는, 열경화성 발포체의 제조방법.

청구항 28

제23항에 청구된 열가소성 발포체의 제조방법으로서, 상기 발포체는 부탄 및/또는 이소부탄을 포함하는, 열가소성 발포체의 제조방법.

청구항 29

복수의 중합 셀 및 적어도 하나의 상기 셀에 함유된 조성물을 포함하는 발포체로서, 상기 조성물은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 청구된 최소 하나의 발포체를 포함하는, 발포체.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 발포체는 열경화성 발포체이며, 바람직하게는 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 및 폐놀 발포체로부터 선택되는, 발포체.

청구항 31

제29항에 있어서,

상기 발포체는 열가소성 발포체이며, 바람직하게는 압출된 열가소성 발포체인, 발포체.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 열가소성 발포체는 폴리올레핀 발포체로부터 선택되며, 바람직하게 상기 폴리올레핀은 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 발포체로부터 선택되는, 발포체.

청구항 33

제29항에 있어서,

블록(blocks), 슬랩(slabs), 라미네이트, 푸어-인-플레이스(pour-in-place) 패널, 분무 적용된 발포체, 경질 발포체, 오픈 셀 발포체(open cell foam), 폐쇄 셀 발포체, 연질 발포체(flexible foam), 일체외피 발포체(integral skin foam), 냉장기(refrigerator) 발포체, 패널 발포체, 냉장기/냉동기 발포체, 및 냉동기 발포체 중 하나 이상의 형태로 존재하는, 발포체.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 공-발포제는 C3-C6 탄화수소인, 발포체.

청구항 35

복수의 중합 셀 및 적어도 하나의 상기 셀에 함유된 조성물을 포함하는 압출된 폴리스티렌 발포체로서, 상기 조성물은 HFO-1234ze 및 C1-C4 에테르, 바람직하게는 하나 이상의 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디메톡시메탄 및 디에톡시메탄, 또는 C3-C6 탄화수소, 바람직하게는 부탄 또는 이소부탄을 포함하는 발포제를 포함하는, 압출된 폴리스티렌 발포체.

청구항 36

복수의 중합 셀 및 적어도 하나의 상기 셀에 함유된 조성물을 포함하는 열경화성 발포체로서, 상기 조성물은 HFO-1234ze 및 메틸 포르메이트, 또는 C3-C6 탄화수소, 바람직하게는 이소펜탄, 노르말 펜탄 또는 시클로펜탄을 포함하는 발포제를 포함하는, 열경화성 발포체.

청구항 37

복수의 중합 셀 및 적어도 하나의 상기 셀에 함유된 조성물을 포함하는 일 성분 열경화성 발포체로서, 상기 조성물은 HFO-1234ze 및 C1-C4 에테르, 메틸 포르메이트 또는 C1-C4 케톤을 포함하는 발포제를 포함하는, 일 성분 열경화성 발포체.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 특히 냉각(refrigeration) 시스템과 같은 열 전달 시스템과 같은 많은 적용처에 사용되는 조성물, 방법 및 시스템에 관한 것이다. 바람직한 구현에서, 본 발명은 본 발명의 최소 하나의 멀티-플루오르화 올레핀을 포함하는 냉각 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

플루오로카본 기초 유체는 에어로졸 추진제(propellants) 및 발포제(blowing agents)를 포함하는 많은 상업적 및 산업상 적용처에 광범위하게 사용된다. 특히, 이러한 적용처에 사용되는 몇몇 조성물의 용도와 관련된 비교적 높은 지구 온난화 가능성을 포함하는 특히 의심되는 환경 문제로 인하여, 하이드로플루오로카본("HFCs")과 같은 낮은 혹은 심지어 제로(0) 오존 고갈 가능성의 유체 사용이 바람직한 것으로 여겨진다. 따라서, 실질적인 양의 클로로플루오로카본("CFCs") 혹은 하이드로클로로플루오로카본("HCFCs")를 포함하지 않는 유체를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱이, 일부 HFC 유체는 이와 관련된 비교적 높은 지구 온난화 가능성을 가질 수 있으며 용도 특성에서 요구되는 성능을 유지하면서 가능한한 낮은 지구 온난화 가능성을 갖는 하이드로플루오로카본 혹은 다른 플루오르화 유체를 사용하는 것이 바람직하다. 부가적으로, 끓음 및 증발시, 실질적으로 분류(fractionate)되지 않는 단일 성분 유체 혹은 공비성(azetrop-like) 혼합물을 사용하는 것이 특정한 환경에서 바람직하다.

[0003]

상기 제시한 바와 같이, 최근 몇 년간 지구 환경 및 기후에 대한 손상 가능성에 대한 우려가 증대되었으며 특정한 염소-기초 화합물이 상기한 바에 대하여 특히 문제로 되는 것으로 확인되었다. 냉각 및 에어-컨디셔닝 시스템과 같은 열 전달 시스템에서 가공유(working fluid)로 염소-함유 조성물(클로로플루오로카본(CFC's), 하이드로클로로플루오로카본(HCF's)등)의 용도가 이러한 많은 화합물과 관련된 오존-고갈 특성으로 인하여 불리하게 되었다. 따라서, 지금까지의 이들 및 다른 적용처에 사용되던 상기 조성물에 대한 대체제로 매력적인 새로운 플루오로카본 및 하이드로플루오로카본 화합물 및 조성물에 대한 필요가 증대되었다. 예를들어, 염소-함유 화합물을 하이드로플루오로카본(HFC's)과 같은 오존층을 고갈시키지 않는 비-염소-함유 화합물로 대체하여 발포제 시스템 혹은 냉각 시스템과 같은 염소-함유 시스템을 개장(retrofit)하는 것이 바람직하다. 일반적인 산업은 CFCs 및 HCFCs에 대하여 환경적으로 보다 안전한 대안이고 치환물인 새로운 플루오로카본 기초 혼합물을 계속하여 탐구하여 왔다. 그러나, 많은 경우에, 어떠한 가능성 있는 치환물은 적합한 화학적 안정성, 낮은 독성 혹은 무독성, 낮은 인화성(low-flammability) 혹은 불연성(no-flammability)과 같은 발포제로 사용되는 경우에 우수한 열절연 특성 및 다른 바람직한 발포특성의 부여와 같은 가장 광범위하게 사용되는 유체의 많은 경우에 존재하는 이러한 특성을 갖는 것이어야 한다.

[0004]

더욱이, 통상의 발포 발생 시스템에 대한 주요한 엔지니어링(engineering) 변화를 필요로 하지 않는 CFC 발포제 대체물이 일반적으로 바람직한 것으로 여겨진다.

[0005]

예를들어, 열가소성 재료 및 열경화성 재료와 같은 통상의 발포 재료를 제조하는 방법 및 조성물은 오래전부터 알려져 왔다. 이들 방법 및 조성물은 중합체 매트릭스에 발포 구조(foamed structure)를 형성하기 위해 화학적 및/또는 물리적 발포제(blowing agents)를 전형적으로 사용하여 왔다. 이러한 발포제의 예로는 아조 화합물, 다양한 휘발성 유기 화합물(VOCs) 및 클로로플루오로카본(CFCs)를 포함한다. 상기 화학적 발포제는 폴리머 매트릭스를 형성하는 재료와의 화학적 반응을 포함하는 몇몇 형태의 화학적 변화(일반적으로 예정된 온도/압력)를 격게되며, 이로 인하여 질소, 이산화탄소 혹은 일산화탄소와 같은 가스가 방출된다. 가장 보편적으로 사용되는 화학적 발포제(chemical blowing agent)중 하나는 물이다. 물리학적 발포제(physical blowing agents)는 전형적으로 중합체 혹은 중합체 전구체 물질에 용해되며 그 후, 부피 팽창(예정된 온도/압력에서 다시)하여 발포 구조의 형성에 기여한다. 열가소성 발포체(foams)에서 화학적 발포제가 물리적 발포제 대신 혹은 물리적 발포제와 함께 사용될 수 있으나, 열가소성 발포체에는 물리적 발포제가 주로 사용된다. 예를들어, 폴리비닐클로라이드-기초 발포체(foams)의 형성에서 화학적 발포제가 사용되는 것으로 알려져 있다. 열경화성 발포체에는 화학적 발포제 및/또는 물리적 발포제가 일반적으로 사용된다. 물론, 특정한 화합물 및 이를 포함하는 조성물이 동시에 화학적 및 물리적 발포제를 구성하는 것이 가능하다.

- [0006] 과거에는, CFCs가 경질(rigid) 및 연질(flexible) 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 발포체와 같은 이소시아네이트-기초 발포체의 제조에 표준 발포제로 사용되는 것이 일반적이었다. 예를들어, CCl_3F (CFC-11)가 표준 발포제로 되었었다. 그러나, 상기 물질의 대기중으로의 방출로 인하여 성층권에서 오존층이 손상되므로 국제 조약에 의하여 상기 물질의 사용이 금지되었다. 그 결과, 일반적으로 새로운 CFC-11는 이소시아네이트-기초 발포체 및 페놀 발포체와 같은 경화성 발포체 형성에 표준 발포제로 더 이상 사용되지 않게 되었다.
- [0007] CFCs와 관련된 문제로 인하여 보다 종종 수소-함유 클로로플루오로알칸(HCFCs)의 사용을 초래한다. 예를들어, CHCl_2CF_3 (HCFC-123), $\text{CH}_2\text{ClCHClF}$ (HCFC-141b)는 대기중에서 비교적 짧은 수명을 갖는다. 그러나, HCFCs 화합물이 여전히 일부 염소를 함유하며 따라서 "오존파괴능(Ozone Depletion Potential, "ODP")"을 갖지만 HCFCs는 CFCs에 비하여 친환경적인 발포제로 여겨지고 있다. 비-제로(non-zero) ODP로 인하여, 궁극적으로 HCFCs의 사용제거가 목적이 된다.
- [0008] 다른 알려져 있는 종류의 발포제는 비-염소화된, 부분적으로 수소화된 플루오르화탄소("HFCs"라함)이다. 현재 발포제로 사용되는 특정한 HFC는 최소 하나의 심각한 잠재적인 문제를 갖는다. 즉, 비교적 높은 고유의 열전도성(즉, 저조한 절연성)을 갖는다. 반면에, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ("HFC-245fa")와 같은 보다 최근의 HFC 발포제로 제조된 발포체는 개선된 절연성을 제공하며, 이는 일부는 HFC-245fa 증기의 낮은 열전도성에 그리고 일부는 미세한 셀 구조 HFC-245fa가 발포체에 부여됨에 기인한다. HFC-245fa는 절연 적용, 특히 냉각기, 냉동기, 냉각기/냉동기 및 분사 발포 적용에 광범위하게 사용되어 왔다. 이에도 불구하고, 많은 HFC 유체가 비교적 높은 지구 온난화 지수의 단점을 가지며 용도 특성에서 요구되는 성능을 유지하면서 지구 온난화 지수가 가능한 낮은 하이드로플루오로카본 혹은 다른 플루오르화 유체를 사용하는 것이 바람직하다. HFC-245fa, HFC-134a, HFC-365 mfc등의 보다 더 최근의 HFCs는 다른 HFCs 보다는 낮지만, 원하는 지구 온난화 지수보다는 높다. 따라서, 발포체 절연, 특히 경질 발포체 절연에 HFCs를 발포제로 사용하는 것은 HFCs를 상업적 발포체 절연에서 발포제에 대하여 바람직하지 않은 대체제가 되도록 한다.
- [0009] 탄화수소 발포제가 또한, 알려져 있다. 예를들어, Hutzen의 미국 특허 제 5,182,309는 다양한 에멀션 혼합물에 이소- 및 노르말-펜탄을 사용하는 바에 대하여 가르치고 있다. 탄화수소 발포제의 다른 예는 미국특허 제 5,096,933-Volkert에서 가르치고 있는 시클로펜탄이다. 시클로펜탄 및 펜탄의 이성질체와 같은 많은 탄화수소 발포제가 제로 오존 고갈제이며 매우 낮은 지구 온난화지수를 나타내지만, 이러한 재료는 이들 발포제로 부터 제조된 발포체가 예를들어, HFC-245fa 발포제로 제조된 발포체의 동일한 열 절연 효율에 비하여 적으므로 완전히 바람직한 것에 미치지 않는다. 나아가, 탄화수소 발포제는 매우 가연성이며 이는 바람직하지 않다. 또한, 특정한 탄화수소 발포제는 폴리이소시아누레이트 개질된 폴리우레탄 발포체에 통상적으로 사용되는 많은 폴리에스테르 폴리올과 같은 발포체가 형성되는 재료와 특정한 상황에서 충분한 혼화성을 갖지 않는다. 이들 알칸의 사용은 적절한 혼합물을 얻기위해 종종 화학 계면활성제를 필요로 한다.
- [0010] 따라서, 이들 및 다른 적용에 이제까지 발포제로 사용되던 조성물에 대한 매력적인 대체제인 새로운 화합물 및 조성물의 대한 필요가 증가되어 왔다. 따라서, 출원인은 CFCs 및 HCFCs에 대하여 보다 효과적인 대체제이고 환경적으로 보다 안전한 대체제로 여겨지는 새로운 플루오로카보 기초 화합물 및 조성물에 대한 필요를 인식하게 되었다. 그러나, 어떠한 가능성있는 대체제는 증기상 열 전도도(낮은 k -팩터(factor)), 저-독성 혹은 비-독성과 같은 가장 광범위하게 사용되는 많은 발포제와 관련된 것과 최소한 동등한 특성을 갖거나 혹은 이러한 특성을 발포체에 부여하는 것이 매우 바람직한 것으로 일반적으로 여겨진다.
- [0011] 많은 적용처에서 다른 잠재적으로 중요한 특성중 하나는 가연성(flammability)이다. 즉, 저-가연성(low-flammability) 혹은 불연성(non-flammable) 조성물을 사용하는 것이 특히 발포제 적용을 포함하는 많은 적용처에서 중요하거나 필수적인 것으로 여겨진다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "불연성(non-flammable)"은 본 명세서에 참조로 편입된 2002, ASTM 표준(standard) E-681에 의거하여 측정한 바에 따라 불연성인 것으로 측정된 화합물 또는 조성물을 말한다. 불행하게도, 불연성이 아니라면 냉매 조성물에 사용되기에 바람직한 많은 HFC's가 불연성이 아니다. 예를들어, 플루오로알칸 디플루오로에탄(HFC-152a) 및 플루오로알켄 1,1,1-트리플루

오포프로펜(HFO-1243zf)은 각각 가연성이며 따라서 많은 적용에 사용될 수 없다.

[0012] 발포 발포제를 포함하는 특정한 물질의 가연성을 감소시키기 위해 브롬-함유 할로카본 침가제를 사용하는 것으로 미국 특허 5,900,185-Tapscott에 제시되어 있다. 상기 특허에서의 침가제는 높은 효율 및 짧은 대기 수명, 즉, 낮은 오존 파괴능(ODP) 및 낮은 지구 온난화 지수(GWP)를 특징으로 한다.

[0013] Tapscott에 기술되어 있는 브롬화된 올레핀이 특정 물질과 관련하여 가연 방지제(anti-flammability agents)로서 일정 수준의 효과를 가질 수 있으나, 이러한 물질을 발포제로 사용하는 바에 대하여 개시하고 있지 않다. 더욱이, 이러한 화합물은 또한 특정한 단점을 갖는 것으로 여겨진다. 예를 들어, Tapscott에 개시되어 있는 많은 화합물이 이러한 화합물의 비교적 높은 분자량으로 인하여 발포제로서의 효율이 비교적 낮을 것으로 여겨진다. 더욱이, Tapscott에 개시되어 있는 많은 화합물은 이러한 화합물의 비교적 높은 끓는점으로 인하여 발포제로 사용되는 경우에 문제가 발생될 수 있는 것으로 여겨진다. 더욱이, 대체제로 사용 가능한 많은 화합물이 바람직하지 않은 독성 및/또는 잠재적으로 환경에 바람직하지 않은 생물학적 축적(bioaccumulation)과 같은 다른 바람직하지 않은 특성을 가질 수 있는 것으로 여겨진다.

[0014] Tapscott는 2-6개의 탄소원자를 갖는 브롬-함유 알켄이 또한, 특정한 플루오르 치환체를 함유하는 것으로 나타내었으나, 상기 특허는 "비-불소-함유 플루오로알칸은 대류권 히드록시 유리 라디칼(hydroxyl free radicals)과의 반응으로 인하여 대기 수명이 매우 짧을 수 있다."로 나타내어 환경 안정성 관점에서 완전히 바람직하지는 않은 것으로 제시하고 있다.

[0015] 나아가, 발포체 제조 및 형성에 사용되는 통상의 장치 및 시스템의 주요 엔지니어링을 변화시키지 않고 효과적인 것이 일반적으로 발포 대체물로 바람직한 것으로 여겨진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 따라서, 출원인은 이로운 특성을 제공하며 및/또는 상기한 하나 또는 그 이상의 단점이 방지되는 조성물 및 특히 발포제, 발포성 조성물, 발포 물품 및 발포체 형성방법 및 시스템의 필요를 인식하게 되었다. 따라서, 출원인은 상기한 하나 또는 그 이상의 단점이 방지되고 여러 적용처에 유용한 조성물 및 특히 발포제에 대한 필요를 인식하게 되었다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 중합체 발포제와 관련된 조성물, 방법, 시스템 및 발포제를 포함하는 많은 적용처에 이용 가능한 조성물, 방법 및 시스템에 관한 것이다.

[0018] 본 발명의 출원인은 상기한 필요성 및 다른 필요성이 하나 또는 그 이상의 C2 내지 C6 플루오로알켄, 보다 바람직하게는 하나 또는 그 이상의 C3 내지 C5 플루오로알켄 및 보다 더 바람직하게는 하기 화학식 I을 갖는 하나 또는 그 이상의 화합물을 포함하는 발포제 조성물, 발포성 조성물, 발포체 및/또는 발포 물품에 의해 총족될 수 있음을 발견하였다.



[0019]

[0020] 상기 식에서, X는 C1, C2, C3, C4 혹은 C5 불포화, 치환, 혹은 비치환, 라디칼이며, 각각의 R은 독립적으로 C1, F, Br, I 혹은 H이며, z는 1 내지 3이며, 본 발명의 플루오로알켄이 최소 네개(4)의 할로겐 치환체를 가지며, 이중 최소 3개는 F이고 보다 더 바람직하게 이들중 어느 것도 Br이 아닌 것이 일반적으로 바람직한 것이다.

[0021]

최소 하나의 Br 치환체가 존재하는 구현에서, 상기 화합물이 수소를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 구현에서 또한, Br 치환체가 불포화탄소에 위치하며, 보다 더 바람직하게는 Br 치환체가 비-말단 불포화 탄소에

위치하는 것이 바람직하다. 상기 종류에서 특히 바람직한 화합물은 $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$ 이며, 이들의 모든 이성질체를 또한 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022]

특정한 구현에서, 화학식 I의 화합물이 3 내지 5개의 플루오로 치환체를 가지며, 다른 치환체는 존재하거나 혹은 존재하지 않는 프로펜, 부텐, 펜텐 및 헥센인 것이 매우 바람직한 것이다. 특정한 바람직한 구현에서, R은 Br이 아니며, 바람직하게, 불포화 라디칼은 Br 치환체를 포함하지 않는다. 상기 프로펜중, 테트라플루오로프로펜(HFO-1234) 및 플루오로클로로프로펜(트리플루오로, 모노클로로프로펜(HFCO-1233) 같은) 그리고 보다 더 바람직하게는 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HFO-1233xf) 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (HFO-1233zd))가 특정한 구현에서 특히 바람직한 것이다.

[0023]

특정한 구현에서, 특히 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ (HFO-1225yez)와 같이 말단 불포화 탄소에 수소 치환체가 있는 펜타플루오로프로펜을 포함하는 펜타플루오로프로펜이 바람직하며, 특히, 출원인은 이러한 화합물이 최소한 상기 화합물 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (HFO-1225zc)에 비하여 비교적 독성이 낮음을 발견하였다.

[0024]

부텐중, 플루오로클로로부텐이 특정한 구현에서 특히 바람직하다.

[0025]

본 명세서에서 사용된 용어 "HFO-1234"는 모든 테트라플루오로프로펜을 말한다. 상기 테트라플루오로프로펜중에는 1,1,1,2-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf) 및 cis- 및 trans-1,1,1,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze) 모두가 포함된다. 본 명세서에서 사용된 용어 HFO-1234ze는 cis- 혹은 trans- 형태에 무관하게 일반적으로 1,1,1,3-테트라플루오로프로펜을 칭하는 것으로 사용된다. 본 명세서에서 용어 "cis HFO-1234ze" 및 "transHFO-1234ze"는 각각 1,1,1,3-테트라플루오로프로펜의 cis- 및 trans- 형태를 기술하는 것으로 사용된다. 따라서, 용어 "HFO-1234ze"는 cis HFO-1234ze, trans HFO-1234ze 및 이들의 모든 조합(combinations) 및 혼합물 범위내의 것을 포함하는 것으로 사용된다.

[0026]

본 명세서에서 사용된 용어 "HFO-1233"은 모든 트리플루오로, 모노클로로프로펜을 말한다. 트리플루오로중에는 모노클로로프로펜에는 1,1,1-트리플루오로-2-클로로프로펜 (HFCO-1233xf) 및 cis- 및 trans-1,1,1-트리플루오로-3-클로로프로펜(HFCO-1233zd) 모두가 포함된다. 본 명세서에서 용어 HFCO-1233zd는 일반적으로 cis- 혹은 trans- 형태인지에 무관하게 1,1,1-트리플루오로-3-클로로프로펜을 칭하는 것으로 사용된다. 본 명세서에서 용어 "cis HFCO-1233zd" 및 "trans HFCO-1233zd"는 각각 1,1,1-트리플루오로-3-클로로프로펜의 cis- 및 trans- 형태를 기술하는 것으로 사용된다. 따라서, 용어 "HFCO-1233zd"는 cis HFCO-1233zd, trans HFCO-1233zd 및 이들의 조합(combination) 및 혼합물 범위내인 것을 포함하는 것으로 사용된다.

[0027]

본 명세서에서 용어 "HFO-1225"은 모든 펜타플루오로프로펜을 칭하는 것으로 사용된다. 이러한 분자중에는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225yez), 이들의 cis- 및 trans- 형태 모두가 포함된다. 따라서, 용어 HFO-1225yez는 일반적으로 cis- 혹은 trans- 형태인지에 무관하게 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로펜을 칭하는 것으로 본 명세서에서 사용된다. 따라서, 용어 "HFO-1225yez"는 cis HFO-1225yez, trans HFO-1225yez 및 이들의 모든 조합(combination) 및 혼합물 범위내의 것을 포함한다.

[0028]

본 발명은 또한 발포제에 대한 방법 및 시스템을 포함하는 본 발명의 조성물을 이용하는 방법 및 시스템을 제공한다.

[0029]

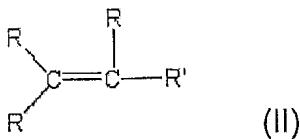
조성물 (The Compositions)

[0030] 본 발명의 조성물은 일반적으로 발포제 조성물 혹은 발포성 조성물(foamable composition) 형태일 수 있다. 각각의 경우에, 본 발명은 본 명세서에 기술한 바와 같이 최소 하나의 플루오로알켄 화합물 및 임의의 다른 성분(일부는 보다 상세하게 후술됨)을 필요로 한다.

A. 플루오로알켄

[0032] 본 발명의 바람직한 구현은 2 내지 6, 바람직하게는 3 내지 5개의 탄소원자, 보다 바람직하게는 3 내지 4개의 탄소원자를 포함하며, 특정한 구현에서, 가장 바람직하게는 3개의 탄소원자 그리고 최소 하나의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 최소 하나의 플루오로알켄을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 플루오로알켄 화합물은 이들이 최소 하나의 수소를 포함하면, 편의상 본 명세서에서 종종 하이드로플루오로-올레핀 혹은 "HFOs"로 칭한다. 본 발명의 HFOs가 2개의 탄소-탄소 이중결합을 포함할 수 있으나, 본 발명에서 이러한 화합물은 바람직한 것으로 여겨지지 않는다. 또한, 최소 하나의 염소 원자를 포함하는 HFO에 대하여, 본 명세서에서 종종 HFCO로 표시된다.

[0033] 상기한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 하나 또는 그 이상의 하기 화학식 I의 화합물을 포함한다. 바람직한 구현에서, 상기 조성물을 하나 또는 그 이상의 하기 화학식 II의 화합물을 포함한다:



[0034]

[0035] 상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 Cl, F, Br, I 혹은 H이며, R'는 $(\text{CR}_2)_n\text{Y}$, Y는 CRF_2 , 그리고 n은 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0 또는 1이다. 그러한 상기 식에서 화합물에 Br이 존재하지 않거나 화합물에 Br이 존재하는 경우에, 상기 화합물에 수소가 존재하지 않는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0036] 보다 바람직한 구현에서, Y는 CF_3 , n은 0 혹은 1 (가장 바람직하게는 0) 그리고 나머지 R중 최소 하나는 F이고 바람직하게는 어떠한 R도 Br이 아니거나, Br이 존재하는 경우에, 상기 화학식에는 수소가 존재하지 않는다. 특정한 경우에, 화학식 II의 어떠한 R도 Br이 아닌 것이 바람직하다.

[0037] 상기한 화학식 I 및 II의 화합물이 본 발명에서 개시하고 있는 바와 같이 발포제 조성물에서 효과적이고 사용 가능한 것으로 여겨진다. 그러나, 본 발명의 출원인은 다른 이러한 화합물에 비하여 상기한 화학식의 구조를 갖는 특정한 화합물이 매우 바람직한 낮은 수준의 독성을 가짐을 놀랍고 예기치 못하게도 발견하였다. 용이하게 이해될 수 있는 바와 같이, 이러한 발견은 발포제 조성물의 배합에 있어서 많은 잠재적인 잊점 및 장점을 갖는다. 특히, 출원인은 비교적 낮은 독성 수준이 화학식 I 및 II의 화합물 (바람직하게 Y가 CF_3 이고 n은 0 혹은 1인 경우)(불포화 말단 탄소상의 최소 하나의 R은 H이며, 나머지 R중 최소 하나는 F 혹은 Cl이다.)과 관련된 것으로 생각된다. 또한 이러한 화합물의 모든 구조 이성질체, 기하학적 이성질체 및 입체이성질체가 효과적이고 이로운 저독성인 것이다.

[0038] 특히 바람직한 구현에 있어서, 본 발명의 화합물은 C_3 혹은 C_4 HFO 혹은 HFCO, 바람직하게는 C_3 HFO 그리고 보다 바람직하게는 X는 할로겐 치환된 C_3 알킬렌이고 z는 3인 화학식 I의 화합물을 포함한다. 이러한 구현에서, X는 플루오로 및/또는 염소 치환된 C_3 알킬렌이며, 다음의 C_3 알킬렌 라디칼이 특정한 구현에 바람직한 것이다:

[0039] $-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$

[0040] $-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_3$

[0041] $-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$

[0042] $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CFH}$.

[0043] 따라서, 이러한 구현에서 다음의 바람직한 화합물을 포함한다: $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$; $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_3$; $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$; $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CFH}$; 및 이들 서로의 및/또는 이들과 화학식 I 및 II의 다른 화합물과의 조합(combination)을 포함한다.

[0044] 특정한 바람직한 구현에서, 본 발명의 화합물은 C_3 혹은 C_4 HFCO, 바람직하게는 C_3 HFCO 그리고 보다 바람직하게는 Y는 CF_3 , n은 0, 불포화 말단 탄소상의 최소 하나의 R은 H이고 나머지 R중 최소 하나는 Cl인 화학식 II의 화합물을 포함한다. HFCO-1233은 이러한 바람직한 화합물의 예이다.

[0045] 보다 바람직한 구현에서, 특히 바람직한 구현은 n은 0인 상기한 저독성 화합물을 포함한다. 특정한 보다 더 바람직한 구현에서, 본 발명의 조성물은 HFO-1234yf, (cis) HFO-1234ze 및 (trans) HFO-1234ze를 포함하는 하나 또는 그 이상의 테트라플루오로프로펜을 포함하며, HFO-1234ze가 일반적으로 바람직하며, trans HFO-1234ze가 특정한 구현에서 보다 더 바람직하다. 적어도 어떤 측면에서는 (cis) HFO-1234ze 및 (trans) HFO-1234ze의 특성이 다르지만, 이러한 각각의 화합물은 본 명세서에 기재된 각각의 적용, 방법 및 시스템에 대하여 단독으로 혹은 이들의 입체 이성질체를 포함하는 다른 화합물과 함께 사용하기에 적합한 것으로 이해된다. 예를들어, (trans) HFO-1234ze는 이의 비교적 낮은 끓는점(-19°C)으로 인하여 특정한 시스템에 사용하기 바람직하며, 반면, 끓는점이 +9°C인 (cis) HFO-1234ze는 다른 적용에 바람직할 수 있다. 물론, cis- 및 trans- 이성질체의 조합이 바람직한 많은 구현에서 허용가능하거나 및/또는 바람직한 것이다. 따라서, 용어 "HFO-1234 ze" 및 "1,3,3,3-테트라플루오로프로펜은 두가지 입체 이성질체 모두를 칭하는 것으로 이해되며, 이들 용어의 사용은 특히 달리 표시하지 않는 한, cis- 및 trans- 형태 각각이 상기한 목적에 적용할 수 있거나 및/또는 상기한 목적에 유용함을 나타낸다.

[0046] HFO-1234 화합물은 공지된 물질이며 Chemical Abstracts 데이터 베이스에 기재되어 있다. 다양한 포화 및 불포화 할로겐-함유 C_3 화합물의 촉매 기상 플루오르화에 의한 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 와 같은 플루오로프로펜의 제조가 각각 본 명세서에 참조로 편입된 미국특허 제 2,889,379; 4,798,818 및 4,465,786에 기술되어 있다. 또한, 본 명세서에 참조로 편입된 EP 974,571은 상승된 온도에서 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)를 기상으로 크롬-기초 촉매와 혹은 액상으로 KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 혹은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 알코올 용액과 접촉하여 1,1,1,3-테트라플루오로프로펜을 제조하는 바에 대하여 개시하고 있다. 더욱이, 본 발명에 의한 화합물의 제조방법은 또한 본 명세서에 참조로 편입된 대리인 참조번호 (H0003789(26267))인 계류중인 미국특허출원 "플루오로프로펜의 제조방법(Process for Producing Fluoropropenes)"에 일반적으로 기재되어 있다.

[0047] 본 발명에 사용되는 다른 바람직한 화합물로는 모든 이성질체를 포함하여 펜타플루오로프로펜(예를들어, HFO-1225), 모든 이성질체를 포함하여 테트라- 및 펜타-플루오로부텐(예를들어, HFO-1354 및 HFO-1345)를 포함한다. 물론, 본 발명의 조성물은 본 발명의 범위에 포함되거나 혹은 본 발명의 어떠한 바람직한 범위에 포함되는 어떠한 둘 또는 그 이상의 화합물의 조합을 포함할 수 있다.

[0048] 본 발명의 조성물, 특히 HFO-1234(HFO-1234ze 및 HFO-1234yf 포함)를 포함하는 조성물은 중요한 많은 이유로 인하여 이로운 특성을 갖는 것으로 여겨진다. 예를들어, 적어도 일부는 수학적 모델(mathematical modeling)에 근거하여, 본 발명의 플루오로올레핀은 대기 화학물질에 대한 실질적으로 부정적인 영향을 갖지 않으며, 이는 일부 다른 할로겐화 종류에 비하여 오존 파괴에 대한 기여가 무시할 수 있을 정도인 것으로 여겨진다. 따라서, 본 발명의 바람직한 조성물은 오존 파괴에 실질적으로 기여하지 않는 잊점을 갖는다. 상기 바람직한 조성물은 또한 현재 사용되고 있는 많은 하이드로플루오로알кан에 비하여 지구 온난화에 대하여 실질적으로 기여하지 않는다.

[0049] 특히 바람직한 형태에서, 본 발명의 조성물은 약 1000이하의 지구온난화지수(Global Warming Potential, GWP), 보다 바람직하게는 약 500이하 그리고 보다 더 바람직하게는 약 150이하의 GWP를 갖는다. 특정한 구현에서, 본 발명에 의한 조성물의 GWP는 약 100이하, 보다 더 바람직하게는 약 75이하이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "GWP"는 본 명세서에 참조로 편입된 "세계기상연합(World Meteorological Association)의 지구 오존 조사 및 모니터링 프로젝트(Global Ozone Research and Monitoring Project) 보고서인 오존파괴에 대한 과학적 평가(The Scientific Assessment of Ozone Depletion), 2002"에 규정되어 있는 바와 같이 이산화탄소의 GWP에 대하여 100 년간에 대하여 상대적으로 측정된다.

[0050] 특정한 바람직한 구현에서, 본 발명의 조성물은 또한 바람직하게는 0.05이하, 보다 바람직하게는 0.02이하, 그리고 보다 더 바람직하게는 대략 제로(0)인 오존 파괴능(Ozone Depletion Potential, ODP)을 갖는다. 본 명세서에서 사용된 용어 "ODP"는 명세서에 참조로 편입된 "세계기상연합(World Meteorological Association)의 지구 오존 조사 및 모니터링 프로젝트(Global Ozone Research and Monitoring Project) 보고서인 오존파괴에 대한 과학적 평가(The Scientific Assessment of Ozone Depletion), 2002"에 규정되어 있는 바와 같다.

[0051] 본 발명의 조성물에 포함되어 있는 화학식 I의 화합물, 특히 HFO-1234 및 보다 더 바람직하게는 HFO-1234ze의 양은 특정한 적용에 따라 광범위하게 변화될 수 있으며, 상기 화합물을 흔적량(trace amount) 보다 많은 양으로부터 100% 미만의 양으로 포함하는 조성물이 본 발명의 넓은 범위에 속한다. 더욱이, 본 발명의 조성물은 공비(azeotropic), 공비성(azeotropic-like) 혹은 비-공비(non-azeotropic)일 수 있다. 바람직한 구현에서, 본 발명의 조성물, 특히 발포제 조성물은 화학식 I 및/또는 화학식 II의 화합물, 바람직하게는 HFO-1234 그리고 보다 바람직하게는 HFO-1234ze 및/또는 HFO-1234 yf를 약 1 중량% 내지 약 99중량%, 보다 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 95중량%, 보다 더 바람직하게는 약 40중량% 내지 약 90중량% 포함한다.

B. 기타 성분 - 발포제 조성물

[0052] 본 발명의 특정한 구현에서, 상기 발포제 조성물은 화학식 I의 하나 또는 그 이상의 화합물로 구성되거나 혹은 본질적으로 구성된다. 따라서, 본 발명은 어떠한 실질적인 양의 부가적인 성분이 존재하지 않는 발포제로서 본 발명의 하나 또는 그 이상의 화합물을 사용함을 포함하는 방법 및 시스템을 포함한다. 그러나, 화학식 I 또는 화학식 II의 범위에 속하지 않는 하나 또는 그 이상의 화합물 또는 성분이 임의로, 그러나 바람직하게 본 발명의 발포제 조성물에 포함된다. 이러한 임의의 추가성분으로는, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 또한 발포제(이하, 편의상 공-발포제(co-blowing agent)라고 하나, 이로써 한정하는 것은 아니다.), 계면활성제, 중합체 개질제, 강인제(toughening agent), 착색제, 염료, 용해 개선제, 리올러지 조절제, 가소제(plasticizing agents), 인화성 억제제(flammability suppressants), 항박테리아제(antibacterial agents), 점도 감소 개질제(viscosity reduction modifiers), 필러(fillers), 증기압 조절제(vapor pressure modifiers), 핵화제(nucleating agents), 촉매등으로 작용하는 다른 성분을 또한 포함한다. 특히 바람직한 구현에 있어서, 분산제(dispersing agents), 셀 안정화제(cell stabilizers), 계면활성제 및 다른 첨가제가 본 발명의 발포제 조성물에 또한 편입될 수 있다. 특정한 계면활성제가 임의로 그러나 바람직하게 셀 안정화제로서 역할을 하도록 첨가된다. 몇몇 대표적인 물질은 DC-193, B-8404 및 L-5340의 상품명으로 판매되며, 이들은 본 명세서에 참조로 편입된 미국특허 제 2,834,748, 2,917,480 및 2,846,458에 개시되어 있는 것과 같은 폴리실록산 폴리옥시알킬렌블록 공중합체이다. 발포제 혼합물에 대한 다른 임의의 첨가제로는 트리(2-클로로에틸)포스페이트, 트리(2-클로로프로필)포스페이트, 트리(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리(1,3-디클로로프로필)포스페이트, 디암모늄 포스페이트, 다양한 할로겐화된 방향족 화합물, 안티모니 옥사이드, 알루미늄 트리하이드레이트, 폴리비닐 크로라이드등을 포함할 수 있다.

[0054] 핵화제(nucleating agents)로서, 핵화 작용(nucleating functionality)을 갖는 모든 공지의 화합물 및 물질이 본 발명에 사용될 수 있으며, 이로써, 탈크(talc)를 포함한다.

[0055] 물론, 조성물의 특정한 특성(예를들어, 비용)을 조절하는 다른 화합물 및/또는 성분이 또한 본 발명의 조성물에

포함될 수 있으며, 모든 이러한 화합물 및 성분의 존재는 광범위한 본 발명의 범위에 속하는 것이다.

[0056] 따라서, 본 발명의 바람직한 구현은 화학식 I의 화합물(특히 HFO-1234ze 및/또는 HFO-1234yf를 포함) 뿐만 아니라 하나 또는 그 이상의 공-발포제를 포함한다. 본 발명에 의한 공-발포제(co-blowing agent)로는 물리적 발포제, 화학적 발포제(특정한 구현에서 바람직하게는 물을 포함) 혹은 물리적 및 화학적 발포특성 모두를 갖는 발포제를 포함할 수 있다. 화학식 I의 화합물을 포함하는 본 발명의 조성물에 포함되는 발포제 뿐만 아니라 상기 공-발포제는 발포제로서의 특징에 요구되는 물성 이외의 다른 물성을 또한 나타내는 것으로 이해된다. 예를 들어, 본 발명의 발포제 조성물은 상기 발포제 조성물 혹은 발포성 조성물에 첨가되어 이들에 몇몇 이로운 특성을 부여하는 성분(상기한 화학식 I의 화합물 포함)을 포함할 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, 화학식 I의 화합물 또는 상기 공-발포제가 또한 중합체 개질체 혹은 점도 감소 조절제로서 작용하는 것 또한 본 발명의 범위에 속한다. 여러가지 공-발포제가 본 발명에 사용될 수 있으나, 특정한 구현에서, 본 발명의 발포제 조성물은 공-발포제로서 하나 또는 그 이상의 HFCs, 보다 바람직하게는 하나 또는 그 이상의 C1-C4 HFCs, 및/또는 하나 또는 그 이상의 탄화수소, 보다 바람직하게는 C4-C6 탄화수소를 포함한다. 예를 들어, HFCs에 대하여, 본 발명의 발포제 조성물은 하나 또는 그 이상의 디플루오로메탄(HFC-32), 플루오로에탄(HFC-161), 디플루오로에탄(HFC-152), 트리플루오로에탄(HFC-143), 테트라플루오로에탄(HFC-134), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 펜타플루오로프로판(HFC-245), 헥사플루오로프로판(HFC-236), 헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 펜타플루오로부탄(HFC-365), 헥사플루오로부탄(HFC-356) 및 모든 이러한 HFC의 모든 이성질체를 포함할 수 있다. 탄화수소에 대하여, 본 발명의 발포제 조성물은 특정한 바람직한 구현에서, 예를 들어, 열경화성 발포체(thermoset foams)에 대하여는 이소(iso), 노르말(normal) 및/또는 시클로펜탄을 그리고 열가소성 발포체에 대하여는 부탄 혹은 이소부탄을 포함할 수 있다. 물론 물, CO₂, CFCs(트리클로로플루오로메탄(CFC-11) 및 디클로로디플루오로메탄(CFC-12) 등), 하이드로클로로카본(디클로로에틸렌(바람직하게는 trans-디클로로에틸렌), 에틸 클로라이드 및 클로로프로판과 같은 HCCs), HCFCs, C1-C5 알코올(예를 들어, 에탄올 및/또는 프로판올 및/또는 부탄올과 같은), C1-C4 알데히드, C1-C4 케톤, C1-C4 에테르(에테르(디메틸 에테르 및 디에틸 에테르 등), 디에테르(디메톡시 메탄 및 디에톡시 메탄 등) 포함), 및 메틸 포르메이트(methyl formate) 및 이들의 어떠한 조합(combination)을 포함하는 다른 물질이 포함될 수 있으나, 이러한 성분은 부정적인 환경적 영향으로 인하여 많은 구현에서 바람직하지는 않은 것으로 여겨진다.

[0057] 특정한 구현에서, 하나 또는 그 이상의 다음의 HFC 이성질체는 본 발명의 조성물에 공-발포제로 사용하기에 바람직한 것이다:

[0058] 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125)

[0059] 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)

[0060] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)

[0061] 1,1-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) 및

[0065] 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc).

[0066] 어떠한 상기한 부가적인 공-발포제(co-blowing agent) 뿐만 아니라 본 발명에 포함될 수 있는 어떠한 부가적인 성분의 상대적인 양은 상기 조성물의 특정한 적용에 따라 본 발명의 일반적인 넓은 범위내에서 광범위하게 달라질 수 있으며, 모든 이러한 상대적인 양은 본 발명의 범위에 속하는 것으로 여겨진다. 그러나, 최소한 특정한 본 발명에 의한 화학식 I의 화합물, 예를 들어 HFO-1234ze의 특정한 하나의 잇점은 이러한 화합물의 비교적 낮은 가연성(flammability)이다. 따라서, 특정한 구현에서, 본 발명의 발포제 조성물이 최소 하나의 공-발포제 및

발포제 조성물이 전반적으로 불연성(non-flammable)이 되도록 하기에 충분한 양으로 화학식 I의 화합물을 포함한다. 따라서, 이러한 구현에서, 화학식 I의 화합물에 대한 공-발포제의 상대적인 양은 적어도 일부는 공-발포제의 가연성에 의존할 것이다.

[0067] 본 발명의 발포제 조성물은 본 발명의 화합물을 넓은 범위의 양으로 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명에서 발포제로 사용하기에 바람직한 조성물에 대하여, 화학식 I의 화합물 그리고 보다 바람직하게 화학식 II의 화합물은 조성물의 최소 약 1중량%, 보다 바람직하게는 최소 약 5중량% 그리고 보다 더 바람직하게는 최소 약 15중량%의 양으로 존재한다. 특정한 바람직한 구현에서, 상기 발포제는 본 발명의 발포제 화합물을 최소 약 50중량% 포함하며, 그리고 특정한 구현에서, 상기 발포제는 본 발명의 화합물로 본질적으로 구성된다. 이와 관련하여, 하나 또는 그 이상의 공-발포제의 용도는 본 발명의 새롭고 기본적인 특징에 부합되는 것이다. 예를들어, 많은 다른 구현에서, 물이 공-발포제로 혹은 다른 공-발포제(예를들어, 펜탄, 특히 시클로펜탄)와의 배합으로 사용될 수 있다.

[0068] 본 발명의 발포제 조성물은 바람직하게는 HFO-1234yf, cis HFO-1234ze, trans HFO-1234ze 혹은 이들의 둘 또는 그 이상의 조합을 조성물의 최소 약 15중량%의 양으로 포함할 수 있다. 많은 바람직한 구현에서, 물을 포함하는 공-발포제가 상기 조성물에 포함되며, 가장 바람직하게는 열경화성 발포체용 조성물에 포함된다. 특정한 바람직한 구현에서, 본 발명의 발포제 조성물은 cis HFO-1234ze와 trans HFO-1234ze의 조합(combination)을 cis:trans의 중량비가 약 1:99 내지 약 50:50, 보다 바람직하게는 약 10:90 내지 약 30:70이 되도록 포함한다. 특정한 구현에서, cis HFO-1234ze와 trans HFO-1234ze의 조합을 cis:trans의 중량비가 약 1:99 내지 약 10:90 그리고 바람직하게는 약 1:99 내지 약 5:95가 되도록 포함하도록 사용하는 것이 바람직하다. 물론, 특정한 구현에서, cis-이성질체가 trans- 이성질체보다 높은 농도로 존재하는 조합을 사용하는 것이 바람직할 수 있으며, 예를들면, 액체 발포제를 사용하도록 재질된 발포성 조성물을 사용하는 경우가 그러하다.

[0069] 특정한 바람직한 구현에서, 상기 발포제 조성물은 화학식 I의 화합물, 보다 바람직하게는 화학식 II의 화합물, 보다 더 바람직하게는 하나 또는 그 이상의 HFO-1234 약 30 내지 약 95중량% 및 공-발포제 약 5 내지 약 90중량%, 보다 바람직하게는 약 5 내지 65중량% 포함한다. 이러한 특정한 구현에서, 상기 공-발포제는 H₂O, HFCs, 탄화수소, 알코올(바람직하게는 C₂, C₃ 및/또는 C₄ 알코올), CO₂ 및 이들의 조합을 포함하며, 바람직하게는 본질적으로 이들로 구성된다.

[0070] 상기 공-발포제로 H₂O를 포함하는 바람직한 구현에서, 상기 조성물은 H₂O를 총 발포제 조성물의 약 5 내지 약 50 중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 40중량%, 그리고 보다 더 바람직하게는 총 발포제의 약 10 내지 약 20 중량%로 포함한다.

[0071] 상기 공-발포제로 CO₂를 포함하는 바람직한 구현에서, 상기 조성물은 CO₂를 총 발포제 조성물의 약 5 내지 약 60 중량%, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 50중량%, 그리고 보다 더 바람직하게는 총 발포제의 약 40 내지 약 50 중량%로 포함한다.

[0072] 상기 공-발포제로 알코올(바람직하게는 C₂, C₃ 및/또는 C₄ 알코올)을 포함하는 바람직한 구현에서, 상기 조성물은 알코올을 총 발포제 조성물의 약 5 내지 약 40중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 40중량%, 그리고 보다 더 바람직하게는 총 발포제의 약 15 내지 약 25중량%로 포함한다.

[0073] HFC 공-발포제를 포함하는 조성물에 대하여, 상기 HFC 공-발포제(바람직하게는 C₂, C₃, C₄ 및/또는 C₅ HFC), 보다 더 바람직하게는 디플루오로메탄(HFC-152a)(HFC-152a는 압축 열가소성 제품에 특히 바람직하다.) 및/또는 펜타플루오로프로판(HFC-245)는 조성물에 총 발포제 조성물의 약 5 내지 약 80중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 75중량%, 그리고 보다 더 바람직하게는 총 발포제의 약 25 내지 약 75중량%로 존재한다. 더욱이, 이러한

구현에서, 상기 HFC는 바람직하게는 C2-C4 HFC이며, 보다 더 바람직하게는 C3 HFC이며, HFC-245fa와 같은 펜타-플루오르화된 C3 HFC가 특정한 구현에 매우 바람직하다.

[0074] HC 공-발포제를 포함하는 조성물에 대하여, 상기 HC 공-발포제 (바람직하게는 C3, C4 및/또는 C5 HC)는 조성물에 바람직하게는 총 발포제 조성물의 약 5 내지 약 80중량% 그리고 보다 더 바람직하게는 총 발포제의 약 20 내지 약 60중량%로 존재한다.

C. 기타 성분 - 발포성 조성물(Foamable Composition)

[0076] 본 발명의 일 견지에 있어서, 발포성 조성물(Foamable Composition)이 제공된다. 이 기술분야의 기술자에에 잘 알려져 있는 바와 같이, 발포성 조성물은 일반적으로 발포체(foam)를 형성할 수 있는 하나 또는 그 이상의 성분을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "발포체 형성제(foam foaming agent)"는 발포 구조, 바람직하게는 일반적으로 셀형 발포 구조(cellular foam structure)를 형성할 수 있는 성분, 혹은 성분들의 조합을 칭하는 것으로 사용된다. 본 발명의 발포성 조성물은 이러한 성분과 발포제 화합물, 바람직하게는 본 발명에 의한 화학식 I의 화합물을 포함한다. 특정한 구현에서, 발포체를 형성할 수 있는 하나 또는 그 이상의 성분은 발포체(foam) 및/또는 발포성 조성물을 형성할 수 있는 열경화성 조성물을 포함한다. 열경화성 조성물의 예로는 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 발포 조성물(foam composition) 및 또한 폐놀 발포 조성물을 포함한다. 상기 반응 및 발포 공정은 형성도중에 셀 크기를 조절 및 제어하고 셀 구조를 안정화시키는 촉매 및 계면활성제 물질과 같은 다양한 첨가제를 사용하므로써 개선될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 발포제 조성물에 대하여 상기한 어떠한 하나 또는 그 이상의 부가적인 성분이 본 발명의 발포성 조성물에 편입될 수 있다. 이러한 열경화성 발포 구현에서, 하나 또는 그 이상의 본 발명의 조성물이 발포성 조성물에 발포제로서 혹은 발포제의 일부로 혹은 둘 또는 그 이상의 부분(part) 발포성 조성물의 일부로서 포함되며, 이는 적합한 조건에서 반응 및/또는 발포(foaming)하여 발포체 혹은 셀형 구조를 형성할 수 있는 하나 또는 그 이상의 성분을 바람직하게 포함한다.

[0077] 본 발명의 특정한 다른 구현에서, 발포가능한 하나 또는 그 이상의 성분은 열가소성 물질, 특히 열가소성 중합체 및/또는 수지를 포함한다. 열가소성 발포 성분(foam components)의 예로는 예를들어, 화학식 Ar-CH₂(식중 Ar은 폴리스티렌(PS)와 같은 벤젠 시리즈의 방향족 탄화수소 라디칼이다.)의 모노비닐 방향족 화합물과 같은 폴리올레핀을 포함한다. 본 발명에 적합한 폴리올레핀 수지의 다른 예로는 폴리에틸렌과 같은 에틸렌 단일중합체 및 에틸렌 공중합체, 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 포함하는 다양한 에틸렌 수지를 포함한다. 특정한 구현에서, 열가소성 발포성 조성물을 압출가능한 조성물(extrudable composition)이다.

방법 및 시스템

[0079] 발포체 형성에 대하여 현재 알려져 있는 그리고 이용가능한 모든 방법 및 시스템이 본 발명에 사용되도록 쉽게 적용될 수 있다. 예를들어, 본 발명의 방법은 일반적으로 본 발명의 발포제를 발포성 혹은 발포 형성 조성물에 편입하고 그 후, 상기 조성물을 발포하는 것을 필요로 하며, 이는 바람직하게는 단계별로 혹은 일련의 단계로 행하여지며, 이는 본 발명에 의한 발포제가 부피 팽창되도록 하는 것을 포함한다. 일반적으로, 발포제의 편입 및 발포에 대하여 현재 사용되는 시스템 및 장치는 본 발명에 사용되도록 쉽게 개조될 수 있다. 즉, 본 발명의 잇점은 현존하는 발포 방법 및 시스템과 일반적으로 혼화성있는 개선된 발포제가 제공된다는 것이다.

[0080] 따라서, 이 기술분야의 기술자는 본 발명이 열경화성 발포체, 열가소성 발포체 및 현장-형성 발포체(formed-in-place foams)를 포함하는 모든 타입의 발포체(foam) 발포방법 및 시스템을 포함함을 이해할 것이다. 따라서, 일 견지에 있어서, 본 발명은 본 발명의 발포제를 폴리우레탄 발포장치와 같은 통상의 발포장치에 통상의 공정조건에서 사용하는 것이다. 따라서 본 발명의 방법은 마스터 배치 타입 운전(masterbatch type operation), 브랜딩 타입 운전, 제3 스트림 발포제 첨가 및 발포 헤드에서의 발포제 첨가를 포함한다.

[0081] 열가소성 발포체에 대하여, 바람직한 방법은 일반적으로 본 발명에 의한 발포제를 열가소성 물질, 바람직하게는 폴리올레핀과 같은 열가소성 폴리머에 도입하는 단계 및 그 후, 상기 열가소성 물질이 발포되기에 효과적인 조

건이 되도록 하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 상기 발포제를 상기 열가소성 물질에 도입하는 단계는 상기 발포제를 상기 열가소성 물질을 포함하는 스크류우 압출기내로 도입하는 단계 및 상기 열가소성 물질에 대한 압력을 낮추어서 상기 발포제가 팽창하여 상기 열가소성 물질의 발포에 기여하도록 하는 단계를 포함할 수 있는 발포되도록 하는 단계를 포함한다.

[0082] 이 기술분야의 기술자는, 특히 본 명세서에 기재되어 있는 사항으로부터, 본 발명에 의한 발포제의 형성 및/또는 발포제의 발포성 조성물에의 첨가 순서 및 방식이 본 발명의 실시에 일반적으로 영향을 미치지 않을 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 압출 발포체의 경우에, 다양한 성분의 발포제 및 심지어 발포성 조성물의 성분이 압출 장치에 도입되기 전에 혼합되지 않거나 혹은 심지어, 상기 성분이 압출장치의 동일한 위치에 첨가되지 않을 수 있다. 더욱이, 발포제는 직접 혹은 예비혼합물(프리믹스, premix)의 일부로서 도입될 수 있으며, 이는 그 후에 발포성 조성물의 다른 부분에 첨가된다.

[0083] 따라서, 특정한 구현에서 압축기의 제 1 위치에 하나 또는 그 이상의 상기 발포제 성분을 도입하며, 상기 제 1 위치는 상기 발포제의 하나 또는 그 이상의 다른 성분이 첨가되는 위치의 업스트림(upstream)이며, 이러한 방식에서 성분들은 압출기에서 서로 만날 것이며, 및/또는 모다 효과적으로 운전될 것으로 기대된다.

[0084] 그럼에도 불구하고, 특정한 구현에서, 둘 또는 그 이상의 발포제 성분이 미리 배합되어 발포성 조성물에 함께 직접 혹은 예비혼합물(프리믹스)의 일부로서 도입되며, 그 후 이는 상기 발포성 조성물의 다른 부분에 첨가된다.

[0085] 본 발명의 일 구현은 발포체, 바람직하게는 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 발포체를 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 일반적으로 본 발명의 발포제 조성물을 제공하는 단계, 상기 발포제 조성물을 발포성 조성물에 첨가(직접적으로 혹은 간접적으로)하는 단계; 및 이 기술분야에 잘 알려져 있는 바와 같이, 발포체 혹은 셀 구조를 형성하기에 효과적인 조건에서 상기 발포성 조성물을 반응시키는 단계를 포함한다. 본 명세서에 참조로 편입된 "Polyurethanes Chemistry and Technology"(Volumes I 및 II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY)에 기술되어 있는 바와 같은 이 기술분야에 잘 알려져 있는 어떠한 방법이 본 발명의 발포체 구현에 사용되거나 사용되도록 개조될 수 있다. 일반적으로, 이러한 바람직한 방법은 이소시아네이트, 폴리올 혹은 폴리올 혼합물, 하나 또는 그 이상의 본 발명의 조성물을 포함하는 발포제 혹은 발포제 혼합물 및 촉매, 계면활성제 및 임의의 방염제(flame retardants), 착색제(colorants) 혹은 다른 첨가제와 같은 다른 물질을 배합하여 폴리우레탄 혹은 폴리이소시아누레이트 발포체를 제조하는 단계를 포함한다.

[0086] 폴리우레탄 혹은 폴리이소시아누레이트 발포체용 성분을 미리-혼합된 배합물로 제공하는 것이 많은 적용에 편리하다. 특히 전형적으로, 상기 발포체 배합은 두 성분으로 미리-혼합(pre-blend)된다. 이소시아네이트 및 임의의 특정한 계면활성제 및 발포제는 통상적으로 "A" 성분으로 칭하여지는 제 1 성분을 의미한다. 폴리올 혹은 폴리올 혼합물, 계면활성제, 촉매, 발포제, 난연제(flame retardant) 및 다른 이소시아네이트 반응성분은 통상적으로 "B" 성분으로 칭하여지는 제 2 성분을 의미한다. 따라서, 폴리우레탄 혹은 폴리이소시아누레이트 발포체는 A 및 B 사이드(side) 성분(side components)은 소량 제조시에는 핸드 믹스(hand mix)하고 블록(blocks), 슬랩(slabs), 라미네이트, 푸어-인-플레이스(pour-in-place) 패널 및 다른 물품, 분무 적용된 발포체, 포말(froths) 등을 형성하는 기계 혼합기술로 함께 도입하여 쉽게 제조될 수 있다. 임의로, 방화제(fire retardant), 착색제, 보조 발포제 및 심지어 다른 폴리올과 같은 다른 성분이 상기 혼합 헤드 혹은 반응 자리(reaction site)에 하나 또는 그 이상의 부가적인 스트림으로 첨가될 수 있다. 그러나, 가장 바람직하게는 상기한 바와 같이 상기 성분들이 모두 단일의 B-성분으로 편입되는 것이다.

[0087] 본 발명의 방법 및 시스템은 또한 본 발명의 발포제를 포함하는 일 성분 발포체, 바람직하게는 폴리우레탄 발포체를 포함한다. 특정한 바람직한 구현에서, 상기 발포제의 일부는 발포 형성제(foam forming agent)에 포함되며, 바람직하게는 용기내의 압력에서 액체인 발포 형성제에 상기 발포제가 용해되며, 상기 발포제의 제 2

부분은 별도의 기상(gas phase)으로 존재한다. 이러한 시스템에서, 포함되어 있는/용해되어 있는 발포제는 대부분 발포체가 팽창하도록 하며, 상기 별도의 기상은 상기 발포 형성제에 추진력(propulsive force)을 부여한다. 이러한 단일 성분 시스템은 전형적으로 그리고 바람직하게는 에어로졸 타입 캔(can)과 같은 용기내에 포장되며, 따라서 본 발명의 발포제는 발포체가 팽창되도록 하거나 및/또는 포장으로 부터 발포체/발포성 물질이 운반되도록 하는 에너지를 제공하거나 혹은 바람직하게는 두 가지 모두를 제공한다. 특정한 구현에서, 이러한 시스템 및 방법은 상기 포장(package)에 완전히 배합된 시스템(바람직하게는 이소시아네이트/폴리올 시스템)을 장입하는 단계 및 본 발명의 기상 발포제를 상기 포장, 바람직하게는 에어로졸 타입 캔에 편입하는 단계를 포함한다.

[0088] 본 명세서에 참조로 편입된 "Polyurethanes Chemistry and Technology"(Volumes I 및 II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY)에 기술되어 있는 바와 같은 이 기술분야에 잘 알려져 있는 어떠한 방법이 본 발명의 발포체 형성 구현에 사용되거나 사용되도록 개조될 수 있다.

[0089] 특정한 구현에서, 바람직하게 본 발명의 조성물을 초임계 상태 혹은 근 초임계 상태(near supercritical state)에 사용할 수 있다.

발포체(The Foams)

[0091] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 함유하는 발포제를 포함하는 중합체 발포 배합물로 부터 제조된 모든 발포체(이로써 한정하는 것은 아니지만, 폐쇄 셀 발포체(closed cell foam), 오픈 셀 발포체(open cell foam), 경질 발포체(rigid foam), 연질 발포체(flexible foam), 일체외피 발포체(integral skin foam)등)에 관한 것이다. 출원인은 본 발명에 의한 발포체, 특히 폴리우레탄 발포체와 같은 열경화성 발포체가 특히 그리고 바람직하게는 조온조건에서 측정된, K-팩터(factor) 혹은 람다(lambda)와 같은 예외적인 열적 성능(thermal performance), 바람직하게는 열경화성 발포체 구현과 관련하여, 예외적인 열적 성능이 달성되는 잇점을 발견하였다. 본 발명의 발포체, 특히 본 발명의 열경화성 발포체는 광범위한 적용처에 사용될 수 있으나, 특정한 바람직한 구현에서, 본 발명은 냉장기(refrigerator) 발포체, 냉동기(freezer) 발포체, 냉장기/냉동기 발포체, 패널 발포체 및 다른 냉각(cold) 혹은 극저온(cryogenic) 제조 적용을 포함하는 본 발명에 의한 전기제품(appliance) 발포체를 포함한다.

[0092] 특정한 바람직한 구현에서, 본 발명의 발포체는 다음을 포함하는 하나 또는 그 이상의 예외적인 특색, 특징 및/또는 물성을 제공한다: 본 발명의 많은 바람직한 발포제와 관련된 낮은 오존 파괴능 및 낮은 지구 온난화지수 뿐만 아니라, 열 절연 효율(특히 경화성 발포체에 대한), 치수 안정성, 압축 강도(compressive strength), 열절연 특성의 에이징(aging). 특정한 매우 바람직한 구현에서, 본 발명은 본 발명의 화학식 I의 화합물을 사용하지 않고 동일한 발포제(혹은 통상적으로 사용되는 발포제 HFC-245fa)를 동일한 양으로 사용하여 제조된 발포체에 비하여 개선된 열 전도도를 나타내는 발포체 물품으로 형성되는 발포체등을 포함하는 열경화성 발포체를 제공한다. 특정한 매우 바람직한 구현에서, 본 발명의 열경화성 발포체 및 바람직하게는 폴리우레탄 발포체는 40 °F에서 약 0.14이하, 보다 바람직하게는 0.135이하, 보다 더 바람직하게는 0.13이하의 K-팩터(factor)(BTU in/hr ft² °F)을 나타낸다. 나아가, 특정한 구현에서, 본 발명의 열경화성 발포체 및 바람직하게는 폴리우레탄 발포체는 75°F에서 약 0.16이하, 보다 바람직하게는 0.15이하, 보다 더 바람직하게는 0.145이하의 K-팩터(factor)(BTU in/hr ft² °F)을 나타낸다.

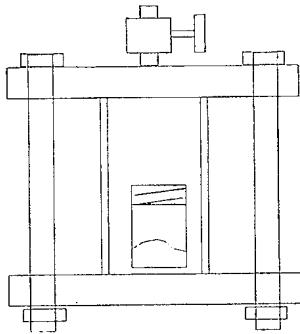
[0093] 다른 바람직한 구현에서, 본 발명의 발포체는 본 발명의 범위를 벗어나는 발포제로 제조된 발포체에 비하여 개선된 기계적 특성을 나타낸다. 예를들어, 본 발명의 특정한 바람직한 구현은 시클로펜탄으로 구성된 발포제를 사용하여 실질적으로 동일한 조건에서 제조된 발포체에 비하여 우수한, 바람직하게는 최소 약 10 상대 퍼센트(relative percent) 그리고 보다 더 바람직하게는 최소 약 15 상대 퍼센트 더 큰 압축강도를 갖는 발포체 및 발포체 물품을 제공한다. 나아가, 특정한 구현에서, 본 발명에서 제조된 발포체가 발포제가 HFC-245fa로 구성된 것을 제외하고는 실질적으로 같은 조건에서 발포체를 제조하여 얻어진 압축강도가 상업적 기준에 상응하는 압축강도를 갖는 것이 바람직하다. 특정한 바람직한 구현에서, 본 발명의 발포체는 최소 약 12.5% yield의 압축강도(평행(parallel) 및 수직(perpendicular)방향) 그리고 보다 더 바람직하게는 각각의 방향(directions)에서 최소 약 13% yield의 압축강도를 나타낸다.

[0094] [실시예]

[0095] 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위를 이로써 한정하는 것은 아니다.

[0096] 실시예 1A - 폴리스티렌 발포체

본 실시예는 본 발명의 두가지 바람직한 구현에 의한 발포체의 용도를 확인하는 것이다. 즉, HFO-1234ze 및 HFO-1234yf의 용도 및 폴리스티렌 발포체의 제조. 특정한 발포체 및 중합체로 발포체를 제조할 수 있는지 및 발포체의 품질 평가를 돋기위해 시험장치 및 프로토콜(protocol)을 수립하였다. 기본 중합체(Dow Polystyrene 685D) 및 본질적으로 HFO-1234ze로 구성되는 발포체를 용기에서 배합하였다. 용기의 스케치를 아래에 나타내었다. 용기 체적은 200cm³이며, 용기는 2개의 파이프 플랜지(flanges)와 4인치 길이의 2-인치 직경 스케줄 40 스테인레스 스틸 파이프로된 섹션으로 제조되었다. 상기 용기를 약 190°F 내지 약 285°F, 바람직하게는 폴리스티렌에 대하여 265°F로 온도가 설정된 오븐에 위치시키고 온도가 평형에 도달할 때까지 가만히 두었다.



[0098]

그 후 용기에서 압력을 방출하여, 빨리 발포된 중합체가 형성되도록 하였다. 상기 발포체는 발포체가 중합체에 녹아들어감에 따라 중합체를 가소화시킨다. 상기 방법으로 이와 같이 제조된 2개의 발포체의 결과 밀도를 trans-HFO-1234ze 및 HFO-1234yf를 사용하여 제조된 발포체의 밀도로 하기 표 1에 나타내었다. 결과는 본 발명에 의해 발포 폴리스티렌이 얻어짐을 나타낸다. 대략 실온에서 폴리스티렌의 벌크 밀도는 1050 kg/m³ 혹은 65.625 lb/ft³이다.

표 1

[0100]

Dow Polystyrene 685D 발포체 밀도(lb/ft ³)(실온)		
발포 형성 온도, °F	trans HFO-1234 ze	HFO-1234 yf
275	55.15	
260	22.14	14.27
250	7.28	24.17
240	16.93	

[0101] 실시예 1B- 폴리스티렌 발포체

[0102] 본 실시예는 트윈 스크루우 타입 압출기에서 형성된 폴리스티렌 발포체에 대한 발포제로서 HFO-1234ze 단독의 성능을 실증하는 것이다. 본 실시예에 사용된 장치는 다음의 특징을 갖는 Leistritz 트윈 스크루우 압출기이다:

[0103] 30mm 동시-회전(co-rotating) 스크루우

[0104] L:D 비 = 40:1

[0105] 상기 압출기는 10개의 섹션으로 나뉘어져 있으며, 각각 4:1의 L:D를 나타낸다. 상기 폴리스티렌 수지는 제 1 섹션에 도입되고, 상기 밸포제는 제 6 섹션에 도입되며, 압출물은 제 10 섹션에서 배출된다. 상기 압출기는 용융/혼합 압출기로 주로 운전(operate)된다. 후속 냉각 압출기(extruder)는 텐덤(tandem)에 연결되며, 이의 디자인 특징은 다음과 같다:

[0106] Leistritz 트윈 스크루우 압출기

[0107] 40mm 동시-회전(co-rotating) 스크루우

[0108] L:D 비 = 40:1

[0109] 다이(die):5.0 mm 원형

[0110] 폴리스티렌 수지, 즉, Nova 1600인 Nova Chemical의 범용 압출등급 폴리스티렌이 상기한 조건에서 압출기에 공급된다. 상기 수지는 375°F - 525°F의 Recommended Melt Temperature을 갖는다. 상기 다이에서 압출기의 압력은 약 1320 psi(pounds per square inch)이고 상기 다이에서 온도는 약 115°C이다.

[0111] 본질적으로 trans HFO-1234ze로 구성되는 밸포제가 압출기의 상기 나타낸 위치에 핵화제로서 총 밸포제를 기준으로 약 0.5중량%의 탈크(talc)와 함께 첨가된다. 본 발명에 의한 밸포제를 10중량%, 12중량% 및 14중량% 농도로 사용하여 밸포체를 제조하였다. 제조된 밸포체의 밀도는 약 0.1 g/cm³ 내지 약 0.07 g/cm³이며, 셀(cell) 크기는 약 49 내지 약 68 미크론이다. 직경이 약 30mm인 밸포체는 외관상 매우 우수한 품질이고, 셀의 크기가 매우 미세하며, 가시(visible)되거나 명백한 블로우 홀(blow holes)이나 공극(voids)가 없었다.

실시예 1C - 폴리스티렌 밸포체

[0113] trans HFO-1234ze 약 50중량% 및 HFC-245fa 50중량%를 포함하는 밸포제와 실시예 1B에 나타낸 농도의 핵화제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1B의 절차를 반복하였다. 약 10% 및 12%의 밸포제 농도에서 밤포된 폴리스티렌을 제조하였다. 제조된 밸포체의 밀도는 약 0.09 g/cm³이고 셀(cell) 크기는 약 200 미크론이다. 직경이 약 30mm인 밤포체는 외관상 매우 우수한 품질이고, 미세한 셀 구조이며, 가시(visible)되거나 명백한 공극(voids)이 없었다.

실시예 1D - 폴리스티렌 밸포체

[0115] HFO-1234ze 약 80중량% 및 HFC-245fa 20중량%를 포함하는 밸포제와 실시예 1B에 나타낸 농도의 핵화제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1B의 절차를 반복하였다. 약 10% 및 12%의 밤포제 농도에서 밤포 폴리스티렌을 제조하였다. 제조된 밤포체의 밀도는 약 0.08 g/cm³이고 셀(cell) 크기는 약 120 미크론이다. 직경이 약 30mm인 밤포체는 외관상 매우 우수한 품질이고, 미세한 셀 구조이며, 가시(visible)되거나 명백한 공극(voids)이 없었다.

실시예 1E - 폴리스티렌 밸포체

[0117] HFO-124ze 약 80중량% 및 HFC-245fa 20중량%를 포함하는 밸포제와 실시예 1B에 나타낸 농도의 핵화제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1B의 절차를 반복하였다. 약 10% 및 12%의 밤포제 농도에서 밤포 폴리스티렌을 제조하였다. 제조된 밤포체의 밀도는 0.1 g/cm³ 범위였다. 직경이 약 30mm인 밤포체는 외관상 매우 우수한 품질이고, 미세한 셀 구조이며, 가시(visible)되거나 명백한 공극(voids)이 없었다.

실시예 1F - 폴리스티렌 밸포체

[0119] 핵화제(nucleating agent)를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1E의 절차를 반복하였다. 발포체의 밀도는 0.1 g/cm³ 범위이고 셀(cell) 크기는 직경이 약 400 미크론이다. 직경이 약 30mm인 발포체는 외관상 매우 우수한 품질이고, 미세한 셀 구조이며, 가시(visible)되거나 명백한 공극(voids)이 없었다.

[0120] 실시예 2 - 폴리우레탄 발포체 압축 강도

[0121] 본 실시예는 탄화수소 공-발포제와 함께 사용된 HFO-1234ze 및 이들의 이성질체의 성능 및 특히, HFO-1234ze 및 시클로펜탄 공-발포제를 포함하는 조성물을 이용한 폴리우레탄 발포체의 압축강도 성능을 실증하는 것이다.

[0122] 상업적으로 이용가능한, 냉동기-타입 폴리우레탄 발포체 배합물(발포체 형성제)가 제공된다. 상기 폴리올 혼합물은 상업용 폴리올, 촉매 및 계면활성제로 구성되었다. 상기 배합물을 기상 발포제와 함께 사용할 수 있도록 개조하였다. 발포체 형성 공정에 표준 상업용 폴리우레탄 공정 장치(standard commercial polyurethane processing equipment)가 사용된다. HFO-1234ze(이들의 이성질체 포함)를 총 발포제의 약 60몰% 농도로 그리고 시클로펜탄을 총 발포제의 약 40몰% 농도로 포함하는 기상 발포제 배합물을 형성하였다. 본 실시예는 HFO-1234ze(이들의 이성질체 포함)와 시클로펜탄 공-발포제 배합물에 의한 물리적 특성 성능을 나타내는 것이다. 본 발명의 발포제를 사용하여 비슷한 기계로 제조된 폴리우레탄 발포체의 압축강도를 HFC-245fa으로 구성된 발포제 및 시클로펜탄으로 구성된 발포제를 사용하여 제조된 발포체와 비교하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

발포제	압축강도(Compressive Strength)	
	평행 (% yield)	수직 (% yield)
HFO 1234ze/시클로펜탄	13.513	14.672
HFC-245fa	13.881	14.994
시클로펜탄	11.462	10.559

[0124] 본 실시예에서 설명되는 놀라는 효과는 통상의 발포 공정 장치 그리고 특히 폴리우레탄 공정 장치에서 HFO-1234ze 및 HFC-1234ze/HFC 혼합물을 공정처리(process) 할 수 있다는 것이다. 이는 마스터 배치 타입 혼합 장치(masterbatch type blending equipment), 기상 발포제 혼합 장치, 발포제의 제 3 스트림 첨가 혹은 발포 헤드에서 발포제의 첨가를 포함하는 다양한 타입의 시스템 및 장치를 사용하여 발포 공정을 행할 수 있으므로 매우 이로운 것이다.

[0125] 실시예 3- 폴리우레탄 발포체 K-팩터

[0126] 폴리우레탄 발포체를 제조하였으며 상업용 "전자기기 타입" 폴리우레탄 배합물로 사용하도록 개조하였다. 실시예 2에서 기술한 것과 동일한 발포 배합물을 발포 형성 공정에서 사용된 것과 동일한 표준 공업용 폴리우레탄 공정 장치에 사용된다. 발포제를 제외하고는 각각의 시스템에 동일한 성분, 시스템 및 장치가 사용되는 몇개의 시스템이 준비된다. 본 발명의 발포제 뿐만 아니라, 또한, HFC-134a, HFC-245fa 및 시클로펜탄 각각이 발포제로서 시험된다. 각각의 시스템에서, 발포제가 폴리올 혼합물에 실질적으로 동일한 몰 농도(molar concentration)로 첨가된다. 상기 폴리올 혼합물을 상업용 폴리올, 촉매 및 계면활성제로 구성된다. 상기 발포체는 표준 상업용 제조 운전(operation), 예를들어, 냉동 적용에 대한 발포제를 제조하기 위한 통상의 운전(operation)으로 제조된다. 제조된 발포제의 K-팩터를 평가하였으며, 이를 하기 표 3에 나타내었다. 벤치마크(benchmark)하기 위한 비교목적으로, HFC-134a로 발포체를 제조하였으며, 이에 대한 상업용 데이터를 참조할 수 있다. 이들 발포체에 대한 K-팩터를 표 3에 나타내었다.

표 3

평균 온도(mean temperature) (°F)	K-팩터(BTU in/hr ft ² °F)		
	HFO-1234ze	HFC-134a	시클로펜탄
40	0.127	0.146	0.143
75	0.142	0.163	0.153

[0127] 본 실시예는 HFO-1234ze 발포제가 폴리우레탄 배합물에 대체된 경우의 HFO-1234ze 및 이의 이성질체의 k-팩터 성능을 실증하는 것이다. HFO-1234ze는 벤치마크 발포체의 몰 농도에 대하여 동일한 몰 농도로 대체된다. 표 3의 데이터는 HFO-1234ze 발포체 k-팩터가 HFC-134a 혹은 시클로펜탄 발포체에 비하여 현저하게 우수함을 나타낸다.

실시예 4 - 폴리우레탄 발포체 K-팩터

[0128] 본 실시예는 폴리우레탄 발포체 제조에 사용되는 다양한 HFC 공-발포제와 함께 HFO-1234ze(이의 이성질체 포함)를 포함하는 발포제의 성능을 실증하는 것이다. 발포제를 제외하고는 실시예 2 및 3에서 사용된 것과 동일한 발포 배합물, 장치 및 방법(procedures)이 사용된다. 발포제는 총 발포제의 약 80중량% 농도의 HFO-1234ze(이의 이성질체 포함) 및 총 발포제의 약 20중량% 농도의 HFC-245fa를 포함한다. 본 발명의 발포제 뿐만 아니라, HFC-134a 및 시클로펜탄을 각각 발포제로서 시험하였다. 각각의 시스템에서, 발포제는 상기 폴리올 혼합물에 실질적으로 동일한 몰 농도(molar concentration)로 첨가되었다. 그 후, 상기 발포제를 사용하여 발포체가 형성되고 발포체의 k-팩터를 측정한다. 하기 표 4는 HFC 공-발포제와 함께 사용되는 경우의 HFO-1234ze (이의 이성질체 포함)의 배합의 k-팩터 성능을 나타낸다.

표 4

온도 (°F)	K-팩터 (BTU in/hr ft ² °F)	HFC-1234ze/HFC-245fa	HFC-134a	시클로펜탄
40	0.129		0.146	0.143
75	0.144		0.163	0.153

[0129] 본 실시예에서 설명되는 놀라는 효과는 통상의 폴리우레탄 공정 장치에서 HFO-1234ze 및 HFC-1234ze/HFC 혼합물을 공정처리(process)할 수 있다는 것이다. 이는 마스터 배치 타입 혼합 장치(masterbatch type blending equipment), 기상 발포제 혼합 장치, 발초제의 제 3 스트림 첨가 혹은 발포 헤드에서 발포제의 첨가를 포함하는 다양한 타입의 시스템 및 장치를 사용하여 발포 공정을 행할 수 있으므로 매우 이로운 것이다.

실시예 5 - 폴리우레탄 발포 K-팩터

[0130] 본 실시예는 나아가 폴리우레탄 발포체의 제조에 사용된 본 발명에 의한 발포제의 예기치 못한 성능을 실증하는 것이다. 3개의 전자기기(appliance) 폴리우레탄 발포체를 제조하였으며, 각각은 다른 발포제를 사용한 것으로 제외하고는 실질적으로 동일한 물질, 방법 및 장치로 제조된다. 상기 폴리올 시스템은 액체 발포제를 사용하도록 개조된 상업적으로 이용가능한 전자기기(appliance)-타입 배합물이다. 발포 기기를 사용하여 발포체를 형성한다. 필수적으로 동일 몰 농도의 발포제가 사용된다. 형성 후, 각각의 발포체를 k-팩터를 측정하기에 적합한 샘플로 잘랐으며, 이들에 대한 k-팩터는 하기 표 6에 나타낸 바와 같다. 상기 발포제 조성을 총 발포제를 기준으로 한 중량%로 하기 표 5에 나타내었다:

표 5

발포제	A	B	C
HFO-1234ze*	85	0	60
HFC-245fa	15	100	11
시클로펜탄	0	0	29

[0135]

* 100% cis

표 6

평균 온도(°F)	k-팩터(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

[0136]

표 8C에 나타낸 결과는 열경화성 발포체에 대하여 본 발명의 화합물(HFO-1234ze)을 공-발포제로서 시클로펜탄 및 HFC-245fa와 함께 이러한 수준으로 사용하는 경우에 단독으로 혹은 HFC-245fa와 함께 사용한 경우에 비하여 HFO-1234ze의 k-팩터성을 손상시키는 해로운 방식의 영향이 없음을 나타낸다. 이제까지는 발포제 배합물에 시클로펜탄을 실질적인 양으로 사용하는 경우에는 k-팩터성이 해로운 영향을 나타내었었으므로 이러한 결과는 놀라운 것이다.

[0137]

실시예 6 - 폴리우레탄 발포체 K-팩터

[0138]

실시예 5와 동일한 폴리올 배합물 및 이소시아네이트를 사용하여 추가적인 시험을 행하였다. 발포체는 핸드 믹스(hand mix)로 제조된다. 발포체는 실시예 5의 발포제와 같이 발포성 조성물과 대략 같은 몰 퍼센트의 화학식 II의 화합물 즉, HFCO-1233zd ($CF_3CH=CHCl$)*로 구성된다. 하기 표 7에 k-팩터를 나타내었다.

표 7

평균 온도(°F)	k-팩터(BTU in/hr ft ² °F)
40	0.127
75	0.143
110	0.159