



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월13일

(11) 등록번호 10-1657129

(24) 등록일자 2016년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61K 47/00 (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)

(52) CPC특허분류

A61K 47/00 (2013.01)*C09K 5/04* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7014089(분할)

(22) 출원일자(국제) 2008년04월15일

심사청구일자 2015년06월22일

(85) 번역문제출일자 2015년05월28일

(65) 공개번호 10-2015-0065942

(43) 공개일자 2015년06월15일

(62) 원출원 특허 10-2009-7021680

원출원일자(국제) 2008년04월15일

심사청구일자 2013년04월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/060329

(87) 국제공개번호 WO 2008/130919

국제공개일자 2008년10월30일

(30) 우선권주장

11/787,304 2007년04월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20040256594 A1*

US20060269484 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

허니웰 인터내셔널 인코포레이티드

미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101

(72) 발명자

보우먼, 짐 엠.

미국, 일리노이 60134, 제네바, 이글 브루크 드라
이브 1781

윌리암스, 데이비드 제이.

미국, 뉴욕 14051, 이스트 애머스트, 샘로크
래인6026

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 테트라플루오로프로펜 및 알코올의 유사 공비조성물

(57) 요약

메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, tert-부탄올, 이소부탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이들의 어떠한 조합의 그룹으로부터 선택된 유효양의 알코올과 합하여진 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 성분을 포함하며, 공비특성을 갖는 조성물이 제공된다.

(72) 발명자

싱, 라지브 알.

미국, 뉴욕 14068, 제츠빌, 폭스파이어 드라이브
18

팜, 행 티.

미국, 뉴욕 14228, 애머스트, 락스퍼 레인 136

베커, 저스틴 엘.

미국, 뉴욕 14123, 오차드 파크, 35 컨트리사이드
레이인 넘버 4

명세서

청구범위

청구항 1

다수의 중합체 셀 및 상기 셀의 적어도 하나에 함유된 유사 공비조성물을 포함하는 압출성형된 폴리스티렌 포움으로서,

상기 조성물은 에탄올과 합하여진 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(trans HFO-1234ze)을 포함하며,

상기 에탄올은 0 초과 내지 20중량%의 양으로 제공되고,

상기 trans HFO-1234ze는 80 내지 100중량% 미만의 양으로 제공되는

압출성형된 폴리스티렌 포움.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 조성물은 0.17 내지 16.63중량% 에탄올 및 99.83 내지 83.87중량% trans HFO-1234ze로 이루어진, 압출성형된 폴리스티렌 포움.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 조성물은 2 내지 15중량% 에탄올 및 85 내지 98중량% trans HFO-1234ze로 이루어진, 압출성형된 폴리스티렌 포움.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 조성물은 14.3 psia의 압력에서 -20°C 내지 -19°C의 끓는점을 갖는, 압출성형된 폴리스티렌 포움.

청구항 5

trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(trans HFO-1234ze)을 에탄올과 합하여서 발포제로서 사용하기 위한 유사 공비조성물을 형성하는 단계;

상기 유사 공비조성물을 압출성형가능한 폴리스티렌 발포 조성물에 첨가하여서 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 혼합물을 셀 구조를 형성하기에 효과적인 조건하에서 발포시키는 단계를 포함하며,

상기 에탄올은 0 초과 내지 20중량%의 양으로 제공되고,

상기 trans HFO-1234ze는 80 내지 100중량% 미만의 양으로 제공되는,

압출성형된 폴리스티렌 포움의 형성방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유사 공비조성물은 0.17 내지 16.63중량% 에탄올 및 99.83 내지 83.87중량% trans HFO-1234ze로 이루어진, 압출성형된 폴리스티렌 포움의 형성방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 유사 공비조성물은 2 내지 15중량% 에탄올 및 85 내지 98중량% trans HFO-1234ze로 이루어진, 압출성형된 폴리스티렌 포움의 형성방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 유사 공비조성물은 14.3 psia의 압력에서 -20°C 내지 -19°C의 끓는점을 갖는, 압출성형된 폴리스티렌 포움의 형성방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 압출성형가능한 폴리스티렌 발포 조성물은 조핵제(nucleating agent), 난연재료 혹은 방화재료, 셀 조절제(cell modifiers), 셀 압력 조절제 등을 포함하는, 압출성형된 폴리스티렌 포움의 형성방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 유사 공비조성물을 상기 압출성형가능한 폴리스티렌 발포 조성물에 첨가하는 단계가, 상기 유사 공비조성물을 상기 압출성형가능한 폴리스티렌 발포 조성물을 함유하는 스크류우 압출기에 도입하는 것을 포함하는, 압출성형된 폴리스티렌 포움의 형성방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 혼합물을 셀 구조를 형성하기에 효과적인 조건하에서 발포시키는 단계가, 상기 압출성형가능한 폴리스티렌 발포 조성물에 대한 압력을 낮추고, 이로 인하여, 상기 유사 공비조성물이 팽창되고 상기 압출성형가능한 폴리스티렌 발포 조성물의 발포에 기여하게 되는 것을 포함하는, 압출성형된 폴리스티렌 포움의 형성방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 개시사항은 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 알코올의 유사 공비조성물 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

플루오로카본 기초 유체(fuids)는 산업상 냉각제, 에어로졸 추진제, 밸포제, 열전달 메디아 및 기상 유전체를 포함하는 많은 적용처에 광범위하게 사용되는 것으로 알려져 있다. 일부 이들 유체와 관련된 의심되는 환경문제, 특히, 이들과 관련된 비교적 높은 지구온난화 가능성으로 인하여, 하이드로플루오로카본("HFCs")과 같은 오존파괴지수(ozone depletion potential)가 낮거나 혹은 심지어 제로(0)인 유체를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 하이드로클로로플루오로카본("HCFCs")의 클로로플루오로카본("CFCs")를 함유하지 않는 유체를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱이, 단일 성분 유체 혹은 끓음 및 증발시 분별(fractionate)되지 않는 공비혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 새로운, 환경적으로 안전한, 분별되지 않는 혼합물의 확인은 공비 배합이 용이하게 예측되지 않으므로 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003]

따라서, 종래의 유체 혹은 혼합물의 하나 또는 그 이상의 상기한 혹은 다른 유해한 영향을 극복하거나 경감시키거나 및/또는 완화시키는 단일 성분 유체 혹은 혼합물이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0004]

본 개시사항은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, tert-부탄올, 이소부탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이들의 어떠한 조합의 그룹으로부터 선택된 유효양의 알코올과 합하여진(combined) 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 조성물을 제공하며, 상기 조성물은 공비특성을 갖는다.

[0005]

일부 구현에서, 상기 조성물은 0 초과 내지 약 25중량% 범위의 알코올 성분 및 약 75중량% 내지 100중량% 미만 범위의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 성분을 갖는다. 본 개시사항의 조성물은 약 14.3 psia의 압력에서 약 -20°C 내지 약 -19°C의 끓는점을 가질 수 있다.

- [0006] 일부 구현에서, 본 개시사항의 조성물은 열경화성 발포성분(foam component)을 추가로 포함하며, 이 경우에, 상기 조성물은 상기 열경화성 발포성분에 대한 발포제(blowing agent)이며, 상기 열경화성 발포성분은 폴리우레탄 포움(foam), 폴리이소시아누레이트 포움(foam), 폐놀 포움 및 이들의 어떠한 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 조성물을 포함한다.
- [0007] 일부 구현에서, 본 개시사항의 조성물은 열가소성 발포성분을 추가로 포함하며, 이 경우에, 상기 조성물은 상기 열가소성 발포성분에 대한 발포제이며, 상기 열가소성 발포성분은 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 이들의 어떠한 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.
- [0008] 본 개시사항은 또한 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, tert-부탄올, 이소부탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이들의 어떠한 조합의 그룹으로부터 선택된 유효양의 알코올과 합하여진(combined) 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 에어로졸을 개시한다.
- [0009] 본 개시사항에서 또한, 발포제를 형성하도록 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, tert-부탄올, 이소부탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이들의 어떠한 조합의 그룹으로부터 선택된 유효양의 알코올과 합하는 단계(combining)를 포함하는 포움 형성 방법이 개시된다. 상기 발포제는 발포 조성물에 첨가되어 혼합물을 형성한다. 상기 혼합물은 셀 구조(cellular structure)를 형성하기에 효과적인 조건 하에서 반응된다. 상기 발포제는 상기 발포 조성물에 직접적으로 혹은 간접적으로 첨가될 수 있다.
- [0010] 일부 견지에 있어서, 상기 발포 조성물은 폴리우레탄 포움(foam), 폴리이소시아누레이트 포움(foam), 폐놀 포움 및 이들의 어떠한 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 열경화성 발포 성분이다.
- [0011] 일부 견지에 있어서, 상기 발포 조성물은 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 이들의 어떠한 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 열가소성 발포 성분이다.
- [0012] 상기 발포 조성물은 A-사이드(side) 및 B-사이드를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 B-사이드는 폴리올, 계면활성제, 촉매, 보조제 및 이들의 어떠한 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 성분으로 형성된 배합된 폴리올 블렌드(blend)이며, 상기 A-사이드는 이소시아네이트이다. 상기 발포제는 A-사이드와 B-사이드를 합하기(combining) 전에, A-사이드에 첨가될 수 있다. 상기 발포제는 또한, A-사이드와 B-사이드를 합하기 전에, B-사이드에 첨가될 수 있다. 일부 견지에서, 상기 발포제는 포움 형성 도중에 상기 발포 조성물에 첨가된다. 일부 구현에서, 상기 A-사이드, B-사이드 및 발포제는 포움 헤드를 사용하여 합하여진다. 상기한 모든 견지에서, 상기 발포제는 결과적으로 셀구조에 셀(cells)을 형성할 수 있다.
- [0013] 나아가, 본 개시사항은 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, tert-부탄올, 이소부탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이들의 어떠한 조합의 그룹으로부터 선택된 유효양의 알코올과 합하는 단계(combining)를 포함하는 유사공비 조성물(azeotroic-like composition) 형성방법을 제공하며, 여기서, 공비 특성을 갖는 물질이 형성된다. 일부 구현에서, trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 알코올은 믹싱, 브렌딩, 핸드 접촉, 기계적 접촉, 배치 반응, 연속 반응 및 이들의 어떠한 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 방법을 사용하여 합하여 진다.
- [0014] 다른 목적으로, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, tert-부탄올, 이소부탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이들의 어떠한 조합의 그룹으로부터 선택된 유효양의 알코올과 합하여진 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 갖는 조성물을 응축시키는 단계(condensing)를 포함하는 물품의 냉각방법이 제공되며, 여기서 상기 조성물은 공비특성을 가질 수 있다. 응축단계 후에, 상기 조성물은 냉각되는 상기 물품의 근처에서 증발된다.

- [0015] 본 개시사항의 상기한 특징 및 다른 특징 및 잇점은 후술하는 상세한 설명 및 청구범위로부터 이 기술분야의 기술자에 의해 명백하게 이해될 것이다.
- [0016] 본 개시사항은 CFCS 및 HCFCs에 대한 대체물에 대한 요구를 충족시키는 몇몇 조성물을 제공한다. 특정한 구현에 의하면, 본 개시사항은 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜("trans-HFO-1234ze") 및 메탄올("MeOH"), 에탄올("EtOH"), 프로판올("PA"), 이소프로판올("IPA"), 2-에틸 헥사놀("2-EH") 및 이들의 어떠한 조합과 같은 알코올을 포함하는 유사공비조성물을 제공한다.
- [0017] 일부 견지에서, 본 개시사항의 유사공비조성물의 알코올 성분은 0 초과 내지 약 25중량%의 범위이며, 상기 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 성분은 약 75중량% 내지 100중량% 미만의 범위이다. 일부 견지에서, 알코올 성분은 0 초과 내지 약 20중량%의 범위이며, 상기 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 성분은 약 80중량% 내지 100중량% 미만의 범위이다. 일부 견지에서, 상기 알코올 성분은 약 2중량% 내지 약 15중량%의 범위이며, 상기 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 성분은 약 85중량% 내지 약 98중량% 범위이다.
- [0018] 일부 견지에서, 본 개시사항의 조성물은 약 14.3 psia의 압력에서 약 -20°C 내지 약 -19°C의 끓는점을 가지거나 혹은 상기 조성물은 약 14.3 psia의 압력에서 약 -19.5°C 내지 약 -19°C의 끓는점을 갖는다.
- [0019] 본 개시사항에 기술되어 있는 상기 조성물은 비교적 낮은 지구온난화지수(global warming potentials "GWP")를 나타내는 경향이 있다. 따라서, 본 개시사항에 의해, 이러한 조성물은 이로써 한정하는 것은 아니지만, CFCs, HCFCs 및 HFCs (예를 들어 HFC-134a 같은)에 대한 대체물로서 냉각제(refrigerant), 에어로졸, 발포제 및 다른 적용을 포함하는 많은 적용처(용도)에 사용될 수 있는 것으로 인식된다.
- [0020] 더욱이, 본 개시사항은 형성될 수 있는, trans-HFO-1234ze 및 MeOH, EtOH, PA, IPA, 2-EH 및 이들의 어떠한 조합과 같은 알코올의 놀라운 유사공비 조성물을 제공한다. 따라서, 다른 구현에서, 본 개시사항은 일부 견지에서, 공비특성을 갖는 조성물을 생성하도록 trans-HFO-1234ze 및 알코올을 유효양(effect amounts)으로 합하는 단계(combining)를 포함하는 유사공비 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0021] 더욱이, 출원인은 본 개시사항의 유사공비 조성물은 이들을 냉각제, 에어로졸 및 발포제 조성물로서 혹은 냉각제, 에어로졸 및 발포제 조성물에 사용하기에 이롭게 하는 특성을 나타냄을 확인하였다. 따라서, 다른 구현에서, 본 개시사항은 trans-1,3,3,3-테트라하이드로프로펜 및 알코올의 유사공비 조성물을 포함하는 냉각조성물(refrigerant compositions)을 제공한다.
- [0022] 본 명세서에서 사용된, 용어 "유사공비(azeotrope-like)"는 엄격하게 공비성인 조성물 및 공비 혼합물과 같이 거동하는 조성물, 예를 들어, 공비 특성을 갖는 화합물의 두 가지 조성물을 포함하는 광범위한 의미를 갖는 것으로 사용된다. 일부 적용(용도)에서, 본 개시사항의 조성물은 공비특성을 보유하지만, 일부 적용(용도)에서 본 개시사항의 화합물은 비-공비성이다. 기본적인 원리로부터, 유체의 열역학적 상태는 압력, 온도, 액체 조성 및 증기 조성으로 규정된다. 공비 혼합물은 규정된 압력 및 온도에서 액체 조성 및 증기 조성이 같은 둘 또는 그 이상의 성분으로 된 시스템이다. 실제로, 공비 혼합물의 성분은 끓는점이 일정하며(constant-boiling, 일정하게 끓으며), 상 변화도중에 분리될 수 없음을 의미한다.
- [0023] 본 개시사항의 유사공비 조성물은 새로운 유사공비 시스템을 형성하지 않는 부가적인 성분 혹은 제 1 증류 컷(distillation cut)에 없는 부가적인 성분을 포함할 수 있다. 상기 제 1 증류 컷은 총 리플렉스 조건하에서 증

류 컬럼이 안정한 상태의 작동(operation)을 나타낸 후에 취하여지는 첫번째 컷(first cut)이다. 조성물이 공비성이거나 공비특성을 갖는지를 결정하는 한 방법은 상기 성분을 갖는 조성물의 샘플을 비-공비 혼합물이 이의 각각의 성분으로 분리될 것으로 기대되는 조건하에서 증류하는 것이다. 혼합물이 유사 공비성이면, 일정한 끓는 점을 가지거나 단일 물질처럼 거동하는 상기 혼합물 성분을 모두 포함하는, 일부 제한된 양의 제 1 증류 컷이 얻어질 것이다.

[0024] 이로부터, 유사공비 조성물의 다른 특징은 공비-같은(azeotrope-like, 유사공비) 혹은 일정하게 끓는(constant-boiling, 끓는점이 일정한) 동일한 성분을 다른 비율로 함유하는 조성범위가 있다는 것이다. 모든 이러한 조성물은 용어 "공비-같은(azeotrope-like, 유사공비)" 혹은 "일정하게 끓는(constant-boiling, 끓는점이 일정한)"에 포함되는 것으로 의도된다. 예로서, 다른 압력에서, 조성물의 끓는점이 적어도 조금은 달라지듯이, 주어진 공비물의 조성이 적어도 조금은 달라질 것이라는 것은 잘 알려져 있다. 따라서, A 및 B의 공비물은 특이한 타입의 관계를 나타내지만, 온도 및/또는 압력에 따라 가변적인 조성을 갖는다. 이에 따라, 유사 공비 조성물에 대하여, 공비-같은(azeotrope-like) 동일한 성분을 다양한 비율(varying proportions)으로 함유하는 조성범위가 있다. 이러한 모든 조성물은 본 명세서에서 사용된 용어 유사공비(azeotrope-like)(즉, 공비특성을 갖는)에 포함되는 것으로 의도된다.

[0025] 공비물 형성을 예측하는 것은 불가능한 것으로 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 그러나, 본 개시사항은 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 유효양의 알코올 혹은 알코올의 조합으로부터 형성되는 예기치 못했던 공비 조성물 혹은 유사공비 조성물을 제공한다.

[0026] 특히 바람직한 구현에 의하면, 본 개시사항에 의한 유사공비 조성물은 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 알코올을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "유효양(effective amount)"은 다른 성분과 합하는 경우에 본 개시사항의 유사공비 조성물이 형성되는 각 성분의 양을 말한다.

[0027] 본 개시사항의 유사공비 조성물은 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 알코올을 합하여(combining) 제조할 수 있다. 조성물을 형성하기 위해 둘 또는 그 이상의 성분을 합하기 위해 이 기술분야에 알려져 있는 다양한 방법 중 어떠한 방법이 유사공비 조성물을 제조하기 위한 본 개시사항의 방법에 적합하게 개작하여 사용될 수 있다. 예를 들어, trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 EtOH는 배치 혹은 연속 반응 및/또는 공정의 일부로서 믹스, 블렌드(blend) 혹은 다르게는 핸드 및/또는 기계로 접촉될 수 있거나 혹은 이러한 방법의 둘 이상의 조합이 사용될 수 있다. 본 명세서의 개시사항으로부터, 이 기술분야의 기술자는 과도한 시험없이 본 개시사항에 따라 유사공비 조성물을 용이하게 제조할 수 있다.

[0028] 본 개시사항의 조성물은 광범위한 적용처에 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 개시사항의 구현예는 본 개시사항의 유사공비 조성물을 포함하는 발포제, 에어로졸, 세척제(cleaning agents) 및 냉각 조성물에 관한 것이다.

[0029] 본 개시사항의 일 구현예는 열경화성 포움(foams), 바람직하게는 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 포움을 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 일반적으로 본 개시사항의 발포제 조성물을 제공하는 단계, 상기 발포제 조성물을 발포 조성물에 (직접적으로 혹은 간접적으로) 첨가하는 단계 및 포움 혹은 셀 구조를 형성하기에 효과적인 조건하에서 상기 발포 조성물을 반응시키는 단계를 포함한다. 이들 포움은 개방 셀(open cell) 혹은 폐쇄 셀(closed cell)일 수 있다. 본 개시사항의 포움 구현과 관련하여, 이 기술분야에 잘 알려져 있는 어떠한 방법이 사용될 수 있거나 혹은 적합하게 개작하여 사용될 수 있다.

[0030] 일반적으로, 이러한 바람직한 방법은 이소시아네이트, 폴리올 혹은 폴리올의 혼합물, 하나 또는 그 이상의 본 개시사항의 조성물을 포함하는 발포제 혹은 발포제 혼합물 및 촉매, 계면활성제 및 임의의 난연제(flame retardants), 착색제 혹은 다른 첨가제와 같은 다른 물질을 합하여 폴리우레탄 혹은 폴리이소시아누레이트 포움

을 제조하는 것을 포함한다.

[0031] 많은 적용처에서, 예비-블렌드된 배합물에 폴리우레탄 혹은 폴리이소시아네이트 포움용 성분을 제공하는 것이 편리하다. 가장 전형적으로, 상기 포움 배합물은 2-성분으로 예비-블렌드된다. 상기 이소시아네이트 및 임의의 특정한 계면활성제 및 발포제는 통상 "A"성분으로 청하여지는 제 1 성분을 구성한다. 상기 폴리올 혹은 폴리올 혼합물, 계면활성제, 촉매, 발포제, 난연제 및 다른 이소시아네이트 반응성 성분은 통상 "B"성분으로 청하여지는 상기 제 2 성분을 구성한다. 따라서, 폴리우레탄 혹은 폴리이소시아누레이트 포움은 소량 제조시에는 핸드 믹스로 그리고 바람직하게는 기계 혼합으로 A 및 B 사이드 성분을 서로 도입하므로써 쉽게 제조하여 블록, 슬랩(slabs), 라미네이트, 푸어-인-플레이스(pour-in-place) 패널 및 다른 아이템(items), 스프레이 적용된 포움(spray applied foams), 포말(froths) 등으로 형성된다. 임의로, 방화제(fire retardants), 착색제, 보조 발포제 및 심지어 다른 폴리올과 같은 다른 구성성분이 믹스 헤드(mix head) 혹은 반응 위치(reaction site)에 제 3 스트림으로 첨가될 수 있다. 그러나, 가장 바람직하게, 이들은 상기한 바와 같이 하나의 B-성분에 모두 포함된다.

[0032] *또한, 본 개시사항의 상기 조성물을 사용하여 열가소성 포움을 제조할 수 있다. 예를 들어, 통상의 폴리스티렌 및 폴리에틸렌 배합물은 단단한 포움을 제조하도록 통상의 방식으로 상기 조성물과 합하여질 수 있다. 열가소성 포움 성분의 예로는 예를 들어, 폴리스티렌 같은 폴리올레핀을 포함한다. 열가소성 수지의 다른 예로는 폴리에틸렌, 에틸렌 공중합체, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함한다. 특정한 구현에서, 상기 열가소성 발포 조성물은 압출성형가능한(extrudable) 조성물이다. 또한, 상기 열가소성 발포 조성물은 조핵제(nucleating agent), 난연재료 혹은 방화재료, 셀 조절제(cell modifiers), 셀 압력 조절제등과 같은 보조제를 포함할 수 있는 것으로 일반적으로 인식된다.

[0033] 열가소성 포움과 관련하여, 상기 바람직한 방법은 본 개시사항에 따른 발포제를 열가소성 재료에 도입하는 단계, 그 다음에 상기 열가소성 재료가 발포(foaming)되기에 효과적인 조건을 겪게 하여 발포되도록 하는 단계를 일반적으로 포함한다. 예를 들어, 상기 발포제를 열가소성 재료에 도입하는 단계는 상기 발포제를 상기 열가소성 재료를 함유하는 스크류우 압출기에 도입하는 것을 포함할 수 있으며, 발포되도록 하는 단계는 상기 열가소성 재료에 대한 압력을 낮추고, 이로 인하여, 상기 발포제가 팽창되고 상기 재료의 발포에 기여하게 되는 것을 포함할 수 있다.

[0034] 이 기술분야의 기술자는, 특히 본 명세서에서 개시하고 있는 사항으로부터, 본 개시사항의 발포제가 형성되고 및/또는 상기 발포 조성물 혹은 상기 발포 조성물을 형성하는 성분에 첨가되는 순서 및 방식을 일반적으로 이해할 수 있으며, 이는 본 개시사항의 열경화성 혹은 열가소성 포움의 작용에 영향을 미치지 않는다.

[0035] 일 예는 발포제 조성물이 함께 혹은 별도로 첨가될 수 있는 열경화성 플라스틱이며, 여기서, 공비조성물은 발포제 스트림에 존재하거나, 혹은 trans-HFO-1234ze 혹은 그 대신, 알코올이 B-사이드(폴리올 브랜드)의 마스터배치에 첨가되고, 다른 공-발포제(co-blowing agent)가 제 3 스트림으로서 전단 혼합기(shear mixer)에 의해 상기 포움 헤드에 직접적으로 별도의 스트림으로 상기 B-사이드에 혹은 A-사이드(이소시아네이트)에 첨가제로 첨가된다. 열경화성 혹은 열가소성 포움 혹은 어떠한 포움의 형성에 사용되는 상기 발포제가 모든 적용에서 공비 특성을 보유할 필요가 있는 것은 아니지만, 이는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, tert-부탄올, 이소부탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이들의 어떠한 조합의 그룹으로부터 선택된 유효양의 알코올과 합하여진 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 혼합물이다. 일부 견지에서, 본 개시사항의 발포제는 공비특성을 보유한다.

[0036] 다른 예는 플라스틱 용융물(plastic melt)내로 압출기에 첨가되는 다른 공-발포제(co-blowing agent)와 함께, 상기 발포제 조성물이 함께 첨가되거나 혹은 상기 압출기의 별도의 위치에 혹은 수지 비드로 캡슐화된 공-발포제로 첨가되는 압출성형된 열가소성 재료(thermoplastics)이다.

- [0037] 폴리올 프리-믹스(pre-mix)에서, 공-제제(co-agents, 함께 사용되는-제제)중 하나 그리고 보다 바람직하게는, 상기 알코올은 발포 공정도중에 완전하게 배합된 폴리올 프리믹스에 첨가되는 다른 공-제제와 함께 완전히 배합된 프리-믹스에 첨가되거나 혹은 발포공정 전에 상기 A-사이드에 첨가되어 본 명세서에서 특허청구하는 일 구현의 조성물이 포움 혹은 포움 셀로 형성된다. 상기 예시에서, 하나 또는 그 이상의 발포제 조성물이 셀에 존재하는지, 셀 벽에 부착되는지 혹은 상기 중합체 매트릭스내에 용해되는지는 중요하지 않다.
- [0038] 특정한 구현에서, 본 개시사항의 조성물을 초임계(supercritical) 혹은 근초임계(near supercritical) 상태에서 발포제로 사용하는 것이 바람직할 수 있는 것으로 의도된다.
- [0039] 본 개시사항의 냉각 조성물(refrigerant composition)은 에어-컨디셔닝, 냉동, 열-펌프 시스템 등을 포함하는 다양한 냉동 시스템중 어떠한 것에 사용될 수 있다. 특정한 구현에서, 본 개시사항의 조성물은 본래 예를 들어, HFC-134a와 같은 HFC-냉각제를 사용하도록 디자인된 냉동 시스템에 사용된다. 본 개시사항의 조성물은 비-가연성, 통상의 HFC-냉각제 정도로 낮거나 혹은 그 보다 낮은 GWP를 포함하는 HFC-134a 및 다른 HFC-냉각제의 많은 바람직한 특징을 나타내는 경향이 있다. 더욱이, 본 개시사항의 조성물의 비교적 일정하게 끓는 특성으로 인하여 이들은 특정한 통상의 HFCs에 비하여 많은 적용처에서 냉각제로 사용하기에 보다 더 바람직하다.
- [0040] 특정한 다른 바람직한 구현에서, 본 개시사항의 조성물은 본래 CFC-냉각제를 사용하도록 디자인된 냉각 시스템에 사용된다. 본 개시사항의 냉동 조성물은 미네랄 오일, 실리콘 오일 등과 같은 통상적으로 CFC-냉각제와 함께 사용되는 윤활제를 함유하는 냉동 시스템에 사용될 수 있거나 혹은 전형적으로 HFC 냉각제와 함께 사용되는 다른 윤활제와 함께 사용될 수 있다.
- [0041] 특정한 구현에서, 본 개시사항의 조성물은 HCF, HCFC 및/또는 CFC-냉각제 및 통상적으로 이에 함께 사용되는 윤활제를 함유하는 레트로피트 냉동 시스템(retrofit refrigeration systems)에 사용될 수 있다. 바람직하게, 본 개시사항의 방법은 (a) 상기 시스템에서 상당한 부분(substantial portion)의 상기 윤활제는 유지하면서, 상기 냉동 시스템에서 대체되는 냉각제를 제거하는 단계; 및 (b) 상기 시스템에 본 개시사항의 조성물을 도입하는 단계를 포함하는 대체하고자 하는 냉각제 및 윤활제를 함유하는 냉각시스템을 재충전하는 것을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "상당한 부분(substantial portion)"은 일반적으로 염소-함유 냉각제를 제거하기 전에, 냉동 시스템에 함유되어 있는 윤활제 양의 최소 약 50%(중량)인 윤활제의 양을 말한다. 바람직하게, 본 개시사항에 따른 시스템중의 윤활제의 상당한 부분은 냉동 시스템에 본래 함유되어 있는 윤활제의 최소 약 60%(중량)의 양이며, 보다 바람직하게는 최소 약 70%의 양이다. 본 명세서에서 사용된 용어 "냉동 시스템(refrigeration system)"은 일반적으로 냉각을 제공하도록 냉각제를 사용하는 어떠한 시스템 혹은 장치 혹은 이러한 시스템 혹은 장치의 어떠한 파트(part) 혹은 부분(portion)을 말한다. 이러한 냉각 시스템으로는 예를 들어, 에어 컨디셔너, 전기 냉장기, 칠러(chiller), 운반용 냉동 시스템, 상업용 냉동 시스템 등을 포함한다.
- [0042] 상기 시스템에서 함유되어 있는 윤활제를 대부분 보다 적은 양으로 제거하면서, 냉동 시스템으로부터 대체하고자 하는 냉각제를 제거하는데 알려져 있는 다양한 방법중 어떠한 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 전통적인 하이드로카본계 윤활제에 비하여 냉각제가 매우 휘발성이므로 (냉각제의 끓는점은 일반적으로 10°C 미만임에 반하여, 미네랄 오일의 끓는점은 일반적으로 200°C를 초과한다.), 상기 윤활제가 하이드로카본계 윤활제인 구현에서, 상기 제거단계는 기상상태의 염소-함유 냉각제를 액체 상태의 윤활제를 함유하는 냉각 시스템의 외부로 펌핑하므로써 용이하게 행하여질 수 있다. 이러한 제거는 Robinair(Ohio)에서 제조된 회수 시스템과 같은 냉각제 회수시스템의 사용을 포함하는 이 기술분야에 알려져 있는 많은 방식중 어떠한 방식으로 행할 수 있다. 또한, 냉각되고, 비워진(evacuated) 냉각제 콘테이너는 기상 냉각제가 상기 비워진 콘테이너내로 인출되어 제거되도록, 냉동 시스템의 저압 사이드(side)에 부착될 수 있다. 더욱이, 상기 시스템으로부터 비워진 콘테이너로 상기 냉각제가 펌프되도록 냉동 시스템에 컴프레서(compressor)가 부착될 수 있다. 상기한 개시사항에 비추어, 이 기술분야의 기술자는 상기 냉동 시스템에서 염소-함유 윤활제를 용이하게 제거하고 하이드로카본계 윤

활체를 가지며, 본 개시사항에 따른 실질적으로 염소를 함유하지 않는 냉각제를 갖는 냉동 시스템을 용이하게 제공할 수 있다.

[0043] 냉동 시스템에 본 개시사항에 의한 냉각제 조성물을 도입하는 다양한 방법중 어떠한 방법이 본 개시사항에 사용될 수 있다. 예를 들어, 한 방법은 냉각제 콘테이너를 냉동 시스템의 저압 사이드에 부착하고 상기 냉각제가 상기 시스템내로 유입되도록 냉동 시스템 컴프레서(compressor)를 가동(turn on)하는 것을 포함한다. 이러한 구현에서, 상기 냉각제 콘테이너는 상기 시스템에 유입되는 냉각제 조성물의 양이 모니터될 수 있도록 저울위에 놓여질 수 있다. 원하는 양의 냉각제 조성물이 상기 시스템에 도입되었을 때, 충진을 멈춘다. 또한, 다양한 충진 방법이 사용될 수 있다.

[0044] 특정한 다른 구현에 의하면, 본 개시사항은 본 개시사항의 냉각제를 포함하는 냉동시스템 및 본 개시사항의 조성물을 응축 및/또는 증발시키 가열 또는 냉각하는 방법을 제공한다. 특정한 바람직한 구현에서, 본 개시사항에 따른 물품 냉각방법은 본 개시사항의 유사공비 조성물을 포함하는 냉각제 조성물을 응축시키는 단계(condensing) 및 그 후에, 상기 냉각제 조성물을 냉각하고자 하는 물품은 근처에서 증발시키는 단계를 포함한다. 물품을 가열하는 특정한 바람직한 방법은 본 개시사항의 유사공비 조성물을 포함하는 냉각제 조성물을 가열하고자 하는 물품의 근처에서 응축시키는 단계(condensing) 및 그 후에, 상기 냉각제 조성물을 증발시키는 단계를 포함한다.

[0045] 다른 구현에서, 본 개시사항의 유사공비 조성물은 단독으로 혹은 알려져 있는 추진제와 함께 분무 조성물(sprayable composition)에 추진제(propellant)로 사용될 수 있다. 상기 추진제 조성물은 본 개시사항의 유사공비 조성물로 구성된다. 일부 구현에서, 추진제를 형성하는 유사공비 조성물에 추가적인 구성성분이 첨가될 수 있다. 비활성 성분, 용매 및 다른 물질과 함께 분사되는 상기 활성 성분은 또한, 상기 분무 혼합물에 존재할 수 있다. 바람직하게, 상기 분무 조성물은 에어로졸이다. 분무되는 적합한 활성 물질은 이로써 한정하는 것은 아니지만, 탈취제(deodorants), 향수, 에어 스프레이, 클린저, 유출제(defluxing agent) 및 광택제(polishing agent)와 같은 코스메틱 물질 뿐만 아니라, 항천식제(anti-asthma medications) 및 항구취제(anti-halitosis medications)와 같은 의약 물질을 포함한다.

[0046]

[0047] 본 개시사항의 다른 구현에는 본 개시사항의 하나 또는 그 이상의 유사공비 조성물을 포함하는 발포제에 관한 것이다. 다른 구현에서, 상기 개시사항은 발포 조성물 그리고 바람직하게는 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 포움 조성물 및 포움의 제조방법을 제공한다. 이러한 포움 구현에서, 본 개시사항의 하나 또는 그 이상의 본 개시사항의 유사공비 조성물은 발포 조성물에 발포제로 포함되며, 바람직하게, 상기 조성물은 포움 혹은 셀 구조를 형성하기에 적합한 조건에서 반응 및 발포(foaming)할 수 있는 하나 또는 그 이상의 부가적인 성분을 포함한다. 또한, 이 기술분야에 잘 알려져 있는 방법중 어떠한 방법이 본 개시사항의 포움 구현 및 방법에 사용되거나 혹은 적합하게 개작되어 사용될 수 있다.

[0048] 일부 견지에서, 열경화성 포움을 형성하는 방법은 일부 견지에서 공비특성을 갖는 발포제가 형성되도록 유효양의 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, tert-부탄올, 이소부탄올, 2-에틸 헥사놀 및 이들의 어떠한 조합의 그룹으로부터 선택된 유효양의 알코올과 합하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 적용에서, 본 개시사항의 발포제는 공비특성을 갖지 않으며, 따라서, 발포 적용의 성분으로서 발포제가 공비특성을 갖지 않게 된다. 상기 발포제는 상기 발포 조성물에 첨가되어 혼합물을 형성하며, 상기 혼합물은 셀 구조를 형성하기에 효과적인 조건하에서 반응된다. 일부 구현에서, 상기 발포제는 상기 발포 조성물에 간접적으로 첨가된다.

[0049] 일부 견지에서, 상기 발포 조성물은 A-사이드 및 B-사이드를 포함하며, 여기서, 상기 B-사이드는 폴리올(들), 계면활성제(들), 촉매(들), 보조제(들) 및 이들의 어떠한 조합의 그룹으로부터 선택된 성분으로부터 형성된 배합된 폴리올 브랜드이며, 상기 A-사이드는 이소시아네이트이다. 상기 발포제는 A-사이드와 B-사이드를 합하기

전에 A-사이드에 첨가될 수 있거나 혹은 상기 발포제는 A-사이드와 B-사이드를 합하기 전에 B-사이드에 첨가될 수 있으며, 여기서, 상기 발포제는 열경화성 포움의 셀 구조에 셀을 형성한다. 일부 견지에서, 상기 발포제는 열경화성 포움 형성 도중에 상기 발포 조성물에 첨가된다. 또한, 상기 A-사이드, B-사이드 및 발포제는 포움 헤드를 사용하여 합하여질 수 있다. 일부 견지에서, 상기 발포제는 상기 완전히 배합된 폴리올 블렌드, 상기 이소시아네이트- 혹은 A-사이드에 첨가되거나 혹은 제 3 스트림으로서 발포 공정 도중에, 상기 A-사이드, B-사이드 혹은 상기 포움 헤드에 직접적으로 첨가될 수 있다. 상기 B-사이드 조성물 및 A-사이드는 함께 도입되고, 적합한 방법- 일반적으로 포움 헤드로 혼합되고 적용처에 분배(dispense)되며, 여기서, 상기 반응이 일어나서 상기 발포제는 플라스틱 포움에 셀을 형성한다.

[0050] 본 명세서에서 개시되어 있는 유사공비 조성물의 다른 용도로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 용매, 세척제(cleaning agents) 등으로의 용도를 포함한다. 이 기술분야의 기술자는 과도한 실험없이 본 개시사항의 조성물을 이러한 적용에 사용하기에 적합하게 용이하게 개작할 수 있다.

[0051] 이하, 실시예에 대하여 추가적으로 기재하며, 이는 예시적인 것으로 이에 의해 어떠한 방식으로 본 개시사항을 한정하는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 실시예 1은 상부에 석영 온도계가 추가로 장착된, 콘덴서가 구비된 진공 재킷튜브로 구성되는 이불리오미터(ebulliometer)를 제공한다. trans-HFO-1234ze 약 23.5g을 상기 이불리오미터에 장입하고 그 후, EtOH를 작은 측량된 증가량으로 첨가한다. EtOH가 trans-HFO-1234ze에 첨가되는 경우에, 이성분의 최소 끓는점 공비물이 형성됨을 나타내는 온도 강하(depression)가 관찰된다. 약 0 초과 내지 약 20중량%의 EtOH에서, 상기 조성물의 끓는점은 trans-HFO-1234ze의 끓는점 보다 낮거나 혹은 trans-HFO-1234ze의 끓는점 근처로 유지된다. 표 1에 나타낸 이성분 혼합물을 연구하였으며, 상기 조성물의 끓는점은 trans-HFO-1234ze의 끓는점 보다 높아지지 않았다. 상기 조성물은 상기 범위에서 공비 특성 및/또는 유사공비 특성을 나타낸다.

표 1

14.3 psia에서 trans-HFO-1234ze/EtOH 조성		
T(C)	Wt.% Trans-1234-ze	Wt.% EtOH
-19.02	100.00	0.00
-19.02	99.83	0.17
-19.03	99.48	0.52
-19.03	99.14	0.86
-19.12	98.80	1.20
-19.13	98.13	1.87
-19.13	97.46	2.54
-19.14	96.16	3.84
-19.14	94.90	5.10
-19.13	93.06	6.94
-19.12	91.29	8.71
-19.12	89.59	10.41
-19.11	87.41	12.59
-19.11	85.34	14.66
-19.09	83.37	16.63

[0054] 실시예 2는 트윈 스크류우 타입 압출기에서 형성되는 폴리스티렌 포움에 대한 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 약 92중량% 및 에탄올 8중량%를 포함하는 발포제의 성능을 실증하는 것이다. 본 실시예에서 사용된 장치는 다음의 특징을 갖는 Leistritz 트윈 스크류우 압출기이다:

[0055] 30 mm 동시-회전(co-rotating) 스크류우

[0056] L:D 비 = 40:1

[0057] 다이: 5.0 mm 로드(rod) (원형)

[0058] 상기 압출기는 10 섹션으로 나뉘어지며, 각각 4:1의 L:D를 나타낸다. 상기 폴리스티렌 수지가 제 1 섹션에 도입되고, 발포제가 제 6 섹션에 도입되며, 압출체(extrudate)는 상기 다이를 통해 제 10 섹션으로부터 배출된다. 상기 압출기는 용융/믹싱/냉각 압출기로서 작동되었다.

[0059] 폴리스티렌 수지, 즉, Nova 1600으로 식별되는 Nova Chemical- 범용 압출등급 폴리스티렌이 상기한 조건하에서 압출기에 장입된다. 상기 수지는 375°F-525°F의 권고되는 융점률을 갖는다. 상기 다이에서 상기 압출기의 압력은 평방 인치당 약 1350 파운드(1350 파운드/in² (psi))이며, 다이에서의 온도는 약 130°C였다.

[0060] 발포제가 상기한 위치에서 상기 압출기에 첨가되며, 조핵제로서 총 발포제를 기준으로 약 0.5중량%의 탈크(talc)가 포함된다. 포움은 본 개시사항에 따른 발포제를 8.7중량% 및 10.7중량%의 농도로 사용하여 제조된다. 제조된 포움의 밀도는 약 0.07 g/cm³ 내지 0.08 g/cm³ 범위이며, 셀 크기는 약 300 미크론 내지 약 700 미크론이다. 약 30 밀리리터 직경의 포움은 육안상 매우 우수한 품질, 미세한 셀 크기를 가지며, 가시적이거나 혹은 명백한 블로우 홀(blow holes) 혹은 공극(voids)이 없다.

[0061] 조핵제를 사용하지 않고 약 10.7중량% 농도의 발포제를 사용하여 유사한 공정 조건에서의 추가적인 포움 압출로 약 600 미크론 내지 약 1500 미크론의 셀 크기를 갖는 포움을 얻었다.

표 2

trans-HFO-1234ze/EtOH (92중량%/8중량%)에 대한 압출성형 공정조건					
발포제	발포제 조성(%)	발포제 압력(psi)	다이 압력(psi)	용융 온도(°C)	밀도(g/cc)
8/92 에탄올/1234ze	10.7	520	1300-1400	132.7	0.078
8/92 에탄올/1234ze	8.7	700	1400	130.8	0.07
8/92 에탄올/1234ze	10.7	750	1350	129.5	0.1

표 3

PS 포움에서 trans-HFO-1234ze/EtOH (92중량%/8중량%)에 대한 셀 크기측정			
발포제	밀도(g/cc)	셀 크기, 횡단면(cross section) (미크론)	셀 크기, 기계 방향(machine direction) (미크론)
8/92 에탄올/1234ze	0.07	457	324
8/92 에탄올/1234ze (탈크 없음)	0.1	1454	648

[0064] 실시예 3은 상부에 석영 온도계가 추가로 장착된 콘덴서가 구비된 진공 재킷 휴브로 구성되는 이불리오미터(ebulliometer)를 제공한다. trans-HFO-1234ze 약 20g을 상기 이불리오미터에 장입하고 그 후, MeOH를 작은, 측량된 증가량으로 첨가한다. 상기 실시예 1과 마찬가지로, 최소 끓는점의 공비물이 5-6wt% MeOH 및 94-95wt% trans-HFO-1234ze에서 발견되었다. 유사공비 범위는 약 20wt% MeOH 및 80wt% trans-HFO-1234ze에서도 발견되었

다.

[0065] 용어 "제 1", "제 2", "제 3", "더 높은(upper)", "더 낮은(lower)"등은 다양한 구성요소를 조절하기 위해 본 명세서에 사용될 수 있는 것으로 또한 이해된다. 이는 조절자(modifier)는 특히 달리 언급하지 않는 한, 조절된 구성요소의 공간, 순서 혹은 계층 순서를 의미하는 것은 아니다.

[0066] 본 개시사항은 하나 또는 그 이상의 예시적인 구현으로 기술되었으나, 이 기술분야의 기술자는 본 개시사항의 범위내에서 구성요소에 대한 다양한 변형이 가능하며, 구성요소가 등가물로 치환될 수 있음을 이해할 것이다. 더욱이, 본 개시사항의 범위내에서 많은 변형이 특정한 상황 혹은 물질에 적합하도록 개작될 수 있다. 따라서, 본 개시사항은 가장 우수한 구현으로 개시된 특정한 구현예에 제한되지 않으며, 상기 개시사항은 청구범위 내에 속하는 모든 구현을 포함한다.