



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년07월02일  
 (11) 등록번호 10-1412562  
 (24) 등록일자 2014년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09K 5/04 (2006.01) C09K 3/30 (2006.01)  
 C08J 9/14 (2006.01) C11D 7/28 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7007919(분할)  
 (22) 출원일자(국제) 2013년04월29일  
 심사청구일자 2013년04월26일  
 (85) 번역문제출일자 2013년03월28일  
 (65) 공개번호 10-2013-0042653  
 (43) 공개일자 2013년04월26일  
 (62) 원출원 특허 10-2006-7017489  
 원출원일자(국제) 2005년04월29일  
 심사청구일자 2010년04월27일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/014873  
 (87) 국제공개번호 WO 2005/105947  
 국제공개일자 2005년11월10일  
 (30) 우선권주장  
 10/837,525 2004년04월29일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP평성08067870 A  
 JP2001500882 A  
 전체 청구항 수 : 총 54 항

(73) 특허권자  
 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드  
 미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101  
 (72) 발명자  
 싱, 라지브 알.  
 미국, 뉴욕 14068, 게즈빌, 폭스파이어 드라이브 18  
 팜, 향 티.  
 미국, 뉴욕 14228, 암헤스트, 락스퍼 레인 136  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인씨엔에스

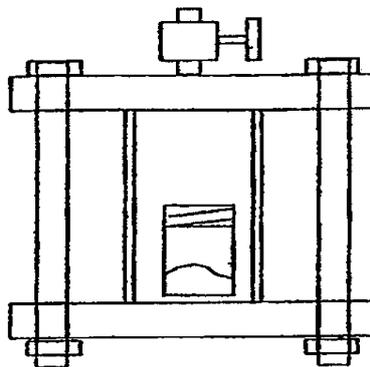
심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 **플루오린 치환된 올레핀 함유 조성물**

**(57) 요약**

테트라플루오로프로펜, 특히 (HFO-1234)의 냉각 설비를 포함한 다양한 용도로의 사용이 기재된다. 이들 물질은 일반적으로 가열 및 냉각용 냉매, 발포제, 에어로졸 추진제, 용매 조성물 및 화재 소화 및 억제제로서 사용된다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

윌슨, 데이빗 피.

미국, 뉴욕 14051, 이스트 암헤스트, 왁스윙 코트  
118

토마스, 레이몬드, 에이치.

미국, 뉴욕 14094, 펜델튼, 호피 코트 5990

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

자동차 에어 컨디셔닝 시스템, 상업적 냉각 시스템, 주거용 냉동고 또는 냉장고 및 냉각장치로부터 선택된 시스템에서, 가열 또는 냉각을 제공하기 위해 유체 또는 바디에서 또는 유체 또는 바디로부터 열을 전이하는 방법으로서, 상기 방법은,

유체 또는 바디를 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜을 포함하는 열 전이 조성물에 접촉시키는 것을 포함하는, 열 전이 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 1000 이하의 지구 온난화지수(GWP)를 갖는, 열 전이 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 HFO-1234ze를 포함하는, 열 전이 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 트랜스 HFO-1234ze를 포함하는, 열 전이 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 1:99 내지 10:99의 시스:트랜스 중량비로 시스 HFO-1234ze와 트랜스 HFO-1234ze의 혼합물을 포함하는, 열 전이 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 HFO-1234yf를 포함하는, 열 전이 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜을 적어도 50중량%로 포함하는, 열 전이 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜을 5-99중량%로 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜을 흔적량(trace amounts) 보다 많이, 그리고 100중량%보다 작게 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜을 5-95중량%로 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC134a), 디플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 물, CO<sub>2</sub> 및 이들의 2 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 더 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 적어도 하나의 플루오로알켄은 HF0-1234ze를 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 13**

제10항에 있어서,

상기 적어도 하나의 플루오로알켄은 트랜스 HF0-1234ze를 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 14**

제10항에 있어서,

상기 적어도 하나의 플루오로알켄은 HF0-1234yf를 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 하나 이상의 윤활제를 더 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 폴리알킬렌 글리콜 및 폴리올 에스테르 윤활제로부터 선택되는 윤활제를 더 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 HFO-1234ze를 포함하며, 그리고 상기 윤활제는 폴리올 에스테르 윤활제를 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 18**

제16항에 있어서,

상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 트랜스 HFO-1234ze를 포함하며, 그리고 상기 윤활제는 폴리올 에스테르 윤활제를 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 19**

제16항에 있어서,

상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 HFO-1234yf를 포함하며, 그리고 상기 윤활제는 폴리알킬렌 글리콜 윤활제를 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 20**

제1항 및 제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 150 이하의 GWP를 갖는, 열 전이 방법.

**청구항 21**

제1항 및 제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 75 이하의 GWP를 갖는, 열 전이 방법.

**청구항 22**

제1항 내지 제6항 및 제16항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 윤활제를 더 포함하며, 그리고 여기서 상기 테트라플루오로프로펜에 최고 5중량%의 윤활제가 첨가될 경우에 그 혼합물은 -50℃ 내지 70℃ 범위 내의 적어도 한 가지 온도에서 하나의 액상을 갖는, 열 전이 방법.

**청구항 23**

제22항에 있어서,  
1000 이하의 GWP를 갖는, 열 전이 방법.

**청구항 24**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 접촉 단계는 자동차 에어 컨디셔닝 시스템에서 상기 열전이 조성물을 순환시키는 것을 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 25**

제22항에 있어서,  
상기 접촉 단계는 자동차 에어 컨디셔닝 시스템에서 상기 열전이 조성물을 순환시키는 것을 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 26**

제1항에 있어서,  
상기 적어도 하나의 테트라플로오로프로펜은 필수적으로 HFO-1234ze로 이루어지는, 열 전이 방법.

**청구항 27**

제1항에 있어서,  
상기 적어도 하나의 테트라플로오로프로펜은 필수적으로 HFO-1234yf로 이루어지는, 열 전이 방법.

**청구항 28**

제1항에 있어서,  
상기 적어도 하나의 테트라플로오로프로펜은 필수적으로 트랜스 HFO-1234ze로 이루어지는, 열 전이 방법.

**청구항 29**

제24항에 있어서,  
HFC-134a와 작동가능한 시스템에서 수행되는, 열 전이 방법.

**청구항 30**

제24항에 있어서,  
150°F의 응축 온도에서 작동가능한 시스템에서 수행되는, 열 전이 방법.

**청구항 31**

제24항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 HFO-1234yf를 포함하며, 그리고 1.0의 용량을 갖는 HFC-134a 기준으로 1.1의 상대 용량을 갖는, 열 전이 방법.

**청구항 32**

제24항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 트랜스 HFO-1234ze를 포함하며, 그리고 1.0의 COP(성능계수)를 갖는 HFC-134a 기준으로 1.0의 상대 COP를 갖는, 열 전이 방법.

**청구항 33**

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

접촉 단계는 자동차 에어 컨디셔닝 시스템에서 상기 열 전이 조성물을 순환시키는 것을 포함하며, 여기서 상기 열 전이 조성물은 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC134a), 디플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 물, CO<sub>2</sub> 및 이들의 2 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 더 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 34**

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

접촉 단계는 냉각장치에서 상기 열 전이 조성물을 순환시키는 것을 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 35**

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

접촉 단계는 냉각장치에서 상기 열 전이 조성물을 순환시키는 것을 포함하며, 여기서 상기 열 전이 조성물은 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC134a), 디플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 물, CO<sub>2</sub> 및 이들의 2 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 더 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 36**

제31항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 폴리알킬렌 글리콜 및 폴리올 에스테르 윤활제로부터 선택된 윤활제를 더 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 37**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시스템은 상업적 냉각 시스템, 및 주거용 냉동고 또는 냉장고로부터 선택되는, 열 전이 방법.

**청구항 38**

에어 컨디셔닝 시스템 및 열 펌프(heat pump)로부터 선택된 시스템에서, 가열을 제공하기 위해 유체 또는 바디에서 또는 유체 또는 바디로부터 열을 전이하는 방법으로서, 상기 방법은,

유체 또는 바디를, 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜; 및 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC134a), 디플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 물, CO<sub>2</sub> 및 이들의 2 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 열 전이 조성물에 접촉시키는 것을 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 39**

제38항에 있어서,

상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 HFO-1234ze 및 HFO-1234yf로부터 선택되는, 열 전이 방법.

**청구항 40**

제38항 또는 제39항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 폴리알킬렌 글리콜 및 폴리올 에스테르 윤활제로부터 선택된 윤활제를 더 포함하는, 열 전이 방법.

**청구항 41**

제38항 또는 제39항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 윤활제를 포함하며, 그리고 여기서 상기 테트라플루오로프로펜 및 상기 윤활제는 테트라플루오로프로펜 및 윤활제의 중량을 기준으로 5중량%의 윤활제에서 측정시 -50℃ 내지 70℃ 범위 내의 적어도 한 가지 온도에서 하나의 액상을 갖는, 열 전이 방법.

**청구항 42**

제38항에 있어서,

상기 열 전이 조성물은 1000 이하의 GWP를 갖는, 열 전이 방법.

**청구항 43**

자동차 에어 컨디셔닝 시스템, 상업적 냉각 시스템, 주거용 냉동고 또는 냉장고, 및 냉각장치로부터 선택된 열 전이 시스템으로서,

적어도 하나의 테트라플루오로프로펜을 포함하는 열 전이 조성물을 포함하는, 열 전이 시스템.

**청구항 44**

제43항에 있어서,  
자동차 에어 컨디셔닝 시스템인, 열 전이 시스템.

**청구항 45**

제43항에 있어서,  
냉각장치인, 열 전이 시스템.

**청구항 46**

제43항에 있어서,  
응축기, 증발기 및 컴프레서를 포함하며, 150°F의 응축기 온도에서 작동가능한, 열 전이 시스템.

**청구항 47**

제44항에 있어서,  
상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 HFO-1234yf를 포함하는, 열 전이 시스템.

**청구항 48**

제44항 또는 제45항에 있어서,  
상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 HFO-1234ze를 포함하는, 열 전이 시스템.

**청구항 49**

제48항에 있어서,  
상기 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜은 트랜스 HFO-1234ze를 포함하는, 열 전이 시스템.

**청구항 50**

제43항에 있어서,  
상기 열 전이 조성물은 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC134a), 디플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 물, CO<sub>2</sub> 및 이들의 2 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 더 포함하는, 열 전이 시스템.

**청구항 51**

열 펌프 및 자동차 에어 컨디셔닝 시스템으로부터 선택된 열 전이 시스템으로서,  
적어도 하나의 테트라플루오로프로펜; 및 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라

플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC134a), 디플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 물, CO<sub>2</sub> 및 이들의 2 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 열 전이 조성물을 포함하는, 열 전이 시스템.

**청구항 52**

제51항에 있어서,  
상기 열 전이 조성물은 1000 이하의 GWP를 갖는, 열 전이 시스템.

**청구항 53**

제51항 또는 제52항에 있어서,  
상기 열 전이 조성물은 폴리알킬렌 글리콜 및 폴리올 에스테르 윤활제로부터 선택되는 윤활제를 더 포함하는, 열 전이 시스템.

**청구항 54**

제43항에 있어서,  
상업적 냉각 시스템, 및 주거용 냉동고 또는 냉장고로부터 선택되는, 열 전이 시스템.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 특히 냉각 시스템을 포함하여 여러 가지 용도에 사용되는 조성물 및 상기 조성물을 사용하는 방법 및 시스템에 관한 것이다. 보다 바람직한 견지로서, 본 발명은 적어도 하나의 본 발명의 멀티 플루오르화 올레핀을 포함하는 냉매 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 플루오로카본계 유체는 주로 상업적 및 산업적 용도로 광범위한 용도로 사용되는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 플루오로 카본계 유체는 에어 컨디셔닝(air conditioning), 열 펌프(heat pump) 및 냉각용과 같은 시스템 내에서 효과적인 유체로서 자주 사용된다. 증기압축 사이클이 냉각 시스템에서 냉각 또는 가열을 수행하기 위해 가장 일반적으로 사용되는 타입의 방법 중 하나이다. 증기 압축 사이클은 통상 상대적으로 저압에서 열을 흡수하여 액체에서 증기상으로, 그 다음에 상대적으로 낮은 압력 및 온도에서 열을 방출하여 증기에서 액체상으로, 상기 증기를 상대적으로 증가된 압력으로 압축, 상대적으로 증가된 압력 및 온도에서 열을 방출하여 상기 증기를 상기 액체로 응축, 그리고 나서 압력을 감소시켜 사이클을 다시 시작시키는 냉매의 상 변화를 포함한다.

[0003] 냉각의 제1 목적이 상대적으로 낮은 온도에서 물체 또는 다른 유체로부터 열을 방출하는 것인 반면, 열 펌프의 제1 목적은 주위보다 높은 온도에서 열을 가하는 것이다.

[0004] 일부 플루오로카본은 냉매와 같은 많은 열교환 유체 중에서, 많은 용도로서 수년간 적합한 성분이었다. 예를 들어, 플루오로알칸, 클로로플루오로메탄 및 클로로플루오로에탄 유도체와 같은 플루오로알칸이 그 화학적 물리적 특성의 독특한 조합 때문에 에어 컨디셔닝 및 열 펌프 용도를 포함하여 냉매로서 광범위하게 사용되어 왔다. 증기 압축 시스템에 통상적으로 사용되는 냉매의 대부분은 단일 성분 유체 또는 공비(azeotropic) 혼합물이다.

- [0005] 최근 몇 년 사이에 지구의 대기와 기후에 대한 잠재적 유해성에 대하여 관심이 증가하였으며, 일부 염소계(chlorine-based) 성분들이 이 점에서 특히 문제가 있는 것으로 밝혀졌다. 에어-컨디셔닝 및 냉각 시스템에서 냉매로서 염소-함유 조성물(클로로플루오로카본(CFC), 하이드로클로로플루오로카본(HCF) 등)의 사용은 이들 대부분의 화합물과 관련된 오존-파괴 특성 때문에 사용이 규제되고 있다. 그러므로 냉각 및 열 펌프용의 대체제를 제공할 새로운 플루오로카본과 하이드로카본 화합물 및 조성물의 대한 요구가 증대되었다. 예를 들어, 염소-함유 냉매를 하이드로플루오로카본(HFC)과 같이 오존층을 파괴하지 않는 비-염소-함유 냉매성분으로 대체함으로써 염소-함유 냉각 시스템을 개장(改裝)할 필요가 생겼다.
- [0006] 그러나 통상 잠재적 대체 냉매 또한 다른 것과 우수한 열 전이 특성, 화학적 안정성, 저- 또는 무-독성, 비-인화성 및 윤활 상용성과 같은 가장 폭넓게 사용된 유체와 많은 점에서 그와 같은 특성을 가져야 한다는 것이 중요하다.
- [0007] 출원인들은 윤활 상용성이 많은 용도에서 특히 중요하다는 것을 인식하게 되었다. 나아가, 냉각 유체는 대부분의 냉각 시스템에서 사용되는 압축기 유닛에서 이용되는 윤활제와 상용할 수 있는 것이 매우 바람직하다. 불행하게도, HFC를 포함하여 많은 비-염소-함유 냉각 유체는, 예를 들어, 미네랄 오일, 알킬벤젠 또는 폴리(알파-올레핀)을 포함하여 전통적으로 사용된 윤활제 타입에 있어서 CFC 및 HFC와 상대적으로 불용 및/또는 혼합되지 않는다. 냉각 유체-윤활제 조합이 압축 냉각, 에어 컨디셔닝 및/또는 열 펌프 시스템 내에서 적합한 수준에서 효과적으로 작동하기 위해서, 윤활제는 광범위한 작동 온도 범위에서 냉각 용액에 충분히 용해될 수 있어야 한다. 이와 같은 가용성은 윤활제의 점성을 낮추고, 보다 용이하게 시스템 전역으로 흐를 수 있게 한다. 이와 같은 가용성이 없으면, 윤활제는 냉각, 에어-컨디셔닝 또는 열 펌프 시스템의 증발기의 코일은 물론, 시스템의 다른 부분에 머물게 되는 경향이 있으며, 그리하여 시스템의 효능을 떨어뜨린다.
- [0008] 사용시 효능과 관련하여, 냉매의 열역학적 효율 또는 에너지 효율 저하는 전기에너지의 수요 증가로 인한 화석 연료 사용이 증가되어 이차적으로 환경에 악영향을 줄 수 있다는 것을 인식하는 것이 중요하다.
- [0009] 또한, 일반적으로 CFC 냉매 대체제는 통상적으로 CFC 냉매를 사용하는 전통적인 증기 압축 기술에 대한 공학적 변화없이도 효과적인 것이 적합하다고 생각한다.
- [0010] 가연성은 많은 용도에 있어서 또 다른 중요한 특성이다. 즉, 특히 열 전이 용도를 포함하여 많은 용도에 있어서 비-가연성 조성물을 사용하는 것이 중요하거나 필수적이라고 생각된다. 그러므로 그와 같은 조성물에 비가연성 화합물을 사용하는 것이 종종 유리하다. 여기서 사용된 "비가연성"이란 용어는 여기서 인용되어 기재된 2002년 ASTM 표준 E-681에 따라 정해진 것으로서, 비가연성이라고 결정된 화합물 또는 조성물을 의미한다. 불행하게도 냉매 조성물에 사용되기에 적합한 다른 많은 HFC는 비가연성이 아니다. 예를 들어 플루오로알칸 디플루오로에탄(HFC-152a) 및 플루오로알켄 1,1,1-트리플루오로프로펜(HFO-1243zf)가 각각 가연성이고, 그러므로 많은 용도로 사용하기에 적합하지 않다.
- [0011] 적어도 5개의 탄소 원자를 갖는 플루오린-치환 알켄인 고급(higher) 플루오로알켄이 냉매용으로 제안되었다. 미국특허번호 제4,788,352호-Smutny가 적어도 어느 정도의 불포화도를 갖는 플루오르화 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 Smutny 특허는 냉매, 구충제, 유전체 유체(dielectric fluid), 열전이 유체, 용매 및 다양한 화학적 반응에서의 중간체로서의 용도를 갖는 것으로 알려진 그러한 고급 올레핀에 관한 것이다(칼럼 1, 11-22행 참조).
- [0012] Smutny에 기재된 플루오르화 올레핀은 열 전이 용도에서 어느 정도의 효능을 갖는 것이나, 이러한 화합물은 또

한 다른 단점을 갖고 있다. 예를 들어, 이들 화합물의 일부는 특히 일반적 용도로 사용되는 아크릴 수지 및 ABS 수지 등의 플라스틱과 같은 물품을 공격하는 경향이 있다. 나아가, Smutny에 기재된 고급 올레핀 화합물은 또한 Smutny에 기재된 구충제 활성의 결과로 야기될 수 있는 그러한 화합물의 잠재적 독성 때문에 일부의 용도에 부적합할 수 있다. 또한, 그러한 화합물은 일부 용도에서 냉매로서 유용하게 사용하기에 너무 높은 끓는점을 갖는다.

[0013] 브로모플루오로메탄과 브로모클로로플루오로메탄 유도체, 특히 브로모트리플루오로메탄(Halon 1301) 및 브로모클로로디플루오로메탄(Halon 1211)은 비행기 캐빈(cabin) 및 컴퓨터 룸(room)과 같은 폐쇄된 공간에서 소화제(fire extinguishing agent)로서 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 다양한 할론의 사용은 높은 오존 파괴 때문에 양상이 달라졌다. 더구나, 할론은 종종 인간이 존재하는 지역에 사용되기 때문에 적합한 대체물질은 화재를 억제하거나 진화하는데 필요한 농도에서 인간에게도 안전한 것이어야 한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0014] 그러므로 출원인은 잠재적으로 증기 압축 가열 및 냉각 시스템 및 방법을 포함하여 무수한 용도에 유용한 한편, 하나 또는 그 이상의 상기 언급된 단점을 회피할 수 있는 조성물, 특히 열 전이 조성물, 화재 진화/억제 조성물, 발포제, 용매 조성물 및 상용화제의 필요성을 인식하게 되었다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 출원인은 상기 요구 및 기타 요구는 하나 또는 그 이상의 C3 또는 C4 플루오로알켄, 보다 바람직하게는 다음 식 I을 갖는 화합물:



[0016] 을 포함하는 화합물에 의해 충족될 수 있다.  
 [0017]

[0018] 단, 상기 식에서 X는 C<sub>2</sub> 또는 C<sub>3</sub> 불포화, 치환 또는 비치환 알킬 라디칼이고, 각 R은 독립적으로 Cl, F, Br, I 또는 H이고, z는 1-3이다. 상기 식 I의 화합물 중에서 더욱 바람직한 것은 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze)의 시스(cis-) 및 트랜스(trans-) 이성질체이다.

[0019] 본 발명은 또한 상기 본 발명의 조성물을 사용하는 방법 및 시스템을 제공하며, 상기 방법 및 시스템은 열 전이, 발포, 용매화, 플레이버(flavor, 보향제) 및 방향(fragrance) 추출 및 발산, 및 에어로졸 생성을 위한 방법 및 시스템을 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

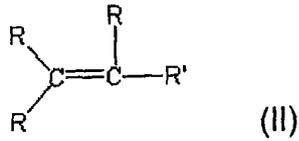
[0020] 도 1은 본 발명의 실시예에 사용된 용기를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

**조성물**

[0021]  
 [0022] 본 발명은 적어도 하나의 3-4개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 3개의 탄소 원자 및 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 상기 본 발명의 플루오로알켄 화합물이 적어도 하나의 수소를 포함하는 경우에는, 간단하게 여기서 하이드로 플루오로-올레핀 또는 "HFO"로 기재한다. 비록 현재 언급된 HFO가 두 개의 탄소-탄소 이중결합을 포함할 수 있다고 생각되더라도, 그와 같은 화합물은 여기서는 바람직한 것으로 고려되지 않는다.

[0023] 상기한 바와 같이, 본 조성물은 식 I에 따른 하나 또는 그 이상의 화합물을 포함한다. 보다 바람직한 구현예로서, 상기 조성물은 다음 식 II의 화합물을 포함한다:



[0024]

[0025] 여기서 각 R은 독립적으로 Cl, F, Br, I 또는 H이고,

[0026] R'은 (CR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Y이고,

[0027] Y는 CRF<sub>2</sub>이고,

[0028] 그리고 n은 0 또는 1이다.

[0029] 매우 바람직한 구현예로서, Y는 CF<sub>3</sub>이고, n은 0이며, 그리고 나머지 R중 적어도 하나는 F이다.

[0030] 출원인은 일반적으로 상기 특정된 화학식 I 및 II의 화합물은 통상 본 발명의 냉매 조성물, 발포제 조성물, 상용화제, 에어로졸, 추진제, 프래그런스, 플레이어 배합물 및 용매 조성물로서 효능이 있으며, 용도를 갖는다고 믿는다. 그러나 출원인은 놀랍고도 예상치 못하게 상기 화학식과 일치하는 구조를 갖는 조성물은 그와 같은 화합물의 다른 것과 비교하여 아주 바람직하게 낮은 수준의 독성을 갖는다는 것을 알았다. 본 발명은 냉매 조성물 뿐만 아니라, 상기 언급된 화학식을 만족하는 냉매 조성물은 물론, 다른 모든 조성물의 배합물에 대하여 잠재적으로 무수한 장점과 이점이 있으며, 그렇지 않으면, 상기 식들을 만족하는 상대적으로 독성의 화합물을 포함하게 될 것임을 쉽게 생각할 수 있다. 더욱 특별하게는 출원인은 비교적 낮은 독성 정도는 식 II의 화합물과 관련 있고, 보다 바람직하게는 Y는 CF<sub>3</sub>이고, 불포화 말단 탄소에서 적어도 하나의 R은 H이며, 나머지 R 중 적어도 하나는 F라고 생각한다. 출원인은 또한, 그러한 화합물의 구조적, 기하학적, 입체이성질체는 효과적이고, 유익하게 낮은 독성임을 믿는다.

[0031] 매우 바람직한 구현예, 특히, 상기 낮은 독성 화합물인 특별한 구현예로서, n은 0이다. 특히 더욱 바람직한 구현예로서, 본 발명의 상기 조성물은 하나 또는 그 이상의 테트라플루오로프로펜을 포함한다. 상기 용어 "HFO-1234"는 여기서 모든 테트라플루오로프로펜을 말하는 것으로 사용된다. 상기 테트라플루오로프로펜 중에서, cis- 및 trans-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze)이 더욱 바람직하다. 상기 "HFO-1234ze"는 여기서 cis- 및 trans-형태인지에 관계없이 일반적으로 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 말하는 것으로 사용된다. 상기 "cis-HFO-1234ze" 및 "trans-HFO-1234ze"는 여기서 각각 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 cis- 및 trans-형태를 기술하는 것으로 사용된다. 그러므로, 상기 "HFO-1234ze"는 그 범위 내로서, cisHFO-1234ze, transHFO-1234ze 및 모든 조합 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0032] cisHFO1234ze 및 transHFOze의 특성이 비록 적어도 몇 가지 면에서 다르다 하더라도, 이들 혼합물 각각은 단독으로 또는 다른 화합물과 함께 여기서 기술되는 용도, 방법 및 시스템에 사용하기에 적합하다고 생각된다. 예를 들어, transHFO-1234ze는 상대적으로 낮은 끓는점(-19°C) 때문에 특정 냉각 시스템에서 사용하기에 보다 바람직할 수 있으며, 그럼에도 불구하고, 끓는점이 +9°C인 cisHFO-1234ze는 또한, 본 발명의 특정 냉각 시스템에서 실용적이다. 따라서, "HFO-1234ze" 및 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜이 입체 이성질체 모두를 언급하는 것이 이해될 것이며, 이러한 용어의 사용은 cis- 및 trans-형태 각각은, 달리 표현하는 경우가 아니라면, 상기 목적을 위해 사용하거나, 유용한 것임을 나타내는 의도로 사용된다.

[0033] HFO-1234 화합물은 공지된 물질이며, 화학 요약 데이터베이스(Chemical Abstracts databases)에 기재되어

있다. 다양한 포화 및 불포화 할로젠-함유 C<sub>3</sub> 화합물의 촉매적 증기상 플루오르화로 CF<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>와 같은 플루오로프로펜의 제조는 미국특허번호 2,889,379; 4,798,818에 개시되어 있으며, 이들 각각은 문헌 EP974,571에 병합되어 있다. 또한 문헌으로서 여기에 병합된 EP974,571는 증가된 온도에서 크롬계 촉매와 증기상으로 또는 KOH, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> 또는 Mg(OH)<sub>2</sub>의 알코올 용매와 액상으로 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)를 접촉시켜 1,1,1,3-테트라플루오로프로펜을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또한, 본 발명과 같은 화합물을 제조하는 방법은 일반적으로 명칭이 "플루오로프로펜 제조방법"인 미국특허출원 대리인 관리 번호(attorney docket number) (H0003789 (26267))에 기재되어 있으며, 문헌으로서 여기에 기재되어 있다.

[0034] 본 조성물, 특히 HFO-1234ze를 포함하는 본 조성물은 많은 중요한 이유로 유익한 특성을 갖는다. 예를 들어, 출원인은 적어도 일부 수학적 모델링에 기초하여, 본 발명의 플루오로올레핀은 실질적으로 대기화학에 부정적인 영향을 끼치지 않으며, 일부 할로젠화된 다른 종들과 비교하여 오존 파괴에 대한 기여도가 무시할 수 있다. 그러므로, 보다 바람직한 본 발명의 조성물은 또한, 많은 현재 사용되는 하이드로플루오로알칸에 비하여 실질적으로 지구 온난화에 기여하지 않는다.

[0035] 특히 바람직한 형태로서, 본 발명의 조성물은 지구 온난화 지수(Global Warming Potential, GWP)는 약 1000 이하, 보다 바람직하게는 500 이하, 더욱 바람직하게는 150 이하이다. 특정 구현예로서, 본 조성물의 GWP는 약 100 이하이고, 더욱 바람직하게는 75 이하이다. 여기서 사용된 "GWP"는 문헌으로서 여기에 기재된 "2002, 오존 고갈의 과학적 측정, 세계 기상 협회의 지구 오존 보고 및 모니터링 프로젝트"에서 정의된 것으로서, 100년에 걸쳐 이산화탄소에 대하여 측정된 것이다.

[0036] 특히 바람직한 형태로서, 본 조성물은 또한 바람직하게는 오존 저하 지수(ODP)가 0.05 이하, 더욱 바람직하게는 0.02 이하, 한층 더 바람직하게는 거의 0이다. 여기서 "ODP"는 인용예로서 여기에 기재된 "2002, 오존 파괴의 과학적 측정, 세계 기상 협회의 지구 오존 보고 및 모니터링 프로젝트"에서 정의된 것이다.

[0037] 본 조성물에 포함된 식 I의 화합물, 특히, HFO-1234의 함량은 특정 용도에 따라 광범위하게 변할 수 있으며, 흔적량(trace) 이상 및 100% 이하의 상기 화합물을 포함하는 조성물은 본 발명의 범위 내에 속한다. 나아가, 본 발명의 조성물은 공비(azeotropic), 공비-유사(azeotropic-like), 또는 비-공비(non-azeotropic)일 수 있다. 보다 바람직한 구현예로서, 본 조성물은 HFO-1234, 바람직하게는 HFO-1234ze를 약 5 내지 약 99중량%, 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 95중량%를 포함한다. 많은 추가적 화합물이 본 조성물에 포함될 수 있으며, 이러한 모든 화합물의 존재는 본 발명의 범위에 포함된다. 특히 바람직한 구현예로서, 본 조성물은 HFO-1234ze에 추가적으로 다음 중 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다;

[0038] 디플루오로메탄(HFC-32)

[0039] 펜타플루오로에탄(HFC-125)

[0040] 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)

[0041] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC134a)

[0042] 디플루오로에탄(HFC-152a)

[0043] 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea)

[0044] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa)

[0045] 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)

[0046] 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc)

[0047] 물

- [0048] CO<sub>2</sub>
  
- [0049] 본 조성물에 포함될 수 있는 추가적 성분들은 물론, 상기 성분들 중의 상대적 양은 상기 조성물의 특별한 용도에 따라 본 발명의 일반적인 넓은 범위 내에서 광범위하게 변화될 수 있으며, 모든 이들 상대적 양은 본 발명의 범위 내에 속하는 것이다.
  
- [0050] **열 전이 조성물**
- [0051] 본 발명의 조성물이 광범위한 범위의 양으로 본 발명의 화합물을 포함할 수 있는 것이 예상됨에도 불구하고, 일반적으로 본 발명의 냉매 조성물은 화학식 I에 따른, 보다 바람직하게는 화학식 II에 따른 화합물(들)을, 그리고 보다 바람직하게는 HF0-1234ze를 조성물의 적어도 약 50중량%, 보다 바람직하게 적어도 약 70중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 다수 구현으로, 본 발명의 열 전이 조성물은 transHF0-1234ze를 포함하는 것이 바람직하다. 특정 바람직한 구현으로, 본 발명의 열 전이 조성물은 약 1:99 내지 10:99, 보다 바람직하게는 약 1:99 내지 5:95, 그리고 보다 바람직하게는 약 1:99 내지 3:97의 시스:트랜스 중량비로 cisHF0-1234ze와 transHF01234ze의 혼합물을 포함한다.
- [0052] 본 발명의 조성물은 조성물에 특정 기능성을 향상시키거나 제공하는 목적으로 또는 일부 경우에는 조성물의 비용을 감소시키기 위해 다른 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 냉매 조성물, 특히 증기 압축 시스템에 사용되는 냉매 조성물은 일반적으로 윤활제를 조성물의 약 30-50중량%의 양으로 포함한다. 또한, 본 발명의 조성물은 상기 윤활제의 혼화성 및/또는 용해성을 보조하는 목적으로 프로판과 같은 친화제를 포함할 수 있다. 프로판, 부탄 및 펜탄을 포함하는 이러한 친화제는 바람직하게 조성물의 약 0.5-5중량%의 양으로 존재한다. 미국 특허 제 6,516,837에 개시된 바와 같은 계면활성제 및 가용화제의 혼합물이 또한 오일 용해성을 보조하기 위해 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 하이드로플루오로카본(HFC) 냉매와 함께 냉각기에 사용되는 폴리올 에스테르(POEs) 및 폴리 알킬렌 글리콜(PAGs), 실리콘 오일, 미네랄 오일, 알킬 벤젠(ABs) 및 폴리(알파-올레핀)(PAO)과 같은 일반적으로 사용되는 냉각 윤활제가 본 발명의 냉매 조성물과 함께 사용될 수 있다.
- [0053] 다수 존재하는 냉각 시스템은 현재 존재하는 냉매와 함께 사용되도록 적응되며, 본 발명의 조성물은 시스템 변형을 하거나 하지않고 다수의 이러한 시스템에 사용되도록 적응가능한 것으로 여겨진다. 다수 적용시 본 발명의 조성물은 현재 상대적으로 고 수용량을 갖는 냉매에 기초하여 시스템에서 대체물로서의 유리함을 제공할 수 있다. 또한, 예를 들어 비용관계로 보다 높은 수용량의 냉매를 대체하기 위해 본 발명의 보다 낮은 수용량 냉매 조성물을 사용하는 것이 요구되는 구현에서, 본 발명의 이러한 구현은 잠재적 유리함을 제공한다. 따라서, 특정 구현으로 HFC-134a와 같은 존재하는 냉매에 대한 대체물로서 본 발명의 조성물을 사용하는 것이 바람직하며, 특히 transHF0-1234ze의 실질적인 부분을 포함하는 조성물을 사용하는 것이 바람직하며, 그리고 일부 구현으로 본질적으로 transHF0-1234ze로 구성되는 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 특정 적용에서, 본 발명의 냉매는 잠재적으로 보다 큰 변위 압축기의 유리한 사용을 허용하며, 이에 따라 HFC-134a와 같은 다른 냉매보다 우수한 에너지 효율을 갖게 된다. 따라서 본 발명의 냉매 조성물, 특히 transHFP-1234ze를 포함하는 조성물은 냉매 대체 적용에 대한 에너지 기준으로 경쟁적인 잇점을 달성할 수 있는 가능성을 제공한다.
- [0054] 특히 HF0-1234ze를 포함하는 조성물을 포함하는 본 발명의 조성물은 또한 전형적으로 상업적인 에어 컨디셔닝 시스템과 함께 사용되는 냉각 장치에 (오리지널 시스템에서 또는 R-12 및 R-500과 같은 냉매용 대체물로 사용시) 잇점을 갖는다. 이러한 특정 구현에서 상기 존재하는 HF0-1234ze 조성물 내에 CF31과 같은 방염제(flame retardant) 약 0.5-5%를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 방법, 시스템 및 조성물은 따라서 자동화 에어 컨디셔닝 시스템 및 장치, 상업적인 냉매 시스템 및 장치, 냉각기, 주거용 냉장고 및 냉동기, 일반 에어 컨디셔닝 시스템, 열 펌프 등과 함께 사용되도록 적응가능하다.
- [0056] **발포제, 폼(foam) 및 발포성 조성물**
- [0057] 또한, 발포제는 하나 또는 그 이상의 본 조성물을 포함하거나 구성한다. 상기와 같이, 본 발명의 상기 조성물은

본 발명의 화합물을 광범위한 범위의 양으로 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명과 관련하여 발포제로서 사용하기 위한 바람직한 조성물로서, 화학식 I 및 보다 더 바람직하게는 화학식 II에 따른 화합물이 조성물에 대하여 적어도 5중량%의 양으로, 더욱 바람직하게는 약 15중량%의 양으로 존재하는 것이 일반적으로 바람직하다. 특정 바람직한 구현으로, 본 발명의 발포제 조성물은 HFO-1234(바람직하게 HFO-1234ze)에 부가적으로 보조-발포제, 필러, 증기 압축 변형제, 또는 다른 목적으로 하기 성분 중 하나 또는 그 이상을 포함한다:

[0058] 디플루오로메탄(HFC-32)

[0059] 펜타플루오로에탄(HFC-125)

[0060] 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)

[0061] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)

[0062] 디플루오로에탄(HFC-152a)

[0063] 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea)

[0064] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa)

[0065] 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa)

[0066] 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc)

[0067] 물

[0068] CO<sub>2</sub>

[0069] 본 발명의 발포제 조성물은 cisHFO-1234ze, transHFO1234ze 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있는 것으로 예상된다. 특정 바람직한 구현으로, 본 발명의 발포제 조성물은 약 1:99 내지 10:99, 보다 바람직하게 약 1:99 내지 5:95의 시스:트랜스 중량비로, cisHFO-1234ze와 transHFO1234ze의 혼합물을 포함한다.

[0070] 다른 구현예로서, 본 발명은 본 발명의 조성물을 사용하여 제조된 발포성 조성물, 보다 바람직하게는 폴리우레탄, 폴리이소시아누레이트 및 압출성형 열가소성 폼 조성물을 제공한다. 이와 같은 폼 구현예로서, 본 조성물의 하나 또는 그 이상은 발포성 조성물에 발포제로서 또는 그 일부로서 포함되며, 상기 조성물은 바람직하게는 본 분야에서 공지된 것으로서 폼 또는 셀룰러 구조를 형성하기 위한 적당한 조건 하에서 반응 및/또는 발포할 수 있는 하나 또는 그 이상의 추가적 성분을 포함한다. 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 포함하는 발포제를 함유하는 폴리머 폼 체계로부터 제조된 폼, 바람직하게는 일정한 셀 폼과 관련되어 있다. 또 다른 구현예로서, 본 발명은 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 폼, 바람직하게는 저밀도 폼과 같은 열가소성 또는 폴리올레핀 폼을 포함하는 발포성 조성물을 제공한다.

[0071] 특정 바람직한 구현으로, 분산제, 셀 안정화제, 계면활성제 및 기타 첨가제를 본 발명의 발포제 조성물에 혼합할 수 있다. 선택적이지만, 바람직하게는 계면활성제를 첨가하여 셀 안정화제로서 제공한다. 몇 가지 대표적인 물질이 DC-193, B-8404 및 L-5340이란 명칭으로 판매되는데, 이들은 여기에 인용된 것으로서, 미국 특허번호 제 2,834,748호, 제2,917,480호 및 제2,846,458호에 개시된 것처럼 일반적으로 폴리실록산 폴리옥시알킬렌 블록 코-폴리머이다. 발포제 혼합물의 기타 선택적 첨가제는 트리(2-클로로에틸)포스페이트, 트리(2-클로로프로필)포스페이트, 트리(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리(1,3-디클로로프로필)포스페이트, 디암모늄포스페이트, 다양한 할로겐화 방향족 화합물, 안티모니 옥사이드, 알루미늄 트리하이드레이트, 폴리비닐 클로라이드 등과 같은 화염 억제제를 포함할 수 있다.

[0072] 추진제 및 에어로졸 조성물

[0073] 다른 견지로서, 본 발명은 필수적으로 본 발명의 조성물을 포함하거나 구성하는 추진제 조성물을 제공하며, 이

러한 추진제 조성물은 바람직하게는 분무할 수 있는 조성물이다. 본 발명의 상기 추진제 조성물은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물을 포함하거나, 필수적으로 구성하거나 또는 이루어진 분무될 수 있는 물질 및 추진제를 포함한다. 불활성 성분, 용매, 및 기타 물질은 또한 분무할 수 있는 혼합물로 존재할 수 있다. 바람직하게는 분무가능한 조성물은 에어로졸이다. 분무되기에 적합한 물질은, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 테오도란트, 향수, 헤어스프레이, 클렌저, 및 광택제와 같은 화장용 물질뿐만 아니라 항-천식, 항-구취약물과 같은 의료용 물질을 포함한다. 약제 또는 다른 치료제는 바람직하게 본 발명의 화학식 I의 화합물, 바람직하게 HFO-1234, 그리고 보다 바람직하게 HFO-1234ze를 포함하는 조성물의 실질적인 나머지 부분으로 치료학적 양으로 상기 조성물 내에 존재한다.

[0074] 산업용, 소비자 또는 의약용 에어로졸 제품은 전형적으로 하나 이상의 활성 성분, 비활성 성분 또는 용매와 함께, 하나 이상의 추진제를 함유한다. 상기 추진제는 에어로졸 형태로 제품을 배출하는 힘을 제공한다. 일부 에어로졸 제품이 이산화탄소, 질소, 일산화질소 및 심지어 공기 등과 같은 압축 가스로 추진되는 한편 가장 상업적인 에어로졸은 액화 가스 추진제를 사용한다. 가장 상업적으로 사용되는 액화 가스 추진제는 부탄, 이소부탄, 및 프로판과 같은 하이드로카본이다. 디메틸 에테르 및 HFC-1521(1,1-디플루오로에탄)이 또한 사용되며, 단독으로 혹은 하이드로카본 추진제와 함께 혼합하여 사용된다. 불행히도, 이들 모든 액화 가스 추진제는 상당히 가연성이며 이들의 에어로졸 배합물 내로의 통합은 종종 가연성 에어로졸 제품을 형성한다.

[0075] 본 출원인은 에어로졸 제품을 제조하는데 사용되는 비가연성, 액화 가스 추진제에 대한 지속적인 필요성을 인식하게 되었다. 본 발명은 예를 들어, 분무 세척제, 윤활제 등을 포함하는 특정 산업용 에어로졸 제품에, 그리고 예를 들어, 폐나 점막으로 약제를 전달하는 것을 포함하는 의약용 에어로졸에 사용되는 본 발명의 조성물 특히 그리고 바람직하게 HFO-1234, 그리고 보다 바람직하게 HFO-1234ze를 포함하는 조성물을 포함한다. 이의 예는 천식 및 다른 만성 폐쇄성 폐질환의 치료 및 의약의 접근가능한 점막 또는 비강 내로의 운반을 위한 미터드 도즈 흡입기(MDIs)를 포함한다. 본 발명은 또한 치료가 요구되는 유기체에 약제 또는 다른 치료 성분을 함유하는 본 발명의 조성물을 적용하는 것을 포함하는 유기체(사람 또는 동물)의 불쾌, 질병 및 이와 유사한 건강 관련 문제를 치료하는 방법을 포함한다. 특정 바람직한 구현으로, 본 발명의 조성물을 적용하는 단계는 본 발명의 조성물을 함유하는 MDI를 제공한 다음(예를 들어, 상기 조성물을 MDI내로 도입하는 것), 본 발명의 조성물을 상기 MDI로부터 배출하는 것을 포함한다.

[0076] 본 발명의 조성물, 특히 HFO-1234ze를 포함하거나 본질적으로 구성되는 조성물은 지구 온난화에 실질적으로 기여하지 않는 비가연성, 액화 가스 추진제 및 에어로졸을 제공할 수 있다. 본 발명의 조성물은 접촉 세척제, 디스터, 윤활제 스프레이 등과 같은 여러 가지 산업용 에어로졸 또는 다른 분무가능한 조성물, 및 개인 관리용품, 가정용품 및 자동차용품과 같은 소비자용 에어로졸을 제조하는데 사용될 수 있다. HFO-1234ze는 특히 미터드 도즈 흡입기와 같은 의학용 에어로졸에 추진제 조성물의 중요 성분으로 사용되기에 바람직하다. 다수 적용 시 본 발명의 의학용 에어로졸 및/또는 추진제 및/또는 분무가능 조성물은 화학식 (I) 또는 (II)(바람직하게 HFO-1234ze)의 화합물에 부가적으로, 베타-길항제, 코르티코스테로이드 또는 다른 약제와 같은 약제, 및 임의로 계면활성제, 용매, 다른 추진제, 방향제 및 다른 부형제와 같은 다른 성분을 포함한다. 본 발명의 조성물은 이러한 적용에 이전에 사용되는 다수 조성물과 달리 우수한 환경적 특성을 가지며 지구 온난화에 잠재적 기여자로 간주되지 않는다. 따라서 본 발명의 조성물은 특정 바람직한 구현으로, 매우 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 실질적으로 비가연성, 액화 가스 추진제를 제공한다.

[0077] **방향제 및 향료**

[0078] 본 발명의 조성물은 또한 플레이버 배합물 및 방향제 배합물용 캐리어의 일부로서 그리고 캐리어로서 사용되는 경우 잇점을 제공한다. 이러한 목적에 있어서 본 조성물의 적합성은 자스몬(Jasmone) 0.39그램을 헤비 월 글래스 튜브에 넣은 시험 방법에 의해 입증된다. R-1234ze 1.73그램을 글래스 튜브에 첨가하였다. 그 다음 상기 튜브를 냉동시키고 봉하였다. 상기 튜브의 해동시 그 혼합물이 하나의 액상을 갖는 것으로 발견되었다. 그 용액은 자스몬 20중량% 및 R-1234ze 80중량%를 함유하였으며, 따라서 에어로졸 및 다른 배합물에서 플레이버 배합물용 운반 시스템의 캐리어 또는 일부로서 호의적인 용도를 수립하였다. 또한 식물을 포함하는 방향제의 추출제로서

의 잠재성을 수립하였다.

[0079] **방법 및 시스템**

[0080] 본 발명의 조성물은 냉각, 에어 컨디셔닝 및 열 펌프 시스템과 같은 열 전이용 방법 및 시스템에서 열 전이 유체를 포함하여 다양한 방법과 시스템과 관련하여 유용하다. 본 조성물은 또한, 에어로졸 생성 시스템 및 방법에 사용하기에 유리하며, 바람직하게는 이와 같은 시스템 및 방법에서 에어로졸 추진제로 구성되거나 포함한다. 폼을 형성하는 방법 및 불을 진화 및 억제하는 방법이 또한 본 발명의 일 견지에 포함된다. 본 발명은 또한 일 견지로서, 본 조성물이 이와 같은 방법과 시스템에서 용매 조성물로서 사용되는 물품(article)으로부터 잔류물을 제거하는 방법을 제공한다.

[0081] **열 전이 방법**

[0082] 바람직한 열 전이 방법은 일반적으로 본 발명의 조성물을 제공하는 단계와 상기 조성물로 또는 조성물에서부터 전이되는 열이 상기 조성물의 상 변화를 야기하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 본 방법은 유체 또는 물품으로부터 열을 흡수하여, 보다 바람직하게는 본체 또는 유체 근처에서 냉각된 본 냉매 조성물을 증발시켜 본 조성물을 포함하는 증기를 생성하여 냉각시키는 것을 제공한다. 바람직하게는 상기 방법은 통상 응축기 또는 이와 유사한 장치를 사용하여 상대적으로 증가된 압력에서 본 조성물의 증기를 생성하는 냉매 증기를 압축하는 단계를 더욱 포함한다. 일반적으로 상기 증기를 압축하는 단계는 증기에 열의 공급을 야기하고, 그러므로 상대적으로 고압 증기의 온도 증가를 야기한다. 바람직하게는 본 방법은 이러한 상대적으로 고온, 고압 증기로부터 증발 및 응축 단계에 의해 증가된 열의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함한다. 상기 열 제거 단계는 바람직하게는 상기 증기가 본 발명의 조성물을 포함하는 상대적으로 고압 액체를 생성하는 고압 조건으로 존재하는 동안, 고온, 고압 증기를 응축하는 단계를 포함한다. 이 상대적 고압 액체는 그 후에 바람직하게는 상대적으로 저온 저압 액체를 생성하는 압력에서 명목상으로 등엔탈피(isoenthalpic) 감소가 일어난다. 이러한 구현예로서, 이 냉각된 온도 냉각 액체는 그 후에 바다 또는 유체로부터 열 이동에 의해 냉각된다.

[0083] 본 발명의 다른 방법 구현예로서, 본 발명의 조성물은 액체 또는 바다 근처에서 가열된 조성물을 포함하는 냉매 응축을 포함하는 가열을 실시하는 방법에 사용될 수 있다. 상기한 바와 같이 이러한 방법은 종종 상기 냉각 사이클에 대하여 역순환이다.

[0084] **발포 방법**

[0085] 본 발명의 일 구현예는 폼을 형성하는 방법에 관한 것이며, 보다 바람직하게는 폴리우레탄 및 폴리이소시아누레이트 폼에 관한 것이다. 상기 방법은 본 분야에서 공지되어 있듯이, 일반적으로 본 발명의 발포제 조성물을 제공하는 단계, (직접 혹은 간접적으로) 발포제 조성물을 발포 조성물에 첨가하는 단계 및 발포 조성물을 유효한 조건 하에서 반응시켜 폼 또는 셀룰러 구조를 형성하는 단계를 포함한다. 본 분야에서 공지된 방법의 일종으로는, 여기서 인용된 뉴욕, NY, 존 윌리 앤드 선스, 1962, 샌더스와 프리쉬, 볼륨 I 및 II, "폴리우레탄 화학 및 기술"에 기재된 것처럼, 본 발명의 폼 구현에 따른 용도로 사용 또는 적용될 수 있다. 일반적으로 이러한 바람직한 방법은 이소시아누레이트, 폴리올 또는 폴리올의 혼합물, 본 조성물의 하나 또는 그 이상의 발포제 또는 발포제 혼합물 및 촉매, 계면활성제 및 선택적으로 화염 억제제, 색소, 또는 기타 첨가제와 같은 기타 물질을 조합하여 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼 제조를 포함한다.

[0086] 많은 용도에서 예비-혼합 제제로 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼 성분을 제공하는 것이 편리하다. 상기 이소시아네이트 및 선택적으로 계면활성제 및 발포제는 통상 "A" 성분으로서 언급된 제1 성분을 포함한다. 상기 폴리올 또는 폴리올 혼합물, 계면활성제, 촉매, 발포제, 화염 억제제, 및 기타 이소시아네이트 반응성분은 통상 "B" 성분으로 언급되는 제2 성분을 포함한다. 따라서 폴리우레탄 또는 폴리이소시아누레이트 폼은 미리 A 및 B 측 성분 각각을 소량 제조를 위해 수동 혼합(hand mix) 및 바람직하게는 기계적 혼합 기술에 의해 함께 도입하여 제조되고, 블록, 스텝(stab), 라미네이트, 푸어-인-플레이스(pour-in-place) 및 기타 아이템, 스프레이

적용 폼, 포말(froth) 등을 형성한다. 선택적으로 화염 억제제, 색소, 보조 발포제, 및 기타 폴리올과 같은 기타 성분이 제 3 기류로서 상기 혼합 헤드 또는 반응 사이트에 첨가될 수 있다. 그러나 가장 바람직하게는 이들 모두는 상기 하나의 B-성분에 포함된다.

[0087] 또한 열가소성 폼을 본 발명의 조성물을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 통상적인 폴리스티렌 및 폴리에틸렌 제제를 통상적인 방법으로 상기 조성물과 함께 조합하여 강직 폼(rigid foam)을 제조할 수 있다.

[0088] **세척방법**

[0089] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 물품에 적용하여 제품, 파트, 부품, 기관, 또는 어떠한 다른 물품 또는 이들의 일부분으로부터 오염물을 제거하는 방법을 제공한다. 편의를 위해, 본 발명에서 사용되는 용어 "물품(article)"은 이러한 제품, 파트, 부품, 기관 등과 같은 모든 것을 칭하는 것이며, 이는 나아가 이들의 어떠한 표면 또는 일부분을 칭하도록 의도된다. 또한, 본 발명에서 사용되는 용어 "오염물"은 이러한 물질을 의도적으로 물품에 위치시키는 경우라도, 물품에 존재하는 어떠한 원치않는 재료 또는 물질을 의미한다. 예를 들어, 반도체 장치의 제조에 있어서, 에칭조작을 위한 마스크를 형성하기 위해 기관에 광경화성 물질을 용착한 다음 이어서 상기 기관에서 상기 광경화성 물질을 제거하는 것이 일반적이다. 본 발명에서 사용되는 용어 "오염물"은 이러한 광경화성 물질을 닦거나 둘러싸는 것을 의도하는 것이다.

[0090] 본 발명의 바람직한 방법들은 현재의 조성물을 물품에 적용시키는 것을 포함한다. 비록 수많은 그리고 다양한 클리닝 기술들이 본 발명의 조성물들을 유용하게 사용할 것으로 생각되지만, 본 발명은 초임계 클리닝 기술과 접목시켜 사용하는 것이 특히 유용할 것으로 생각된다. 초임계 클리닝은 미국특허 6,589,355호에 나타나 있으며, 이 특허는 본 발명의 양수인에게 배당되어 있고, 참고로 본 명세서에 첨부되어 있다. 초임계 클리닝 적용을 위하여, 본 클리닝 조성물들, 나아가 HF0-1234(바람직하게 HF0-1234ze), CO<sub>2</sub>와 같은 하나 혹은 그 이상의 추가적인 조성물들 및 초임계 클리닝 적용들과 접목된 사용과 관련하여 알려진 다른 추가적인 조성물들을 포함하는 일정한 구현들이 바람직하다. 특정의 증기 탈지(degreasing) 및 용매 세척 방법들에 접목시켜 본 발명의 세척 조성물들을 사용하기 위한 어떠한 구현들 역시 가능하고 요청된다.

[0091] **인화성 감소방법**

[0092] 특정한 다른 바람직한 구현에 따라서, 본 발명은 유체의 인화성을 감소시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 본 발명의 화합물 또는 조성물을 상기 유체에 첨가하는 단계를 포함한다. 어떠한 광범위한 다른 인화성(flammability) 유체와 연관된 인화성은 본 발명에 따라 감소될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 옥사이드, HFC-152a, 1,1,1-트리플루오로에탄(HFC-143a), 디플루오로메탄(HFC-32), 프로판, 헥산, 옥탄 등을 포함하는 가연성 하이드로플루오로카본 및 탄화수소와 같은 유체와 연관된 인화성이 본 발명에 따라 감소될 수 있다. 본 발명의 목적에 있어서, 인화성 유체는 ASTM E-681등과 같은 어떠한 표준 통상적인 시험방법에 의해 측정되는 바와 같이, 공기에서 인화성 범위를 나타내는 어떠한 유체일 수 있다.

[0093] 본 발명의 화합물 또는 조성물의 어떠한 적합한 양이 본 발명에 따른 유체의 인화성을 감소시키도록 첨가될 수 있다. 이 기술분야에 알려진 바와 같이, 첨가되는 양은 대상 유체의 인화성 정도 및 그 인화성을 감소시키는 것이 바람직한 정도로, 최소 부분적으로 의존할 것이다. 특정한 바람직한 구현에 있어서, 인화성 유체에 첨가되는 화합물 또는 조성물의 양은 결과 유체가 실질적으로 비인화성이 되도록 하는데 효과적이다.

[0094] **플레임(flame) 억제 방법**

[0095] 본 발명은 나아가 플레임을 억제하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 본 발명의 화합물 또는 조성물을 포함하는 유체를 플레임과 접촉시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 조성물과 플레임을 접촉시키는 어떠한 적합한 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 플레임에 분무되거나 붓거나 할 수 있으며, 또한 최소 일부의

플레이미 상기 조성물에 담지될 수 있다. 본 발명의 가르침에 따라, 이 기술분야의 숙련자는 다양한 통상적인 장치 및 본 발명에 사용하는 플레이미 억제 방법을 쉽게 적용할 수 있을 것이다.

[0096] **소독 방법**

[0097] 특히, 의학분야에 사용되는 대부분의 물품, 장치 및 물질은 환자 및 병원직원의 건강 및 안전과 같은 건강 및 안정성을 이유로 사용하기 전에 소독되어야 한다. 본 발명은 소독되는 물품, 장치 또는 물질을, 식 1의 조성물, 바람직하게는 HF0-1234, 그리고 더욱 바람직하게는 HF0-1234ze의 조성물을 포함하는 본 발명의 화합물 또는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는 소독방법을 제공한다. 기존에 알려져 있고 본 발명과 접촉시켜 사용이 적합하다고 고려되는 소독 약품들은 많이 알려져 있는 반면, 바람직한 구현화의 경우에 소독 약품은 에틸렌 옥사이드(EO), 포름알데히드, 과산화수소, 이산화염소, 오존 및 이들의 화합물을 포함한다. 이러한 구현에 있어서, 에틸렌 옥사이드는 바람직한 소독 약품이다. 본 발명의 가르침에 따라, 이 기술분야의 숙련자는, 관련되는 소독 약품 및 본 발명의 소독 조성물들 및 방법들에 접목되어 사용되는 본 발명의 화합물의 비율을 결정할 수 있을 것이고, 나아가 그러한 모든 범위들은 본 명세서에서의 넓은 범위 안에 포함된다. 에틸렌 옥사이드와 같은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 특정 소독 약품들은 비교적 인화성 조성물들이고, 본 발명에 의한 화합물들은 본 발명의 조성물들에, 양적으로 조성물에 존재하는 다른 화합물들과 같이, 받아들여질 수 있는 레벨까지 소독 조성물의 인화성을 낮추는데 효과적인 양만큼 포함된다.

[0098] 이러한 방법은 고온 또는 저온 소독 방법일 수 있다. 특정한 구현에 있어서, 고온 소독은 소독되는 물품, 장치 또는 물질을 본 발명의 화합물 또는 조성물을 포함하는 고온 유체에 약 250 내지 270°F의 온도에서, 바람직하게는 실질적으로 밀봉된 챔버에서 노출시키는 단계를 포함한다. 일반적으로 상기 공정은 약 2시간 미만 내에 완료될 수 있다. 그러나, 플라스틱 물품 및 전기 부품과 같은 일부 물품은 이러한 고온에서 견딜 수 없기 때문에, 저온 소독이 요구된다. 저온 소독에 있어서, 소독되는 물품은 상온에서 약 200°F까지, 더욱 바람직하게는 상온에서 100°F까지의 온도에서 본 발명의 조성물을 포함하는 유체에 노출된다.

[0099] 본 발명의 저온 소독은 실질적으로 밀봉, 바람직하게는 에어 타이트된, 챔버에서 수행되는 최소 2-단계 공정이 다. 제 1단계(소독 단계)에서, 세척되고 가스 투과성 백에 쌓인 물품이 상기 챔버 내에 위치된다. 그 다음 진공으로 뽑아내고 공기를 스팀으로 교체하여 챔버로부터 공기를 배출시킨다. 특정한 구현에 있어서, 챔버 내에 스팀을 주입하여 상대습도가 바람직하게는 약 30 내지 70%로 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 습도는 원하는 상대습도가 이루어진 후에 챔버 내에 도입되어 소독제의 소독 효율성을 최대화시킬 수 있다. 소독제가 래핑을 투과하고 물품의 공간에 도달하도록 충분한 시간이 지난 후에, 상기 소독제와 스팀을 챔버로부터 배출시킨다.

[0100] 본 발명의 바람직한 제 2단계(통기(aeration) 단계)에서, 상기 물품은 소독 잔류물을 제거하기 위해 통기된다. 이러한 잔류물의 제거는 독성 소독제의 경우에 특히 중요한 것이나, 본 발명의 실질적으로 비-독성 화합물이 사용되는 경우에는 임의적인 것이다. 일반적인 통기 공정은 에어워시, 연속 통기 및 이들의 혼합을 포함한다. 에어워시는 배치 공정이며, 일반적으로 상대적으로 단기간, 예를 들어, 12분 동안 챔버를 탈기한 다음 상기 챔버 내에 상압 이상에서 공기를 도입하는 것을 포함한다. 이러한 사이클은 소독제 제거가 원하는 만큼 이루어질 때까지 수시간 반복된다. 일반적으로, 연속 통기는 챔버의 한 면에 도입구를 통해 공기를 도입한 다음 배출구에 약간의 진공을 적용하여 챔버의 다른 면의 배출구를 통해 이를 드로잉하는 것을 포함한다. 일반적으로, 상기 두 개의 시도가 결합된다. 예를 들어, 일반적인 시도는 에어워시 후에 통기 사이클을 수행하는 것을 포함한다.

[0101] **실시예**

[0102] 다음 실시예를 통하여 본 발명을 설명하고자 하며, 이로써 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0103] 실시예 1

[0104] 성능계수(COP)는 일반적으로 적용되는 냉매 수행성의 척도이며, 특히, 냉매의 증발 또는 응축을 포함하는 특정한 가열 또는 냉각 사이클에서 냉매의 상대적인 열역학적인 효율성을 나타내는데 유용한 것이다. 냉매 공학에서, 이러한 용어는 증기를 압축하는 컴프레서에 의해 적용되는 에너지에 대한 유용한 냉매의 비율을 나타내는 것이다. 냉매의 용량은 주어진 냉매의 용적 유속에 대하여 정량적인 열을 펌프하는 컴프레서의 혼화성의 척도를 제공하는 냉각 또는 가열의 양을 나타내는 것이다. 즉, 주어진 특정한 컴프레서, 보다 높은 용량을 갖는 냉매는 보다 높은 냉각 또는 가열 능력을 전달할 것이다. 특정한 조작 조건에서의 냉매 COP 측정 수단은 표준 냉매 순환 분석 기술을 사용하여 냉매의 열역학적 특성으로부터 기인한다(예를 들어, R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Chapter 3, Prentice-Hall, 1988을 참고바람.).

[0105] 컴프레서 도입구 온도가 약 50°F인 등엔트로피선의 압축하에서 콘덴서 온도가 약 150°F이며, 증발기 온도가 약 -35°F인 냉매/에어 컨디셔닝 순환 시스템이 제공된다. COP는 응축 및 증발 온도의 범위에서 본 발명의 일부 조성물에 대하여 측정하였으며, COP 값 1.00, 용량값 1.00 및 방출온도 175°F인 HFC-134a를 기준으로, 다음 표 1에 나타낸다.

표 1

냉매 조성물	상대적인 COP	상대적인 용량	방출온도(°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 1234yf	0.98	1.10	168

[0107] 이 실시예는 본 발명의 조성물과 함께 사용되는 특정한 바람직한 화합물이 각각 HFC-134a보다 우수한 에너지 효율성을 가지며(1.00과 비교하여 1.02, 1.04, 및 1.13), 본 발명의 냉매 조성물을 사용하는 컴프레서는 방출 온도를 생성할 것이며(175와 비교하여 158, 165 및 155), 이러한 결과는 유지 문제성이 감소되기 때문에 이로 인한 것임을 보여준다.

[0108] 실시예 2

[0109] 다양한 냉각 윤활제와 HFO-1225ye 및 HFO-1234ze의 혼화성을 시험하였다. 시험된 윤활제는 미네랄 오일(C3), 알킬벤젠(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. 각 냉매/오일 혼합물의 경우에, 본 발명의 화합물을 윤활제 5, 20 및 50중량%로 조절하여 시험하였다.

[0110] 윤활 조성물은 헤비-월(heavy-walled)으로 된 유리 튜브에 위치된다. 각 튜브는 탈기되며, 본 발명에 따른 냉매 화합물을 첨가하고 그 다음 상기 튜브를 밀봉하였다. 그 다음 상기 튜브를 공기 배스 환경 챔버에 넣고, 온도를 약 -50 내지 70°C의 온도로 변화하였다. 약 10°C의 간격으로, 상기 튜브의 장입물이 하나 이상의 액체상으로 존재함을 육안으로 관찰하였다. 하나 이상의 액체 상이 관찰되는 경우에, 혼합물은 비혼화성인 것으로 기록된다. 단지 한 개의 액체상이 관찰되는 경우에, 상기 혼합물은 혼화성인 것으로 기록된다. 두 개의 액체상이 관찰되는 경우에, 하나의 액체 상이 매우 작은 부피만을 차지하나, 상기 혼합물은 부분적으로 혼화성인 것으로 기록된다.

[0111] 상기 폴리알킬렌 글리콜 및 에스테르 오일 윤활제는 폴리알킬렌 글리콜과HFO-1225ye 혼합물을 제외하고, 모든 온도 범위에 대하여 시험된 모든 범위 내에서 혼화성인 것으로 판단되었으며, 상기 냉매 혼합물은 -50 내지 -30°C의 온도범위에 대하여 비혼화성이었으며, -20 내지 50°C의 범위에 대하여 부분적으로 혼화성이었다. 60°C에서, 냉매 내의 PAG 50중량%에서, 상기 냉매/PAG 혼합물은 혼화성이었다. 70°C에서, 냉매 내의 윤활제 5중량% 내지 냉매 내의 윤활제 50중량%가 혼화성이었다.

[0112] 실시예 3

[0113] 냉각 및 에어 컨디셔닝 시스템에 사용되는 금속과의 접촉에서 본 발명의 냉매 화합물 및 조성물과 PAG 윤활유의 혼화성은 350℃에서 시험되며, 이는 다양한 냉각 및 에어 컨디셔닝 적용에서 매우 엄격한 것을 나타낸다.

[0114] 알루미늄, 구리, 및 강철 쿠폰을 헤비-웰 유리 튜브에 첨가한다. 2그램의 오일을 상기 튜브에 첨가한다. 그 다음 상기 튜브를 탈기하고 1그램의 냉매를 첨가한다. 상기 튜브를 1주동안 350°F의 오븐에 넣고 육안으로 관찰하였다. 노출기간의 말기에, 상기 튜브를 제거하였다.

[0115] 다음 오일 및 본 발명의 화합물의 혼합물에 대하여 이러한 방법을 수행하였다:

[0116] a) HFC-1234ze 및 GM Goodwrench PAG 오일

[0117] b) HFC-1243zf 및 GM Goodwrench 오일 PAG 오일

[0118] c) HFC-1234ze 및 MOPAR-56 PAG 오일

[0119] d) HFC-1243zf 및 MOPAR-56 PAG 오일

[0120] e) HFC-1225ye 및 MOPAR-56 PAG 오일

[0121] 모든 경우에, 상기 튜브 내의 장입물의 외관에 최소한의 변화가 있었다. 본 발명의 냉매 화합물 및 조성물은 냉각 및 에어 컨디셔닝 시스템에서 발견되는 알루미늄, 강철 및 구리와 접촉시에 안정하였으며, 이러한 조성물에는 윤활유와 유사한 종류가 포함되며 이러한 형태의 시스템에 이러한 조성물이 사용됨을 나타낸다.

[0122] 비교예

[0123] 알루미늄, 구리 및 강철 쿠폰을 미네랄 오일 및 CFC-12와 함께 헤비-웰 유리 튜브에 첨가하고 실시예 3과 같이 1주 동안 350℃에서 가열하였다. 노출 말기에, 상기 튜브를 제거하고 육안으로 관찰하였다. 액체 장입물은 텀(tum) 블랙으로 관찰되었으며, 이는 튜브 내의 장입물이 심하게 분해됨을 나타낸다.

[0124] CFC-12 및 미네랄 오일은 다양한 냉매 시스템 및 방법에서 선택되어 왔다. 이에 따라, 본 발명의 냉매 화합물 및 조성물은 종래 기술에서 광범위하게 사용되는 냉매-윤활유 혼합물보다 일반적으로 사용되는 윤활유와의 보다 나은 상당한 안정성을 갖는다.

[0125] 실시예 4

[0126] \*본 실시예는 본 발명의 바람직한 구현의 하나에 의한 발포제(blowing agent)의 사용, 다시 말해 본 발명에 의한 HFO-1234ze의 사용 및 폴리올 폼(polyol foam)의 생산을 나타낸다. 상기 폴리올 폼 공식의 화합물들은 하기 표에 의해 작성된다.

표 2

[0127]	폴리올 성분*	PBW
	Voranol 490	50
	Voranol 391	50
	물	0.5
	B-8462(계면활성제)	2.0
	Polycat 8	0.3

Polycat 41	3.0
HFO-1234ze	35
합계	140.8
이소시아네이트	
M-20S	123.8 인덱스 1.10

[0128] \*Voranol 490은 수크로우스를 베이스로 하는 폴리올이며, Voranol 391은 톨루엔 디아민을 베이스로 하는 폴리올이고, 각각은 Dow Chemical에서 입수 가능. B-8462는 Degussa-Goldschmidt에서 입수 가능. Polycat 촉매들은 3급 아민을 베이스로 하며, Air Products에서 입수 가능. 이소시아네이트 M-20S는 Bater LLC 제품임.

[0129] 상기 폼은 성분들의 첫 번째 혼합에 의하여 준비되었으나, 발포제의 첨가는 없었다. 두 개의 Fisher-Porter 튜브들은 각각 약 52.6 g의 폴리올 혼합물(발포제가 없는)로 채워지고 봉합되었으며 냉장고에서 냉각되고 약간의 진공을 형성하였다. 가스 뷰렛을 사용하여, 약 17.4그램의 HFO-1234ze를 각각의 튜브에 가하고, 튜브들을 초음파 수조(bath)의 따뜻한 물에 위치하여 30분 동안 유지하였다. 생성된 용액은 흐리며, 상온에서 증기압 측정값이 약 70 psig의 증기압을 가리켜, 용액에 발포제가 없음을 나타낸다. 그리고나서 상기 튜브들은 27°F의 냉동고에 2시간 동안 넣어둔다. 증기압은 다시 측정되고 14psig인 것이 발견된다. 이소시아네이트 혼합물, 약 87.9g을 금속 컨테이너에 위치하여 냉장고 속에 약 50°F로 냉각한다. 상기 폴리올 튜브들을 그리고나서 열고, 금속 혼합 컨테이너(약 100g의 폴리올 블렌드가 사용된)속에서 계량한다. 그리고나서 냉각된 금속 컨테이너로부터 상기 이소시아네이트가 즉시 폴리올로 부어지고 10초 동안 3000RPM으로 더블 프로펠러를 가진 공기 믹서로 섞인다. 상기 블렌드는 교반과 함께 즉시 거품이 발생하며, 8×8×4 인치의 박스로 부어지고, 발포시킨다. 거품 때문에, 크림 타임(cream time)은 측정될 수 없다. 폼은 4분의 겔 타임과 5분의 비점착성(tack free) 타임을 갖는다. 상기 폼은 그리고나서 상온에서 2일간 양생된다.

[0130] 상기 폼은 그리고나서 물리적 성질을 측정하기에 알맞은 샘플들로 잘라졌고, 밀도가 2.14 pcf임이 밝혀졌다. K-factor들이 측정되었고 이하와 같이 나타나진다.

표 3

온도	K, BTU In/Ft <sup>2</sup> h°F
40°F	.1464
75°F	.1640
110°F	.1808

[0131] 실시예 5

[0132] 본 실시예는 본 발명의 두 개의 바람직한 구현에 의한 발포제의 사용을 나타내는바, 즉 HFO-1234ze 및 HFO-1234-yf, 그리고 폴리스티렌 폼의 생산에 관한 것이다. 실험 기구 및 실험 계획안은 특정 발포제 및 폴리머가 폼을 생산할 수 있는지 및 상기 폼의 품질에 의하여 도움되는 것으로 정하였다. 그라운드 폴리머(Dow Polystyrene 685D) 및 필수적으로 HFO-1234ze로 구성된 발포제가 용기 안에서 결합된다. 용기의 스케치가 하기에 명시되어 있다. 상기 용기의 부피는 200cm<sup>3</sup>이며, 두개의 파이프 플랜지와 2인치 지름 스케줄 40 스테인리스 스틸 파이프 4인치 길이(도1 참고)로 만들어진다. 상기 용기는 약 190°F에서 약 285°F의 온도로 고정된, 바람직하게는 폴리스티렌에 대해 265°F로 오븐 안에 놓여지며, 온도 평형에 도달할 때까지 놓아둔다.

[0134] 그리고나서 상기 용기의 압력이 낮춰지며, 빠르게 발포 폴리머를 생산한다. 상기 발포제는 상기 폴리머가 그것에 녹아 들어감에 따라 상기 폴리머를 가소성화시킨다. 이 방법에 의해 생산된 두 폼의 결과적인 밀도는 따라서 표 4에 나타나 있으며, trans-HFO-1234ze 및 HFO-1234yf를 사용하여 생산된 폼의 밀도에 의하여 도 1에 그려져 있다. 상기 데이터들은 본 발명에 의하여 폼 폴리스티렌이 얻어질 수 있다는 것을 보여준다. 폴리스티렌을 사용한 R1234ze에 관하여 상기 다이의 온도는 약 250°F이다.

표 4

[0135]

온도(°F)	Dow Polystyrene 685D 폼 밀도(lb/ft <sup>3</sup> )	
	trans-HFO-1234ze	HFO-1234yf
275	55.15	
260	22.14	14.27
250	7.28	24.17
240	16.93	

도면

도면1

