



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201932438 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：107142319

(22)申請日：中華民國 95 (2006) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl.：

*C07C21/18 (2006.01)**B08B3/08 (2006.01)**B05B11/06 (2006.01)**B01D11/00 (2006.01)**B65D83/14 (2006.01)*

(30)優先權：2005/06/24 美國

60/693,853

(71)申請人：美商哈尼威爾國際公司(美國) HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (US)
美國

(72)發明人：辛吉拉傑 S SINGH,RAJIV S. (US)；法姆漢格 T PHAM,HANG T. (US)；威爾森大衛 P WILSON,DAVID P. (US)；湯瑪斯雷蒙 H THOMAS,RAYMOND H. (US)；史巴茲馬克 W SPATZ,MARK W. (US)；麥狄克夫大衛 A METCALF,DAVID A. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：1 項 圖式數：1 共 49 頁

(54)名稱

含有經氟取代之烯烴之組合物

COMPOSITIONS CONTAINING FLUORINE SUBSTITUTED OLEFINS

(57)摘要

本發明揭示四氟丙烯，尤其係(HFO-1234)在包括製冷設備在內之多種應用中的各種用途。此等材料通常可用作加熱及冷卻致冷劑、用作發泡劑、用作氣溶膠推進劑、用作溶劑組合物、以及用作滅火劑及抑燃劑。

Various uses of tetrafluoropropenes, particularly (HFO-1234) in a variety of applications, including refrigeration equipment, are disclosed. These materials are generally useful as refrigerants for heating and cooling, as blowing agents, as aerosol propellants, as solvent composition, and as fire extinguishing and suppressing agents.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有經氟取代之烯烴之組合物

【英文發明名稱】

COMPOSITIONS CONTAINING FLUORINE SUBSTITUTED
OLEFINS

【技術領域】

本發明係關於在多種應用(尤其包括諸如製冷系統等熱傳遞系統)中具有效用之組合物、方法及系統。在若干較佳態樣中，本發明係關於包括至少一種本發明之多氟化烯烴的致冷劑組合物。

【先前技術】

已發現基於氟碳化合物之流體在許多商業及工業應用中具有廣泛用途，包括用作諸如空氣調節、熱幫浦及製冷系統等系統中之工作流體、用作氣溶膠推進劑、用作發泡劑、用作熱傳遞媒介、及用作氣體介電質。由於至今仍在此等應用中使用的某些組合物在使用後引起某些可疑之環境問題(包括相當高之全球變暖潛在可能性)，所以人們越來越期望使用具有較低(或甚至為零)之臭氧消耗潛在可能性的流體，例如氫氟碳化合物(「HFC」)。因此，需要使用不含氯氟碳化合物(「CFC」)或氫氯氟碳化合物(「HCFC」)之流體。而且，某些HFC流體可能具有與其相關的相當高之全球變暖潛在可能性，因此期望使用在保持用途性質之期望性能的同時具有盡可能低的全球變暖潛在可能性之氫氟碳化合物或其他氟化流體。另外，在某些環境中期望使用在沸騰及蒸發時實質上不會分餾的單組份流體或類似共沸物之混合

物。

多年以來，在許多應用中某些氟碳化合物一直是諸多熱交換流體(例如致冷劑)中之較佳組份。舉例而言，氟代烷(例如，氟氯甲烷及氟氯乙烷衍生物)由於具有獨特的化學及物理性質組合，已廣泛使用作為致冷劑在包括空氣調節及熱幫浦應用在內的應用中。許多普遍應用於蒸氣壓縮系統之致冷劑係單一組份流體或共沸混合物。

如上所述，近年來，人們越來越關注對地球大氣及氣候的潛在破壞，且某些基於氯之化合物在此方面已被確認為特別有問題。由於許多含氯組合物(例如，氯氟碳化合物(CFC)、氯氟碳化合物(HCF)及諸如此類)皆連帶有臭氧消耗性，因此，使用此類組合物在諸如製冷系統及空氣調節系統等熱傳遞系統中作為工作流體已變得不受歡迎。因此，人們越來越需要新穎氟碳化合物及氫氟碳化合物與組合物以作為迄今用於此等及其他應用中之組合物的有吸引力之替代物。舉例而言，人們期望藉由使用不會消耗臭氧層之不含氯的致冷劑化合物(例如，氫氟碳化合物(HFC))替代含氯致冷劑來改進含氯製冷系統。一般而言之在工業上，及特定言之在熱傳遞工業中，一直在尋找可作為CFC及HCFC替代物且可視為對環境安全之CFC及HCFC替代物的基於氟碳化合物之新穎混合物。然而，至少對於熱傳遞流體而言，通常人們認為重要的是任一潛在替代物亦必須具有許多受到最廣泛應用之流體所具有的性質，例如，尤其是極佳熱傳遞性質、化學穩定性、低毒性或無毒性、不易燃性及/或潤滑劑相容性。

申請者已逐漸認識到潤滑劑相容性在許多應用中的特別重要性。更具體而言，人們非常期望製冷流體能夠與大多數製冷系統中所

用壓縮機裝置中使用之潤滑劑相容。遺憾的是，包括HFC在內的許多不含氯之製冷流體在通常與CFC及HFC一起使用的各類型潤滑劑(包括(例如)礦物油、烷基苯或聚(α -烯烴))中相對不溶及/或難於混溶。為使一製冷流體-潤滑劑組合在壓縮製冷、空氣調節及/或熱幫浦系統中以期望效率水平工作，該潤滑劑應能在寬範圍之操作溫度下充分溶於該製冷流體中。此溶解性可降低潤滑劑之黏度並使其更易於流過整個系統。若缺少此溶解性，則潤滑劑會易於滯留在該製冷、空氣調節或熱幫浦系統之蒸發器螺旋管以及此系統之其他部分中，從而降低系統效率。

就使用效率而言，應重點注意的是，致冷劑熱力學性能或能量效率之損失可能會藉由因電能需求增加引起礦物燃料用量增加進而對環境造成二次影響。

而且，人們通常期望CFC致冷劑替代物係有效的且不需對目前用於CFC致冷劑之習用蒸氣壓縮技術進行較大的工程學改變。

對於許多應用而言，易燃性係另一重要性質。即，據認為在許多應用中，尤其包括在熱傳遞應用中，使用不易燃組合物係十分重要的或係必需的。因此，在此等組合物中使用不易燃化合物通常較為有利。本文所用術語「不易燃」係指根據2002年之ASTM標準E-681確定為不易燃之化合物或組合物，所述標準以引用方式併入本文中。遺憾的是，許多原本期望在致冷劑組合物中使用之HFC係易燃的。舉例而言，氟代烷二氟乙烷(HFC-152a)及氟烯烴1,1,1-三氟丙稀(HFO-1234zf)各自皆為易燃的，因此該等不適合用於許多應用中。

已有人提出使用高級氟烯烴(即具有至少5個碳原子之氟取代烯

烴)作為致冷劑。美國專利第4,788,352號– Smutny係關於具有至少一定不飽度之氟化C₅至C₈化合物之製備。Smutny專利認為此等已知高級烯烴可用作致冷劑、殺蟲劑、介電質流體、熱傳遞流體、溶劑及各種化學反應之中間體(參見第1行，第11至22列)。

儘管Smutny中所述氟化烯烴在熱傳遞應用中可能具有一定程度的有效性，但據信此等化合物亦可能具有某些缺點。舉例而言，某些此等化合物可能易於破壞基板，尤其是常用塑料製品，例如丙烯酸樹脂及ABS樹脂。而且，由於Smutny中所述高級烯烴化合物可能具有一定程度之可由殺蟲劑活性引起的毒性(如Smutny中所述)，因此，此等化合物亦可能不適合某些應用。同時，此等化合物可能具有一過高沸點以致使其不可用作某些應用之致冷劑。

氟溴甲烷及氟氯溴甲烷衍生物，尤其係三氟溴甲烷(Halon 1301)及二氟氯溴甲烷(Halon 1211)已作為諸如飛機艙及電腦房等封閉區域之滅火劑得到廣泛應用。然而，各種哈龍(halon)之使用正逐漸停止此乃因其臭氧消耗較高之故。此外，由於哈龍常常用於存在人類之區域，因此適宜替代物亦必須在抑燃或滅火所需濃度下對人類安全。

因此，申請者已逐漸認識到人們對可潛在用於包括蒸氣壓縮加熱與冷卻系統及方法在內之多種應用的同時可避免一或多種上述缺點之組合物的需求，且尤其是對熱傳遞組合物、滅火/抑燃組合物、發泡劑、溶劑組合物及相容劑的需求。

【發明內容】

申請者已發現，包含一或多種C₃至C₆氟烯烴且更佳為C₃或C₄氟烯烴之組合物(較佳為熱傳遞組合物)可滿足上述需求及其他需求，該

等氟烯烴較佳為具有下式I之化合物：



其中X係一經取代或未經取代之不飽和的C₂、C₃、C₄或C₅基團，每個R獨立係Cl、F、Br、I或H，且z係1至3。在某些較佳實施例中，本發明之氟烯烴具有至少四(4)個鹵素取代基，其中至少三個係F且甚至更佳該等取代基皆不為Br。

對於其中存在至少一個Br取代基之實施例而言，該化合物較佳不包含氫。在此等實施例中，通常亦較佳係Br取代基位於一不飽和碳原子上，且甚至更佳係Br取代基位於一非末端不飽和碳原子上。此類別之一尤佳實施例係CF₃CBr=CF₂，包括其所有同分異構體。

在某些實施例中，極佳係式I化合物包括具有3至5個氟取代基之丙烯、丁烯、戊烯及己烯，其中可存在或不存在其他取代基。在某些較佳實施例中，R皆不為Br且不飽和基團較佳不含Br取代基。在某些實施例中，尤佳的丙烯係四氟丙烯(HFO-1234)及氟氯丙烯，例如三氟單氯丙烯(HFCO-1233)且甚至更佳為CF₃CCl=CH₂(HFO-1233xf)及CF₃CH=CHCl(HFO-1233zd)。

在某些實施例中，較佳者係五氟丙烯，尤其包括彼等其中末端不飽和碳上存在一氫取代基之五氟丙烯，例如CF₃CF=CFH (HFO-1225yez)，特定言之，此乃因申請者已發現，至少與化合物CF₃CH=CF₂ (HFO-1225zc)相比此等化合物具有程度相對較低之毒性。

在某些實施例中，尤佳丁烯係氟氯丁烯。

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

(HFO-1234ze)二者。本文所用術語HFO-1234ze一般係指1,1,1,3-四氟丙烯，與其係呈順式抑或反式形式無關。本文所用術語「順式HFO-1234ze」及「反式HFO-1234ze」分別用以闡述1,1,1,3-四氟丙烯之順式-及反式-形式。因此，術語「HFO-1234ze」在其範圍內涵蓋順式HFO-1234ze、反式HFO-1234ze、及該等之全部組合及混合物。

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

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

本發明亦提供使用本發明組合物之方法及系統，包括用於熱傳遞、改進現存熱傳遞設備、替代現存熱傳遞系統中之現存熱傳遞流體的方法及系統。在某些情形下，本發明組合物亦可用於發泡體發泡、溶劑化、調味品及香料提取及/或遞送、氣溶膠生成、非氣溶膠推進

在極佳實施例中，Y係CF₃，n係0或1(最佳為0)且至少一個其餘的R係F且較佳地R皆不為Br或者當存在Br時，該化合物中不含氫。

申請者認為：一般而言，上述式I及式II化合物通常在熱傳遞組合物(概言之)及致冷劑組合物(特定言之)中有效並呈現效用。本發明組合物亦可用作發泡劑組合物、相容劑、氣溶膠、推進劑、香料、調味品調配物、溶劑組合物及充氣劑組合物。然而，申請者已驚奇且意外地發現：某些具有符合上述化學式之結構的化合物與其他此類化合物相比可呈現出相當期望的低水平毒性。會很容易地理解，此發現具有潛在的巨大優勢及益處，不僅對致冷劑組合物之調配如此，而且對任何及所有含有符合上述化學式之相對有毒化合物之組合物的調配亦如此。更具體而言，申請者認為相對較低毒性水平係與式II化合物有關，較佳係與如下式II化合物有關：其中Y係CF₃，n係0或1，其中不飽和某端碳原子上有至少一個R係H，且其餘R中至少有一個係F或Cl。申請者亦認為此等化合物之所有結構異構體、幾何異構體及立體異構體均係有效的且具有有利的較低毒性。

在某些較佳實施例中，本發明化合物包括一或多個C₃或C₄HFO(較佳為C₃HFO)且較佳係一符合其中X係一鹵素取代之C₃烯烴且z係3之式I的化合物。在某些此等實施例中，X係氟及/或氯取代之C₃烯烴，其中在某些實施例中，下列C₃烯烴基團較佳：



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

在某些較佳實施例中，本發明化合物包括一C3或C4 HFCO，較佳為C3 HFCO，且更佳為符合下式II之化合物：其中Y係 CF_3 ，n係0，不飽和某端碳上有至少一個R係H且至少一個其餘R係Cl。HFCO-1233係一此較佳化合物之實例。

在極佳實施例中，尤其是包括上述低毒性化合物之實施例中，n係0。在某些極佳實施例中，本發明組合物包含一或多種四氟丙烯，該等四氟丙烯包括HFO-1234yf、(順式)HFO-1234ze及(反式)HFO-1234ze，其中HFO-1234ze通常較佳。儘管(順式)HFO-1234ze與(反式)HFO-1234ze之性質至少在某些方面有差異，但本發明涵蓋單獨或與其他化合物(包括其立體異構體)一起適用於本文所述每種應用、方法及系統之每一此等化合物。舉例而言，(反式)HFO-1234ze由於其沸點(-19°C)相對較低而可較佳地用於某些系統中，而具有+9°C之沸點的(順式)HFO-1234ze在其他應用中會較佳。當然，在許多實施例中，順式-及反式-同分異構體之組合可能為可接受的及/或較佳者。因此，應理解，除非另有說明，否則術語「HFO-1234ze」及1,3,3,3-四氟丙烯係指兩種立體異構體，且此術語之使用意欲表明：可將順式-及反式-形式應用於及/或其可用於所述目的。

HFO-1234化合物係已知材料且其列示於化學文摘(Cheical Abstracts)資料庫中。藉由各種飽和及不飽和含鹵素C₃化合物之催化氣相氟化生成氟丙烯(例如 $\text{CF}_3\text{CH=CH}_2$)的方法闡述於美國專利第

2,889,379號、第4,798,818號及第4,465,786號中，該等專利各自以引用方式併入本文中。亦以引用方式併入本文中之歐洲專利第EP 974,571號揭示1,1,1,3-四氟丙烯之製備，其係藉由在高溫下使1,1,3,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)於氣相中與基於鉻之觸媒接觸進行，或者藉由使之於液相中與KOH、NaOH、Ca(OH)₂或Mg(OH)₂之醇溶液接觸進行。另外，用於產生本發明化合物之方法概述於共同待決的題為「Process for Producing Fluorpropenes」之美國專利申請案(代理檔案號係H0003789(26267))中，此案亦以引用方式併入本文中。

本發明所用其他較佳化合物包括五氟丙烯，包括其所有同分異構體(例如，HFO-1225)、四-及五-氟丁烯，包括其所有同分異構體(例如，HFO-1354及HFO-1345)。當然，本發明組合物可包含本發明寬範圍內或本發明任一較佳範圍內之任何兩種或兩種以上化合物之組合。

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

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

在某些較佳形式中，本發明組合物具有一不大於約1000，更佳

不大於約500，且甚至更佳不大於約150之全球變暖潛能值(GWP)。在某些實施例中，本發明組合物之GWP係不大於約100且甚至更佳不大於約75。本文所用「GWP」係在100年時間範圍內相對於二氧化碳GWP值量測的，如世界氣象學聯合會之全球臭氧研究及監測項目(World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project)中一篇名為「The Scientific Assessment of Ozone Depletion(臭氧消耗之科學評估)」(2002)的報告中所定義，此報告以引用方式併入本文中。

在某些較佳形式中，本發明組合物較佳亦具有一不大於0.05、更佳不大於0.02且甚至更佳約為0之臭氧消耗潛能值(ODP)。本文所用「ODP」係如在世界氣象學聯合會之全球臭氧研究及監測項目中一篇名為「The Scientific Assessment of Ozone Depletion(臭氧消耗之科學評估)」(2002)的報告中所定義，此報告以引用方式併入本文中。

視特定用途而定，本發明組合物中所含式I化合物(特定言之，係HFO-1234，且甚至更佳為HFO-1234yf)之量可在寬範圍內變化，且含有痕量以上且小於100%之該化合物的組合物涵蓋於本發明之寬範圍內。而且，本發明之組合物可為共沸物、共沸物樣或非共沸物。在較佳實施例中，本發明組合物包含式I化合物，較佳為HFO-1234且甚至更佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf，較佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf，該等化合物之量係自約5重量%至約99重量%且甚至更佳係自約5%至約95%。可將許多額外化合物或組份，包括潤滑劑、穩定劑、金屬鈍化劑、腐蝕抑制劑、抑燃劑及其他可調整該等組合物之特定性質(例如成本)的化合物及/或組份納入本發明之組合物中，且所有此等

化合物及組份之存在係涵蓋於本發明之寬範圍內。在某些較佳實施例中，除式I之化合物(尤其包括HFO-1234ze及/或HFO-1234yf)外，本發明之組合物可包含一或多種下列物質：

三氯氟甲烷(CFC-11)
二氯二氟甲烷(CFC-12)
二氟甲烷(HFC-32)
五氟乙烷(HFC-125)
1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)
1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)
二氟乙烷(HFC-152a)
1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)
1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)
1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)
1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)
水
CO₂。

根據該組合物之特定應用，任何上述本發明化合物以及任何可納入本發明組合物中之額外組份的相對量可在本發明之常見寬範圍內大幅變化，且認為所有此等相對量涵蓋於本發明範圍內。

因此，申請者已認識到：本發明之某些組合物可非常有利地用於諸多應用中。舉例而言，本發明包括與如下應用相關之方法及組合物：熱傳遞應用、發泡體及發泡劑應用、推進劑應用、可噴射組合物應用、消毒應用、氣溶膠應用、相容劑應用、香料及調味品應用、溶

劑應用、清潔應用、充氣劑應用及其他應用。據信，彼等熟悉此項技術者無需進行過多實驗即可容易地使本發明組合物適用於任何及全部此等應用中。

本發明組合物在致冷劑、氣溶膠及其他應用中通常用作如下物質之替代物：諸如二氯二氟甲烷(CFC-12)等CFC、諸如氯二氟甲烷(HCFC-22)等HCFC、諸如四氟乙烷(HFC-134a)等HFC、及諸如CFC-12與1,1-二氟乙烷(HFC-152a)之組合(質量比為73.8:26.2之CFC-12:HFC-152a的組合，稱作R-500)等HFC與CFC之組合。

熱傳遞組合物

本發明之組合物通常適用於熱傳遞應用，即，其可用作加熱及/或冷卻介質，包括用作蒸發冷卻劑。

在蒸發冷卻應用方面，使本發明組合物直接或間接與一待冷卻實體接觸且隨後在實施此接觸的同時使本發明組合物蒸發或沸騰，其中較佳結果係本發明組合物之沸騰氣體自該待冷卻實體吸收熱量。在此等應用中，利用本發明組合物(其較佳呈液體形式)之較佳方式可為，藉由噴射或其他方法將該液體施用於待冷卻實體上。在其他蒸發冷卻應用中，較佳方式可為，使本發明液體組合物自一壓力相對較高的容器中逸出並進入壓力相對較低之環境中，其中待冷卻實體直接或間接與該含有本發明液體組合物之容器接觸，較佳地不需回收或重新壓縮逸出氣體。此類實施例之一特定應用係飲料、食物物品、新穎物品或諸如此類之自冷卻。在本文闡述之本發明之前，此等應用中使用諸如HFC-152a及HFC-134a等先前組合物。然而，近來此等組合物已被視為不適用於此應用，此乃因此等材料會釋放至大氣中進而對環境造

成不利影響之故。舉例而言，美國EPA已確定：此等先前化學物質在此應用中之使用不被接受，此乃因此等化學物質具有較高全球變暖性質且使用其會對環境造成有害影響之故。如本文所述，本發明組合物具有較低全球變暖潛能值及較低臭氧消耗潛能值，故其應在此方面具有明顯優勢。此外，吾人期望亦可找到本發明組合物在製備期間或加速壽命測試期間冷卻電氣或電子組件的實質效用。在加速壽命測試中，快速連續地依次加熱及冷卻該組件以模擬該組件之使用。因此，此等用途在半導體及電腦主板製造工業中會具有特殊優勢。本發明組合物在此方面的另一優勢係當其用於此等應用時，預計該等組合物會呈現不均勻電性質。另一蒸發冷卻應用包括用於暫時使通過導管之液體不連續流動之方法。較佳地，此等方法會包括使該導管(例如，其中有水流過之水管)與本發明之液體組合物接觸且在與該導管接觸的同時使本發明液體組合物蒸發以使其中所含液體冷凍，從而暫時使液體在該導管中停止流動。此等方法在實現於施用本發明組合物之位置的下游位置處對該等導管或與該等導管連接之系統實施之檢修或其他作業方面具有明顯優勢。

儘管本發明涵蓋本發明組合物可包含各種量之本發明化合物，但通常較佳情形為本發明致冷劑組合物包含其量以該組合物計至少約50重量%且甚至更佳至少約70重量%之符合式I、更佳為符合式II之化合物、且甚至更佳為HFO-1234(包括HFO-1234ze及HFO-1234yf)。在某些實施例中，較佳情形係本發明之熱傳遞組合物包含反式HFO-1234ze。在某些較佳實施例中，較佳情形為本發明之熱傳遞組合物包含至少約80%且甚至更佳為至少約90重量%之HFO-1234，且甚至更佳

為HFO-1234yf及/或HFO-1234ze。在某些實施例中，本發明之熱傳遞組合物包含一順式HFO-1234ze與反式HFO1234ze之組合，順式:反式重量比較佳係介於約1:99至約10:99之間、更佳介於約1:99至約5:95之間且甚至更佳介於約1:99至約3:97之間。

較佳對本發明所用氫氟烯烴之相對量加以選擇以產生一具有所需熱傳遞能力，尤其是製冷能力之熱傳遞流體，且該熱傳遞流體同時具有不易燃性。本文所用術語「不易燃的」係指以各種比例在空氣中使用時均為不易燃之流體，如藉由ASTM E-681所量測。

為了增強組合物之某項功能或為組合物提供某項功能，或者在某些情形下為了降低組合物成本，本發明組合物可包含其他組份。舉例而言，本發明之致冷劑組合物(尤其是彼等用於蒸氣壓縮系統者)可包括一潤滑劑，通常其用量係佔該組合物之約30至約50重量%。而且，為達到有助潤滑劑之相容性及/或可溶性之目的，本發明組合物亦可包含諸如丙烷等相容劑。此等相容劑(包括丙烷、丁烷及戊烷)較佳以佔該組合物之自約0.5至約5重量%的量存在。如以引用方式併入本文中之美國專利第6,516,837號所揭示，亦可將表面活性劑與增溶劑之組合添加至本發明組合物中以有助油可溶性。常用製冷潤滑劑，例如在製冷機中與氫氟碳化合物(HFC)致冷劑一起使用之多元醇酯(POE)及聚伸烷基二醇(PAG)、PAG油、聚矽氧油、礦物油、烷基苯(AB)及聚(α -烯烴)(PAO)可與本發明致冷劑組合物一起使用。市售礦物油包括購自Witco之Witco LP 250 (註冊商標)、購自Shrieve Chemical之Zerol 300 (註冊商標)、購自Witco之Sunisco 3GS及購自Calumet之Calumet R015。市售烷基苯潤滑劑包括Zerol 150 (註冊商

標)。市售酯包括二壬酸新戊二醇酯，其可作為Emery 2917 (註冊商標)及Hatcol 2370(註冊商標)購得。其他有用酯包括磷酸酯、二元酸酯及氟代酯。在某些情形中，基於烴之油在由碘碳化合物構成之致冷劑中具有足夠的溶解度，故該碘碳化合物與烴油之組合可能較其他類別之潤滑劑更為穩定。因此，此組合係有利的。較佳潤滑劑包括聚伸烷基二醇及酯。在某些實施例中，聚伸烷基二醇為極佳，此乃因其目前正用於尤其係諸如移動式空調等應用中。當然，可使用不同類別潤滑劑之不同混合物。

因此，本發明方法、系統及組合物適用於(概言之)各種熱傳遞系統及(特定言之)製冷系統，例如空氣調節(包括固定式及移動式空氣調節系統)、製冷、熱幫浦系統及諸如此類。在某些較佳實施例中，本發明組合物可用於原本設計使用HFC致冷劑(例如HFC-134a)或HCFC致冷劑(例如HCFC-22)的製冷系統。本發明較佳組合物往往會呈現HFC-134a及其他HFC致冷劑的許多期望特性，包括與習用HFC致冷劑之GWP一般低或更低的GWP及與該等致冷劑之容量一般高或更高的容量及與該等致冷劑之容量大體類似或大體上相匹配且較佳與之一般高或更高之容量。特定言之，申請者已認識到：本發明組合物之某些較佳實施例往往會呈現相當低的全球變暖潛能值(「GWP」)，較佳低於約1000，更佳低於約500，且甚至更佳低於約150。此外，對於用作許多應用之致冷劑的應用而言，某些本發明組合物(包括闡述於以引用方式併入本文之共同待決專利申請案中之共沸物樣組合物)的相對恆定沸騰性質使得其甚至較諸如R-404A或HFC-32、HFC-125與HFC-134a之組合(HFC-32:HFC-125:HFC134a之重量比例係約23:25:52之組

合，稱作R-407C)等某些習用HFC更為合乎需要。本發明之熱傳遞組合物尤佳可用作HFC-134、HFC-152a、HFC-22、R-12及R-500之替代物。

在某些其他較佳實施例中，本發明組合物用於原本設計為使用CFC-致冷劑之製冷系統中。本發明較佳致冷劑組合物可用於含有通常與CFC-致冷劑一起使用之潤滑劑(例如礦物油、聚烷基苯、聚伸烷基二醇油類及諸如此類)的製冷系統中，或可與其他按慣例與HFC致冷劑一起使用之潤滑劑一起使用。本文所用術語「製冷系統」通常係指採用致冷劑提供冷卻之任一系統或裝置，或此系統或裝置之任一部件或部分。此等製冷系統包括(例如)空氣調節器、電冰箱、冷卻器(包括使用離心壓縮機之冷卻器)、運輸製冷系統、商用製冷系統及諸如此類。

當前，許多現存製冷系統適用於現存致冷劑，且據信，本發明組合物能夠適用於許多此等系統(可進行或不進行系統改進)。在許多應用中，本發明組合物在目前基於某些致冷劑之較小系統中(例如彼等需要較小製冷容量且從而指示需要相對較小壓縮機排量之系統)作為替代物會具有優勢。而且，在出於(例如)效率考慮需要使用較低容量之本發明致冷劑組合物代替較高容量致冷劑的實施例中，本發明組合物的此等實施例可提供一潛在優勢。因此，在某些實施例中較佳係使用本發明組合物，特定言之係大部分由本發明組合物構成且在某些實施例中基本上由本發明組合物構成之組合物作為諸如下列等現存致冷劑之替代物：HFC-134a；CFC-12；HCFC-22；HFC-152a；五氟乙烷(HFC-125)、三氟乙烷(HFC-143a)與四氟乙烷(HFC-134a)之組合

(HFC-125:HFC-143a:HFC134a之重量比係約44:52:4之組合，稱作R-404A)；HFC-32、HFC-125與HFC-134a之組合(HFC-32:HFC-125:HFC134a之重量比係約23:25:52之組合，稱作R-407C)；二氟甲烷(HFC-32)與五氟乙烷(HFC-125)之組合(HFC-32:HFC-125之重量比係約50:50之組合，稱作R-410A)；CFC-12與1,1-二氟乙烷(HFC-152a)之組合(CFC-12:HFC-152a之重量比係73.8:26.2之組合，稱作R-500)；及HFC-125與HFC-143a之組合(HFC-125:HFC143a之重量比係約50:50之組合，稱作R-507A)。在某些實施例中，使用本發明組合物作為由如下組合形成之致冷劑的替代物亦為較佳：HFC-32:HFC-125:HFC134a之重量比係約20:40:40之組合(其稱作R-407A)或HFC-32:HFC-125:HFC134a之重量比係約15:15:70之組合(其稱作R-407D)。據信，本發明組合物在其他應用(例如氣溶膠、發泡劑及諸如此類)中亦適合作為上述組合物之替代物，如本文其他地方所闡釋。

在某些應用中，本發明致冷劑有能力允許較大排量壓縮機的有益使用，從而較其他致冷劑(例如HFC-134a)產生更佳能量效率。因此，對於致冷劑替代物應用而言，本發明致冷劑組合物可提供達成以能量為基礎之競爭優勢的可能性，該等致冷劑替代物應用包括汽車空氣調節系統及裝置、商用製冷系統及裝置、冷卻器、生活用冰箱及冷凍機、通用空氣調節系統、熱幫浦及諸如此類。

當前，許多現存製冷系統適用於現存致冷劑，且據信，本發明組合物適用於許多此等系統(可進行或不進行系統改進)。在許多應用中，本發明組合物作為替代物在目前基於具有相對較高容量之致冷劑的系統中可提供一優勢。而且，在出於(例如)成本考慮需要使用較低

容量之本發明致冷劑組合物代替較高容量致冷劑的實施例中，本發明組合物之此等實施例可提供一潛在優勢。因此，在某些實施例中，較佳係使用本發明組合物，特定言之係包含大部分由HFO-1234、較佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf構成且在某些實施例中基本上由HFO-1234、較佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf構成之組合物作為現存致冷劑(例如HFC-134a)之替代物。在某些應用中，本發明之致冷劑有能力允許較大排量壓縮機的有益使用，從而較其他致冷劑(例如HFC-134a)產生更佳能量效率。因此，對於致冷劑替代物應用而言，本發明致冷劑組合物，尤其係包含HFO-1234yf及/或HFO-1234ze(較佳為反式HFO-1234ze)之組合物可提供達成以能量為基礎之競爭優勢的可能性。

本發明涵蓋：本發明組合物(尤其包括彼等包含HFO-1234yf及/或HFO-1234ze者)在商用空氣調節系統通常使用之冷卻器中亦具有優勢(在原始系統中或當用作諸如CFC-11、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、R-500及R-507A等致冷劑之替代物時)。在某些此等實施例中，較佳在本發明組合物尤其係彼等包含HFO-1234yf及/或HFO-1234ze之本發明組合物中納入以重量計介於約0.5至約30%間之補充抑燃劑，且在某些情形中更佳為0.5%至約15重量%且甚至更佳介於約0.5至約10%間之補充抑燃劑。在此方面應注意的是：本發明組合物之某些HFO-1234及/或HFO-1225組份在某些實施例中可用作該組合物中其他組份之抑燃劑。因此，在本文中時常將該組合物中除HFO-1234及HFO-1225以外的具有抑燃劑功能之組份稱作補充抑燃劑。

在某些較佳實施例中，除式I化合物(特定言之係HFO-1234，包

括HFO-1234ze及HFO-1234yf)之外，本發明組合物亦可包含一或多種下列額外化合物，主要原因在於該等額外化合物會對熱傳遞特性、成本及諸如此類產生影響。因此，可將下列組份作為輔助熱傳遞流體(或在冷卻作業之情形中作為輔助致冷劑)納入該等組合物中：

三氯氟甲烷(CFC-11)

二氯二氟甲烷(CFC-12)

二氟甲烷(HFC-32)

五氟乙烷(HFC-125)

1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)

1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)

二氟乙烷(HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)

1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)

1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)

水

CO₂。

發泡劑、發泡體及可發泡組合物

發泡劑亦可包含一或多種本發明組合物或由其構成。如上所述，本發明組合物可包含各種量之本發明化合物。然而，通常較佳情形係：對於根據本發明用作發泡劑之較佳組合物而言，符合式I且甚至更佳符合式II之化合物係以該組合物計至少約5重量%且甚至更佳至少約15重量%之量存在。在某些較佳實施例中，發泡劑包含至少約50

重量%之本發明組合物，且在某些實施例中，發泡劑基本上由本發明組合物構成。在某些較佳實施例中，除HFO-1234(較佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf)之外，本發明發泡劑組合物亦包括一或多種輔助發泡劑、填充劑、蒸汽壓調節劑、抑燃劑、穩定劑及類似佐劑。作為實例，可將各種量之一或多種下列組份納入本發明某些較佳發泡劑中：

二氟甲烷(HFC-32)

五氟乙烷(HFC-125)

1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)

1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)

二氟乙烷(HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)

1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)

1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)

水

CO₂。

本發明涵蓋：本發明發泡劑組合物可含量較佳為以組合物重量計至少約15%之HFO-1234yf、順式HFO-1234ze、反式HFO1234ze或兩種或兩種以上此等物質之組合。在某些較佳實施例中，本發明發泡劑組合物包含一順式:反式之重量比係約1:99至約10:99且甚至更佳約1:99至約5:95的順式HFO-1234ze與反式HFO1234ze之組合。

在其他實施例中，本發明提供可發泡組合物。本發明可發泡組合物通常包含一或多種能夠形成具有常見蜂窩狀結構之發泡體的組份

及一本發明之發泡劑。在某些實施例中，一或多種組份包含一能夠形成發泡體之熱固性組合物及/或若干可發泡組合物。熱固性組合物之實例包括聚胺基甲酸酯及聚異氰酸酯發泡體組合物以及酚醛發泡體組合物。在此等熱固性發泡體實施例中，納入一或多種本發明組合物以作為可發泡組合物中的發泡劑或發泡劑的一部分，或作為具有兩個或兩個以上部分之可發泡組合物的一部分，該可發泡組合物較佳包含一或多種能夠在適宜條件下反應及/或發泡以形成一發泡體或蜂窩狀結構之組份。在某些其他實施例中，一或多種組份包括熱塑性材料，尤其是熱塑性聚合物及/或樹脂。熱塑性發泡體組份之實例包括聚烯烴，例如聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及聚對苯二甲酸乙二酯(PET)，以及由該等形成之發泡體，較佳為低密度發泡體。在某些實施例中，該熱塑性可發泡組合物係一可擠出組合物。

本發明亦係關於發泡體，且較佳為閉孔發泡體，其係自含有包含本發明組合物之發泡劑的聚合物發泡體調配物製備而成。在其他實施例中，本發明提供可構成熱塑性或聚烯烴發泡體(例如，聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及聚對苯二甲酸乙二酯(PET)發泡體，較佳為低密度發泡體)之可發泡組合物。

彼等熟悉此項技術者會瞭解：尤其是就本文所含揭示內容而言，形成本發明發泡劑及/或向可發泡組合物中添加本發明發泡劑之順序及方式一般不會影響本發明之可作業性。舉例而言，在可擠出發泡體之情形中，有可能不可將發泡劑之各種組份甚至為本發明組合物之組份在添加至擠出設備中之前混合，或甚至不可將該等組份添加至擠出設備之相同位置。因此，在某些實施例中，可能需要在擠出機之

第一位置處(該第一位置係位於添加該發泡劑一或多種其他組份之位置的上游)加入一或多種發泡劑組份以期望該等組份會在該擠出機中混合在一起及/或以此方式更有效地作業。然而，在某些實施例中，需預先混合發泡劑的兩種或兩種以上種組份並將其一起直接加入或作為預混合物的一部分加入可發泡組合物中，隨後可將該預混合物再添加至可發泡組合物之其他部分。

在某些較佳實施例中，亦可將分散劑、蜂窩狀結構穩定劑、表面活性劑及其他添加劑摻入本發明發泡劑組合物中。可視情況但較佳添加表面活性劑以用作蜂窩狀結構穩定劑。某些代表性材料係以DC-193、B-8404及L-5340之名稱出售，其通常係(例如)彼等揭示於美國專利第2,834,748號、第2,917,480號及第2,846,458號中之聚矽氧烷聚氧伸烷基嵌段共聚物，該等專利皆以引用方式併入本文中。用於發泡劑混合物之其他可選添加劑可包括阻燃劑，例如，磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-氯丙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯、磷酸氫二銨、各種經鹵化芳香族化合物、氧化錒、三水合鋁、聚氯乙烯及諸如此類。

任一業內熟知之方法，例如彼等闡述於以引用方式併入本文中之一「Polyurethanes Chemistry and Technology」第I卷及第II卷(Saunders及Frisch，1962，John Wiley及Sons，New York，NY)中的方法皆可用於或經修改用於本發明發泡體實施例中。

推進劑及氣溶膠組合物

在另一態樣中，本發明提供含有本發明組合物或基本上由其構成之推進劑組合物。在某些較佳實施例中，此推進劑組合物較佳係一

可噴射組合物，其可單獨或與其他已知推進劑一起使用。

在一態樣中，本發明組合物可用於推進目標物，包括固體及/或流體目標物及/或氣體目標物，此係藉由將由本發明組合物產生的力(例如藉由本發明組合物之擴散產生之力)施加於此等目標物上實現。舉例而言，較佳地，此力至少部分可以下列方式提供：藉由使本發明組合物由液相變成氣相，及/或藉由本發明組合物自加壓容器放出而使壓力大幅減少而發出的力。按照此方式，本發明組合物可用於向待推進目標物施加突發力或持續力。因此，本發明包括納入本發明組合物且經設定用所需力量推進或移動目標物(液體目標物或固體目標物或氣體目標物)之系統、容器及裝置。此等用途之實例包括可藉由推進劑之力來使用其解除排水管、輸送管或導管、通道或噴嘴中阻塞的容器(例如加壓罐及類似裝置)。另一應用包括藉由環境(特定言之，係周圍氣體)使用本發明組合物來推進固體目標物，例如子彈、彈丸、榴彈、網具、霰彈、豆袋、電極或其他各個繫留或非繫留發射物。在其他實施例中，本發明組合物可用於對陀螺儀、離心機、玩具或其他可旋轉之實體施加運動，例如噴濺運動；或者用於向諸如焰火、五彩紙屑、彈丸、軍需品及其他固體目標物等固體目標物施加推進力。在其他應用中，本發明組合物所提供之力可用於推動或操控運動中物體，該等實體包括火箭或其他發射物。

本發明推進劑組合物較佳包含一擬噴射材料及一推進劑，其包含本發明組合物、基本上或由其構成。惰性成份、溶劑及其他材料亦可存於可噴射混合物中。較佳地，可噴射組合物係一氣溶膠。適宜可噴射材料包括但不限於化妝品材料，例如除臭劑、香料、發膠、洗滌

劑及潤滑劑；以及醫藥材料，例如抗哮喘藥。術語醫藥材料以其最廣泛之含義用於本文以涵蓋被認為或至少被認為在治療性療法、診斷方法、解痛及類似療法中有效之任一及全部材料，且該等材料會包括(例如)藥物及生物活性物質。在某些較佳實施例中，該醫藥材料適於吸入。該藥物或其他治療性藥劑較佳以治療量存於組合物中，其中該組合物餘量之大部分包含一本發明式I之化合物，較佳為HFO-1234，且甚至更佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf。

工業、消費者或醫療用氣溶膠產品通常含有一或多種推進劑以及一或多種活性成份、惰性成份或溶劑。推進劑可提供發射呈霧化形式產品之力。儘管某些氣溶膠產品係用諸如二氧化碳、氮氣、氧化亞氮且甚至用空氣等壓縮氣體推進，但大多數商用氣溶膠係利用液化氣體推進劑。最常用液化氣體推進劑係諸如丁烷、異丁烷及丙烷等烴。亦可單獨使用二甲基醚及HFC-152a(1,1-二氟乙烷)或使用該等與烴類推進劑之摻和物。遺憾的是，所有此等液化氣體推進劑係極易燃的且將其加入氣溶膠調配物中常會生成易燃氣溶膠產品。

申請者已逐漸認識到人們一直需要使用其可調配氣溶膠產品之不易燃的液化氣體推進劑。本發明提供本發明之組合物，尤其且較佳為包含HFO-1234且甚至更佳包含HFO-1234ze之組合物，以用於某些工業氣溶膠產品，包括(例如)噴霧清潔劑、潤滑劑及諸如此類；及醫藥氣溶膠，包括(例如)用以向肺或黏膜遞送藥物之醫藥氣溶膠。此之實例包括用於治療哮喘及其他慢性阻塞性肺病及用於將藥物遞送給可進入黏膜或經鼻吸入之計量吸入劑(MDI)。因此，本發明包括用於治療生物體(例如，人類或動物)之微恙、疾病及類似健康相關性問題的

方法，其包括向需要治療之生物體施與一含有藥物或其他治療組份之本發明組合物。在某些較佳實施例中，施與本發明組合物之步驟包括：提供一含有本發明組合物之MDI(例如，將該組合物引入MDI中)且隨後使本發明組合物自MDI中釋放出。

本發明組合物，尤其係包含HFO-1234ze或基本上由HFO-1234ze構成之組合物能夠提供不會實質促成全球變暖的不易燃液化氣體推進劑及氣溶膠。本發明組合物可用於調配各種工業用氣溶膠或其他可噴射組合物，例如接點清潔劑、除塵劑、潤滑噴霧劑及諸如此類；及消費者用氣溶膠，例如個人護理產品、日用產品及汽車用產品。HFO-1234ze尤佳可用作用於醫藥氣溶膠(例如計量吸入劑)之推進劑組合物的重要組份。在許多應用中，本發明醫藥氣溶膠及/或推進劑及/或可噴射組合物除式(I)或(II)化合物(較佳為HFO-1234ze)外亦包含一藥物，諸如 β -激動劑、皮質類固醇或其他藥物及(視情況)其他成份，例如表面活性劑、溶劑、其他推進劑、調味劑及其他賦形劑。與此等應用中先前所用許多組合物不同的是本發明組合物具有良好的環保性質且不會認為其為全球變暖之潛在促成者。因此，在某些較佳實施例中，本發明組合物提供具有極低全球變暖潛能值之實質不易燃的液化氣體推進劑。

調味劑及香料

當用作調味品調配物及香料調配物的一部分或尤其是用作該等之載劑時，本發明組合物亦具有優勢。本發明組合物對此目的之適用性可藉由一其中將0.39克茉莉酮(Jasmone)置入厚壁玻璃試管中之試驗程序加以證實。向該玻璃試管中加入1.73克R-1234ze。隨後冷凍該試

管並密封。在解凍該試管後，發現該混合物具有一個液相。該溶液含有20重量%茉莉酮及80重量%R-1234ze，從而確定可作為調味品調配物及香料之載劑的有利用途。亦確定，其可用作包括源自植物者在內的具有生物活性化合物(例如生物質)及香料之萃取劑。在某些實施例中，較佳可在萃取應用中使用本發明組合物，其中本發明流體係呈其超臨界狀態。下文闡述了涉及以超臨界或近臨界狀態使用本發明組合物的此類其他應用。

充氣劑

本發明組合物之一潛在優勢係，較佳組合物可在大多數環境條件下呈氣態。此特性可使其能夠填充空間而不明顯增加所充滿之空間的重量。此外，本發明組合物能夠經壓縮或液化以相對容易地運輸及儲存。因此，舉例而言，可將本發明組合物以液體形式(較佳但不一定)納入一密閉容器(例如加壓罐)中，該容器具有一適於將該組合物釋放至另一環境(該組合物將以加壓氣體形式於其中存在至少一段時間)中之噴嘴。舉例而言，此應用會包括將本發明組合物納入適於連接至輪胎(例如，可用於包括汽車、卡車及飛機在內的運輸工具者)的罐中。符合此實施例之其他實例包括以一類似排布用本發明組合物來充氣氣袋或其他氣囊(包括其他保護性氣囊)，該等氣袋或氣囊經適應可在至少在一段時間內含有處於壓力下之氣態物質。或者，對於固定容器(例如，I罐)之使用而言，本發明組合物可根據本發明之此態樣藉由含有呈液體或氣體形式之本發明組合物的軟管或其他系統來施用，且可藉此將本發明組合物引入特定應用所需的此一加壓環境中。

方法及系統

本發明組合物可用於多種方法及系統，包括作為熱傳遞方法及系統中之熱傳遞流體，例如用作製冷、空氣調節及熱幫浦系統中之致冷劑。本發明組合物亦可有利地用於產生氣溶膠的系統及方法中，較佳此等系統及方法中包括氣溶膠推進劑或由該氣溶膠推進劑組成。形成發泡體之方法以及滅火及抑燃之方法亦包括在本發明某些態樣中。本發明在某些態樣中亦提供去除物件殘餘物之方法，其中本發明組合物在此等方法及系統中用作溶劑組合物。

熱傳遞方法及系統

較佳熱傳遞方法通常包括：提供本發明組合物及藉由可感熱傳遞、相變熱傳遞或該等之組合使熱量傳遞至組合物或自組合物傳遞出去。舉例而言，在某些較佳實施例中，本發明方法提供包含本發明致冷劑之製冷系統及藉由冷凝及/或蒸發本發明組合物來實施加熱或冷卻的方法。在某些較佳實施例中，冷卻(包括直接或間接冷卻另一流體或者直接或間接冷卻一實體)方法包括冷凝一包含本發明組合物之致冷劑組合物且隨後在待冷卻物件附近蒸發該致冷劑組合物。本文所用術語「實體」不僅欲指無生命目標物而且欲指活組織，包括動物組織(概言之)及人類組織(特定言之)。舉例而言，本發明某些態樣涉及出於一或多種治療目(例如，消痛技術、作為預備麻醉劑或作為涉及降低所處理實體溫度之療法的一部分)而對人類組織施用本發明組合物。在某些實施例中，對實體之施用包括：提供在壓力(較佳在具有一單向排放閥門及/或噴嘴之加壓容器中)下呈液體形式之本發明組合物及藉由噴射或其他將該組合物施用於該實體之方法自該加壓容器釋放流體。當液體自經噴射表面蒸發時表面冷卻。

用於加熱一流體或實體之某些較佳方法包括在待加熱流體或實體附近冷凝包含本發明組合物之致冷劑組合物且隨後蒸發該致冷劑組合物。根據本文揭示內容，彼等熟習此項技術者無需進行過多實驗即能夠方便地根據本發明加熱及冷卻物件。

申請者已發現：在本發明系統及方法中，許多重要製冷系統的性能參數與R-134a之參數相對接近。由於許多現存製冷系統係已為R-134a或為其他與R-134a具有類似性質之致冷劑設計的，故彼等熟習此項技術者應瞭解可用作R-134a或類似致冷劑之替代物之低GWP及/或低臭氧消耗致冷劑具有重要優勢，即僅需要對系統進行相對較小程度地改進系統。本發明涵蓋：在某些實施例中，本發明提供改進方法，其包括使用一本發明組合物代替現存系統中的熱傳遞流體(例如致冷劑)，但無需對該系統進行實質性改進。在某些較佳實施例中，為使本發明組合物適合用作熱傳遞流體無需實質重新設計系統且無需替換設備之主要零件，就此意義而言該替代步驟係插入式替代。在某些較佳實施例中，該等方法包括如下插入式替代，其中該系統之容量係佔替代前該系統容量之至少約70%、較佳為至少約85%、且甚至更佳為至少約90%。在某些較佳實施例中，該等方法包括如下插入式替代，其中該系統之吸入壓力及/或排出壓力(且甚至更佳為二者)係替代前之吸入壓力及/或排出壓力的至少約70%、更佳為至少約90%且甚至更佳為至少約95%。在某些較佳實施例中，該等方法包括如下插入式替代，其中該系統之質量流量係替代前質量流量的至少約80%且甚至更佳為至少90%。

在某些實施例中，本發明藉由吸收一流體或實體之熱量來提供

冷卻，較佳地，藉由在擬冷卻實體或流體附近蒸發本發明致冷劑組合物產生含有本發明組合物之蒸氣來提供冷卻。較佳地，該等方法包括另一壓縮致冷劑蒸氣之步驟，通常在一相對較高壓力下使用壓縮機或類似設備來生成本發明組合物蒸氣。一般而言，壓縮蒸氣之步驟會導致蒸氣熱量增加，從而引起相對較高壓蒸氣的溫度升高。較佳地，在此等實施例中，本發明方法包括自此溫度相對較高的高壓蒸氣中移除至少一部分因蒸發及壓縮步驟而增加的熱量。熱量移除步驟較佳包括當蒸氣處於壓力相對較高條件下時冷凝該高溫高壓蒸氣以產生包含一種本發明組合物之壓力相對較高的液體。然後，此壓力相對較高的液體較佳經歷一額定等焓減壓過程，從而生成相對低溫低壓的液體。在此等實施例中，此低溫致冷劑液體進而藉由吸收來自擬冷卻實體或流體之熱量而得到蒸發。

在本發明另一方法實施例中，本發明組合物可用於產熱方法中，該方法包括在擬加熱液體或實體附近冷凝一包含該等組合物之致冷劑。如上所述之此等方法通常係上述製冷循環之反向循環。

發泡方法

本發明一實施例係關於形成發泡體且較佳為聚胺基甲酸酯發泡體及聚異氰酸酯發泡體之方法。該等方法通常包括提供一本發明之發泡劑組合物，向一可發泡組合物中直接或間接加入該發泡劑組合物，且在可有效形成一發泡體或蜂窩狀結構之條件下使該可發泡組合物反應，如此項技術所熟知。任何此項技術所熟知之方法，例如彼等闡述於以引用方式併入本文之「Polyurethanes Chemistry and Technology」(第I卷及第II卷，Saunders及Frisch, 1962, John Wiley及Sons, New

York, NY)中者均可用於或經修改改用於本發明發泡體實施例中。通常，此等較佳方法包括藉由合併異氰酸酯、多元醇或多元醇混合物、含有一或多種本發明組合物之發泡劑或發泡劑混合物及其他材料(例如觸媒、表面活性劑、及(視情況)阻燃劑、著色劑或其他添加劑)來製備聚胺基甲酸酯或聚異氰酸酯發泡體。

在許多應用中可方便地以預混調配物形式提供用於聚胺基甲酸酯發泡體或聚異氰酸酯發泡體之組份。最常見的是將發泡體調配物預混為兩種組份。異氰酸酯及視情況某些表面活性劑及發泡劑構成第一種組份，通常稱作「A」組份。多元醇或多元醇混合物、表面活性劑、觸媒、發泡劑、阻燃劑及其他異氰酸酯反應組份構成第二種組份，通常稱作「B」組份。因此，可藉由使A與B兩種組份混合在一起來很容易地製備聚胺基甲酸酯發泡體或聚異氰酸酯發泡體，對於少量製備可藉由手動方式混合，且較佳地藉由機器混合技術來形成區塊、平板、層壓板、澆注面板及其他成品、噴射用發泡體、泡沫等等。視情況，可將諸如阻燃劑、著色劑、輔助發泡劑甚至其他多元醇等其他成份作為第三液流添加至混合頭或反應位置。然而，最佳地，可將該等全部摻入上述一B組份中。

亦可能使用本發明組合物生產熱塑性發泡體。舉例而言，可以常用方式使用習用聚苯乙烯及聚乙烯調配物與此類組合物合併，從而生成硬質發泡體。

清潔方法

本發明亦提供藉由向一物件施用本發明組合物來去除一產品、部件、組件、基板、或任何其他物件及其一部分上的污物之方法。為

方便起見，本文所用術語「物件」指代所有此等產品、部件、組件、基板及諸如此類，並欲進一步指代其任何表面或部分。而且，術語「污物」欲指出現於該物件上之任何不期望材料或物質，即使此物質係有意放在該物件上。舉例而言，在半導體裝置製造過程中，常常會在基板上沈積一光阻材料以形成蝕刻作業遮罩，且隨後將此光阻材料自該基板上移除。本文所用術語「污物」欲包涵及涵蓋此一光阻材料。

本發明較佳方法包括對該物件施用本發明組合物。儘管本發明涵蓋，各種各樣清潔技術利用本發明組合物會具有良好優勢，但能夠在超臨界清潔技術中使用本發明組合物者被視為尤其有利。超臨界清潔技術揭示於美國專利第6,589,355號中，其受讓於本發明之受讓人並以引用方式併入本文中。對於超臨界清潔應用而言，在某些實施例中，較佳係除HFO-1234(較佳為HFO-1234ze)之外，還可將一或多種額外組份，例如CO₂及其他用於超臨界清潔應用的其他額外已知組份納入本發明清潔組合物中。在某些實施例中，亦有可能並期望在特定蒸汽脫脂及溶劑清潔方法中使用本發明清潔組合物。

減低易燃性之方法

根據某些其他較佳實施例，本發明提供用於減低流體易燃性之方法，該等方法包括向該流體中加入本發明化合物或組合物。根據本發明，可減低與多種另外易燃流體中任一種相關的易燃性。舉例而言，根據本發明，可減低與諸如環氧乙烷、易燃氫氟碳化合物及碳氫化合物(包括HFC-152a、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、二氟甲烷(HFC-32)、丙烷、己烷、辛烷及諸如此類)等流體相關之易燃性。出於本發

明之目的，易燃流體可如由任何標準常規測試方法(如ASTM E-681及諸如此類)所測量在空氣中展現易燃性之任何流體。

根據本發明，可加入任何適宜量之本發明化合物或組合物以減低一流體之易燃性。如彼等熟悉此項技術者所熟知，添加量應取決於至少部分取決於本發明流體之易燃程度及期望其易燃性降低之程度。在某些較佳實施例中，添加至易燃流體中之化合物或組合物的量能夠有效地致使所得流體實質上不易燃。

抑燃方法

本發明進一步提供抑燃方法，該等方法包括使火焰與含有本發明化合物或組合物之流體接觸。可使用任何適宜方法使火焰與本發明組合物接觸。舉例而言，可以噴射、傾注及諸如此類方式使本發明組合物與火焰接觸，或者可將至少一部分火焰浸沒在該組合物中。依據本文之教示，彼等熟習此項技術者能夠容易地修改多種習用抑燃設備及方法以適用於本發明。

消毒方法

出於健康及安全原因(例如，為了患者及醫護人員的健康及安全)，許多物件、裝置及材料，尤其是用於醫學領域之物件、裝置及材料，必須在使用前進行消毒。本發明提供消毒方法，該方法包括使待消毒物件、裝置或材料與本發明化合物或組合物(包括式I化合物，較佳為HFO-1234且甚至更佳為HFO-1234ze以及一或多種消毒劑)接觸。儘管許多消毒劑為業內已知且被視為適用於本發明，但在某些較佳實施例中，消毒劑包括環氧乙烷、甲醛、過氧化氫、二氧化氯、臭氧及該等之組合。在某些實施例中，環氧乙烷係較佳消毒劑。根據本

文所含教示內容，彼等熟習此項技術者應能夠容易地確定擬用於本發明消毒組合物及方法之消毒劑及本發明組合物之相對比例，且所有此等範圍皆涵蓋於本文之寬範圍內。如彼等熟習此項技術者所知，某些消毒劑(例如，環氧乙烷)係相對易燃組份，因此需以可有效使消毒組合物之易燃性減低至可接受水平的量將本發明化合物連同該組合物中所含其他組份一起納入本發明組合物中。

本發明消毒方法可為高溫或低溫消毒，本發明的消毒涉及在一介於約250°F至約270°F間之溫度下，較佳在大體密封的反應室中使用本發明化合物或組合物。該方法通常在短於約2小時內完成。然而，某些物件，如塑性物件及電子組件等，不能經受如此高溫，因而需低溫消毒。在低溫消毒方法中，使待消毒物件於一介於約室溫至約200°F間之溫度下、更佳在介於約室溫至約100°F間之溫度下暴露於包含本發明組合物之流體中。

較佳地，本發明之低溫消毒至少係一在一大體密封(較佳具有氣密性)反應室內實施的兩步驟方法。在第一步驟(消毒步驟)中，將已清潔並包裹於透氣袋中之物件置於反應室中。然後，藉由抽真空且可藉由用水蒸汽代替空氣來排出反應室中之空氣。在某些實施例中，較佳將水蒸汽注入反應室內以獲得一較佳介於約30%至約70%間之相對濕度。此等濕度可最大化在獲得期望相對濕度後引入反應室內之消毒劑的消毒效力。在足以使消毒劑滲透入包裝袋並到達物件空隙的一段時間之後，將消毒劑及水蒸汽從反應室中排出。

在該方法之較佳第二步驟(通氣步驟)中，物件經通氣以除去消毒劑殘留物。去除此等殘留物在使用有毒消毒劑之情況下特別重要，但

在其中使用實質無毒的本發明化合物之情況下此去除步驟係一可選步驟。典型通氣過程包括空氣洗滌、持續通氣、及二者之組合。空氣洗滌係一分批過程且其通常包括將反應室抽真空相對較短時間(例如12分鐘)，且隨後在大氣壓力或更高壓力下向此反應室中導入空氣。此循環可重複任意次數，直至獲得期望的消毒劑去除為止。持續通氣通常包括藉由該反應室一側之進口導入空氣，且隨後藉由在出口處施加一較小真空來自該反應室另一側之出口抽出空氣。經常地，需組合該兩種方法。舉例而言，一常用方法包括實施空氣洗滌且隨後實施通氣循環。

超臨界方法

本發明涵蓋：一般而言，可使用處於超臨界或近臨界狀態之本發明組合物實施本文所述之許多用途及方法。舉例而言，本發明組合物可用於本文所述溶劑及溶劑提取應用中，尤其可用於諸如生物鹼(通常源自植物來源)等材料，例如咖啡因、可待因及罌粟鹼；用於通常用作觸媒之有機金屬材料，例如茂金屬；及用於香料及調味品，例如茉莉酮。

本發明組合物(較佳呈其超臨界或近臨界狀態)可用於涉及在固體支撐物上沈積觸媒，尤其係有機金屬觸媒的方法。在一較佳實施例中，此等方法包括生成微細觸媒顆粒之步驟，其較佳藉由自呈超臨界或近臨界狀態之本發明組合物中沈積此等觸媒顆粒來達成。預計在某些較佳實施例中，根據本發明方法所製備的觸媒會呈現極佳活性。

本發明亦涵蓋：本文所述某些MDI方法及裝置可利用呈微粉形式之藥物，且在此等情況下涵蓋：本發明提供包括如下步驟之方法：較

佳使微粉藥物顆粒(例如，沙丁胺醇)溶解於較佳呈超臨界或近臨界狀態之本發明組合物中，藉此將該等微粉顆粒摻入本發明流體中。在當本發明流體係呈超臨界或近臨界狀態時該等材料之溶解度相對較低之情形中，較佳可使用諸如醇類等夾帶劑。

本發明亦涵蓋：呈超臨界或近臨界狀態之本發明組合物可用於清潔電路板及其他電子材料及物件。

某些材料在本發明組合物中會具有極為有限的溶解度，尤其是當本發明組合物呈超臨界或近臨界狀態時。對於此等情形，本發明組合物可用作反溶劑以便自另一超臨界或近臨界溶劑(例如，二氧化碳)之溶液中沉澱出此等低溶解度溶質。舉例而言，超臨界二氧化碳通常可用於熱塑性發泡體之擠出製程中，且本發明組合物可用於沈積其中所含的某些材料。

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

實例

提供下列實例僅出於闡釋本發明之目的而非意欲限制本發明之範圍。

實例 1

性能係數(COP)係一普遍接受的致冷劑性能之量度，尤其適用於表示一致冷劑在包括致冷劑蒸發或冷凝之特定加熱或冷卻循環中的相對熱力學效率。在製冷工程中，此術語表示有用的製冷量與壓縮機在壓縮蒸氣時所施加能量之比值。致冷劑容量表示致冷劑所提供的冷卻或加熱量，並提供了在一給定致冷劑體積流率下壓縮機泵送熱量的能

力量度。換言之，對於一特定壓縮機而言，具有較高容量之致冷劑會傳送較多的冷卻力或熱力。一種用於在特定作業條件下估測一致冷劑COP之方法係根據致冷劑熱力學性質並使用標準製冷循環分析技術實施(參見例如，R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK，第三章，Prentice-Hall，1988)。

本發明提供一種製冷/空氣調節循環系統，其中在額定等熵壓縮且壓縮機進口溫度係約50°F之情形下，冷凝器溫度係約150°F且蒸發器溫度係約-35°F。在一定的冷凝器溫度與蒸發器溫度範圍內測定若干本發明組合物之COP並報告於下表1中，該等係基於具有一1.00之COP值、一1.00之容量值及一175°F之排出溫度的HFC-134a。

表1

| 致冷劑組合物 | 相對COP | 相對容量 | 排出溫度(°F) |
|---------------------|-------------|-------------|------------|
| HFO 1225ye__ | 1.02 | 0.76 | 158 |
| HFO反式-1234ze | 1.04 | 0.70 | 165 |
| HFO順式-1234ze | 1.13 | 0.36 | 155 |
| HFO 1234yf | 0.98 | 1.10 | 168 |

此實例表明：用於本發明組合物之某些較佳化合物較HFC-134a皆具有一更佳的能量效率(1.02、1.04及1.13，與1.00比較)，且使用本發明致冷劑組合物之壓縮機可產生更低的排出溫度(158、165及155，與175比較)，此種情況較為有利，因為此結果很可能會減少維修問題。而且，由上表顯然可見：就相對容量而言，不僅與R-134a相比，而且與其中致冷劑基本上由HFO-1234ze構成之實施例相比，本發明之一實施例(即，其中致冷劑組合物包含且較佳包含至少約70重量

%HFO-1234yf之實施例)具有明顯更佳之性能。因此，在某些較佳實施例中，本發明提供用於加熱或冷卻一物件或流體之方法，其包括使用一包含至少約80重量%、且甚至更佳至少約90重量%之HFO-1234yf的組合物，且其中製冷系統之容量係為使用R-134a作為致冷劑的相同系統容量之至少約100%、更佳至少約105%。

實例2

該實例測試HFO-1225ye及HFO-1234ze與各種製冷潤滑劑間之混溶性。所測試潤滑劑係礦物油(C3)、烷基苯(Zerol 150)、酯油(Mobil EAL 22 cc及Solest 120)、聚伸烷基二醇(PAG)油(用於134a系統之Goodwrench製冷油)及聚(α -烯烴)油(CP-6005-100)。對於每種致冷劑/油組合皆測試三種組合物，即其中潤滑劑之重量百分比分別為5%、20%及50%，該三種組合物之其餘部分皆係待測試的本發明化合物。

將潤滑劑組合物置於厚壁玻璃試管中。將該等試管抽真空，添加本發明致冷劑化合物，並隨後密封該等試管。隨後將該等試管置於空氣浴環境反應室中，其溫度係在約-50°C至70°C之間變化。以約10°C為間隔，目測試管內容物以確定一或多個液相的存在。在觀察到一個以上液相之情況下，則報告該混合物不可混溶。在僅觀察到一個液相之情況下，則報告該混合物可混溶。在彼等觀察到兩個液相但其中一個液相僅佔很小體積之情況下，則報告所述混合物可部分混溶。

經判斷，聚伸烷基二醇及酯油潤滑劑在整個溫度範圍內可以各種測試比例混溶，但HFO-1225ye與聚伸烷基二醇的混合物除外，發現此致冷劑混合物在-50°C至-30°C之溫度範圍內不可混溶但在-20°C至50°C之溫度範圍內可部分混溶。PAG在致冷劑中之重量百分比係50%

時且在60°C下，致冷劑/PAG混合物可混溶。在70°C且致冷劑中潤滑劑的重量百分比在5重量%至50重量%範圍內時，該混合物可混溶。

實例3

於350°C下測試在與製冷及空氣調節系統中所用金屬接觸時本發明致冷劑化合物及組合物與PAG潤滑油之相容性，所示條件較許多製冷及空氣調節應用中所採用條件更加嚴格。

將鋁、銅及鋼試樣添加至厚壁玻璃試管中。向該等試管中添加2克油。隨後將該等試管抽真空，並加入1克致冷劑。將該等試管置於350°F烤箱中一周後進行目測觀察。在暴露期結束時，取出試管。

對下述油與本發明化合物之組合實施此程序：

- a) HFC-1234ze及GM Goodwrench PAG油
- b) HFC1243 zf及GM Goodwrench油PAG油
- c) HFC-1234ze及MOPAR-56 PAG油
- d) HFC-1243 zf及MOPAR-56 PAG油
- e) HFC-1225 ye及MOPAR-56 PAG油。

在所有情形下，試管內容物之外觀變化皆很小。此表明，本發明致冷劑化合物及組合物與存於製冷及空氣調節系統中之鋁、銅及鋼及可能包含於此等組合物內或者與此等組合物一起用於此等類型系統中的各類潤滑油接觸時，本發明之致冷劑化合物及組合物係穩定的。

對比實例

如實例3所述，將鋁、銅及鋼試樣加至含有礦物油及CFC-12的厚壁玻璃試管中，並在350°C下加熱一周。當暴露期結束時，取出試管並實施目測觀察。觀察到流體內容物變黑，說明試管內容物嚴重分

解。

迄今，在許多致冷劑系統及方法中人們一直選用CFC-12及礦物油之組合。因此，與廣泛使用的先前技術致冷劑-潤滑油組合相比，本發明致冷劑化合物及組合物與許多常用潤滑油之組合具有顯著更佳的穩定性。

實例4：多元醇發泡體

此實例闡明本發明較佳實施例中之一的發泡劑(即使用HFO-1234ze)之用途及本發明多元醇發泡體之製備。按照下表2製備多元醇發泡體調配物各組份：

表2

| 多元醇組份 | PBW |
|---------------|-------------|
| Voranol 490 | 50 |
| Voranol 391 | 50 |
| 水 | 0.5 |
| B-8462(表面活性劑) | 2.0 |
| Polycat 8 | 0.3 |
| Polycat 41 | 3.0 |
| HFO-1234ze | 35 |
| 總量 | 140.8 |
| 異氰酸酯 | |
| M-20S | 123.8指數1.10 |

*Voranol 490係一基於蔗糖之多元醇且Voranol 391係一基於甲苯二胺之多元醇，且各自係購自Dow Chemical。B-8462係一可自Degussa-Goldschmidt購得之表面活性劑。Polycat觸媒係基於三級胺

且其可自 Air Products 購得。異氰酸酯 M-20S 係一 Bayer LLC 之產品。

藉由首先混合發泡體之成份但無需添加發泡劑來製備該發泡體。在兩個 Fisher-Porter 試管中分別填裝入約 52.6 克多元醇混合物(不含發泡劑)並將其密封且置於一冷凍機中以冷卻並形成低度真空。使用氣體量管向每一試管中加入約 17.4 克 HFO-1234ze，且隨後將該等試管置於一暖水中之超聲浴中並將其放置 30 分鐘。所產生溶液呈混濁狀，且室溫下之蒸氣壓量測指示有約 70 psig 之蒸氣壓，表明發泡劑未存於該溶液中。隨後將該等試管置於 27°F 之製冷器中保持 2 小時。重新量測蒸氣壓並發現為 14-psig。將約 87.9 克異氰酸酯混合物放入金屬容器中並將其置於一冷凍機中以使其冷卻至約 50°F。隨後打開多元醇試管並在一金屬混合容器中稱重(使用約 100 克多元醇摻和物)。隨後將取自經冷卻金屬容器之異氰酸酯立即注入多元醇中並使用一具有雙螺旋槳之混合機在 3000 RPM 下混合 10 秒。伴隨攪拌該摻和物隨即開始發泡且隨後將其注入 8x8x4 英吋盒中並使其起泡。由於發泡而不能夠量測起泡時間。該發泡體具有 4 分鐘之膠凝時間及 5 分鐘之消黏時間。隨後使該發泡體在室溫下固化 2 天。

隨後將該發泡體切成適於量測物理性質之樣品且測得其具有 2.14 pcf 之密度。量測 K-因子且測得其如下表 3 中所示參數：

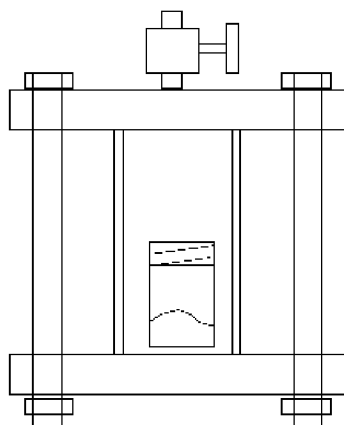
表 3

| 溫度 | K, BTU In / Ft ² h °F |
|-------|----------------------------------|
| 40°F | 0.1464 |
| 75°F | 0.1640 |
| 110°F | 0.1808 |

第 41 頁(發明說明書)

實例5：聚苯乙烯發泡體

此實例闡明本發明兩較佳實施例之發泡劑的用途(即，HFO-1234ze及HFO-1234yf之用途)及聚苯乙烯發泡體之製備。已確認可輔助確定一特定發泡劑及聚合物是否能夠產生一發泡體及該發泡體之品質的測試設備及方案。在一容器中混合經研磨聚合物(Dow聚苯乙烯685D)與基本上由HFO-1234ze構成之發泡劑。該容器之示意圖示於下文中。該容器體積係200公分³且其係由2個管凸緣及一直徑為2-英吋且長為4英吋之型號為Schedule 40的不銹鋼管構成。將該容器置於一烘箱中，其中溫度設為介於約190°F至約285°F之間，對於聚苯乙烯而言較佳為265°F，並使該容器保持在該烘箱中直至溫度達到平衡。



隨後釋放容器中之壓力，迅速產生一發泡聚合物。當發泡劑溶於聚合物中時，該發泡劑可增塑該聚合物。使用此方法如此製成的兩發泡體之所得密度在表4中給出並繪示於圖1中，作為用反式-HFO-1234ze及HFO-1234yf製成的發泡體之密度示出。該等數據表明：根據本發明可獲得發泡體聚苯乙烯。R1234ze與聚苯乙烯之模具溫度係約250°F。

表4

| Dow聚苯乙烯685D 發泡體密度(lb/ft ³) | | |
|---|--------------|------------|
| T °F | 反式HFO-1234ze | HFO-1234yf |
| 275 | 55.15 | |
| 260 | 22.14 | 14.27 |
| 250 | 7.28 | 24.17 |
| 240 | 16.93 | |

實例6

此實例闡明其中致冷劑組合物包含HFO-1234之本發明一實施例之性能，其中大部分且較佳至少約75重量%且甚至更佳至少約90重量%的HFO-1234係HFO-1234yf。更特定言之，此一組合物係在4種致冷劑系統中用作HFC-134a之替代物。第一種系統係一具有約20°F之蒸發器溫度(ET)及約130°F之冷凝器溫度(CT)的系統(實例6A)。為方便起見，此等即具有一介於約0°F至約35°F間之ET及一介於約80°F至約130°F間之CT的熱傳遞系統在本文中稱作「中等溫度」系統。第二種系統係一具有約-10°F之ET及約110°F之CT的系統(實例6B)。為方便起見，此等即具有一介於約-20°F至約20°F間之ET及一介於約80°F至約130°F間之CT的熱傳遞系統在本文中稱作「製冷/冷凍器」系統。第三種系統係一具有約35°F之ET及約150°F之CT的系統(實例6C)。為方便起見，此等即具有一介於約30°F至約60°F間之蒸發器溫度及一介於約90°F至約200°F間之CT的熱傳遞系統在本文中稱作「汽車AC」系統。第四種系統係一具有約40°F之ET及約60°F之CT的系統(實例6D)。為方便起見，此等即具有一介於約35°F至約50°F間之蒸發器溫度及一介於約80°F至約120°F間之CT的熱傳遞系統在本文中稱作「冷卻器」或「冷卻器AC」系統。下表6A至D報告了使用R-134a及一包含至少約

90重量% HFO-1234yf的致冷劑組合物每一此等系統的作業情況：

表6A：中等溫度條件20°F ET及130°F CT

| | | R-134a | HFO-1234yf |
|-----------|--------|--------|------------|
| 性能特性 | 單位 | | |
| 容量* | Btu/小時 | 2541 | 2519 |
| 相對於R-134a | % | | 99.1% |
| COP | - | 2.31 | 2.27 |
| 相對於R-134a | % | | 98.3% |
| 排出壓力 | psig | 198.7 | 190.3 |
| 相對於R-134a | % | | 95.8% |
| 吸入壓力 | psig | 18.4 | 22.5 |
| 相對於R-134a | % | | 122.3% |
| 質量流量 | lb/hr | 0.673 | 0.958 |
| 相對於R-134a | % | | 142.3% |

*容量/CFM壓縮機排出量(體積容量)

表6B：製冷/冷凍器溫度條件10°F ET及110°F CT

| | | R-134a | HFO-1234yf |
|-----------|--------|--------|------------|
| 性能特性 | 單位 | | |
| 容量* | Btu/小時 | 1234 | 1293 |
| 相對於R-134a | % | | 104.8% |
| COP | - | 1.77 | 1.71 |
| 相對於R-134a | % | | 96.6% |
| 排出壓力 | psig | 146.4 | 145.4 |
| 相對於R-134a | % | | 99.3% |
| 吸入壓力 | psig | 1.9 | 6.0 |
| 相對於R-134a | % | | 315.8% |
| 質量流量 | lb/hr | 0.342 | 0.427 |
| 相對於R-134a | % | | 124.9% |

*容量/CFM壓縮機排出量(體積容量)

表6C：汽車AC溫度條件35°F ET及150°F CT

| | | R-134a | HFO-1234yf |
|-----------|--------|--------|------------|
| 性能特性 | 單位 | | |
| 容量* | Btu/小時 | 2754 | 2612 |
| 相對於R-134a | % | | 94.8% |
| COP | - | 1.91 | 1.84 |
| 相對於R-134a | % | | 96.3% |
| 排出壓力 | psig | 262.9 | 247.3 |
| 相對於R-134a | % | | 94.1% |
| 吸入壓力 | psig | 30.4 | 34.5 |
| 相對於R-134a | % | | 113.5% |
| 質量流量 | lb/hr | 0.891 | 1.235 |
| 相對於R-134a | % | | 138.6% |

*容量/CFM壓縮機排出量(體積容量)

表6D：冷卻器溫度條件40°F ET及95°F CT

| | | R-134a | HFO-1234yf |
|-----------|--------|--------|------------|
| 性能特性 | 單位 | | |
| 容量* | Btu/小時 | 4236 | 4060 |
| 相對於R-134a | % | | 95.8% |
| COP | - | 6.34 | 6.23 |
| 相對於R-134a | % | | 98.3% |
| 排出壓力 | psig | 113.9 | 113.5 |
| 相對於R-134a | % | | 99.6% |
| 吸入壓力 | psig | 35.0 | 38.7 |
| 相對於R-134a | % | | 110.6% |
| 質量流量 | Ib/hr | 1.034 | 1.268 |
| 相對於R-134a | % | | 122.6% |

*容量/CFM壓縮機排出量(體積容量)

由上述各表可見，許多重要製冷系統之性能參數非常接近R-134a之參數。由於許多現存製冷系統係為R-134a或其他與R-134a具有類似性質之致冷劑而設計，因此，彼等熟悉此項技術者應瞭解：可用作R-134a或類似致冷劑之替代物的低GWP及/或低臭氧消耗致冷劑具有重要優勢，其中系統僅需進行相對較小程度的改進。本發明涵蓋：在某些實施例中，本發明提供改進方法，其包括用一本發明組合物替代現存系統中之致冷劑，本發明組合物較佳係一包含至少約90重量% HFO-1234(且甚至更佳為HFO-1234yf)及/或基本上由HFO-1234(且甚至更佳為HFO-1234yf)構成的組合物，其中無需對該系統進行實質性改進。在某些較佳實施例中，為適應本發明致冷劑無需實質重新設計系統且無需替換設備之主要零件，就此意義而言該替代步驟係插入式替代。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有經氟取代之烯烴之組合物

【英文發明名稱】

COMPOSITIONS CONTAINING FLUORINE SUBSTITUTED
OLEFINS

【中文】

本發明揭示四氟丙烯，尤其係(HFO-1234)在包括製冷設備在內之多種應用中的各種用途。此等材料通常可用作加熱及冷卻致冷劑、用作發泡劑、用作氣溶膠推進劑、用作溶劑組合物、以及用作滅火劑及抑燃劑。

【英文】

Various uses of tetrafluoropropenes, particularly (HFO-1234) in a variety of applications, including refrigeration equipment, are disclosed. These materials are generally useful as refrigerants for heating and **cooling**, as blowing agents, as aerosol propellants, as solvent composition, and as fire extinguishing and suppressing agents.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種包含 1,1,1-三氟-3-氯丙烯(HFCO-1233zd)之組合物之用途，
其係作為溶劑。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有經氟取代之烯烴之組合物

【英文發明名稱】

COMPOSITIONS CONTAINING FLUORINE SUBSTITUTED
OLEFINS

【技術領域】

本發明係關於在多種應用(尤其包括諸如製冷系統等熱傳遞系統)中具有效用之組合物、方法及系統。在若干較佳態樣中，本發明係關於包括至少一種本發明之多氟化烯烴的致冷劑組合物。

【先前技術】

已發現基於氟碳化合物之流體在許多商業及工業應用中具有廣泛用途，包括用作諸如空氣調節、熱幫浦及製冷系統等系統中之工作流體、用作氣溶膠推進劑、用作發泡劑、用作熱傳遞媒介、及用作氣體介電質。由於至今仍在此等應用中使用的某些組合物在使用後引起某些可疑之環境問題(包括相當高之全球變暖潛在可能性)，所以人們越來越期望使用具有較低(或甚至為零)之臭氧消耗潛在可能性的流體，例如氫氟碳化合物(「HFC」)。因此，需要使用不含氯氟碳化合物(「CFC」)或氫氯氟碳化合物(「HCFC」)之流體。而且，某些HFC流體可能具有與其相關的相當高之全球變暖潛在可能性，因此期望使用在保持用途性質之期望性能的同時具有盡可能低的全球變暖潛在可能性之氫氟碳化合物或其他氟化流體。另外，在某些環境中期望使用在沸騰及蒸發時實質上不會分餾的單組份流體或類似共沸物之混合

物。

多年以來，在許多應用中某些氟碳化合物一直是諸多熱交換流體(例如致冷劑)中之較佳組份。舉例而言，氟代烷(例如，氟氯甲烷及氟氯乙烷衍生物)由於具有獨特的化學及物理性質組合，已廣泛使用作為致冷劑在包括空氣調節及熱幫浦應用在內的應用中。許多普遍應用於蒸氣壓縮系統之致冷劑係單一組份流體或共沸混合物。

如上所述，近年來，人們越來越關注對地球大氣及氣候的潛在破壞，且某些基於氯之化合物在此方面已被確認為特別有問題。由於許多含氯組合物(例如，氯氟碳化合物(CFC)、氯氟碳化合物(HCF)及諸如此類)皆連帶有臭氧消耗性，因此，使用此類組合物在諸如製冷系統及空氣調節系統等熱傳遞系統中作為工作流體已變得不受歡迎。因此，人們越來越需要新穎氟碳化合物及氫氟碳化合物與組合物以作為迄今用於此等及其他應用中之組合物的有吸引力之替代物。舉例而言，人們期望藉由使用不會消耗臭氧層之不含氯的致冷劑化合物(例如，氫氟碳化合物(HFC))替代含氯致冷劑來改進含氯製冷系統。一般而言之在工業上，及特定言之在熱傳遞工業中，一直在尋找可作為CFC及HCFC替代物且可視為對環境安全之CFC及HCFC替代物的基於氟碳化合物之新穎混合物。然而，至少對於熱傳遞流體而言，通常人們認為重要的是任一潛在替代物亦必須具有許多受到最廣泛應用之流體所具有的性質，例如，尤其是極佳熱傳遞性質、化學穩定性、低毒性或無毒性、不易燃性及/或潤滑劑相容性。

申請者已逐漸認識到潤滑劑相容性在許多應用中的特別重要性。更具體而言，人們非常期望製冷流體能夠與大多數製冷系統中所

用壓縮機裝置中使用之潤滑劑相容。遺憾的是，包括HFC在內的許多不含氯之製冷流體在通常與CFC及HFC一起使用的各類型潤滑劑(包括(例如)礦物油、烷基苯或聚(α -烯烴))中相對不溶及/或難於混溶。為使一製冷流體-潤滑劑組合在壓縮製冷、空氣調節及/或熱幫浦系統中以期望效率水平工作，該潤滑劑應能在寬範圍之操作溫度下充分溶於該製冷流體中。此溶解性可降低潤滑劑之黏度並使其更易於流過整個系統。若缺少此溶解性，則潤滑劑會易於滯留在該製冷、空氣調節或熱幫浦系統之蒸發器螺旋管以及此系統之其他部分中，從而降低系統效率。

就使用效率而言，應重點注意的是，致冷劑熱力學性能或能量效率之損失可能會藉由因電能需求增加引起礦物燃料用量增加進而對環境造成二次影響。

而且，人們通常期望CFC致冷劑替代物係有效的且不需對目前用於CFC致冷劑之習用蒸氣壓縮技術進行較大的工程學改變。

對於許多應用而言，易燃性係另一重要性質。即，據認為在許多應用中，尤其包括在熱傳遞應用中，使用不易燃組合物係十分重要的或係必需的。因此，在此等組合物中使用不易燃化合物通常較為有利。本文所用術語「不易燃」係指根據2002年之ASTM標準E-681確定為不易燃之化合物或組合物，所述標準以引用方式併入本文中。遺憾的是，許多原本期望在致冷劑組合物中使用之HFC係易燃的。舉例而言，氟代烷二氟乙烷(HFC-152a)及氟烯烴1,1,1-三氟丙稀(HFO-1234zf)各自皆為易燃的，因此該等不適合用於許多應用中。

已有人提出使用高級氟烯烴(即具有至少5個碳原子之氟取代烯

烴)作為致冷劑。美國專利第4,788,352號– Smutny係關於具有至少一定不飽度之氟化C₅至C₈化合物之製備。Smutny專利認為此等已知高級烯烴可用作致冷劑、殺蟲劑、介電質流體、熱傳遞流體、溶劑及各種化學反應之中間體(參見第1行，第11至22列)。

儘管Smutny中所述氟化烯烴在熱傳遞應用中可能具有一定程度的有效性，但據信此等化合物亦可能具有某些缺點。舉例而言，某些此等化合物可能易於破壞基板，尤其是常用塑料製品，例如丙烯酸樹脂及ABS樹脂。而且，由於Smutny中所述高級烯烴化合物可能具有一定程度之可由殺蟲劑活性引起的毒性(如Smutny中所述)，因此，此等化合物亦可能不適合某些應用。同時，此等化合物可能具有一過高沸點以致使其不可用作某些應用之致冷劑。

氟溴甲烷及氟氯溴甲烷衍生物，尤其係三氟溴甲烷(Halon 1301)及二氟氯溴甲烷(Halon 1211)已作為諸如飛機艙及電腦房等封閉區域之滅火劑得到廣泛應用。然而，各種哈龍(halon)之使用正逐漸停止此乃因其臭氧消耗較高之故。此外，由於哈龍常常用於存在人類之區域，因此適宜替代物亦必須在抑燃或滅火所需濃度下對人類安全。

因此，申請者已逐漸認識到人們對可潛在用於包括蒸氣壓縮加熱與冷卻系統及方法在內之多種應用的同時可避免一或多種上述缺點之組合物的需求，且尤其是對熱傳遞組合物、滅火/抑燃組合物、發泡劑、溶劑組合物及相容劑的需求。

【發明內容】

申請者已發現，包含一或多種C₃至C₆氟烯烴且更佳為C₃或C₄氟烯烴之組合物(較佳為熱傳遞組合物)可滿足上述需求及其他需求，該

等氟烯烴較佳為具有下式I之化合物：



其中X係一經取代或未經取代之不飽和的C₂、C₃、C₄或C₅基團，每個R獨立係Cl、F、Br、I或H，且z係1至3。在某些較佳實施例中，本發明之氟烯烴具有至少四(4)個鹵素取代基，其中至少三個係F且甚至更佳該等取代基皆不為Br。

對於其中存在至少一個Br取代基之實施例而言，該化合物較佳不包含氫。在此等實施例中，通常亦較佳係Br取代基位於一不飽和碳原子上，且甚至更佳係Br取代基位於一非末端不飽和碳原子上。此類別之一尤佳實施例係CF₃CBr=CF₂，包括其所有同分異構體。

在某些實施例中，極佳係式I化合物包括具有3至5個氟取代基之丙烯、丁烯、戊烯及己烯，其中可存在或不存在其他取代基。在某些較佳實施例中，R皆不為Br且不飽和基團較佳不含Br取代基。在某些實施例中，尤佳的丙烯係四氟丙烯(HFO-1234)及氟氯丙烯，例如三氟單氯丙烯(HFCO-1233)且甚至更佳為CF₃CCl=CH₂(HFO-1233xf)及CF₃CH=CHCl(HFO-1233zd)。

在某些實施例中，較佳者係五氟丙烯，尤其包括彼等其中末端不飽和碳上存在一氫取代基之五氟丙烯，例如CF₃CF=CFH (HFO-1225yez)，特定言之，此乃因申請者已發現，至少與化合物CF₃CH=CF₂ (HFO-1225zc)相比此等化合物具有程度相對較低之毒性。

在某些實施例中，尤佳丁烯係氟氯丁烯。

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

(HFO-1234ze)二者。本文所用術語HFO-1234ze一般係指1,1,1,3-四氟丙烯，與其係呈順式抑或反式形式無關。本文所用術語「順式HFO-1234ze」及「反式HFO-1234ze」分別用以闡述1,1,1,3-四氟丙烯之順式-及反式-形式。因此，術語「HFO-1234ze」在其範圍內涵蓋順式HFO-1234ze、反式HFO-1234ze、及該等之全部組合及混合物。

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

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

本發明亦提供使用本發明組合物之方法及系統，包括用於熱傳遞、改進現存熱傳遞設備、替代現存熱傳遞系統中之現存熱傳遞流體的方法及系統。在某些情形下，本發明組合物亦可用於發泡體發泡、溶劑化、調味品及香料提取及/或遞送、氣溶膠生成、非氣溶膠推進

劑及用作充氣劑。

【圖式簡單說明】

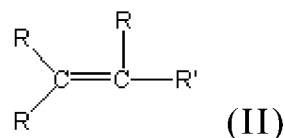
圖1係利用本發明發泡劑與聚合物製作發泡體用之容器的示意圖。

【實施方式】

組合物

本發明較佳實施例係關於包含至少一種氟烯烴之組合物，該氟烯烴含有3至6個碳原子(較佳含有3至5個碳原子且在某些極佳實施例中含有3個碳原子)及至少一個碳-碳雙鍵。為方便起見，若本發明氟烯烴化合物含有至少一個氫，則本文有時將其稱為氫氟烯烴或「HFO」。儘管本發明涵蓋如下情形：本發明之HFO可含有兩個碳-碳雙鍵，但目前認為此類化合物並非較佳。對於亦含有至少一個氯原子之HFO而言，本文有時使用名稱HFCO。

如上所述，本發明組合物包含一或多種符合式I之化合物。在較佳實施例中，該等組合物包含下式II之化合物：



其中，每個R獨立係Cl、F、Br、I或H，

R'係(CR₂)_nY，

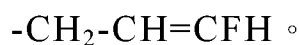
Y係CRF₂，

且n係0、1、2或3，較佳為0或1；然而較佳情形通常為當化合物中存在Br時，則該化合物中不存在氫。在某些實施例中，化合物中不存在Br。

在極佳實施例中，Y係CF₃，n係0或1(最佳為0)且至少一個其餘的R係F且較佳地R皆不為Br或者當存在Br時，該化合物中不含氫。

申請者認為：一般而言，上述式I及式II化合物通常在熱傳遞組合物(概言之)及致冷劑組合物(特定言之)中有效並呈現效用。本發明組合物亦可用作發泡劑組合物、相容劑、氣溶膠、推進劑、香料、調味品調配物、溶劑組合物及充氣劑組合物。然而，申請者已驚奇且意外地發現：某些具有符合上述化學式之結構的化合物與其他此類化合物相比可呈現出相當期望的低水平毒性。會很容易地理解，此發現具有潛在的巨大優勢及益處，不僅對致冷劑組合物之調配如此，而且對任何及所有含有符合上述化學式之相對有毒化合物之組合物的調配亦如此。更具體而言，申請者認為相對較低毒性水平係與式II化合物有關，較佳係與如下式II化合物有關：其中Y係CF₃，n係0或1，其中不飽和某端碳原子上有至少一個R係H，且其餘R中至少有一個係F或Cl。申請者亦認為此等化合物之所有結構異構體、幾何異構體及立體異構體均係有效的且具有有利的較低毒性。

在某些較佳實施例中，本發明化合物包括一或多個C₃或C₄HFO(較佳為C₃HFO)且較佳係一符合其中X係一鹵素取代之C₃烯烴且z係3之式I的化合物。在某些此等實施例中，X係氟及/或氯取代之C₃烯烴，其中在某些實施例中，下列C₃烯烴基團較佳：



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

在某些較佳實施例中，本發明化合物包括一C3或C4 HFCO，較佳為C3 HFCO，且更佳為符合下式II之化合物：其中Y係 CF_3 ，n係0，不飽和某端碳上有至少一個R係H且至少一個其餘R係Cl。HFCO-1233係一此較佳化合物之實例。

在極佳實施例中，尤其是包括上述低毒性化合物之實施例中，n係0。在某些極佳實施例中，本發明組合物包含一或多種四氟丙烯，該等四氟丙烯包括HFO-1234yf、(順式)HFO-1234ze及(反式)HFO-1234ze，其中HFO-1234ze通常較佳。儘管(順式)HFO-1234ze與(反式)HFO-1234ze之性質至少在某些方面有差異，但本發明涵蓋單獨或與其他化合物(包括其立體異構體)一起適用於本文所述每種應用、方法及系統之每一此等化合物。舉例而言，(反式)HFO-1234ze由於其沸點(-19°C)相對較低而可較佳地用於某些系統中，而具有+9°C之沸點的(順式)HFO-1234ze在其他應用中會較佳。當然，在許多實施例中，順式-及反式-同分異構體之組合可能為可接受的及/或較佳者。因此，應理解，除非另有說明，否則術語「HFO-1234ze」及1,3,3,3-四氟丙烯係指兩種立體異構體，且此術語之使用意欲表明：可將順式-及反式-形式應用於及/或其可用於所述目的。

HFO-1234化合物係已知材料且其列示於化學文摘(Cheical Abstracts)資料庫中。藉由各種飽和及不飽和含鹵素C₃化合物之催化氣相氟化生成氟丙烯(例如 $\text{CF}_3\text{CH=CH}_2$)的方法闡述於美國專利第

2,889,379號、第4,798,818號及第4,465,786號中，該等專利各自以引用方式併入本文中。亦以引用方式併入本文中之歐洲專利第EP 974,571號揭示1,1,1,3-四氟丙烯之製備，其係藉由在高溫下使1,1,3,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)於氣相中與基於鉻之觸媒接觸進行，或者藉由使之於液相中與KOH、NaOH、Ca(OH)₂或Mg(OH)₂之醇溶液接觸進行。另外，用於產生本發明化合物之方法概述於共同待決的題為「Process for Producing Fluorpropenes」之美國專利申請案(代理檔案號係H0003789(26267))中，此案亦以引用方式併入本文中。

本發明所用其他較佳化合物包括五氟丙烯，包括其所有同分異構體(例如，HFO-1225)、四-及五-氟丁烯，包括其所有同分異構體(例如，HFO-1354及HFO-1345)。當然，本發明組合物可包含本發明寬範圍內或本發明任一較佳範圍內之任何兩種或兩種以上化合物之組合。

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

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

在某些較佳形式中，本發明組合物具有一不大於約1000，更佳

不大於約500，且甚至更佳不大於約150之全球變暖潛能值(GWP)。在某些實施例中，本發明組合物之GWP係不大於約100且甚至更佳不大於約75。本文所用「GWP」係在100年時間範圍內相對於二氧化碳GWP值量測的，如世界氣象學聯合會之全球臭氧研究及監測項目(World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project)中一篇名為「The Scientific Assessment of Ozone Depletion(臭氧消耗之科學評估)」(2002)的報告中所定義，此報告以引用方式併入本文中。

在某些較佳形式中，本發明組合物較佳亦具有一不大於0.05、更佳不大於0.02且甚至更佳約為0之臭氧消耗潛能值(ODP)。本文所用「ODP」係如在世界氣象學聯合會之全球臭氧研究及監測項目中一篇名為「The Scientific Assessment of Ozone Depletion(臭氧消耗之科學評估)」(2002)的報告中所定義，此報告以引用方式併入本文中。

視特定用途而定，本發明組合物中所含式I化合物(特定言之，係HFO-1234，且甚至更佳為HFO-1234yf)之量可在寬範圍內變化，且含有痕量以上且小於100%之該化合物的組合物涵蓋於本發明之寬範圍內。而且，本發明之組合物可為共沸物、共沸物樣或非共沸物。在較佳實施例中，本發明組合物包含式I化合物，較佳為HFO-1234且甚至更佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf，較佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf，該等化合物之量係自約5重量%至約99重量%且甚至更佳係自約5%至約95%。可將許多額外化合物或組份，包括潤滑劑、穩定劑、金屬鈍化劑、腐蝕抑制劑、抑燃劑及其他可調整該等組合物之特定性質(例如成本)的化合物及/或組份納入本發明之組合物中，且所有此等

化合物及組份之存在係涵蓋於本發明之寬範圍內。在某些較佳實施例中，除式I之化合物(尤其包括HFO-1234ze及/或HFO-1234yf)外，本發明之組合物可包含一或多種下列物質：

三氯氟甲烷(CFC-11)
二氯二氟甲烷(CFC-12)
二氟甲烷(HFC-32)
五氟乙烷(HFC-125)
1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)
1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)
二氟乙烷(HFC-152a)
1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)
1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)
1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)
1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)
水
CO₂。

根據該組合物之特定應用，任何上述本發明化合物以及任何可納入本發明組合物中之額外組份的相對量可在本發明之常見寬範圍內大幅變化，且認為所有此等相對量涵蓋於本發明範圍內。

因此，申請者已認識到：本發明之某些組合物可非常有利地用於諸多應用中。舉例而言，本發明包括與如下應用相關之方法及組合物：熱傳遞應用、發泡體及發泡劑應用、推進劑應用、可噴射組合物應用、消毒應用、氣溶膠應用、相容劑應用、香料及調味品應用、溶

劑應用、清潔應用、充氣劑應用及其他應用。據信，彼等熟悉此項技術者無需進行過多實驗即可容易地使本發明組合物適用於任何及全部此等應用中。

本發明組合物在致冷劑、氣溶膠及其他應用中通常用作如下物質之替代物：諸如二氯二氟甲烷(CFC-12)等CFC、諸如氯二氟甲烷(HCFC-22)等HCFC、諸如四氟乙烷(HFC-134a)等HFC、及諸如CFC-12與1,1-二氟乙烷(HFC-152a)之組合(質量比為73.8:26.2之CFC-12:HFC-152a的組合，稱作R-500)等HFC與CFC之組合。

熱傳遞組合物

本發明之組合物通常適用於熱傳遞應用，即，其可用作加熱及/或冷卻介質，包括用作蒸發冷卻劑。

在蒸發冷卻應用方面，使本發明組合物直接或間接與一待冷卻實體接觸且隨後在實施此接觸的同時使本發明組合物蒸發或沸騰，其中較佳結果係本發明組合物之沸騰氣體自該待冷卻實體吸收熱量。在此等應用中，利用本發明組合物(其較佳呈液體形式)之較佳方式可為，藉由噴射或其他方法將該液體施用於待冷卻實體上。在其他蒸發冷卻應用中，較佳方式可為，使本發明液體組合物自一壓力相對較高的容器中逸出並進入壓力相對較低之環境中，其中待冷卻實體直接或間接與該含有本發明液體組合物之容器接觸，較佳地不需回收或重新壓縮逸出氣體。此類實施例之一特定應用係飲料、食物物品、新穎物品或諸如此類之自冷卻。在本文闡述之本發明之前，此等應用中使用諸如HFC-152a及HFC-134a等先前組合物。然而，近來此等組合物已被視為不適用於此應用，此乃因此等材料會釋放至大氣中進而對環境造

成不利影響之故。舉例而言，美國EPA已確定：此等先前化學物質在此應用中之使用不被接受，此乃因此等化學物質具有較高全球變暖性質且使用其會對環境造成有害影響之故。如本文所述，本發明組合物具有較低全球變暖潛能值及較低臭氧消耗潛能值，故其應在此方面具有明顯優勢。此外，吾人期望亦可找到本發明組合物在製備期間或加速壽命測試期間冷卻電氣或電子組件的實質效用。在加速壽命測試中，快速連續地依次加熱及冷卻該組件以模擬該組件之使用。因此，此等用途在半導體及電腦主板製造工業中會具有特殊優勢。本發明組合物在此方面的另一優勢係當其用於此等應用時，預計該等組合物會呈現不均勻電性質。另一蒸發冷卻應用包括用於暫時使通過導管之流體不連續流動之方法。較佳地，此等方法會包括使該導管(例如，其中有水流過之水管)與本發明之液體組合物接觸且在與該導管接觸的同時使本發明液體組合物蒸發以使其中所含液體冷凍，從而暫時使流體在該導管中停止流動。此等方法在實現於施用本發明組合物之位置的下流位置處對該等導管或與該等導管連接之系統實施之檢修或其他作業方面具有明顯優勢。

儘管本發明涵蓋本發明組合物可包含各種量之本發明化合物，但通常較佳情形為本發明致冷劑組合物包含其量以該組合物計至少約50重量%且甚至更佳至少約70重量%之符合式I、更佳為符合式II之化合物、且甚至更佳為HFO-1234(包括HFO-1234ze及HFO-1234yf)。在某些實施例中，較佳情形係本發明之熱傳遞組合物包含反式HFO-1234ze。在某些較佳實施例中，較佳情形為本發明之熱傳遞組合物包含至少約80%且甚至更佳為至少約90重量%之HFO-1234，且甚至更佳

為HFO-1234yf及/或HFO-1234ze。在某些實施例中，本發明之熱傳遞組合物包含一順式HFO-1234ze與反式HFO1234ze之組合，順式:反式重量比較佳係介於約1:99至約10:99之間、更佳介於約1:99至約5:95之間且甚至更佳介於約1:99至約3:97之間。

較佳對本發明所用氫氟烯烴之相對量加以選擇以產生一具有所需熱傳遞能力，尤其是製冷能力之熱傳遞流體，且該熱傳遞流體同時具有不易燃性。本文所用術語「不易燃的」係指以各種比例在空氣中使用時均為不易燃之流體，如藉由ASTM E-681所量測。

為了增強組合物之某項功能或為組合物提供某項功能，或者在某些情形下為了降低組合物成本，本發明組合物可包含其他組份。舉例而言，本發明之致冷劑組合物(尤其是彼等用於蒸氣壓縮系統者)可包括一潤滑劑，通常其用量係佔該組合物之約30至約50重量%。而且，為達到有助潤滑劑之相容性及/或可溶性之目的，本發明組合物亦可包含諸如丙烷等相容劑。此等相容劑(包括丙烷、丁烷及戊烷)較佳以佔該組合物之自約0.5至約5重量%的量存在。如以引用方式併入本文中之美國專利第6,516,837號所揭示，亦可將表面活性劑與增溶劑之組合添加至本發明組合物中以有助油可溶性。常用製冷潤滑劑，例如在製冷機中與氫氟碳化合物(HFC)致冷劑一起使用之多元醇酯(POE)及聚伸烷基二醇(PAG)、PAG油、聚矽氧油、礦物油、烷基苯(AB)及聚(α -烯烴)(PAO)可與本發明致冷劑組合物一起使用。市售礦物油包括購自Witco之Witco LP 250 (註冊商標)、購自Shrieve Chemical之Zerol 300 (註冊商標)、購自Witco之Sunisco 3GS及購自Calumet之Calumet R015。市售烷基苯潤滑劑包括Zerol 150 (註冊商

標)。市售酯包括二壬酸新戊二醇酯，其可作為Emery 2917 (註冊商標)及Hatcol 2370(註冊商標)購得。其他有用酯包括磷酸酯、二元酸酯及氟代酯。在某些情形中，基於烴之油在由碘碳化合物構成之致冷劑中具有足夠的溶解度，故該碘碳化合物與烴油之組合可能較其他類別之潤滑劑更為穩定。因此，此組合係有利的。較佳潤滑劑包括聚伸烷基二醇及酯。在某些實施例中，聚伸烷基二醇為極佳，此乃因其目前正用於尤其係諸如移動式空調等應用中。當然，可使用不同類別潤滑劑之不同混合物。

因此，本發明方法、系統及組合物適用於(概言之)各種熱傳遞系統及(特定言之)製冷系統，例如空氣調節(包括固定式及移動式空氣調節系統)、製冷、熱幫浦系統及諸如此類。在某些較佳實施例中，本發明組合物可用於原本設計使用HFC致冷劑(例如HFC-134a)或HCFC致冷劑(例如HCFC-22)的製冷系統。本發明較佳組合物往往會呈現HFC-134a及其他HFC致冷劑的許多期望特性，包括與習用HFC致冷劑之GWP一般低或更低的GWP及與該等致冷劑之容量一般高或更高的容量及與該等致冷劑之容量大體類似或大體上相匹配且較佳與之一般高或更高之容量。特定言之，申請者已認識到：本發明組合物之某些較佳實施例往往會呈現相當低的全球變暖潛能值(「GWP」)，較佳低於約1000，更佳低於約500，且甚至更佳低於約150。此外，對於用作許多應用之致冷劑的應用而言，某些本發明組合物(包括闡述於以引用方式併入本文之共同待決專利申請案中之共沸物樣組合物)的相對恆定沸騰性質使得其甚至較諸如R-404A或HFC-32、HFC-125與HFC-134a之組合(HFC-32:HFC-125:HFC134a之重量比例係約23:25:52之組

合，稱作R-407C)等某些習用HFC更為合乎需要。本發明之熱傳遞組合物尤佳可用作HFC-134、HFC-152a、HFC-22、R-12及R-500之替代物。

在某些其他較佳實施例中，本發明組合物用於原本設計為使用CFC-致冷劑之製冷系統中。本發明較佳致冷劑組合物可用於含有通常與CFC-致冷劑一起使用之潤滑劑(例如礦物油、聚烷基苯、聚伸烷基二醇油類及諸如此類)的製冷系統中，或可與其他按慣例與HFC致冷劑一起使用之潤滑劑一起使用。本文所用術語「製冷系統」通常係指採用致冷劑提供冷卻之任一系統或裝置，或此系統或裝置之任一部件或部分。此等製冷系統包括(例如)空氣調節器、電冰箱、冷卻器(包括使用離心壓縮機之冷卻器)、運輸製冷系統、商用製冷系統及諸如此類。

當前，許多現存製冷系統適用於現存致冷劑，且據信，本發明組合物能夠適用於許多此等系統(可進行或不進行系統改進)。在許多應用中，本發明組合物在目前基於某些致冷劑之較小系統中(例如彼等需要較小製冷容量且從而指示需要相對較小壓縮機排量之系統)作為替代物會具有優勢。而且，在出於(例如)效率考慮需要使用較低容量之本發明致冷劑組合物代替較高容量致冷劑的實施例中，本發明組合物的此等實施例可提供一潛在優勢。因此，在某些實施例中較佳係使用本發明組合物，特定言之係大部分由本發明組合物構成且在某些實施例中基本上由本發明組合物構成之組合物作為諸如下列等現存致冷劑之替代物：HFC-134a；CFC-12；HCFC-22；HFC-152a；五氟乙烷(HFC-125)、三氟乙烷(HFC-143a)與四氟乙烷(HFC-134a)之組合

(HFC-125:HFC-143a:HFC134a之重量比係約44:52:4之組合，稱作R-404A)；HFC-32、HFC-125與HFC-134a之組合(HFC-32:HFC-125:HFC134a之重量比係約23:25:52之組合，稱作R-407C)；二氟甲烷(HFC-32)與五氟乙烷(HFC-125)之組合(HFC-32:HFC-125之重量比係約50:50之組合，稱作R-410A)；CFC-12與1,1-二氟乙烷(HFC-152a)之組合(CFC-12:HFC-152a之重量比係73.8:26.2之組合，稱作R-500)；及HFC-125與HFC-143a之組合(HFC-125:HFC143a之重量比係約50:50之組合，稱作R-507A)。在某些實施例中，使用本發明組合物作為由如下組合形成之致冷劑的替代物亦為較佳：HFC-32:HFC-125:HFC134a之重量比係約20:40:40之組合(其稱作R-407A)或HFC-32:HFC-125:HFC134a之重量比係約15:15:70之組合(其稱作R-407D)。據信，本發明組合物在其他應用(例如氣溶膠、發泡劑及諸如此類)中亦適合作為上述組合物之替代物，如本文其他地方所闡釋。

在某些應用中，本發明致冷劑有能力允許較大排量壓縮機的有益使用，從而較其他致冷劑(例如HFC-134a)產生更佳能量效率。因此，對於致冷劑替代物應用而言，本發明致冷劑組合物可提供達成以能量為基礎之競爭優勢的可能性，該等致冷劑替代物應用包括汽車空氣調節系統及裝置、商用製冷系統及裝置、冷卻器、生活用冰箱及冷凍機、通用空氣調節系統、熱幫浦及諸如此類。

當前，許多現存製冷系統適用於現存致冷劑，且據信，本發明組合物適用於許多此等系統(可進行或不進行系統改進)。在許多應用中，本發明組合物作為替代物在目前基於具有相對較高容量之致冷劑的系統中可提供一優勢。而且，在出於(例如)成本考慮需要使用較低

容量之本發明致冷劑組合物代替較高容量致冷劑的實施例中，本發明組合物之此等實施例可提供一潛在優勢。因此，在某些實施例中，較佳係使用本發明組合物，特定言之係包含大部分由HFO-1234、較佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf構成且在某些實施例中基本上由HFO-1234、較佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf構成之組合物作為現存致冷劑(例如HFC-134a)之替代物。在某些應用中，本發明之致冷劑有能力允許較大排量壓縮機的有益使用，從而較其他致冷劑(例如HFC-134a)產生更佳能量效率。因此，對於致冷劑替代物應用而言，本發明致冷劑組合物，尤其係包含HFO-1234yf及/或HFO-1234ze(較佳為反式HFO-1234ze)之組合物可提供達成以能量為基礎之競爭優勢的可能性。

本發明涵蓋：本發明組合物(尤其包括彼等包含HFO-1234yf及/或HFO-1234ze者)在商用空氣調節系統通常使用之冷卻器中亦具有優勢(在原始系統中或當用作諸如CFC-11、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、R-500及R-507A等致冷劑之替代物時)。在某些此等實施例中，較佳在本發明組合物尤其係彼等包含HFO-1234yf及/或HFO-1234ze之本發明組合物中納入以重量計介於約0.5至約30%間之補充抑燃劑，且在某些情形中更佳為0.5%至約15重量%且甚至更佳介於約0.5至約10%間之補充抑燃劑。在此方面應注意的是：本發明組合物之某些HFO-1234及/或HFO-1225組份在某些實施例中可用作該組合物中其他組份之抑燃劑。因此，在本文中時常將該組合物中除HFO-1234及HFO-1225以外的具有抑燃劑功能之組份稱作補充抑燃劑。

在某些較佳實施例中，除式I化合物(特定言之係HFO-1234，包

括HFO-1234ze及HFO-1234yf)之外，本發明組合物亦可包含一或多種下列額外化合物，主要原因在於該等額外化合物會對熱傳遞特性、成本及諸如此類產生影響。因此，可將下列組份作為輔助熱傳遞流體(或在冷卻作業之情形中作為輔助致冷劑)納入該等組合物中：

三氯氟甲烷(CFC-11)

二氯二氟甲烷(CFC-12)

二氟甲烷(HFC-32)

五氟乙烷(HFC-125)

1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)

1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)

二氟乙烷(HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)

1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)

1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)

水

CO₂。

發泡劑、發泡體及可發泡組合物

發泡劑亦可包含一或多種本發明組合物或由其構成。如上所述，本發明組合物可包含各種量之本發明化合物。然而，通常較佳情形係：對於根據本發明用作發泡劑之較佳組合物而言，符合式I且甚至更佳符合式II之化合物係以該組合物計至少約5重量%且甚至更佳至少約15重量%之量存在。在某些較佳實施例中，發泡劑包含至少約50

重量%之本發明組合物，且在某些實施例中，發泡劑基本上由本發明組合物構成。在某些較佳實施例中，除HFO-1234(較佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf)之外，本發明發泡劑組合物亦包括一或多種輔助發泡劑、填充劑、蒸汽壓調節劑、抑燃劑、穩定劑及類似佐劑。作為實例，可將各種量之一或多種下列組份納入本發明某些較佳發泡劑中：

二氟甲烷(HFC-32)

五氟乙烷(HFC-125)

1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)

1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)

二氟乙烷(HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)

1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)

1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)

水

CO₂。

本發明涵蓋：本發明發泡劑組合物可含量較佳為以組合物重量計至少約15%之HFO-1234yf、順式HFO-1234ze、反式HFO1234ze或兩種或兩種以上此等物質之組合。在某些較佳實施例中，本發明發泡劑組合物包含一順式:反式之重量比係約1:99至約10:99且甚至更佳約1:99至約5:95的順式HFO-1234ze與反式HFO1234ze之組合。

在其他實施例中，本發明提供可發泡組合物。本發明可發泡組合物通常包含一或多種能夠形成具有常見蜂窩狀結構之發泡體的組份

及一本發明之發泡劑。在某些實施例中，一或多種組份包含一能夠形成發泡體之熱固性組合物及/或若干可發泡組合物。熱固性組合物之實例包括聚胺基甲酸酯及聚異氰酸酯發泡體組合物以及酚醛發泡體組合物。在此等熱固性發泡體實施例中，納入一或多種本發明組合物以作為可發泡組合物中的發泡劑或發泡劑的一部分，或作為具有兩個或兩個以上部分之可發泡組合物的一部分，該可發泡組合物較佳包含一或多種能夠在適宜條件下反應及/或發泡以形成一發泡體或蜂窩狀結構之組份。在某些其他實施例中，一或多種組份包括熱塑性材料，尤其是熱塑性聚合物及/或樹脂。熱塑性發泡體組份之實例包括聚烯烴，例如聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及聚對苯二甲酸乙二酯(PET)，以及由該等形成之發泡體，較佳為低密度發泡體。在某些實施例中，該熱塑性可發泡組合物係一可擠出組合物。

本發明亦係關於發泡體，且較佳為閉孔發泡體，其係自含有包含本發明組合物之發泡劑的聚合物發泡體調配物製備而成。在其他實施例中，本發明提供可構成熱塑性或聚烯烴發泡體(例如，聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及聚對苯二甲酸乙二酯(PET)發泡體，較佳為低密度發泡體)之可發泡組合物。

彼等熟悉此項技術者會瞭解：尤其是就本文所含揭示內容而言，形成本發明發泡劑及/或向可發泡組合物中添加本發明發泡劑之順序及方式一般不會影響本發明之可作業性。舉例而言，在可擠出發泡體之情形中，有可能不可將發泡劑之各種組份甚至為本發明組合物之組份在添加至擠出設備中之前混合，或甚至不可將該等組份添加至擠出設備之相同位置。因此，在某些實施例中，可能需要在擠出機之

第一位置處(該第一位置係位於添加該發泡劑一或多種其他組份之位置的上游)加入一或多種發泡劑組份以期望該等組份會在該擠出機中混合在一起及/或以此方式更有效地作業。然而，在某些實施例中，需預先混合發泡劑的兩種或兩種以上種組份並將其一起直接加入或作為預混合物的一部分加入可發泡組合物中，隨後可將該預混合物再添加至可發泡組合物之其他部分。

在某些較佳實施例中，亦可將分散劑、蜂窩狀結構穩定劑、表面活性劑及其他添加劑摻入本發明發泡劑組合物中。可視情況但較佳添加表面活性劑以用作蜂窩狀結構穩定劑。某些代表性材料係以DC-193、B-8404及L-5340之名稱出售，其通常係(例如)彼等揭示於美國專利第2,834,748號、第2,917,480號及第2,846,458號中之聚矽氧烷聚氧伸烷基嵌段共聚物，該等專利皆以引用方式併入本文中。用於發泡劑混合物之其他可選添加劑可包括阻燃劑，例如，磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-氯丙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯、磷酸氫二銨、各種經鹵化芳香族化合物、氧化錒、三水合鋁、聚氯乙烯及諸如此類。

任一業內熟知之方法，例如彼等闡述於以引用方式併入本文中之「Polyurethanes Chemistry and Technology」第I卷及第II卷(Saunders及Frisch，1962，John Wiley及Sons，New York，NY)中的方法皆可用於或經修改用於本發明發泡體實施例中。

推進劑及氣溶膠組合物

在另一態樣中，本發明提供含有本發明組合物或基本上由其構成之推進劑組合物。在某些較佳實施例中，此推進劑組合物較佳係一

可噴射組合物，其可單獨或與其他已知推進劑一起使用。

在一態樣中，本發明組合物可用於推進目標物，包括固體及/或流體目標物及/或氣體目標物，此係藉由將由本發明組合物產生的力(例如藉由本發明組合物之擴散產生之力)施加於此等目標物上實現。舉例而言，較佳地，此力至少部分可以下列方式提供：藉由使本發明組合物由液相變成氣相，及/或藉由本發明組合物自加壓容器放出而使壓力大幅減少而發出的力。按照此方式，本發明組合物可用於向待推進目標物施加突發力或持續力。因此，本發明包括納入本發明組合物且經設定用所需力量推進或移動目標物(液體目標物或固體目標物或氣體目標物)之系統、容器及裝置。此等用途之實例包括可藉由推進劑之力來使用其解除排水管、輸送管或導管、通道或噴嘴中阻塞的容器(例如加壓罐及類似裝置)。另一應用包括藉由環境(特定言之，係周圍氣體)使用本發明組合物來推進固體目標物，例如子彈、彈丸、榴彈、網具、霰彈、豆袋、電極或其他各個繫留或非繫留發射物。在其他實施例中，本發明組合物可用於對陀螺儀、離心機、玩具或其他可旋轉之實體施加運動，例如噴濺運動；或者用於向諸如焰火、五彩紙屑、彈丸、軍需品及其他固體目標物等固體目標物施加推進力。在其他應用中，本發明組合物所提供之力可用於推動或操控運動中物體，該等實體包括火箭或其他發射物。

本發明推進劑組合物較佳包含一擬噴射材料及一推進劑，其包含本發明組合物、基本上或由其構成。惰性成份、溶劑及其他材料亦可存於可噴射混合物中。較佳地，可噴射組合物係一氣溶膠。適宜可噴射材料包括但不限於化妝品材料，例如除臭劑、香料、發膠、洗滌

劑及潤滑劑；以及醫藥材料，例如抗哮喘藥。術語醫藥材料以其最廣泛之含義用於本文以涵蓋被認為或至少被認為在治療性療法、診斷方法、解痛及類似療法中有效之任一及全部材料，且該等材料會包括(例如)藥物及生物活性物質。在某些較佳實施例中，該醫藥材料適於吸入。該藥物或其他治療性藥劑較佳以治療量存於組合物中，其中該組合物餘量之大部分包含一本發明式I之化合物，較佳為HFO-1234，且甚至更佳為HFO-1234ze及/或HFO-1234yf。

工業、消費者或醫療用氣溶膠產品通常含有一或多種推進劑以及一或多種活性成份、惰性成份或溶劑。推進劑可提供發射呈霧化形式產品之力。儘管某些氣溶膠產品係用諸如二氧化碳、氮氣、氧化亞氮且甚至用空氣等壓縮氣體推進，但大多數商用氣溶膠係利用液化氣體推進劑。最常用液化氣體推進劑係諸如丁烷、異丁烷及丙烷等烴。亦可單獨使用二甲基醚及HFC-152a(1,1-二氟乙烷)或使用該等與烴類推進劑之摻和物。遺憾的是，所有此等液化氣體推進劑係極易燃的且將其加入氣溶膠調配物中常會生成易燃氣溶膠產品。

申請者已逐漸認識到人們一直需要使用其可調配氣溶膠產品之不易燃的液化氣體推進劑。本發明提供本發明之組合物，尤其且較佳為包含HFO-1234且甚至更佳包含HFO-1234ze之組合物，以用於某些工業氣溶膠產品，包括(例如)噴霧清潔劑、潤滑劑及諸如此類；及醫藥氣溶膠，包括(例如)用以向肺或黏膜遞送藥物之醫藥氣溶膠。此之實例包括用於治療哮喘及其他慢性阻塞性肺病及用於將藥物遞送給可進入黏膜或經鼻吸入之計量吸入劑(MDI)。因此，本發明包括用於治療生物體(例如，人類或動物)之微恙、疾病及類似健康相關性問題的

方法，其包括向需要治療之生物體施與一含有藥物或其他治療組份之本發明組合物。在某些較佳實施例中，施與本發明組合物之步驟包括：提供一含有本發明組合物之MDI(例如，將該組合物引入MDI中)且隨後使本發明組合物自MDI中釋放出。

本發明組合物，尤其係包含HFO-1234ze或基本上由HFO-1234ze構成之組合物能夠提供不會實質促成全球變暖的不易燃液化氣體推進劑及氣溶膠。本發明組合物可用於調配各種工業用氣溶膠或其他可噴射組合物，例如接點清潔劑、除塵劑、潤滑噴霧劑及諸如此類；及消費者用氣溶膠，例如個人護理產品、日用產品及汽車用產品。HFO-1234ze尤佳可用作用於醫藥氣溶膠(例如計量吸入劑)之推進劑組合物的重要組份。在許多應用中，本發明醫藥氣溶膠及/或推進劑及/或可噴射組合物除式(I)或(II)化合物(較佳為HFO-1234ze)外亦包含一藥物，諸如 β -激動劑、皮質類固醇或其他藥物及(視情況)其他成份，例如表面活性劑、溶劑、其他推進劑、調味劑及其他賦形劑。與此等應用中先前所用許多組合物不同的是本發明組合物具有良好的環保性質且不會認為其為全球變暖之潛在促成者。因此，在某些較佳實施例中，本發明組合物提供具有極低全球變暖潛能值之實質不易燃的液化氣體推進劑。

調味劑及香料

當用作調味品調配物及香料調配物的一部分或尤其是用作該等之載劑時，本發明組合物亦具有優勢。本發明組合物對此目的之適用性可藉由一其中將0.39克茉莉酮(Jasmone)置入厚壁玻璃試管中之試驗程序加以證實。向該玻璃試管中加入1.73克R-1234ze。隨後冷凍該試

管並密封。在解凍該試管後，發現該混合物具有一個液相。該溶液含有20重量%茉莉酮及80重量%R-1234ze，從而確定可作為調味品調配物及香料之載劑的有利用途。亦確定，其可用作包括源自植物者在內的具有生物活性化合物(例如生物質)及香料之萃取劑。在某些實施例中，較佳可在萃取應用中使用本發明組合物，其中本發明流體係呈其超臨界狀態。下文闡述了涉及以超臨界或近臨界狀態使用本發明組合物的此類其他應用。

充氣劑

本發明組合物之一潛在優勢係，較佳組合物可在大多數環境條件下呈氣態。此特性可使其能夠填充空間而不明顯增加所充滿之空間的重量。此外，本發明組合物能夠經壓縮或液化以相對容易地運輸及儲存。因此，舉例而言，可將本發明組合物以液體形式(較佳但不一定)納入一密閉容器(例如加壓罐)中，該容器具有一適於將該組合物釋放至另一環境(該組合物將以加壓氣體形式於其中存在至少一段時間)中之噴嘴。舉例而言，此應用會包括將本發明組合物納入適於連接至輪胎(例如，可用於包括汽車、卡車及飛機在內的運輸工具者)的罐中。符合此實施例之其他實例包括以一類似排布用本發明組合物來充氣氣袋或其他氣囊(包括其他保護性氣囊)，該等氣袋或氣囊經適應可在至少在一段時間內含有處於壓力下之氣態物質。或者，對於固定容器(例如，I罐)之使用而言，本發明組合物可根據本發明之此態樣藉由含有呈液體或氣體形式之本發明組合物的軟管或其他系統來施用，且可藉此將本發明組合物引入特定應用所需的此一加壓環境中。

方法及系統

本發明組合物可用於多種方法及系統，包括作為熱傳遞方法及系統中之熱傳遞流體，例如用作製冷、空氣調節及熱幫浦系統中之致冷劑。本發明組合物亦可有利地用於產生氣溶膠的系統及方法中，較佳此等系統及方法中包括氣溶膠推進劑或由該氣溶膠推進劑組成。形成發泡體之方法以及滅火及抑燃之方法亦包括在本發明某些態樣中。本發明在某些態樣中亦提供去除物件殘餘物之方法，其中本發明組合物在此等方法及系統中用作溶劑組合物。

熱傳遞方法及系統

較佳熱傳遞方法通常包括：提供本發明組合物及藉由可感熱傳遞、相變熱傳遞或該等之組合使熱量傳遞至組合物或自組合物傳遞出去。舉例而言，在某些較佳實施例中，本發明方法提供包含本發明致冷劑之製冷系統及藉由冷凝及/或蒸發本發明組合物來實施加熱或冷卻的方法。在某些較佳實施例中，冷卻(包括直接或間接冷卻另一流體或者直接或間接冷卻一實體)方法包括冷凝一包含本發明組合物之致冷劑組合物且隨後在待冷卻物件附近蒸發該致冷劑組合物。本文所用術語「實體」不僅欲指無生命目標物而且欲指活組織，包括動物組織(概言之)及人類組織(特定言之)。舉例而言，本發明某些態樣涉及出於一或多種治療目(例如，消痛技術、作為預備麻醉劑或作為涉及降低所處理實體溫度之療法的一部分)而對人類組織施用本發明組合物。在某些實施例中，對實體之施用包括：提供在壓力(較佳在具有一單向排放閥門及/或噴嘴之加壓容器中)下呈液體形式之本發明組合物及藉由噴射或其他將該組合物施用於該實體之方法自該加壓容器釋放流體。當液體自經噴射表面蒸發時表面冷卻。

用於加熱一流體或實體之某些較佳方法包括在待加熱流體或實體附近冷凝包含本發明組合物之致冷劑組合物且隨後蒸發該致冷劑組合物。根據本文揭示內容，彼等熟習此項技術者無需進行過多實驗即能夠方便地根據本發明加熱及冷卻物件。

申請者已發現：在本發明系統及方法中，許多重要製冷系統的性能參數與R-134a之參數相對接近。由於許多現存製冷系統係已為R-134a或為其他與R-134a具有類似性質之致冷劑設計的，故彼等熟習此項技術者應瞭解可用作R-134a或類似致冷劑之替代物之低GWP及/或低臭氧消耗致冷劑具有重要優勢，即僅需要對系統進行相對較小程度地改進系統。本發明涵蓋：在某些實施例中，本發明提供改進方法，其包括使用一本發明組合物代替現存系統中的熱傳遞流體(例如致冷劑)，但無需對該系統進行實質性改進。在某些較佳實施例中，為使本發明組合物適合用作熱傳遞流體無需實質重新設計系統且無需替換設備之主要零件，就此意義而言該替代步驟係插入式替代。在某些較佳實施例中，該等方法包括如下插入式替代，其中該系統之容量係佔替代前該系統容量之至少約70%、較佳為至少約85%、且甚至更佳為至少約90%。在某些較佳實施例中，該等方法包括如下插入式替代，其中該系統之吸入壓力及/或排出壓力(且甚至更佳為二者)係替代前之吸入壓力及/或排出壓力的至少約70%、更佳為至少約90%且甚至更佳為至少約95%。在某些較佳實施例中，該等方法包括如下插入式替代，其中該系統之質量流量係替代前質量流量的至少約80%且甚至更佳為至少90%。

在某些實施例中，本發明藉由吸收一流體或實體之熱量來提供

冷卻，較佳地，藉由在擬冷卻實體或流體附近蒸發本發明致冷劑組合物產生含有本發明組合物之蒸氣來提供冷卻。較佳地，該等方法包括另一壓縮致冷劑蒸氣之步驟，通常在一相對較高壓力下使用壓縮機或類似設備來生成本發明組合物蒸氣。一般而言，壓縮蒸氣之步驟會導致蒸氣熱量增加，從而引起相對較高壓蒸氣的溫度升高。較佳地，在此等實施例中，本發明方法包括自此溫度相對較高的高壓蒸氣中移除至少一部分因蒸發及壓縮步驟而增加的熱量。熱量移除步驟較佳包括當蒸氣處於壓力相對較高條件下時冷凝該高溫高壓蒸氣以產生包含一種本發明組合物之壓力相對較高的液體。然後，此壓力相對較高的液體較佳經歷一額定等焓減壓過程，從而生成相對低溫低壓的液體。在此等實施例中，此低溫致冷劑液體進而藉由吸收來自擬冷卻實體或流體之熱量而得到蒸發。

在本發明另一方法實施例中，本發明組合物可用於產熱方法中，該方法包括在擬加熱液體或實體附近冷凝一包含該等組合物之致冷劑。如上所述之此等方法通常係上述製冷循環之反向循環。

發泡方法

本發明一實施例係關於形成發泡體且較佳為聚胺基甲酸酯發泡體及聚異氰酸酯發泡體之方法。該等方法通常包括提供一本發明之發泡劑組合物，向一可發泡組合物中直接或間接加入該發泡劑組合物，且在可有效形成一發泡體或蜂窩狀結構之條件下使該可發泡組合物反應，如此項技術所熟知。任何此項技術所熟知之方法，例如彼等闡述於以引用方式併入本文之「**Polyurethanes Chemistry and Technology**」(第I卷及第II卷，Saunders及Frisch, 1962, John Wiley及Sons, New

York, NY)中者均可用於或經修改改用於本發明發泡體實施例中。通常，此等較佳方法包括藉由合併異氰酸酯、多元醇或多元醇混合物、含有一或多種本發明組合物之發泡劑或發泡劑混合物及其他材料(例如觸媒、表面活性劑、及(視情況)阻燃劑、著色劑或其他添加劑)來製備聚胺基甲酸酯或聚異氰酸酯發泡體。

在許多應用中可方便地以預混調配物形式提供用於聚胺基甲酸酯發泡體或聚異氰酸酯發泡體之組份。最常見的是將發泡體調配物預混為兩種組份。異氰酸酯及視情況某些表面活性劑及發泡劑構成第一種組份，通常稱作「A」組份。多元醇或多元醇混合物、表面活性劑、觸媒、發泡劑、阻燃劑及其他異氰酸酯反應組份構成第二種組份，通常稱作「B」組份。因此，可藉由使A與B兩種組份混合在一起來很容易地製備聚胺基甲酸酯發泡體或聚異氰酸酯發泡體，對於少量製備可藉由手動方式混合，且較佳地藉由機器混合技術來形成區塊、平板、層壓板、澆注面板及其他成品、噴射用發泡體、泡沫等等。視情況，可將諸如阻燃劑、著色劑、輔助發泡劑甚至其他多元醇等其他成份作為第三液流添加至混合頭或反應位置。然而，最佳地，可將該等全部摻入上述一B組份中。

亦可能使用本發明組合物生產熱塑性發泡體。舉例而言，可以常用方式使用習用聚苯乙烯及聚乙烯調配物與此類組合物合併，從而生成硬質發泡體。

清潔方法

本發明亦提供藉由向一物件施用本發明組合物來去除一產品、部件、組件、基板、或任何其他物件及其一部分上的污物之方法。為

方便起見，本文所用術語「物件」指代所有此等產品、部件、組件、基板及諸如此類，並欲進一步指代其任何表面或部分。而且，術語「污物」欲指出現於該物件上之任何不期望材料或物質，即使此物質係有意放在該物件上。舉例而言，在半導體裝置製造過程中，常常會在基板上沈積一光阻材料以形成蝕刻作業遮罩，且隨後將此光阻材料自該基板上移除。本文所用術語「污物」欲包涵及涵蓋此一光阻材料。

本發明較佳方法包括對該物件施用本發明組合物。儘管本發明涵蓋，各種各樣清潔技術利用本發明組合物會具有良好優勢，但能夠在超臨界清潔技術中使用本發明組合物者被視為尤其有利。超臨界清潔技術揭示於美國專利第6,589,355號中，其受讓於本發明之受讓人並以引用方式併入本文中。對於超臨界清潔應用而言，在某些實施例中，較佳係除HFO-1234(較佳為HFO-1234ze)之外，還可將一或多種額外組份，例如CO₂及其他用於超臨界清潔應用的其他額外已知組份納入本發明清潔組合物中。在某些實施例中，亦有可能並期望在特定蒸汽脫脂及溶劑清潔方法中使用本發明清潔組合物。

減低易燃性之方法

根據某些其他較佳實施例，本發明提供用於減低流體易燃性之方法，該等方法包括向該流體中加入本發明化合物或組合物。根據本發明，可減低與多種另外易燃流體中任一種相關的易燃性。舉例而言，根據本發明，可減低與諸如環氧乙烷、易燃氫氟碳化合物及碳氫化合物(包括HFC-152a、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、二氟甲烷(HFC-32)、丙烷、己烷、辛烷及諸如此類)等流體相關之易燃性。出於本發

明之目的，易燃流體可如由任何標準常規測試方法(如ASTM E-681及諸如此類)所測量在空氣中展現易燃性之任何流體。

根據本發明，可加入任何適宜量之本發明化合物或組合物以減低一流體之易燃性。如彼等熟悉此項技術者所熟知，添加量應取決於至少部分取決於本發明流體之易燃程度及期望其易燃性降低之程度。在某些較佳實施例中，添加至易燃流體中之化合物或組合物的量能夠有效地致使所得流體實質上不易燃。

抑燃方法

本發明進一步提供抑燃方法，該等方法包括使火焰與含有本發明化合物或組合物之流體接觸。可使用任何適宜方法使火焰與本發明組合物接觸。舉例而言，可以噴射、傾注及諸如此類方式使本發明組合物與火焰接觸，或者可將至少一部分火焰浸沒在該組合物中。依據本文之教示，彼等熟習此項技術者能夠容易地修改多種習用抑燃設備及方法以適用於本發明。

消毒方法

出於健康及安全原因(例如，為了患者及醫護人員的健康及安全)，許多物件、裝置及材料，尤其是用於醫學領域之物件、裝置及材料，必須在使用前進行消毒。本發明提供消毒方法，該方法包括使待消毒物件、裝置或材料與本發明化合物或組合物(包括式I化合物，較佳為HFO-1234且甚至更佳為HFO-1234ze以及一或多種消毒劑)接觸。儘管許多消毒劑為業內已知且被視為適用於本發明，但在某些較佳實施例中，消毒劑包括環氧乙烷、甲醛、過氧化氫、二氧化氯、臭氧及該等之組合。在某些實施例中，環氧乙烷係較佳消毒劑。根據本

文所含教示內容，彼等熟習此項技術者應能夠容易地確定擬用於本發明消毒組合物及方法之消毒劑及本發明組合物之相對比例，且所有此等範圍皆涵蓋於本文之寬範圍內。如彼等熟習此項技術者所知，某些消毒劑(例如，環氧乙烷)係相對易燃組份，因此需以可有效使消毒組合物之易燃性減低至可接受水平的量將本發明化合物連同該組合物中所含其他組份一起納入本發明組合物中。

本發明消毒方法可為高溫或低溫消毒，本發明的消毒涉及在一介於約250°F至約270°F間之溫度下，較佳在大體密封的反應室中使用本發明化合物或組合物。該方法通常在短於約2小時內完成。然而，某些物件，如塑性物件及電子組件等，不能經受如此高溫，因而需低溫消毒。在低溫消毒方法中，使待消毒物件於一介於約室溫至約200°F間之溫度下、更佳在介於約室溫至約100°F間之溫度下暴露於包含本發明組合物之流體中。

較佳地，本發明之低溫消毒至少係一在一大體密封(較佳具有氣密性)反應室內實施的兩步驟方法。在第一步驟(消毒步驟)中，將已清潔並包裹於透氣袋中之物件置於反應室中。然後，藉由抽真空且可藉由用水蒸汽代替空氣來排出反應室中之空氣。在某些實施例中，較佳將水蒸汽注入反應室內以獲得一較佳介於約30%至約70%間之相對濕度。此等濕度可最大化在獲得期望相對濕度後引入反應室內之消毒劑的消毒效力。在足以使消毒劑滲透入包裝袋並到達物件空隙的一段時間之後，將消毒劑及水蒸汽從反應室中排出。

在該方法之較佳第二步驟(通氣步驟)中，物件經通氣以除去消毒劑殘留物。去除此等殘留物在使用有毒消毒劑之情況下特別重要，但

在其中使用實質無毒的本發明化合物之情況下此去除步驟係一可選步驟。典型通氣過程包括空氣洗滌、持續通氣、及二者之組合。空氣洗滌係一分批過程且其通常包括將反應室抽真空相對較短時間(例如12分鐘)，且隨後在大氣壓力或更高壓力下向此反應室中導入空氣。此循環可重複任意次數，直至獲得期望的消毒劑去除為止。持續通氣通常包括藉由該反應室一側之進口導入空氣，且隨後藉由在出口處施加一較小真空來自該反應室另一側之出口抽出空氣。經常地，需組合該兩種方法。舉例而言，一常用方法包括實施空氣洗滌且隨後實施通氣循環。

超臨界方法

本發明涵蓋：一般而言，可使用處於超臨界或近臨界狀態之本發明組合物實施本文所述之許多用途及方法。舉例而言，本發明組合物可用於本文所述溶劑及溶劑提取應用中，尤其可用於諸如生物鹼(通常源自植物來源)等材料，例如咖啡因、可待因及罌粟鹼；用於通常用作觸媒之有機金屬材料，例如茂金屬；及用於香料及調味品，例如茉莉酮。

本發明組合物(較佳呈其超臨界或近臨界狀態)可用於涉及在固體支撐物上沈積觸媒，尤其係有機金屬觸媒的方法。在一較佳實施例中，此等方法包括生成微細觸媒顆粒之步驟，其較佳藉由自呈超臨界或近臨界狀態之本發明組合物中沈積此等觸媒顆粒來達成。預計在某些較佳實施例中，根據本發明方法所製備的觸媒會呈現極佳活性。

本發明亦涵蓋：本文所述某些MDI方法及裝置可利用呈微粉形式之藥物，且在此等情況下涵蓋：本發明提供包括如下步驟之方法：較

佳使微粉藥物顆粒(例如，沙丁胺醇)溶解於較佳呈超臨界或近臨界狀態之本發明組合物中，藉此將該等微粉顆粒摻入本發明流體中。在當本發明流體係呈超臨界或近臨界狀態時該等材料之溶解度相對較低之情形中，較佳可使用諸如醇類等夾帶劑。

本發明亦涵蓋：呈超臨界或近臨界狀態之本發明組合物可用於清潔電路板及其他電子材料及物件。

某些材料在本發明組合物中會具有極為有限的溶解度，尤其是當本發明組合物呈超臨界或近臨界狀態時。對於此等情形，本發明組合物可用作反溶劑以便自另一超臨界或近臨界溶劑(例如，二氧化碳)之溶液中沉澱出此等低溶解度溶質。舉例而言，超臨界二氧化碳通常可用於熱塑性發泡體之擠出製程中，且本發明組合物可用於沈積其中所含的某些材料。

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

實例

提供下列實例僅出於闡釋本發明之目的而非意欲限制本發明之範圍。

實例1

性能係數(COP)係一普遍接受的致冷劑性能之量度，尤其適用於表示一致冷劑在包括致冷劑蒸發或冷凝之特定加熱或冷卻循環中的相對熱力學效率。在製冷工程中，此術語表示有用的製冷量與壓縮機在壓縮蒸氣時所施加能量之比值。致冷劑容量表示致冷劑所提供的冷卻或加熱量，並提供了在一給定致冷劑體積流率下壓縮機泵送熱量的能

力量度。換言之，對於一特定壓縮機而言，具有較高容量之致冷劑會傳送較多的冷卻力或熱力。一種用於在特定作業條件下估測一致冷劑COP之方法係根據致冷劑熱力學性質並使用標準製冷循環分析技術實施(參見例如，R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK，第三章，Prentice-Hall，1988)。

本發明提供一種製冷/空氣調節循環系統，其中在額定等熵壓縮且壓縮機進口溫度係約50°F之情形下，冷凝器溫度係約150°F且蒸發器溫度係約-35°F。在一定的冷凝器溫度與蒸發器溫度範圍內測定若干本發明組合物之COP並報告於下表1中，該等係基於具有一1.00之COP值、一1.00之容量值及一175°F之排出溫度的HFC-134a。

表1

| 致冷劑組合物 | 相對COP | 相對容量 | 排出溫度(°F) |
|---------------------|-------------|-------------|------------|
| HFO 1225ye__ | 1.02 | 0.76 | 158 |
| HFO反式-1234ze | 1.04 | 0.70 | 165 |
| HFO順式-1234ze | 1.13 | 0.36 | 155 |
| HFO 1234yf | 0.98 | 1.10 | 168 |

此實例表明：用於本發明組合物之某些較佳化合物較HFC-134a皆具有一更佳的能量效率(1.02、1.04及1.13，與1.00比較)，且使用本發明致冷劑組合物之壓縮機可產生更低的排出溫度(158、165及155，與175比較)，此種情況較為有利，因為此結果很可能會減少維修問題。而且，由上表顯然可見：就相對容量而言，不僅與R-134a相比，而且與其中致冷劑基本上由HFO-1234ze構成之實施例相比，本發明之一實施例(即，其中致冷劑組合物包含且較佳包含至少約70重量

%HFO-1234yf之實施例)具有明顯更佳之性能。因此，在某些較佳實施例中，本發明提供用於加熱或冷卻一物件或流體之方法，其包括使用一包含至少約80重量%、且甚至更佳至少約90重量%之HFO-1234yf的組合物，且其中製冷系統之容量係為使用R-134a作為致冷劑的相同系統容量之至少約100%、更佳至少約105%。

實例2

該實例測試HFO-1225ye及HFO-1234ze與各種製冷潤滑劑間之混溶性。所測試潤滑劑係礦物油(C3)、烷基苯(Zerol 150)、酯油(Mobil EAL 22 cc及Solest 120)、聚伸烷基二醇(PAG)油(用於134a系統之Goodwrench製冷油)及聚(α -烯烴)油(CP-6005-100)。對於每種致冷劑/油組合皆測試三種組合物，即其中潤滑劑之重量百分比分別為5%、20%及50%，該三種組合物之其餘部分皆係待測試的本發明化合物。

將潤滑劑組合物置於厚壁玻璃試管中。將該等試管抽真空，添加本發明致冷劑化合物，並隨後密封該等試管。隨後將該等試管置於空氣浴環境反應室中，其溫度係在約-50°C至70°C之間變化。以約10°C為間隔，目測試管內容物以確定一或多個液相的存在。在觀察到一個以上液相之情況下，則報告該混合物不可混溶。在僅觀察到一個液相之情況下，則報告該混合物可混溶。在彼等觀察到兩個液相但其中一個液相僅佔很小體積之情況下，則報告所述混合物可部分混溶。

經判斷，聚伸烷基二醇及酯油潤滑劑在整個溫度範圍內可以各種測試比例混溶，但HFO-1225ye與聚伸烷基二醇的混合物除外，發現此致冷劑混合物在-50°C至-30°C之溫度範圍內不可混溶但在-20°C至50°C之溫度範圍內可部分混溶。PAG在致冷劑中之重量百分比係50%

時且在60°C下，致冷劑/PAG混合物可混溶。在70°C且致冷劑中潤滑劑的重量百分比在5重量%至50重量%範圍內時，該混合物可混溶。

實例3

於350°C下測試在與製冷及空氣調節系統中所用金屬接觸時本發明致冷劑化合物及組合物與PAG潤滑油之相容性，所示條件較許多製冷及空氣調節應用中所採用條件更加嚴格。

將鋁、銅及鋼試樣添加至厚壁玻璃試管中。向該等試管中添加2克油。隨後將該等試管抽真空，並加入1克致冷劑。將該等試管置於350°F烤箱中一周後進行目測觀察。在暴露期結束時，取出試管。

對下述油與本發明化合物之組合實施此程序：

- a) HFC-1234ze及GM Goodwrench PAG油
- b) HFC1243 zf及GM Goodwrench油PAG油
- c) HFC-1234ze及MOPAR-56 PAG油
- d) HFC-1243 zf及MOPAR-56 PAG油
- e) HFC-1225 ye及MOPAR-56 PAG油。

在所有情形下，試管內容物之外觀變化皆很小。此表明，本發明致冷劑化合物及組合物與存於製冷及空氣調節系統中之鋁、銅及鋼及可能包含於此等組合物內或者與此等組合物一起用於此等類型系統中的各類潤滑油接觸時，本發明之致冷劑化合物及組合物係穩定的。

對比實例

如實例3所述，將鋁、銅及鋼試樣加至含有礦物油及CFC-12的厚壁玻璃試管中，並在350°C下加熱一周。當暴露期結束時，取出試管並實施目測觀察。觀察到流體內容物變黑，說明試管內容物嚴重分

解。

迄今，在許多致冷劑系統及方法中人們一直選用CFC-12及礦物油之組合。因此，與廣泛使用的先前技術致冷劑-潤滑油組合相比，本發明致冷劑化合物及組合物與許多常用潤滑油之組合具有顯著更佳的穩定性。

實例4：多元醇發泡體

此實例闡明本發明較佳實施例中之一的發泡劑(即使用HFO-1234ze)之用途及本發明多元醇發泡體之製備。按照下表2製備多元醇發泡體調配物各組份：

表2

| 多元醇組份 | PBW |
|---------------|-------------|
| Voranol 490 | 50 |
| Voranol 391 | 50 |
| 水 | 0.5 |
| B-8462(表面活性劑) | 2.0 |
| Polycat 8 | 0.3 |
| Polycat 41 | 3.0 |
| HFO-1234ze | 35 |
| 總量 | 140.8 |
| 異氰酸酯 | |
| M-20S | 123.8指數1.10 |

*Voranol 490係一基於蔗糖之多元醇且Voranol 391係一基於甲苯二胺之多元醇，且各自係購自Dow Chemical。B-8462係一可自Degussa-Goldschmidt購得之表面活性劑。Polycat觸媒係基於三級胺

且其可自 Air Products 購得。異氰酸酯 M-20S 係一 Bayer LLC 之產品。

藉由首先混合發泡體之成份但無需添加發泡劑來製備該發泡體。在兩個 Fisher-Porter 試管中分別填裝入約 52.6 克多元醇混合物(不含發泡劑)並將其密封且置於一冷凍機中以冷卻並形成低度真空。使用氣體量管向每一試管中加入約 17.4 克 HFO-1234ze，且隨後將該等試管置於一暖水中之超聲浴中並將其放置 30 分鐘。所產生溶液呈混濁狀，且室溫下之蒸氣壓量測指示有約 70 psig 之蒸氣壓，表明發泡劑未存於該溶液中。隨後將該等試管置於 27°F 之製冷器中保持 2 小時。重新量測蒸氣壓並發現為 14-psig。將約 87.9 克異氰酸酯混合物放入金屬容器中並將其置於一冷凍機中以使其冷卻至約 50°F。隨後打開多元醇試管並在一金屬混合容器中稱重(使用約 100 克多元醇摻和物)。隨後將取自經冷卻金屬容器之異氰酸酯立即注入多元醇中並使用一具有雙螺旋槳之混合機在 3000 RPM 下混合 10 秒。伴隨攪拌該摻和物隨即開始發泡且隨後將其注入 8x8x4 英吋盒中並使其起泡。由於發泡而不能夠量測起泡時間。該發泡體具有 4 分鐘之膠凝時間及 5 分鐘之消黏時間。隨後使該發泡體在室溫下固化 2 天。

隨後將該發泡體切成適於量測物理性質之樣品且測得其具有 2.14 pcf 之密度。量測 K-因子且測得其如下表 3 中所示參數：

表 3

| 溫度 | K, BTU In / Ft ² h °F |
|-------|----------------------------------|
| 40°F | 0.1464 |
| 75°F | 0.1640 |
| 110°F | 0.1808 |

第 41 頁(發明說明書)

實例5：聚苯乙烯發泡體

此實例闡明本發明兩較佳實施例之發泡劑的用途(即，HFO-1234ze及HFO-1234yf之用途)及聚苯乙烯發泡體之製備。已確認可輔助確定一特定發泡劑及聚合物是否能夠產生一發泡體及該發泡體之品質的測試設備及方案。在一容器中混合經研磨聚合物(Dow聚苯乙烯685D)與基本上由HFO-1234ze構成之發泡劑。該容器之示意圖示繪示於圖1中。該容器體積係200公分³且其係由2個管凸緣及一直徑為2-英吋且長為4英吋之型號為Schedule 40的不銹鋼管構成。將該容器置於一烘箱中，其中溫度設為介於約190°F至約285°F之間，對於聚苯乙烯而言較佳為265°F，並使該容器保持在該烘箱中直至溫度達到平衡。

隨後釋放容器中之壓力，迅速產生一發泡聚合物。當發泡劑溶於聚合物中時，該發泡劑可增塑該聚合物。使用此方法如此製成的兩發泡體之所得密度在表4中給出，作為用反式-HFO-1234ze及HFO-1234yf製成的發泡體之密度示出。該等數據表明：根據本發明可獲得發泡體聚苯乙烯。R1234ze與聚苯乙烯之模具溫度係約250°F。

表4

| Dow聚苯乙烯685D 發泡體密度(lb/ft ³) | | |
|---|--------------|------------|
| T °F | 反式HFO-1234ze | HFO-1234yf |
| 275 | 55.15 | |
| 260 | 22.14 | 14.27 |
| 250 | 7.28 | 24.17 |
| 240 | 16.93 | |

實例6

此實例闡明其中致冷劑組合物包含HFO-1234之本發明一實施例之性能，其中大部分且較佳至少約75重量%且甚至更佳至少約90重量%的HFO-1234係HFO-1234yf。更特定言之，此一組合物係在4種致冷劑系統中用作HFC-134a之替代物。第一種系統係一具有約20°F之蒸發器溫度(ET)及約130°F之冷凝器溫度(CT)的系統(實例6A)。為方便起見，此等即具有一介於約0°F至約35°F間之ET及一介於約80°F至約130°F間之CT的熱傳遞系統在本文中稱作「中等溫度」系統。第二種系統係一具有約-10°F之ET及約110°F之CT的系統(實例6B)。為方便起見，此等即具有一介於約-20°F至約20°F間之ET及一介於約80°F至約130°F間之CT的熱傳遞系統在本文中稱作「製冷/冷凍器」系統。第三種系統係一具有約35°F之ET及約150°F之CT的系統(實例6C)。為方便起見，此等即具有一介於約30°F至約60°F間之蒸發器溫度及一介於約90°F至約200°F間之CT的熱傳遞系統在本文中稱作「汽車AC」系統。第四種系統係一具有約40°F之ET及約60°F之CT的系統(實例6D)。為方便起見，此等即具有一介於約35°F至約50°F間之蒸發器溫度及一介於約80°F至約120°F間之CT的熱傳遞系統在本文中稱作「冷卻器」或「冷卻器AC」系統。下表6A至D報告了使用R-134a及一包含至少約

90重量% HFO-1234yf的致冷劑組合物每一此等系統的作業情況：

表6A：中等溫度條件20°F ET及130°F CT

| | | R-134a | HFO-1234yf |
|-----------|--------|--------|------------|
| 性能特性 | 單位 | | |
| 容量* | Btu/小時 | 2541 | 2519 |
| 相對於R-134a | % | | 99.1% |
| COP | - | 2.31 | 2.27 |
| 相對於R-134a | % | | 98.3% |
| 排出壓力 | psig | 198.7 | 190.3 |
| 相對於R-134a | % | | 95.8% |
| 吸入壓力 | psig | 18.4 | 22.5 |
| 相對於R-134a | % | | 122.3% |
| 質量流量 | lb/hr | 0.673 | 0.958 |
| 相對於R-134a | % | | 142.3% |

*容量/CFM壓縮機排出量(體積容量)

表6B：製冷/冷凍器溫度條件10°F ET及110°F CT

| | | R-134a | HFO-1234yf |
|-----------|--------|--------|------------|
| 性能特性 | 單位 | | |
| 容量* | Btu/小時 | 1234 | 1293 |
| 相對於R-134a | % | | 104.8% |
| COP | - | 1.77 | 1.71 |
| 相對於R-134a | % | | 96.6% |
| 排出壓力 | psig | 146.4 | 145.4 |
| 相對於R-134a | % | | 99.3% |
| 吸入壓力 | psig | 1.9 | 6.0 |
| 相對於R-134a | % | | 315.8% |
| 質量流量 | lb/hr | 0.342 | 0.427 |
| 相對於R-134a | % | | 124.9% |

*容量/CFM壓縮機排出量(體積容量)

表6C：汽車AC溫度條件35°F ET及150°F CT

| | | R-134a | HFO-1234yf |
|-----------|--------|--------|------------|
| 性能特性 | 單位 | | |
| 容量* | Btu/小時 | 2754 | 2612 |
| 相對於R-134a | % | | 94.8% |
| COP | - | 1.91 | 1.84 |
| 相對於R-134a | % | | 96.3% |
| 排出壓力 | psig | 262.9 | 247.3 |
| 相對於R-134a | % | | 94.1% |
| 吸入壓力 | psig | 30.4 | 34.5 |
| 相對於R-134a | % | | 113.5% |
| 質量流量 | lb/hr | 0.891 | 1.235 |
| 相對於R-134a | % | | 138.6% |

*容量/CFM壓縮機排出量(體積容量)

表6D：冷卻器溫度條件40°F ET及95°F CT

| | | R-134a | HFO-1234yf |
|-----------|--------|--------|------------|
| 性能特性 | 單位 | | |
| 容量* | Btu/小時 | 4236 | 4060 |
| 相對於R-134a | % | | 95.8% |
| COP | - | 6.34 | 6.23 |
| 相對於R-134a | % | | 98.3% |
| 排出壓力 | psig | 113.9 | 113.5 |
| 相對於R-134a | % | | 99.6% |
| 吸入壓力 | psig | 35.0 | 38.7 |
| 相對於R-134a | % | | 110.6% |
| 質量流量 | Ib/hr | 1.034 | 1.268 |
| 相對於R-134a | % | | 122.6% |

*容量/CFM壓縮機排出量(體積容量)

由上述各表可見，許多重要製冷系統之性能參數非常接近R-134a之參數。由於許多現存製冷系統係為R-134a或其他與R-134a具有類似性質之致冷劑而設計，因此，彼等熟悉此項技術者應瞭解：可用作R-134a或類似致冷劑之替代物的低GWP及/或低臭氧消耗致冷劑具有重要優勢，其中系統僅需進行相對較小程度的改進。本發明涵蓋：在某些實施例中，本發明提供改進方法，其包括用一本發明組合物替代現存系統中之致冷劑，本發明組合物較佳係一包含至少約90重量% HFO-1234(且甚至更佳為HFO-1234yf)及/或基本上由HFO-1234(且甚至更佳為HFO-1234yf)構成的組合物，其中無需對該系統進行實質性改進。在某些較佳實施例中，為適應本發明致冷劑無需實質重新設計系統且無需替換設備之主要零件，就此意義而言該替代步驟係插入式替代。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種冷卻電氣或電子組件之方法，其包含使一組合物直接或間接與一電氣或電子組件接觸，該組合物包含至少一種氟烯烴，該氟烯烴係選自由反式1,1,1-三氟-3-氯丙烯(反式HFCO-1233zd)、順式1,1,1-三氟-3-氯丙烯(順式HFCO-1233zd)、1,1,1,三氟-2,氯-丙烯(HFCO-1233xf)、反式1,1,1,3-四氟丙烯(反式HFO-1234ze)、順式1,1,1,3-四氟丙烯(順式HFO-1234ze)、1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)及其組合所組成之群，其中該組合物具有不大於約500之全球變暖潛能值(GWP)。

【第2項】

如請求項1之方法，其中該組合物包含至少約50重量%之該至少一種氟烯烴。

【第3項】

如請求項1之方法，其中該組合物包含至少約70重量%之該至少一種氟烯烴。

【第4項】

如請求項1之方法，其中該組合物包含約5重量%至約99重量%之該至少一種氟烯烴。

【第5項】

如請求項1之方法，其中該組合物包含約5重量%至約95重量%之該至少一種氟烯烴。

【第6項】

如請求項1之方法，其中該組合物基本上係由該至少一種氟烯烴所組成。

【第7項】

如請求項1之方法，其中該組合物係由該至少一種氟烯烴所組成。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該至少一種氟烯烴包含順式HFCO-1233zd。

【第9項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該至少一種氟烯烴基本上係由順式HFCO-1233zd所組成。

【第10項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該至少一種氟烯烴係由順式HFCO-1233zd所組成。

【第11項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該至少一種氟烯烴包含反式HFCO-1233zd。

【第12項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該至少一種氟烯烴基本上係由反式HFCO-1233zd所組成。

【第13項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該至少一種氟烯烴係由反式HFCO-1233zd所組成。

【第14項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該至少一種氟烯烴包含反式HFO-1234ze。

【第15項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該至少一種氟烯烴基本上係由反式HFO-1234ze所組成。

【第16項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該至少一種氟烯烴係由反式HFO-1234ze所組成。

【第17項】

如請求項1至5及8至16中任一項之方法，其中該組合物另包含輔助致冷劑。

【第18項】

如請求項17之方法，其中該輔助致冷劑係選自由三氯氟甲烷(CFC-11)、二氯二氟甲烷(CFC-12)、二氟甲烷(HFC-32)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、水、CO₂及其組合所組成之群。

【第19項】

如請求項1之方法，其中該電氣或電子組件係選自由半導體及電腦主板所組成之群。

【第20項】

如請求項1至19中任一項之方法，其中該組合物具有不大於約150之全球變暖潛能值(GWP)。

【第21項】

如請求項1至20中任一項之方法，其中該組合物具有不大於約75

之全球變暖潛能值(GWP)。

【第22項】

如請求項1至21中任一項之方法，其中該組合物具有不大於約0.05之臭氧消耗潛能值(ODP)。

【第23項】

如請求項1至22中任一項之方法，其中該組合物具有不大於約0.02之臭氧消耗潛能值(ODP)。

【第24項】

如請求項1至23中任一項之方法，其中該組合物具有約0之臭氧消耗潛能值(ODP)。

【第25項】

一種組合物在冷卻電氣或電子組件中作為現存致冷劑的替代物之用途，該組合物包含至少一種氟烯烴，該氟烯烴係選自由反式1,1,1-三氟-3-氯丙烯(反式HFCO-1233zd)、順式1,1,1-三氟-3-氯丙烯(順式HFCO-1233zd)、1,1,1,三氟-2,氯-丙烯(HFCO-1233xf)、反式1,1,1,3-四氟丙烯(反式HFO-1234ze)、順式1,1,1,3-四氟丙烯(順式HFO-1234ze)、1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)及其組合所組成之群，其中該組合物具有不大於約500之全球變暖潛能值(GWP)。

【第26項】

如請求項25之用途，其中該組合物包含至少約50重量%之該至少一種氟烯烴。

【第27項】

如請求項25之用途，其中該組合物包含至少約70重量%之該至少一種氟烯烴。

【第28項】

如請求項25之用途，其中該組合物包含約5重量%至約99重量%之該至少一種氟烯烴。

【第29項】

如請求項25之用途，其中該組合物包含約5重量%至約95重量%之該至少一種氟烯烴。

【第30項】

如請求項25之用途，其中該組合物基本上係由該至少一種氟烯烴所組成。

【第31項】

如請求項25之用途，其中該組合物係由該至少一種氟烯烴所組成。

【第32項】

如請求項25至31中任一項之用途，其中該至少一種氟烯烴包含順式HFCO-1233zd。

【第33項】

如請求項25至31中任一項之用途，其中該至少一種氟烯烴基本上係由順式HFCO-1233zd所組成。

【第34項】

如請求項25至31中任一項之用途，其中該至少一種氟烯烴係由順式HFCO-1233zd所組成。

【第35項】

如請求項25至31中任一項之用途，其中該至少一種氟烯烴包含反式HFCO-1233zd。

【第36項】

如請求項25至31中任一項之用途，其中該至少一種氟烯烴基本上係由反式HFCO-1233zd所組成。

【第37項】

如請求項25至31中任一項之用途，其中該至少一種氟烯烴係由反式HFCO-1233zd所組成。

【第38項】

如請求項25至31中任一項之用途，其中該至少一種氟烯烴包含反式HFO-1234ze。

【第39項】

如請求項25至31中任一項之用途，其中該至少一種氟烯烴基本上係由反式HFO-1234ze所組成。

【第40項】

如請求項25至31中任一項之用途，其中該至少一種氟烯烴係由反式HFO-1234ze所組成。

【第41項】

如請求項25至29及32至40中任一項之用途，其中該組合物另包含輔助致冷劑。

【第42項】

如請求項41之用途，其中該輔助致冷劑係選自由三氯氟甲烷(CFC-11)、二氯二氟甲烷(CFC-12)、二氟甲烷(HFC-32)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)、1,1,1,3,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、

1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、水、CO₂及其組合所組成之群。

【第43項】

如請求項25之用途，其中該現存致冷劑包含HFC-134a。

【第44項】

如請求項25之用途，其中該現存致冷劑為HFC-134a。

【第45項】

如請求項25之用途，其中該電氣或電子組件係選自由半導體及電腦主板所組成之群。

【第46項】

如請求項25至45中任一項之用途，其中該組合物具有不大於約150之全球變暖潛能值(GWP)。

【第47項】

如請求項25至46中任一項之用途，其中該組合物具有不大於約75之全球變暖潛能值(GWP)。

【第48項】

如請求項25至47中任一項之用途，其中該組合物具有不大於約0.05之臭氧消耗潛能值(ODP)。

【第49項】

如請求項25至48中任一項之用途，其中該組合物具有不大於約0.02之臭氧消耗潛能值(ODP)。

【第50項】

如請求項25至49中任一項之用途，其中該組合物具有約0之臭氧消耗潛能值(ODP)。

【第51項】

一種組合物作為熱傳遞組合物之用途，該組合物包含至少約50重量%之1,1,1-三氟-3-氯丙烯(HFCO-1233zd)，其中該熱傳遞組合物係提供以用於熱幫浦系統中。

【第52項】

如請求項51之用途，其中該組合物包含至少約70重量%之該HFCO-1233zd。

【第53項】

如請求項51之用途，其中該HFCO-1233zd包含順式HFCO-1233zd。

【第54項】

如請求項51之用途，其中該HFCO-1233zd包含至少約95重量%之順式HFCO-1233zd。

【第55項】

如請求項51之用途，其中該HFCO-1233zd包含反式HFCO-1233zd。

【第56項】

如請求項51之用途，其中該HFCO-1233zd包含至少約95重量%之反式HFCO-1233zd。

【第57項】

如請求項51至56中任一項之用途，其中該組合物另包含輔助致冷劑，其係選自由三氯氟甲烷(CFC-11)、二氯二氟甲烷(CFC-12)、二氟甲烷(HFC-32)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)、1,1,1,3,3-五

氟丙烷(HFC-245fa)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、水、CO₂及其組合所組成之群。

【第58項】

如請求項51至56中任一項之用途，其中該組合物具有不大於約500之全球變暖潛能值(GWP)。

【第59項】

如請求項51至56中任一項之用途，其中該組合物具有不大於約0.05之臭氧消耗潛能值(ODP)。

【第60項】

如請求項51至56中任一項之用途，其中該組合物另包含潤滑劑，該潤滑劑係選自由多元醇酯、聚伸烷基二醇(PAGs)、PAG油、聚矽氧油、礦物油、烷基苯及聚(α -烯烴)所組成之群。

【第61項】

如請求項51至56中任一項之用途，其中該組合物另包含選自多元醇酯及礦物油之潤滑劑。