



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104152112 B

(45) 授权公告日 2016.08.24

(21) 申请号 201410319247.X

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008.02.26

WO 2007002625 A2, 2007.01.04,

(30) 优先权数据

审查员 高志纯

11/711225 2007.02.27 US

(62) 分案原申请数据

200880013714.9 2008.02.26

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 R.R. 辛格 D.P. 威尔逊 I. 尚克兰

H.T. 范

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐厚才 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09K 3/30(2006.01)

C09K 5/04(2006.01)

C09K 21/08(2006.01)

C08J 9/14(2006.01)

A61L 2/16(2006.01)

A61L 2/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

四氟丙烯和溴氟丙烯的类共沸组合物

(57) 摘要

本申请涉及四氟丙烯和溴氟丙烯的类共沸组合物。四氟丙烯与溴氟丙烯的混合物提供了沸点在可接受的范围内、具有良好的化学稳定性、低GWP且基本不易燃的组合物。

1. 一种类共沸组合物,所述组合物包含1%至60%重量的1,1,3,3,3-五氟-2-溴丙烯和40%至99%重量的选自1,1,1,2-四氟丙烯和1,1,1,3-四氟丙烯的四氟丙烯。

2. 权利要求1的类共沸组合物,其中所述四氟丙烯包括1,1,1,2-四氟丙烯。

3. 权利要求1的类共沸组合物,其中所述组合物满足ASHRAE-34(2004)的不易燃性标准且GWP为10或更低。

4. 权利要求1的类共沸组合物,所述组合物还包含一种或多种其他组分,其中所述一种或多种其他组分选自稳定剂、金属钝化剂、缓蚀剂和润滑剂。

5. 一种工作流体,所述工作流体包含权利要求1的类共沸组合物,其中所述工作流体选自制冷剂、发泡剂、可喷雾组合物、灭菌剂、推进剂、火焰抑制剂和溶剂。

6. 一种制冷剂,所述制冷剂包含权利要求1的类共沸组合物。

7. 一种制冷体系,所述制冷体系包含权利要求6的制冷剂。

8. 一种冷却物品的方法,所述方法包括在待冷却的物品附近蒸发权利要求6的制冷剂。

9. 一种加热物品的方法,所述方法包括在待加热的物品附近冷凝权利要求6的制冷剂。

10. 一种可喷雾组合物,所述组合物包含待喷雾的材料和包含权利要求1的类共沸组合物的推进剂。

11. 一种发泡剂,所述发泡剂包含权利要求1的类共沸组合物。

12. 一种闭孔泡沫,所述闭孔泡沫通过在权利要求11的包含所述组合物的发泡剂存在下,使可发泡组合物发泡来制备。

13. 权利要求12的闭孔泡沫,其中所述可发泡组合物包含聚氨酯、聚异氰脲酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯及其混合物。

14. 一种降低流体可燃性的方法,所述方法包括向所述流体中加入包含权利要求1的类共沸组合物的火焰抑制剂。

15. 一种抑制火焰的方法,所述方法包括使所述火焰与包含权利要求1的类共沸组合物的火焰抑制剂接触。

16. 一种将物品灭菌的方法,所述方法包括使所述待灭菌的物品与包含权利要求1的类共沸组合物的灭菌剂接触。

17. 一种形成泡沫的方法,所述方法包括向可发泡组合物中加入包含权利要求1的类共沸组合物的发泡剂。

18. 一种多元醇与发泡剂的预混物,其中所述发泡剂包含权利要求1的类共沸组合物。

19. 一种再注包含待替代的制冷剂和润滑剂的制冷体系的方法,所述方法包括以下步骤:(a)从所述制冷体系移出待替代的制冷剂,同时保留相当大部分的润滑剂在所述体系中;和(b)向所述制冷体系中引入权利要求6的制冷剂。

## 四氟丙烯和溴氟丙烯的类共沸组合物

[0001] 本申请是申请日为2008年2月26日、申请号为200880013714.9、名称为“四氟丙烯和溴氟丙烯的类共沸组合物”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明提供了同时具有低全球变暖潜势(GWP)和不易燃性的氟丙烯和溴氟丙烯的组合物(特别是类共沸组合物)以及所述组合物的用途。

### 背景技术

[0003] 对人类对气候变化的影响的关注推动了在日本京都召开的1997年联合国会议。达成的东京协议寻求“以防止影响气候体系的有害人类活动的水平”稳定大气中的温室气体。

[0004] 全氟烃化合物(PFC)、氢氟烃化合物(HFC)、氯氟烃(CFC)、氢氯氟烃化合物(HCFC)等广泛用于种类繁多的工业、商业、消费者和公共应用和用途。近来,更加关注对地球大气和气候的潜在破坏,且某些全氟烃化合物(PFC)、氢氟烃化合物(HFC)、氯氟烃(CFC)、氢氯氟烃化合物(HCFC)等已确定在这点上特别有问题,至少部分由于与那些化合物相关的温室气体效应和较高的全球变暖潜势(GWP)。考虑到这些化合物的GWP较高,努力寻找具有较低GWP的替代化合物在那些用途和应用中代替具有较高GWP的这些化合物以及用于这些应用和用途的组合物。

[0005] 2005年2月16日京都协议的生效加速消除或大幅减少使用GWP组合物的需求。因此,需要持续寻找新的氟烃和氢氟烃组合物,特别是用于空调和制冷应用,以降低全球变暖和减轻臭氧层可能的损耗。特别需要基本不易燃且基本无毒,且对大气没有有害影响的这种新的组合物。已提出氢氟烯烃(HFO)丙烯作为这种组合物的候选。但是,由ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc (美国采暖、制冷和空调工程师学会))标准看这些HFO丙烯易燃。

[0006] 此外,由于R-134a(1,1,1,2-四氟乙烷)和其他类似的HFC的工业推广,设计压缩机以利用其优异的化学稳定性。因此,设计用作制冷剂的新的低GWP组合物应优选具有类似的稳定性,以及不易燃且沸点在合理的范围内,因此压力应与现在使用的制冷剂类似。虽然已提出多种组合物和混合物作为开发合适的低GWP工作组合物的问题的方案,但仍还未开发出具有沸点、化学稳定性、低GWP和不易燃性的可接受的组合的组合物或多种组合物的混合物。例如,二氧化碳为稳定且具有低GWP的制冷剂的一个实例,但是其压力明显比现在使用的制冷剂高。该缺陷在试图用于制冷行业时产生显著的问题。因此,显然仍需要开发具有沸点、化学稳定性、低GWP和不易燃性的可接受的组合的组合物或多种组合物的混合物。理想的是使用在沸腾和蒸发时不分馏的单组分流体或共沸混合物。但是,由于不容易预测共沸物形成的事实,新的、对环境安全、不分馏混合物的确定很复杂。

[0007] 本行业持续寻求提供替代、且认为是对环境更安全的CFC和HCFC替代物的新的基于氟烃的混合物。特别感兴趣的是同时包含氟烯烃和其他氟化化合物、同时具有低臭氧损耗潜势和低全球变暖潜势的混合物。这种混合物为本发明的主题。

## 发明内容

[0008] 本发明人发现,四氟丙烯和溴氟丙烯的类共沸混合物基本不易燃且具有低GWP,且还具有适当的沸点和可接受的良好化学稳定性。根据本发明,本发明人发现,四氟丙烯和溴氟丙烯的类共沸混合物提供了具有低GWP且基本不易燃的组合物。所述组合物还具有在可接受的范围内的沸点且具有可接受的化学稳定性。在这些组合物中,优选四氟丙烯例如1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)或1,1,1,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)或这些四氟丙烯的混合物与溴氟丙烯如3,3,1,1,1-五氟-2-溴丙烯(BFO-1215B1)的组合物。本发明人发现,可形成四氟丙烯和溴氟丙烯的类共沸组合物。因此,本发明还提供了形成这种类共沸组合物的方法,做法是将有效制备这种类共沸组合物量的四氟丙烯与溴氟丙烯混合。根据ASHRAE标准34(2004),这种组合物不易燃。本发明的类共沸组合物用于多种目的,包括但不限于用于制冷、空调、热泵、推进剂、发泡剂或起泡剂、溶剂和清洁剂、以及气溶胶。所述类共沸组合物特别用作制冷剂和空调组合物。

[0009] 本发明的类共沸组合物可包含任何合适的四氟丙烯和合适的溴氟丙烯。合适的四氟丙烯包括但不限于1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)或1,1,1,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)或这些四氟丙烯的混合物。合适的溴氟丙烯包括但不限于1-溴-1,1-二氟-2-丙烯( $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{Br}$ ); 2-溴-1,1,1-三氟-2-丙烯( $\text{CH}_2=\text{CBrCF}_3$ ); 1-溴-3,3,3-三氟-1-丙烯( $\text{BrCH}=\text{CHCF}_3$ ); 3-溴-1,1,3,3-四氟-1-丙烯( $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{Br}$ ); 2,3-二溴-3,3-二氟-1-丙烯( $\text{CH}_2=\text{CBrCBrF}_2$ ); 1,2-二溴-3,3,3-三氟-1-丙烯( $\text{BrCH}=\text{CBrCF}_3$ ); 2-溴-1,1,1-三氟-2-丙烯( $\text{CF}_3\text{CHBr}=\text{CH}_2$ ); 和3,3,1,1,1-五氟-2-溴丙烯( $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$ )和为3,3,1,1,1-五氟-2-溴丙烯(BFO-1215B1)。

## 具体实施方式

[0010] 本发明提供了具有可接受的沸点的低GWP、基本不易燃、化学稳定的组合物,所述组合物为类共沸恒沸组合物。虽然四氟丙烯(例如HFO-1234ze)易燃,但是包含这种四氟丙烯的本发明组合物不易燃。

[0011] 本文使用的术语“类共沸”广义上包括严格共沸的组合物和行为类似共沸混合物的组合物。基本原则是,流体的热力学状态由压力、温度、液体组成和蒸气组成定义。共沸混合物为两组分或更多组分的体系,其中在所述压力和温度下所述液体组成和蒸气组成相同。实际上,这意味着共沸混合物的各组分恒沸,且在相变过程中不能分离。

[0012] 本发明的类共沸组合物可包含不形成新的类共沸体系的其他组分,或者不在第一馏分(first distillation cut)中的其他组分。第一馏分为在全回流条件下蒸馏塔稳态运行后馏出的第一馏分。确定加入的组分是否形成新的类共沸体系以排除在本发明之外的一种方法为在预期将非共沸混合物分离成各单独组分的条件下,将包含所述组分的组合物试样蒸馏。如果包含所述其他组分的混合物为非类共沸,则所述其他组分会从所述类共沸组分中馏出。如果所述混合物为类共沸,则得到一定量的包含恒沸或行为类似单种物质的所有混合物组分的第一馏分。

[0013] 由此可见,类共沸组合物的另一个特征为存在包含不同比例的同组分各种类共沸或恒沸组合物。所有的这些组合物均由术语“类共沸”和“恒沸”所涵盖。作为一个实例,

公知在不同的压力下,给定共沸物的组成至少稍有变化,所述组合物的沸点也稍有变化。因此,A和B的共沸物代表独特的一类关系,但是根据温度和/或压力组成可变。由此可见,对于类共沸组合物,存在包含不同比例的相同组分的各种类共沸组合物。所有的这些组合物由本文使用的术语“类共沸”所涵盖。

[0014] 本领域公认不能预测共沸物的形成。(例如参见美国专利5,648,017(第3栏,第64-65行)和美国专利5,182,040(第3栏,第62-63行),这两个专利均通过引用结合到本文中)。本申请者意外地发现四氟丙烯和溴氟丙烯(特别是HF0-1234yf或HF0-1234ze和BF0-1215B1)形成类共沸组合物。

[0015] 根据某些优选的实施方案,本发明的类共沸组合物包含并优选基本由有效量的四氟丙烯(HF0-1234)和溴氟丙烯(BF0)组成。本文使用的术语“有效量”是指各组分在与其他组分混合时形成本发明的类共沸组合物的量。优选本发明组合物包含任何适量的四氟丙烯和溴氟丙烯,使得所得到的组合物具有低GWP、化学稳定且恒沸或类共沸。还优选溴氟丙烯的量使得基本不易燃且具有低GWP、可接受的沸点和可接受的化学稳定性的组合物可用于本发明组合物。所述组合物通常包含并优选基本由低于约100%至约30%,优选约99%至约40%,更优选约99%至约50%,还更优选约99%至约60%重量的四氟丙烯和约大于0%至约70%,优选约1%至约60%,更优选约1%至约50%,还更优选约1%至约40%重量的溴氟丙烯组成,其中重量百分比基于这两种组分的总重量计算。优选的四氟丙烯为1,1,1,2-四氟丙烯、1,1,1,3-四氟丙烯及其混合物,溴氟丙烯优选为3,3,1,1,1-五氟-2-溴丙烯。当使用四氟丙烯的混合物时,HF0-1234ze(反式-和顺式-1,1,1,3-四氟丙烯,更特别是反式-1,1,1,3-四氟丙烯)为少量组分,主要组分为四氟丙烯HF0-1234yf(1,1,1,2-四氟丙烯)。HF0-1234ze的量使得不影响组合物的共沸性质。通常在四氟丙烯的混合物中HF0-1234ze的最大量为约5wt%,更优选约3wt%,还更优选不大于约1wt%,而HF0-1234yf为四氟丙烯混合物的剩余wt%。

[0016] 所述组合物于约14.2psia压力下的沸点随组合物中四氟丙烯组分的量和类型而变。对于包含HF0-1234yf的组合物,组合物的沸点范围可预期为约-29.2°C至约-20°C。对于包含HF0-1234ze的组合物,组合物的沸点范围可预期为约-18.6°C至约-10°C。优选本文所述的组合物于约14.2psia压力下的沸点为约-10°C至约-29.2°C。本发明组合物具有低GWP,通常GWP低于约20。

[0017] 本发明的类共沸组合物可通过将有效量的四氟丙烯和溴氟丙烯混合制备。本领域已知的将两组分或更多组分混合形成组合物的多种方法中的任一种可用于本发明的方法,以制备类共沸组合物。例如可将四氟丙烯和溴氟丙烯(例如HF0-1234yf和BF0-1215B1)混合、共混或手动和/或机器接触,作为间歇或连续反应和/或方法的一部分,或通过两步或更多步这些步骤的组合。按照本文所公开的内容,本领域技术人员能够容易地根据本发明而无需过多的实验制备类共沸组合物。

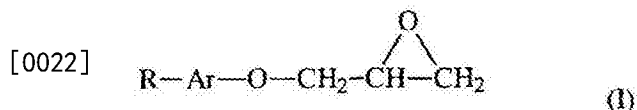
[0018] 本发明组合物还可包含多种任选的添加剂中的任一种,所述添加剂包括稳定剂、金属钝化剂、缓蚀剂等。

[0019] 根据某些实施方案,本发明组合物还包含稳定剂。可使用适于稳定本发明组合物的多种化合物中的任一种。某些优选的稳定剂的实例包括包含至少一种酚化合物和选自芳族环氧化物、烷基环氧化物、链烯基环氧化物的环氧化物以及其中两种或更多种的组合的

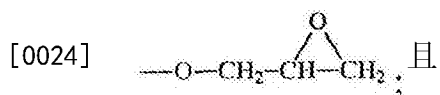
稳定剂组合物。

[0020] 多种酚化合物中的任一种适用于本发明组合物。本文使用的术语“酚化合物”通指任何取代或未取代的酚。合适的酚化合物的实例包括包含一个或多个取代或未取代的环状、直链或支链的脂族取代基的酚，例如烷基化的一元酚，包括2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、生育酚等；氢醌和烷基化的氢醌，包括叔丁基氢醌、氢醌的其他衍生物等；羟基化的硫代二苯醚，包括4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等；烷叉基-双酚，包括4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、4,4'-双(2,6-二-叔丁基苯酚)、2,2-或4,4-联苯二醇的衍生物、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4-异丙叉基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-壬基苯酚)、2,2'-丁叉基双(4,6-二甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)；2,2-或4,4-联苯二醇，包括2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)；丁基化的羟基甲苯(BHT)；包含杂原子的双酚，包括2,6-二-叔- $\alpha$ -二甲基氨基-对-甲苯酚、4,4'-硫代双(6-叔丁基-间-甲苯酚)等、酰氨基苯酚、2,6-二-叔丁基-4(N,N'-二甲基氨基甲基苯酚)；硫化物，包括双(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)硫醚、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)硫醚等；以及酚类UV吸收和光稳定剂。某些优选的酚包括烷基化的一元酚，例如生育酚、BHT、氢醌等。某些特别优选的酚包括生育酚等。大多数酚为市售可得的。单种酚化合物和/或两种或更多种酚的混合物可用于本发明组合物。多种环氧化物中的任一种适用于本发明组合物。单种芳族环氧化物和/或两种或更多种芳族环氧化物的混合物可用于本发明组合物。

[0021] 合适的芳族环氧化物的实例包括下式(I)定义的那些：



[0023] 其中：R为氢、羟基、烷基、氟烷基、芳基、氟芳基，或



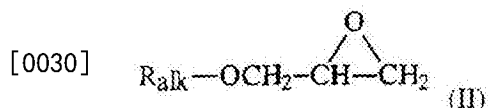
[0025] Ar为取代或未取代的亚苯基或亚萘基部分。某些优选的式I的芳族环氧化物包括其中Ar为亚苯基或被一个或多个取代基取代的亚苯基的那些，所述取代基包括烷基、链烯基、炔基、芳基、烷基芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、卤代芳基烷基、羟基、杂原子部分等。其中Ar为未取代或取代的亚苯基的合适的式I化合物的实例包括丁基苯基缩水甘油基醚、戊基苯基缩水甘油基醚、己基苯基缩水甘油基醚、庚基苯基缩水甘油基醚、辛基苯基缩水甘油基醚、壬基苯基缩水甘油基醚、癸基苯基缩水甘油基醚、缩水甘油基甲基苯基醚、1,4-二缩水甘油基苯基二醚、4-甲氧基苯基缩水甘油基醚、及其衍生物等。

[0026] 某些其他优选的式I的芳族环氧化物包括其中Ar为亚萘基或被一个或多个取代基取代的亚萘基的那些，所述取代基包括烷基、链烯基、炔基、芳基、烷基芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、卤代芳基烷基、羟基、杂原子部分等。其中Ar为未取代或取代的亚萘基的合适的式I化合物的实例包括萘基缩水甘油基醚、1,4-二缩水甘油基萘基二醚、其衍生物等。

[0027] 其他合适的芳族环氧化物的实例包括双环氧乙烷(bisoxirane),例如2,2' [[ [5-十七氟辛基]-1,3-亚苯基]双[[2,2,2-三氟甲基]乙叉基]氧基亚甲基]双环氧乙烷(2,2' [[ [5-heptadecafluorooctyl]1,3phenylene]bis[[2,2,2trifluoromethyl]ethylidene]oxymethylene]bisoxirane)等。

[0028] 在某些优选的实施方案中,用于本发明的芳族环氧化物包含其中Ar为亚苯基、取代的亚苯基、亚萘基或取代的亚萘基的式I的环氧化物。更优选所述芳族环氧化物包含其中Ar为亚苯基或取代的亚苯基的式I的环氧化物。某些更优选的芳族环氧化物的实例包括丁基苯基缩水甘油基醚等。

[0029] 多种烷基和/或链烯基环氧化物中的任一种适用于本发明组合物。合适的烷基和链烯基环氧化物的实例包括式II的那些物质:



[0031] 其中R<sub>alk</sub>为取代或未取代的烷基或烯基。某些优选的式II的环氧化物包括烷基环氧化物,其中R<sub>alk</sub>为具有约1至约10个碳原子,更优选约1至约6个碳原子的烷基,且其中所述烷基可未被取代或进一步被一个或多个取代基取代,所述取代基包括烷基、链烯基、炔基、芳基、烷基芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、卤代芳基烷基、羟基、杂原子部分等。这种优选的式II的烷基环氧化物的实例包括正丁基缩水甘油基醚、异丁基缩水甘油基醚、己二醇二缩水甘油基醚等以及氟化和全氟化的烷基环氧化物等。某些更优选的烷基环氧化物包括己二醇二缩水甘油基醚等。

[0032] 某些其他优选的式II的环氧化物包括链烯基环氧化物,其中R<sub>alk</sub>为具有约1至约10个碳原子,更优选约1至约6个碳原子的链烯基,且其中所述链烯基可未被取代或进一步被一个或多个取代基取代,所述取代基包括烷基、链烯基、炔基、芳基、烷基芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、卤代芳基烷基、羟基、杂原子部分等。这种优选的式II的链烯基环氧化物的实例包括烯丙基缩水甘油基醚、氟化和全氟化的链烯基环氧化物等。更优选的链烯基环氧化物包括烯丙基缩水甘油基醚等。单种烷基环氧化物或链烯基环氧化物和/或其中的两种或更多种的组合可用于本发明组合物。

[0033] 在某些其他优选的实施方案中,在本发明组合物中用作酸清除剂的烷基环氧化物包括聚丙二醇二缩水甘油基醚。适用于本发明的聚丙二醇二缩水甘油基醚的实例包括市售得自SACHEM, Europe的醚。

[0034] 此外,在某些实施方案中,用于本发明的环氧化物包含两个或多个芳族基团、烷基和/或链烯基取代基的组合。这种环氧化物通称为“多取代的环氧化物”。

[0035] 根据某些优选的实施方案,用于本发明的稳定剂包括至少一种酚化合物和至少一种芳族、烷基或链烯基环氧化物的组合。合适的组合的实例包括包含生育酚和烯丙基缩水甘油基醚、BHT和缩水甘油基丁基醚的稳定剂等。某些特别优选的组合包括包含生育酚和烯丙基缩水甘油基醚的稳定剂等。

[0036] 任何适量的所述至少一种酚化合物和所述至少一种芳族、烷基或链烯基环氧化物可用于优选的稳定剂。例如一种或多种酚化合物与一种或多种芳族或氟化烷基环氧化物的重量比可为约1:99至约99:1。在某些优选的实施方案中,一种或多种酚化合物与一种或多

种芳族、烷基、链烯基、多取代、或氟化的烷基环氧化物的重量比为约30至约1,更优选为约7至约1,更优选为约2至约1,还更优选为约1:1。

[0037] 任何合适的有效量的稳定剂可用于本发明组合物。本文使用的术语“有效稳定量”是指当本发明的稳定剂以这样的量加至组合物时,得到稳定的组合物,其中在相同或类似的条件下,相对于最初的组合物,所述组合物降解较慢和/或程度较小。在某些优选的实施方案中,“有效稳定量”的稳定剂包含的量使得当加至组合物时,得到稳定的组合物,其中在标准测试SAE J1662(1993年6月颁布)和/或ASHRAE97-1983R中的至少一个或两个条件下,相对于最初的组合物,所述组合物降解较慢和/或程度较小。在某些更优选的实施方案中,“有效稳定量”的稳定剂包含的量使得当加至组合物时,在标准测试SAE J1662(1993年6月颁布)和/或ASHRAE97-1983R的至少一个条件下,得到的组合物的稳定性至少等于(如果不好于)包含矿物油中的二氯二氟甲烷(R-12)的比较组合物的稳定性。用于本发明的某些优选的稳定剂有效量为本发明组合物总重量的约0.001至约10%,更优选为约0.01至约5%,还更优选为约0.3至约4%,还更优选为约0.3至约1%。

[0038] 在某些优选的实施方案中,本发明组合物还包含润滑剂。多种常规润滑剂中的任一种可用于本发明组合物。对润滑剂的要求重要的是当用于制冷剂体系时,必须有足够的润滑剂返回体系的压缩机,使得压缩机被润滑。因此,对于任何给定体系,润滑剂的适宜性部分由制冷剂/润滑剂特性决定,部分由待用于的体系的特性决定。合适的润滑剂的实例包括矿物油、烷基苯、多元醇酯包括聚亚烷基二醇、PAG油等。包含石蜡油或环烷油的矿物油为市售可得的。市售的矿物油包括Witco LP250(注册商标),购自Witco;Zerol300(注册商标),购自Shrieve Chemical;Sunisco3GS,购自Witco;和Calumet R015,购自Calumet。市售的烷基苯润滑剂包括Zerol150(注册商标)。市售的酯包括新戊二醇二壬酸酯,得自Emery2917(注册商标)和Hatcol2370(注册商标)。其他可用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和氟酯。优选的润滑剂包括聚亚烷基二醇和酯。某些更优选的润滑剂包括聚亚烷基二醇。

[0039] 本发明组合物有广泛的应用。例如,本发明的一个实施方案涉及包含本发明的类共沸组合物的制冷剂。

[0040] 本发明的制冷剂可用于多种制冷体系中的任一种,所述制冷体系包括空调、制冷、热泵、HVAC体系等。在某些优选的实施方案中,本发明的制冷剂用于初始设计使用HFC制冷剂(例如HFC-134a)的制冷体系。本发明的优选的制冷剂具有HFC-134a和其他HFC制冷剂的所需许多特性,包括GWP与常规HFC制冷剂同样低或低于常规HFC制冷剂,容量(capacity)与这些制冷剂同样高或高于这些制冷剂。此外,本发明的制冷剂相对恒沸的特性使得它们在许多应用中用作制冷剂比某些常规HFC更理想。本发明的制冷剂组合物可用于冷却物品,所述方法包括在待冷却的物品附近蒸发本发明的制冷剂。同样,本发明的制冷剂组合物可用于加热物品,所述方法包括在待加热的物品附近冷凝本发明的制冷剂。

[0041] 在某些其他优选的实施方案中,本发明的制冷剂用于初始设计使用CFC-制冷剂的制冷体系。本发明的优选的制冷剂可用于包含常规与CFC-制冷剂使用的润滑剂(例如矿物油、硅油、聚亚烷基二醇油等)的制冷体系或可与传统上与HFC制冷剂使用的其他润滑剂一起使用。本文使用的术语“制冷体系”通指任何体系或设备或所述体系或设备的任何部件或部分,该制冷体系使用制冷剂提供冷却。这种制冷体系例如包括空调、电冰箱、冷冻器、运输制冷体系、商业制冷体系等。

[0042] 在某些实施方案中,本发明组合物可用于改进包含HFC、HCFC和/或CFC-制冷剂以及常规一起使用的润滑剂的制冷体系。优选本发明的方法涉及再注(recharge)包含待替代的制冷剂和润滑剂的制冷体系,所述方法包括以下步骤:(a)从所述制冷体系移出待替代的制冷剂,同时保留相当大部分的润滑剂在所述体系中;和(b)向所述体系中引入本发明的制冷剂。本文使用的术语“相当大部分”通指润滑剂的量为移出含氯制冷剂之前包含在所述制冷体系中的润滑剂量的至少约50%(重量)。优选在根据本发明体系中的润滑剂的相当大部分为初始包含在制冷体系中的润滑剂的至少约60%,更优选该量至少为约70%。本文使用的术语“制冷体系”通指任何体系或设备或所述体系或设备的任何部件或部分,该制冷体系使用制冷剂提供冷却。这种制冷体系例如包括空调、电冰箱、冷冻器、运输制冷体系、商业制冷体系等。

[0043] 多种已知方法中的任一种可用于从制冷体系移出待替代的制冷剂,同时移出低于大部分的包含在体系中的润滑剂。例如,由于制冷剂相对于传统的烃基润滑剂非常易挥发(该制冷剂的沸点通常低于10°C,而矿物油的沸点通常大于200°C),在其中润滑剂为烃基润滑剂的实施方案中,移出步骤可通过从包含液态润滑剂的制冷体系中泵送出气态含氯制冷剂而容易地进行。这种移出可通过本领域已知的多种方式中的任一种实现,所述方式包括使用制冷剂回收体系,例如由Robinair(Ohio)制造的回收体系。或者,经冷却、抽真空的制冷剂容器可与制冷体系的低压侧相连,使得可将气态制冷剂吸入抽真空的容器中并移出。此外,压缩机可与制冷体系相连,以将制冷剂从该体系中泵送至抽真空的容器中。按照上述公开的内容,本领域普通技术人员能够容易地根据本发明从制冷体系移出含氯润滑剂并提供其中含有烃基润滑剂且基本无含氯制冷剂的制冷体系。

[0044] 多种将本发明的制冷剂组合物引入制冷体系的方法中的任一种可用于本发明。例如一种方法包括将制冷剂容器与制冷体系的低压侧相连,随后打开制冷体系压缩机,将制冷剂引入所述体系。在这些实施方案中,所述制冷剂容器可放置在秤上,使得可监测进入所述体系的制冷剂组合物的量。当所需量的制冷剂组合物已引入所述体系时,停止加料。或者,本领域技术人员已知的各种加料工具为市售可得的。因此,按照上述公开的内容,本领域技术人员能够容易地根据本发明而无需过多的实验将本发明的制冷剂引入制冷体系。

[0045] 根据某些其他实施方案,本发明提供了包含本发明的制冷剂的制冷体系以及通过冷凝和/或蒸发本发明组合物加热或冷却的方法。在某些优选的实施方案中,根据本发明的冷却物品的方法包括冷凝包含本发明的类共沸组合物的制冷剂随后在待冷却的物品附近蒸发所述制冷剂组合物。加热物品的某些优选的方法包括在待加热的物品附近冷凝包含本发明的类共沸组合物的制冷剂组合物随后蒸发所述制冷剂组合物。按照本文公开的内容,本领域技术人员能够容易地根据本发明而无需过多的实验加热和冷却物品。

[0046] 在另一实施方案中,本发明的类共沸组合物可用作可喷雾组合物的推进剂,或者单独使用或者与已知的推进剂组合使用。所述推进剂组合物包含本发明的类共沸组合物,更优选基本由本发明的类共沸组合物组成,还更优选由本发明的类共沸组合物组成。待喷雾的活性成分与惰性成分、溶剂和其他材料一起还可存在于可喷雾混合物中。优选可喷雾组合物为气溶胶。合适的待喷雾的活性材料包括但不限于化妆品材料(例如除臭剂、香料、发胶、清洁剂和抛光剂)以及药用材料(例如抗哮喘药和抗口臭药物)。

[0047] 本发明的又一实施方案涉及包含一种或多种本发明的类共沸组合物的发泡剂。在

其他实施方案中,本发明提供了可发泡组合物,并优选聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫组合物,以及制备泡沫的方法。在这种泡沫实施方案中,在可发泡组合物中包含一种或多种本发明的类共沸组合物作为发泡剂,优选所述发泡组合物包含一种或多种在形成泡沫或多孔结构的适当的条件下能反应和发泡的其他组分,这点为本领域公知的。可使用或采用本领域公知的任何方法用于本发明的泡沫实施方案,例如描述于“Polyurethanes Chemistry and Technology(聚氨酯化学与技术)”,第I和II卷,Saunders和Frisch,1962,John Wiley & Sons,New York,NY的那些方法,该文献通过引用结合到本文中。

[0048] 此外,根据某些实施方案,本发明的发泡剂用于使热塑性泡沫发泡,所述热塑性泡沫例如聚苯乙烯和聚乙烯泡沫,包括低密度聚乙烯泡沫。多种使这种热塑性泡沫发泡的常规方法中的任一种可适用于本发明。

[0049] 根据某些其他优选的实施方案,本发明提供了降低流体可燃性的方法,所述方法包括将本发明组合物加到所述流体中。可根据本发明降低与多种易燃流体中的任一种相关的可燃性。例如,可根据本发明降低与各种流体相关的可燃性,所述流体例如环氧乙烷、易燃氢氟烃和烃,包括HFC-152a、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、二氟甲烷(HFC-32)、丙烷、己烷、辛烷等。就本发明的目的而言,易燃流体可为通过任何标准常规测试方法(例如ASTM E-681等)测量的在空气中具有可燃性范围的任何流体。

[0050] 可根据本发明加入任何适量的本发明组合物来降低流体的可燃性。如本领域技术人员认识到的,加入的量至少部分取决于对象流体的易燃程度和需要降低其可燃性的程度。在某些优选的实施方案中,加到易燃流体中的组合物的量有效使得所得到的流体不易燃。

[0051] 本发明还提供了抑制火焰的方法,所述方法包括使火焰与包含本发明组合物的流体接触。可使用使火焰与本发明组合物接触的任何合适的方法。例如,可将本发明组合物喷雾、倒在火焰上等,或可将至少部分火焰浸在所述组合物中。按照本丈的教导,本领域技术人员能够容易地采用多种抑制火焰的常规设备和方法用于本发明。

[0052] 此外,出于健康和考虑,例如患者和医院工作人员的健康和安全,许多物品、装置和材料(特别是用于医药领域的那些)必须在使用前进行灭菌。本发明提供了灭菌的方法,所述方法包括使待灭菌的物品、装置或材料与本发明的化合物或组合物接触。这些方法可为高温或低温灭菌方法。在某些实施方案中,高温灭菌包括于约250至约270°F的温度下,将待灭菌的物品、装置或材料暴露于包含本发明的化合物或组合物的热流体中,优选在基本密闭的室中进行。该过程通常可在少于约2小时内完成。但是,某些物品(例如塑料物品和电子元件)不能承受这种高温且需要低温灭菌。

[0053] 本发明的低温灭菌涉及在约100至约200°F的温度下使用本发明的化合物或组合物。本发明的化合物可与其他常用化学灭菌剂组合使用,以形成本发明的灭菌剂组合物,所述其他常用化学灭菌剂例如包括环氧乙烷(E0)、甲醛、过氧化氢、二氧化氯和臭氧。

[0054] 本发明的低温灭菌优选为在基本密封(优选气密)的室中进行的至少两步法。在第一步(灭菌步骤)中,将已清洗并包装在透气袋中的物品放置在室中。随后通过施加真空并可能通过用蒸汽置换空气将空气从室中抽空。在某些实施方案中,优选将蒸汽注射至室中以达到优选约30%至约70%范围内的相对湿度。在达到所需相对湿度后,这种湿度可使引入室中的灭菌剂的灭菌效力最大。在灭菌剂渗透包装并达到物品空隙足够长的时间后,将

灭菌剂和蒸汽从室中抽出。

[0055] 在该工艺的优选的第二步(通气步骤)中,将物品通气以移出灭菌剂残余物。在灭菌剂有毒的情况下,移出这些残余物特别重要,但是在使用本发明的基本无毒化合物的那些情况下,该步骤是任选的。典型的通气方法包括空气洗涤、连续通气、以及这两种方法的组合。空气洗涤为间歇法,且通常包括将室抽空较短的时间(例如12分钟),然后在大气压或更高的压力下将空气引入室内。将该循环重复数次,直至达到所需的灭菌剂移出。连续通气通常涉及通过在室的一侧的入口引入空气,然后通过出口施加轻微的真空气,通过室的另一侧的出口将空气吸出。经常将两种方法组合使用。例如,常用的方法包括进行空气洗涤然后进行通气循环。

[0056] 本发明组合物的其他用途包括用作溶剂、清洁剂等。本领域技术人员能够容易地无需过多的实验将本发明组合物用于这些应用。

[0057] 本发明的类共沸组合物的其他用途包括用作溶剂、清洁剂等。本领域技术人员能够容易地无需过多的实验将本发明组合物用于这些应用。

[0058] 采用但不限于以下实施例来说明本发明,这些实施例仅用于说明,绝非要限制本发明。

[0059] 实施例1

[0060] 使用由带有顶部冷凝器的真空夹套管组成的沸点计,该冷凝器还配备Quartz Thermometer(石英温度计)。将约18g HF0-1234yf加至沸点计,随后以小的精确的增量加入BF0-1215B1。当将BF0-1215B1加至HF0-1234yf时,观察到温度下降,说明形成二元最小沸腾共沸物。从大于约0至约56%重量的BF0-1215B1,组合物的沸点变化约1.2°C或更少。研究示于表1的二元混合物,组合物的沸点变化小于约2°C。该组合物在该范围内具有共沸和/或类共沸性能。

[0061] 表1

[0062] 于14.2psia下的HF0-1234yf/BF0-1215B1组合物

	T (°C)	Wt.% HF0- 1234yf	Wt.% BF0-1215B1
	-29.386	100.00	0.00
	-29.540	99.43	0.57
	-29.737	98.31	1.69
	-29.756	97.22	2.78
	-29.760	95.11	4.89
[0063]	-29.677	93.08	6.92
	-29.501	87.49	12.51
	-29.389	81.77	18.23
	-29.309	74.78	25.22
	-29.173	68.89	31.11
	-28.800	55.72	44.28
	-28.578	44.40	55.60
	-28.317	38.53	61.47
	-28.264	34.04	65.96

[0064] 实施例2

[0065] 使用ASTM-E681设备来测量HF0-1234yf和BF0-1215B1的混合物的可燃性。使用在ASHRAE-34中所描述的程序来判断该混合物于60°C和100°C下的可燃性。从而发现,于60°C

下,混合物的临界可燃性比(CFR)为8mol%BF0-1215B1和92mol%HF0-1234yf。类似地,还发现,于100℃下,混合物的临界可燃性比(CFR)为10mol%BF0-1215B1和90mol%HF0-1234yf。

[0066] 已参考优选的实施方案及其具体实施例详细描述了本发明,显而易见的是,在不偏离本公开和权利要求的精神和范围下可进行各种修改和变化。