



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119039940 A

(43) 申请公布日 2024.11.29

(21) 申请号 202411159381.8

C09K 5/04 (2006.01)

(22) 申请日 2008.02.20

A61L 2/16 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08J 9/14 (2006.01)

11/773958 2007.07.05 US

(62) 分案原申请数据

200880105818.2 2008.02.20

(71) 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 G·M·克诺佩克 K·D·库克

R·R·辛赫 H·T·范

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 徐厚才 张华

(51) Int. Cl.

C09K 3/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

四氟丙烯和烃的组合物

(57) 摘要

本申请涉及四氟丙烯和烃的组合物。提供了类似共沸物的组合物,其包括四氟丙烯和一种或多种所选择的烃和其用途,包括在制冷剂组合物、制冷系统、发泡剂组合物和气溶胶推进剂中的用途。

1. 一种类似共沸物的组合物,其包含有效量的反-1,3,3,3-四氟丙烯(反HF0-1234ze)和选自丙烷、正丁烷、异丁烷、2-甲基丁烷和这些的两种或更多种的组合的化合物。

2. 一种组合物,其包含权利要求1的组合物和至少一种助剂,其选自辅助润滑剂,增容剂,表面活性剂,辅助火焰抑制剂,增溶剂,分散剂,泡稳定剂,化妆品,抛光剂,药物,清洁剂,阻燃剂,着色剂,化学杀菌剂,稳定剂,多元醇,多元醇预混物组分和这些的两种或更多种的组合。

3. 一种传热组合物,其包括权利要求1的类似共沸物的组合物。

4. 一种制冷系统,其包括权利要求3的传热组合物。

5. 一种发泡剂,其包括权利要求1的类似共沸物的组合物。

6. 一种可发泡组合物,其包括一种或多种能形成泡沫的组分和权利要求1的类似共沸物的组合物。

7. 一种泡沫,其由权利要求6的可发泡组合物形成。

8. 一种替代制冷剂系统中所含的现有制冷剂的方法,包括从所述系统中除去至少一部分所述现有制冷剂并且通过将包括权利要求1的组合物的制冷剂组合物引入所述系统来替代至少一部分所述现有制冷剂。

9. 一种可喷雾组合物,其包括待喷雾的材料和包括权利要求1的类似共沸物的组合物的推进剂。

10. 一种物品杀菌方法,包括使所述物品与包括权利要求1的组合物的组合物接触。

四氟丙烯和烃的组合物

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请是申请号为202111323191.1、申请日为2008年2月20日、发明名称为“四氟丙烯和烃的组合物”的发明专利申请的分案申请。前述发明专利申请是申请号为201810134140.6、申请日为2008年2月20日、发明名称为“四氟丙烯和烃的组合物”的发明专利申请的分案申请。前述发明专利申请是申请号为201510240894.6、申请日为2008年2月20日、发明名称为“四氟丙烯和烃的组合物”的发明专利申请的分案申请。前述发明专利申请又是国际申请号为PCT/US2008/054394、国际申请日为2008年2月20日、发明名称为“四氟丙烯和烃的组合物”的发明专利申请的分案申请,原申请进入中国国家阶段获得的国家申请号为200880105818.2。本申请是每一个以下美国专利申请的部分继续申请:美国申请序列号No.11/119,053,申请日2007年2月21日,和美国申请序列号No.10/837,526,申请日2004年4月29日,其每个是悬而未决的并且其每个引入本文作为参考。

技术领域

[0002] 本发明通常涉及包括1,3,3,3-四氟丙烯的组合物。更具体地说,本发明提供了类似共沸物的组合物,其包括1,3,3,3-四氟丙烯,和特别地反-1,3,3,3-四氟丙烯,和其用途。

背景技术

[0003] 氟烃(fluorocarbon)基流体已经在工业中被广泛应用于许多应用,包括作为推进剂,特别地,气溶胶推进剂。这样的材料还已经被用作制冷剂、发泡剂、传热介质和气态电介质。由于与使用这些流体中的一些有关的涉嫌的环境问题,包括与其相关的较高的全球变暖潜能值,令人期望的是使用具有低或甚至零臭氧消耗潜能值的流体,如氢氟烃(hydrofluorocarbons) (“HFCs”)。因此,使用不含氯氟烃(chlorofluorocarbons) (“CFCs”)或氢氯氟烃(hydrochlorofluoro-carbons) (“HCFCs”)的流体是令人期望的。此外,一些HFC流体可能具有较高的与其相关的全球变暖潜能值,并且令人期望的是使用氢氟烃(hydrofluorocarbon)或其它具有尽可能低的全球变暖潜能值得氟化流体,同时保持所期望的性能特性。稳定性和相对低毒性的特性在许多应用中是期望的。另外,低或非可燃性和使用单组分流体或类似共沸物的混合物,其在沸腾和蒸发时基本上不分馏,在某些应用中是令人期望的。

[0004] 由于共沸物形成不是容易可预测的,识别新的、环境安全、非分馏的混合物是错综复杂的。

发明内容

本申请可以包括以下技术方案。

1. 一种类似共沸物的组合物,其包括有效量的反-1,3,3,3-五氟丙烷(反HF0-1234ze)和选自丙烷、正丁烷、异丁烷、2-甲基丁烷和这些的两个或更多个的组分的化合物。

2. 方案1的类似共沸物的组合物,其包括有效量的反HF0-1234ze和选自丙烷、正丁

烷、异丁烷和2-甲基丁烷的化合物。

3. 方案1的类似共沸物的组合物,其基本上由以下组成:大于零至约99wt %的反HF0-1234ze和约10wt %至约95wt %的选自丙烷、正丁烷、异丁烷、2-甲基丁烷和这些的两个或更多的组合的化合物。

4. 方案3的类似共沸物的组合物,其中所述组合物包括约5wt %至约99wt %的反HF0-1234ze。

5. 方案3的类似共沸物的组合物,其中所述组合物包括约20wt %至约99wt %的反HF0-1234ze。

6. 方案1的类似共沸物的组合物,其中所述组合物包括约20wt %至约99wt %的反HF0-1234ze。

7. 方案6的类似共沸物的组合物,其中所述组合物包括约1wt %至约80wt %的选自正丁烷、异丁烷和这些的组合的化合物。

8. 方案6的类似共沸物的组合物,其中所述组合物包括约1wt %至约80wt %的选自正丁烷和异丁烷的化合物。

9. 根据方案1的类似共沸物的组合物,在约14.4psia的压力下,其沸点为约-15°C至约-50°C。

10. 根据方案1的类似共沸物的组合物,在约14.4psia的压力下,其沸点为约-18°C至约-45°C。

11. 一种类似共沸物的组合物,其基本上由以下组成:大于零至约50wt %的反HF0-1234ze和约50wt %至约小于约100wt %的丙烷。

12. 方案11的类似共沸物的组合物,其中所述组合物包括大于零至约40wt %的反HF0-1234ze和约60wt %至小于100wt %的丙烷。

13. 方案11的类似共沸物的组合物,其中所述组合物包括约5wt %至约45wt %的反HF0-1234ze和约65wt %至约95wt %的丙烷。

14. 根据方案11的类似共沸物的组合物,在约14.4psia的压力下,其沸点为约-40°C至约-43°C。

15. 根据方案11的类似共沸物的组合物,在约14.4psia的压力下,其沸点为约-42°C至约-21°C。

16. 一种类似共沸物的组合物,其基本上由以下组成:大于零至约50wt %的反HF0-1234ze和约50wt %至小于100wt %的2-甲基丁烷。

17. 方案16的类似共沸物的组合物,其中所述组合物包括约90wt %至约99.9wt %的反HF0-1234ze和约0.1wt %至约10wt %的2-甲基丁烷。

18. 方案16的类似共沸物的组合物,其中所述组合物包括约99wt %至约99.9wt %的反HF0-1234ze和约0.1至小于1wt %的2-甲基丁烷。

19. 根据方案16的类似共沸物的组合物,在约14.4psia的压力下其沸点为约-18°C至约-19°C。

20. 根据方案16的类似共沸物的组合物,在约14.4psia的压力下其沸点为约-18°C至约-11°C。

21. 一种类似共沸物的组合物,其基本上由以下组成:约20至小于约100wt %的反

HF0-1234ze和大于零至约80wt %的正丁烷。

22. 方案21的类似共沸物的组合物, 其中所述组合物包括约50wt %至小于100wt %的反HF0-1234ze和大于零至约50wt %的正丁烷。

23. 根据方案21的类似共沸物的组合物, 在约14.4psia的压力下, 其沸点为约-19°C至约-22°C。

24. 根据方案21的类似共沸物的组合物, 在约14.4psia的压力下, 其沸点为约-21°C至21°C。

25. 一种组合物, 其包括方案1的组合物和至少一个助剂, 其选自辅助润滑剂, 增容剂, 表面活性剂, 辅助火焰抑制剂, 增溶剂, 分散剂, 泡稳定剂, 化妆品, 抛光剂, 药物, 清洁剂, 阻燃剂, 着色剂, 化学杀菌剂, 稳定剂, 多元醇, 多元醇预混物组分和这些的两个或更多个的组合。

26. 一种传热组合物, 其包括方案25的组合物并且其中所述助剂包括至少一种润滑剂。

27. 方案26的传热组合物, 其中所述辅助润滑剂选自矿物油, 硅酮油, 多烷基苯(PABs), 多元醇酯(POEs), 聚二醇(PAGs), 聚二醇酯(PAG酯), 聚乙烯基醚(PVEs), 聚(α -烯烃)(PAOs), 和这些的组合。

28. 方案27的传热组合物, 其中所述助剂进一步包括至少一种增容剂。

29. 方案28的传热组合物, 其包括约0.5至约5wt %的所述至少一种增容剂。

30. 方案27的传热组合物, 其中所述辅助润滑剂在一起的含量为约5至约50wt %的传热组合物。

31. 方案26的传热组合物, 其包括一种或多种辅助火焰抑制剂。

32. 方案31的传热组合物, 其中所述一种或多种火焰抑制剂一起的含量为约0.5wt %至约30wt %的传热组合物。

33. 一种传热组合物, 其包括方案1的类似共沸物的组合物。

34. 一种传热组合物, 其包括至少约50wt %的方案1的组合物。

35. 一种制冷剂, 其包括方案34的传热组合物。

36. 一种制冷系统, 其包括方案35的传热组合物。

37. 方案36的制冷系统, 其选自由以下组成的组: 车辆空调系统, 住宅空调系统, 商用空调系统, 住宅冰箱系统, 住宅冷冻机系统, 商用冰箱系统, 商用冷冻机系统, 冷却器空调系统, 冷却器制冷系统, 热泵系统, 和这些的两个或更多个的组合。

38. 一种发泡剂, 其包括方案1的类似共沸物的组合物。

39. 一种发泡剂, 其包括至少约5wt %的方案1的类似共沸物的组合物。

40. 一种可发泡组合物, 其包括一种或多种能形成泡沫的组分和方案1的类似共沸物的组合物。

41. 方案40的可发泡组合物, 其中所述一种或多种能形成泡沫的组分包括一种或多种选自由以下组成的组的能形成泡沫的组分: 热塑性泡沫, 聚苯乙烯泡沫, 聚乙烯泡沫, 低密度聚乙烯泡沫, 挤出热塑性泡沫, 聚氨酯泡沫, 和聚异氰脲酯泡沫。

48. 方案41的可发泡组合物, 其进一步包括至少一种选自以下的添加剂: 分散剂, 泡稳定剂, 表面活性剂, 阻燃剂和这些的两个或更多个的组合。

43.一种泡沫,其由方案40的可发泡组合物形成。

44.一种闭孔泡沫,其包括方案43的泡沫。

45.一种替代制冷剂系统中所含的现有制冷剂的方法,包括从所述系统中除去至少一部分所述现有制冷剂并且通过将包括方案1的组合物的制冷剂组合物引入所述系统来替代至少一部分所述现有制冷剂。

46.方案45的方法,其中所述现有制冷剂选自由以下组成的组:HFC-134a,R-12,R-500,HFC-152a,和HFC-22和这些的组合。

47.方案45的方法,其中所述现有制冷剂系统包括至少第一压缩机,其具有第一排气量,并且进一步包括从系统中除去所述第一压缩机的步骤并且在所述系统中插入至少第二压缩机,其具有比所述第一压缩机更大的排气量。

48.方案45的方法,其中所述现有制冷剂系统选自由以下组成的组:车辆空调系统,住宅空调系统,商用空调系统,住宅冰箱系统,住宅冷冻机系统,商用冰箱系统,商用冷冻机系统,冷却器空调系统,冷却器制冷系统,热泵系统,和这些的两个或更多个的组合。

49.方案45的方法,其中所述根据方案1的制冷剂具有不大于约1000的全球变暖潜能值(GWP)。

50.一种可喷雾组合物,其包括待喷雾的材料和包括方案1的类似共沸物的组合物的推进剂。

51.方案50的可喷雾组合物,其是气溶胶形式的。

52.方案51的可喷雾组合物,其中所述待喷雾的材料选自由以下组成的组:化妆品,清洗溶剂,润滑剂和药物材料。

53.方案52的可喷雾组合物,其包括药物材料并且其中所述药物材料是药物或生物活性材料。

54.一种物品杀菌方法,包括使所述物品与包括方案1的组合物的组合物接触。

55.一种物品冷却方法,其包括冷凝方案1的组合物并且其后在待冷却的物品附近蒸发所述组合物。

56.一种物品加热方法,其包括在待加热的物品附近冷凝方案1的组合物并且其后蒸发所述组合物。

57.一种发泡剂,其包括至少约50wt%的方案1的组合物。

58.一种物品杀菌方法,包括使所述物品与包括方案1的组合物的组合物接触。

59.一种可喷雾组合物,其包括待喷雾的材料和包括方案1的组合物的推进剂。

60.根据方案59的可喷雾组合物,其中可喷雾组合物是气溶胶。

61.方案59的可喷雾组合物,其中所述待喷雾的材料选自由以下组成的组:化妆品,清洁剂,抛光剂,和药物材料。

62.方案58的可喷雾组合物,其包括药物材料和其中所述药物材料是药物或生物活性材料。

63.一种单组分泡沫或可发泡组合物,其包括成泡沫剂和发泡剂,所述发泡剂包括类似共沸物的组合物,该组合物包括有效量的反-1,3,3,3-五氟丙烷(反HFO-1234ze)和选自丙烷、正丁烷、异丁烷、2-甲基丁烷和这些的两个或更多个的化合物的化合物。

64.方案63的单组分泡沫或可发泡组合物,其中所述成泡沫剂包括聚氨酯。

65. 方案64的单组分泡沫或可发泡组合物,其中至少一部分的所述发泡剂含于所述成泡沫剂中。

66. 方案63的单组分泡沫或可发泡组合物,其中至少一部分所述发泡剂被溶解在所述成泡沫剂中。

67. 方案63的单组分泡沫或可发泡组合物,其中至少一部分成泡沫剂是液体并且至少一部分所述发泡剂被溶解在所述液体成泡沫剂中并且至少第二部分的所述发泡剂以单独气相的形式存在。

68. 方案67的单组分泡沫或可发泡组合物,其包含在增压容器中并且其中当从所述增压容器释放时,所述被溶解的发泡剂引起泡沫膨胀并且所述单独气相给成泡沫剂赋予推进力。

具体实施方式

[0005] 本发明人已经开发了若干组合物,其有助于满足对CFCs和HCFCs的替代物的不断需要。根据某些实施方案,本发明提供了组合物,和优选地类似共沸物的组合物,其包括,或基本上由以下组成:1,3,3,3-四氟丙烯("HF0-1234ze"),优选地反-1,1,1,3-四氟丙烯("反HF0-1234ze")和至少一种选自以下的化合物:丙烷、异丁烷、正丁烷、2-甲基丁烷和这两个或更多个的组合。因此,本发明的优选的方面通过提供类似共沸物的组合物克服了至少一些上述的缺点,所述类似共沸物的组合物在优选实施方案中令人期望地具有低全球变暖潜能值。另外,与HF0-1234结合使用而形成共沸或类似共沸物的组合物的优选的化合物是烃(以下有时为方便起见称为"HCs")并且因此本发明的组合物能够以优良的效果被使用,同时基本上没有CFCs和HCFCs。此外,本发明的类似共沸物的组合物通常显示出相对恒定的沸点和蒸气压特征。

[0006] 本发明的优选的组合物往往显示出这样的特征,其使得它们特别令人期望用于许多应用,包括作为推进剂,特别地包括气溶胶推进剂。在其它应用中,本发明组合物在汽车空调和热泵系统中以及在固定式空调和制冷中可用作制冷剂。其它应用,其中据信本发明组合物是有用的,包括但不限于,发泡剂(如在泡沫(包括热塑性泡沫)方面使用的),和用于清洗、冲洗、沉积和萃取用的溶剂。

[0007] 在优选实施方案中,本发明组合物往往显示出较低的全球变暖潜能值("GWPs"),优选地小于约1200,更优选地小于约1000,更优选地小于约500,和还更优选地小于约150。本发明组合物的某些实施方案还往往具有相似的性能,例如相似的或较高的制冷容量(refrigeration capacity),相比于许多常规的HFC材料。因此,申请人已经认识到这样的组合物在许多应用中可被使用,实现很大的优点,包括在制冷剂、气溶胶和其它应用中作为CFCs如二氯二氟甲烷(CFC-12),HCFCs,如氯二氟甲烷(HCFC-22),和HFCs,如四氟乙烷(HFC-134a)和二氟甲烷(HFC-152a),和HFCs和CFCs的组合,如CFC-12和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)的组合(通称R-500的质量比为73.8:26.2的CFC-12:HFC-152a的组合)的替代品。

[0008] 另外,申请人已经令人惊讶地认识到本发明的优选的类似共沸物的组合物存在并且考虑本文中所包含的教导可以容易地形成。因此,本发明的一个方面提供制备类似共沸物的组合物的方法,包括以下步骤:以有效产生类似共沸物的组合物的数量,混合HF0-1234、优选地HF0-1234ze、和还更优选地反HF0-1234ze,和选自丙烷、正丁烷、异丁烷和2-甲

基丁烷和这两个或更多的组合的化合物。

[0009] 术语“HF0-1234”在本文中使用时是指全部四氟丙烯。在四氟丙烯中包括HF0-1234yf和顺-和反-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)。术语HF0-1234ze在本文中使用时一般地是指1,3,3,3-四氟丙烯,不依赖于其是否为顺式或反式形式。术语“顺HF0-1234ze”和“反HF0-1234ze”在本文中使用时来分别描述顺式和反式形式的1,3,3,3-四氟丙烯。术语“HF0-1234ze”因此在其范围内包括顺HF0-1234ze、反HF0-1234ze和这些的全部组合和混合物。

[0010] 尽管在至少一些方面顺HF0-1234ze和反HF0-1234ze的性能不同,并且尽管本发明的类似共沸物的组合物主要基于反HF0-1234ze,但是预期顺HF0-1234ze形式可以存在于某些实施方案中,其数量没有否定类似共沸物的组合物的必要的性质。因此,应将理解的是术语“HF0-1234ze”和1,3,3,3-四氟丙烯是指立体异构体,使用这种术语意图是指顺式和反式形式中的每一个应用于和/或可用于所述目的,除非另有陈述。

[0011] HF0-1234化合物是已知的材料并且列于化学文摘(Chemical Abstracts)数据库中。通过催化气相氟化各种饱和与不饱和的含卤素C3化合物生产氟丙烯如 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 描述于美国专利2,889,379;4,798,818和4,465,786中,其每个引入本文作为参考。EP 974,571,同样结合在本文中作为参考,公开了通过使1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)在气相中与铬基催化剂在升温下接触,或者在液相中与KOH、NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的醇溶液接触来制备1,3,3,3-四氟丙烯。另外,与题目为“用于制备氟代丙烯的方法(Process for Producing Fluoropropenes)”(律师案卷号:H0003789(26267))的悬而未决的美国专利申请结合,大略地描述了制备根据本发明的化合物的方法,上述申请也结合在本文中作为参考。

[0012] 另外,申请人已经认识到本发明的类似共沸物的组合物显示出这样的性能,所述性能使得它们有利地用作或用于许多应用中,包括作为推进剂(特别地气溶胶推进剂),传热组合物(包括在汽车空调和热泵系统中和在固定式空调、热泵和制冷系统中作为制冷剂),发泡剂和杀菌剂载体。因此,本发明的其他方面提供了本发明的一种或多种类似共沸物的组合物和与这些有关的方法以及其它用途。

[0013] 在某些高度优选的实施方案中,与可喷雾组合物结合或者作为可喷雾组合物的一部分,单独地或与已知推进剂相结合,本发明的组合物用作推进剂。这样的可喷雾组合物的推进剂部分包括本发明的组合物,更优选地基本上由本发明的组合物组成,并且还更优选地由本发明的组合物组成。与惰性成份、溶剂和其它材料一起待喷雾的活性成分也可存在于可喷雾混合物中。优选地,可喷雾的组合物是气溶胶。待喷雾的合适的活性材料包括,但不限于,化妆品材料如除臭剂,香水,毛发喷雾剂,清洗溶剂,润滑剂,以及药物材料如抗哮喘药。

[0014] 本发明组合物在包括气溶胶组合物,特别地药物组合物,清洗组合物和其它可喷雾组合物的方法和系统中具有特别的优点。本领域技术人员将容易地能够使本发明组合物适于用于这样的应用中,而没有过度的实验。类似共沸物的组合物

[0015] 如本文中使用的,术语“类似共沸物的”被意图以其广义来包括严格共沸的组合物和类似于共沸混合物表现的组合物。由基本原则来看,流体的热力学状态由压力、温度、液相组成和气相组成来确定。共沸混合物是两种或更多种组分的系统,在该系统中液相组成与气相组成在所述的压力和温度下是相同的。实际上,这意味着共沸混合物的组分是恒沸

的并且在相变期间不能被分离。

[0016] 类似共沸物的组合物是恒沸的或基本上恒沸的。换言之,对于类似共沸物的组合物来说,在沸腾或蒸发期间所形成的气相的组成与原始的液相组成是相同的,或基本上相同的。因此,在沸腾或蒸发时,即使有的话,液相组成变化仅仅达极小或微不足道的程度。这将与非类似共沸物的组合物形成对比,其中,在沸腾或蒸发期间,液相组成变化达很大程度。在所指出的范围内的全部本发明的类似共沸物的组合物以及在这些范围外的某些组合物是类似共沸物的。

[0017] 本发明的类似共沸物的组合物可包括另外的组分,其没有形成新的类似共沸物的系统,或不在第一馏分中的另外的组分。第一馏分是在全回流条件下蒸馏塔显示出稳态运行后取出的第一馏分。一种测定某组分的添加是否形成新的类似共沸物的系统以便在本发明之外的方法是在将被期待以使非共沸混合物分离成其单独的组分的条件下蒸馏具有该组分的组合物的样品。如果包含另外的组分的混合物是非类似共沸物的,那么另外的组分将从类似共沸物的组分中分馏。如果混合物是类似共沸物的,若干有限量的第一馏分将被获得,其包含全部混合物组分,其是恒沸的或者像单个物质一样。

[0018] 由此得到类似共沸物的组合物的另一性能是存在着以不同比例包含相同组分的一定范围的组合物,其是类似共沸物的或恒沸的。所有这样的组合物意图由术语“类似共沸物的”和“恒沸”所涵盖。例如,众所周知的是在不同压力下,给定共沸物的组成将至少稍微地变化,如组合物的沸点那样。因此,A和B的共沸物表示了单一类型的关系,但是具有可变的组成,这取决于温度和/或压力。于是,对于类似共沸物的组合物,存在着以不同比例包含相同组分的一定范围的组合物,其是类似共沸物的。所有这样的组合物意图由如本文中使用的术语类似共沸物的所涵盖。

[0019] 在本领域中众所周知的是不可能预测共沸物的形成。(参见例如,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),其中两者都引入本文作为参考)。申请人已经出人意料地发现HF0-1234和HCs,特别地上述HCs,形成类似共沸物的组合物。

[0020] 根据某些优选的实施方案,本发明的类似共沸物的组合物包括,并且优选地基本上由以下组成:有效量的HF0-1234和上述的HCs。如本文中使用的术语“有效量”,相对于类似共沸物的和共沸的组合物来说,是指各个组分的量,该组分当与其它组分组合时,导致形成本发明的类似共沸物的组合物。相对于不必然是类似共沸物的组合物的组合物来说,术语“有效量”是指对于特定的应用将实现所期望的性能的那些数量。本发明的组合物,特别地本发明的类似共沸物的或共沸的组合物,可以通过结合有效量的HF0-1234和选自丙烷、正丁烷、异丁烷、2-甲基丁烷和这些的两个或更多个的组成的组分,优选地流体形式的,而产生。对于结合两种或更多种组分而形成组合物的本领域已知的各式各样的方法中的任一种可以适合于在本发明方法中使用以产生类似共沸物的组合物。例如,反HF0-1234ze和丙烷可以被混合,共混,或以其它方式结合,手工和/或机加工,作为间歇或连续反应和/或方法的一部分,或者通过两个或更多个这样的步骤的组合。根据本文中的公开内容,本领域技术人员将容易地能够制备根据本发明的类似共沸物的组合物,而没有过度的实验。

[0021] 优选地,本发明组合物,特别地类似共沸物的组合物,包括,和优选地基本上由以下组成:大于零至约99wt %的的HF0-1234,优选地HF0-1234ze并且甚至更优选地反HF0-

1234ze,和约1wt%至小于100wt%的一种或多种选自丙烷、正丁烷、异丁烷和2-甲基丁烷的组分。本领域技术人员将理解的是生产反HF0-1234ze将通常产生包括小比例的不是反HF0-1234ze的化合物的产物。例如,对于称为反HF0-1234ze的产物来说,通常并且期望的是包括小百分比,例如约0.5wt%直至达约1wt%的其它组分,特别地包括顺HF0-1234ze和/或HF0-1234yf。本文中使用的术语“基本上由反HF0-1234ze组成”意图大略地(generally)包括这样的组合物。

[0022] 在某些实施方案中,本发明组合物包括,和优选地基本上由以下组成:约5wt%至约99wt%的HF0-1234,优选地HF0-1234ze并且甚至更优选地反HF0-1234ze,和约10wt%至约95wt%的一种或多种选自丙烷、正丁烷、异丁烷和2-甲基丁烷的组分。其它优选的组合物包括,或基本上由以下组成:约20wt%至约99wt%的HF0-1234,优选地HF0-1234ze并且甚至更优选地反HF0-1234ze,和约1wt%至约80wt%的一种或多种选自正丁烷和异丁烷的组分。除非另有陈述,本文中所报道的全部重量百分数基于HF0-1234和一个或多个选自组合物中所指出的组的组分的总重量。

[0023] 根据某些优选的实施方案,本发明的反HF0-1234ze类似共沸物的组合物,在大约14.4psia下,的沸点为约-151C至约-501C,和还更优选地约-181C至约-451C。在某些优选实施方案中,本发明组合物的沸点为约-411C ∇ 21C。在其它优选的实施方案中,本发明组合物的沸点为约-201C ∇ 21C。另外,在其它优选的实施方案中,本发明组合物的沸点为约-231C ∇ 11C。优选地,本发明的含HF0-1234的组合物基本上是均质类似共沸物的组合物。

HF0-1234/丙烷

[0024] 本发明的某些优选的实施方案提供了组合物,并且优选地类似共沸物的组合物,其包括反HF0-1234ze和丙烷。优选地,本发明的新的类似共沸物的组合物包括有效量的反HF0-1234ze和丙烷。这些实施方案优选地提供类似共沸物的组合物,其包括,并且优选地基本上由以下组成:大于零至约50wt%反HF0-1234ze和约50wt%至小于100wt%丙烷,更优选地大于零至约40wt%反HF0-1234ze和约60wt%至小于100wt%丙烷,和还更优选地约1%-约40wt%反HF0-1234ze和约60wt%-约99wt%丙烷。在某些优选实施方案中,类似共沸物的组合物包括,并且优选地基本上由以下组成:约5wt%-约45wt%反HF0-1234ze和约65wt%-约95wt%丙烷。

[0025] 优选地,本发明的HF0-1234/丙烷组合物在大约14.4psia下具有约-401C至约-431C的沸点。

[0026] 优选地,本发明的HF0-1234/丙烷组合物在大约14.4psia下具有约-421C ∇ 21C的沸点。在某些实施方案中,组合物具有优选地约-421C ∇ 11C的沸点,在约14.4psia下测量。

[0027] 优选地,这些实施方案的HF0-1234是反HF0-1234ze。

HF0-1234/2-甲基丁烷

[0028] 在某些其它优选的实施方案中,本发明提供了组合物,并且优选地类似共沸物的组合物,其包括反HF0-1234ze和2-甲基丁烷。优选地,本发明的这样的新的类似共沸物的组合物包括,或基本上由以下组成:有效量的反HF0-1234ze和2-甲基丁烷。这些实施方案优选地提供了类似共沸物的组合物,其包括,并且优选地基本上由以下组成:约90wt%至约

99.9wt % 反HF0-1234ze和约0.1wt %至约10wt % 2-甲基丁烷,更优选地约99wt %至约99.9wt % 反HF0-1234ze和约0.1wt %至小于100wt % 2-甲基丁烷。

[0029] 优选地,本发明的HF0-1234/2-甲基丁烷组合物在大约14.4psia下具有约-181C至约-191C的沸点。

[0030] 优选地,本发明的HF0-1234/2-甲基丁烷组合物在大约14.4psia下具有约-181C至约-191C的沸点。

HF0-1234/正丁烷

[0031] 在某些其它优选的实施方案中,本发明提供了组合物,并且优选地类似共沸物的组合物,其包括反HF0-1234ze和正丁烷。优选地,本发明的这样的新的类似共沸物的组合物包括,或基本上由以下组成:有效量的反HF0-1234ze和正丁烷。这些实施方案优选地提供了类似共沸物的组合物,其包括,并且优选地基本上由以下组成:约20wt %至约小于100wt % 反HF0-1234ze和大于零至约80wt % 正丁烷,更优选地约50wt %至约99wt % 反HF0-1234ze和约1wt %至约50wt % 正丁烷。

[0032] 优选地,本发明的HF0-1234/正丁烷组合物在大约14.4psia下具有约-191C至约-221C的沸点。

[0033] 优选地,本发明的HF0-1234/正丁烷组合物在大约14psia下具有约-211C至约-221C的沸点。

HF0-1234/异丁烷

[0034] 在某些其它优选的实施方案中,本发明提供了组合物,并且优选地类似共沸物的组合物,其包括反HF0-1234ze和异丁烷。优选地,本发明的这样的新的类似共沸物的组合物包括,或基本上由以下组成:有效量的反HF0-1234ze和异丁烷。这些实施方案优选地提供类似共沸物的组合物,包括,并且优选地基本上由以下组成:约20wt %至约小于100wt % 反HF0-1234ze和大于零至约80wt % 异丁烷,更优选地约50wt %至约99wt % 反HF0-1234ze和约1wt %至约50wt % 异丁烷。

[0035] 优选地,本发明的HF0-1234/异丁烷组合物在大约14psia下具有约-181C至约-241C的沸点。

[0036] 优选地,本发明的HF0-1234/异丁烷组合物在大约14psia下具有约-221C至约-241C的沸点。

组合物添加剂

[0037] 本发明的组合物,和优选地类似共沸物的组合物,可以进一步包括各种任选的添加剂中的任一种,所述添加剂包括润滑剂,稳定剂,金属减活剂,防腐剂,可燃性抑制剂等。

[0038] 根据某些实施方案,本发明的组合物,和优选地类似共沸物的组合物,进一步包括稳定剂。适用于稳定本发明的类似共沸物的组合物的各种化合物中的任一种可以被使用。某些优选的稳定剂的实例包括稳定剂组合物,其包括稳定二烯基化合物,和/或苯酚化合物,和/或环氧化物,其选自芳族环氧化物,烷基环氧化物,烯基环氧化物和其两个或更多的组合。

[0039] 在某些优选实施方案中,本发明的组合物进一步包括润滑剂。各种常规的和非常规的润滑剂中的任一种可以用于本发明的组合物中。对于润滑剂的重要的要求是,当用于制冷剂系统中时,必须有足够的润滑剂返回到系统的压缩机以便润滑压缩机。因此,对于任

何给定系统的润滑剂的适用性部分地由制冷剂/润滑剂特征和部分地由其中其意图用于的系统特征来确定。合适的润滑剂,其通常是在制冷机器中通常使用的那些,使用或者被设计使用,的实例包括:氢氟烃(hydrofluoro-carbon)(HFC)制冷剂,氯氟烃(chlorofluorocarbon)制冷剂和氢氯氟烃(hydrochlorofluorocarbons)制冷剂,包括矿物油,硅酮油,多烷基苯(有时称为(PABs),多元醇酯(有时称为(POEs),聚二醇(polyalkylene glycol)(有时称为(PAGs),聚二醇(polyalkylene glycol)酯(有时称为PAG酯),聚乙烯基醚(有时称为PVEs),聚(α -烯烃)(有时称为PAOs)和卤化烃油,特别地聚(氯三氟乙烯)等。矿物油,其包括石蜡油或环烷油,是市售可得的。市售可得的矿物油包括Witco LP 250(注册商标),获自Witco,Zerol 300(注册商标),获自Shrieve Chemical,Sunisco 3GS,获自Witco,和Calumet R015,获自Calumet。市售可得的多烷基苯润滑剂包括Zerol 150(注册商标)。市售可得的酯包括新戊二醇二壬酸酯,其以Emery 2917(注册商标)和Hatcol 2370(注册商标)的名义可得。市售可得的PAGs包括Motorcraft PAG Refrigerant Compressor Oil,可得自Ford,其中相似的产品可得自Dow。市售可得的PAOs包括CP-4600,获自CPI Engineering。市售可得的PVEs可得自Idemitsu Kosan。市售可得的PAG酯可得自Chrysler。其它有用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和含氟酯。

[0040] 对于使用或意图使用HFCs的制冷系统来说,通常优选使用PAGs、PAG酯、PVEs和POEs作为润滑剂,特别地对于包括压缩制冷,空调(特别地用于汽车空调)和热泵的系统来说。对于使用或意图使用CFCs或HCFCs的制冷系统来说,通常优选使用矿物油或PAB作为润滑剂。在某些优选实施方案中,本发明的润滑剂是有机化合物,其由碳、氢和氧以一定的氧碳比构成并且被包括以便与所使用的量、有效的溶解性和/或与制冷剂的可混性结合来确保润滑剂的充分返回到压缩机。这种溶解性或可混性优选地在约-30°C至70°C的至少一个温度存在。

[0041] PAGs和PAG酯在某些实施方案中是高度优选的,因为它们目前在特定的应用中使用,如原始设备车辆空调系统。在其它某些实施方案中多元醇酯是高度地优选的,因为它们目前特别地应用于非汽车应用中,如住宅、商业和工业空调和制冷中。当然,可以使用不同类型的润滑剂的不同混合物。

组合物的用途

传热组合物和方法

[0042] 本发明组合物在宽范围应用中具有实用性。例如,本发明的一种实施方案涉及传热组合物,如制冷剂组合物,其包括本发明的类似共沸物的组合物。本发明的传热组合物通常可适应于传热应用,即,作为加热和/或冷却介质。虽然预期本发明的组合物可以包括与在宽范围数量内的一种或多种其它化合物或化合物的组合结合的本发明的类似共沸物的组合物,但是通常优选地本发明的传热组合物,包括制冷剂组合物,基本上由本发明的类似共沸物的组合物组成,并且在一些实施方案中由本发明的类似共沸物的组合物组成。

[0043] 本发明的传热组合物可以用于任何各式各样的制冷系统中,包括空调(包括固定式和车辆空调系统),制冷,热泵系统等。在某些优选实施方案中,本发明的组合物用于原始设计使用HFC-制冷剂或HCFC制冷剂,例如HCFC-22的制冷系统中。本发明的优选的组合物往往显示出HFC-致冷剂的许多令人期望的特征,包括非可燃性,和同常规HFC-致冷剂一样低的或者低于其的GWP和基本上类似于或基本上匹配这样的制冷剂并且优选地高达或高于这

样的制冷剂的容量。特别地,申请人已经认识到本发明组合物往往显示出较低的全球变暖潜能值("GWPs"),优选地小于约1000,更优选地小于约500,和还更优选地小于约150。另外,本发明的组合物的相对恒沸性质使得它们相比于某些常规的HFCs,如R-404A或HFC-32和R-404A的组合,对于用作许多应用中的制冷剂来说,是还更令人期望的。本发明的传热组合物特别优选地作为HFC-134、HFC-22、R-12和R-500的替代物。本发明组合物还据信适合作为上述组合物在其它应用如气溶胶、发泡剂等中的替代物。

[0044] 在某些其它优选的实施方案中,本发明组合物一般说来用于换热系统,特别地用于制冷系统,其原始设计使用CFC-制冷剂。本发明的优选的制冷组合物可用于制冷系统,其包含通常与CFC-制冷剂使用的润滑剂,如矿物油、多烷基苯、聚二醇(polyalkylene glycol)等,或者可以与传统上与HFC制冷剂使用的其它润滑剂使用。

[0045] 如本文中使用的,术语“制冷系统”通常是指任何系统或装置,或者这样的系统或装置的任何部件或部分,其使用制冷剂来提供冷却。这样的制冷系统包括,例如,空调器,电冰箱,冷却器(包括使用离心式压缩机的冷却器),运输制冷系统,商业制冷系统等。

[0046] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以用于改造含HFC、HCFC和/或CFC-制冷剂和通常与其使用的润滑剂的制冷系统。优选地,本发明方法包括再装填含有带替代的制冷剂和润滑剂的制冷剂系统,包括以下步骤:(a)从制冷系统中取出待替代的制冷剂,同时将较大部分的润滑剂保持在所述系统中;和(b)将本发明组合物引入系统中。如本文中使用的,术语“较大部分”通常是指在除去含氯制冷剂前制冷系统中所含的润滑剂数量的至少约50(wt)%的润滑剂的数量。优选地,在根据本发明的系统中较大部分的润滑剂是在制冷系统中原始所含的润滑剂的至少约60%的数量,和更优选地至少约70%的数量。如本文中使用的,术语“制冷系统”通常是指任何系统或装置,或者这样的系统或装置的任何部件或部分,其使用制冷剂来提供冷却。这样的制冷系统包括,例如,空调器,电冰箱,冷却器,运输制冷系统,商业制冷系统等。

[0047] 许多现有的制冷系统目前适合于在现有的制冷剂方面的使用,据信本发明的组合物可适合用于许多这样的系统中,进行或者不进行系统改造。在许多应用中,本发明的组合物可以提供在目前基于某些制冷剂的较小系统中作为替代物的优点,例如需要小制冷容量并且由此要求较小的压缩机排气量的那些。此外,在其中例如由于效率的原因期望使用本发明的较低容量的制冷剂组合物来替代较高容量的制冷剂的实施方案中,本发明组合物的这样的实施方案提供了潜在的优点。因此,在某些实施方案中优选的是使用本发明的组合物,特别地包括较大比例的本发明的类似共沸物的组合物和在一些实施方案中基本上由本发明的类似共沸物的组合物组成的组合物,作为现有制冷剂(如:CFC-12;HCFC-22;R-404A;R-407C;R-410A;R-500;和R-507A)的替代物。在某些实施方案中,在R-407A或R-407D的替代物方面,也可能有益的是使用本发明组合物。本发明组合物还据信适合作为上述组合物在其它应用如气溶胶、发泡剂等中的替代物。

[0048] 在某些应用中,本发明的制冷剂可能允许较大的容积式压缩机的有益的使用,由此相比于其它制冷剂如异丁烷,产生较好的能量效率。因此,对于制冷剂替代应用来说,本发明的制冷剂组合物提供了获得基于能量的竞争优势的可能性。预期的是本发明的组合物在相关于商业空调和制冷系统通常使用的冷却器中也具有优点(或者在原始系统中或者当用作现有制冷剂的替代物时)。在某些这样的实施方案中,优选地在本发明组合物中包括,

按重量计的,约0.5至约30%,和在某些情况下更优选地0.5%至约15%的辅助的可燃性抑制剂。在这点上,要指出的是本发明组合物的类似共沸物的组合物中HF0-1234ze组分和其它化合物可能在某些实施方案中作为可燃性抑制剂,相对于组合物中的其它组分来说。例如,如果在组合物中包括比HF0-1234ze更易燃的其它组分的情况下,HF01234-Ze可以起到抑制这样的其它组分可燃性的功能。因此,任何另外的组分,其在组合物中具有可燃性抑制剂功能,有时将在本文中称为辅助的可燃性抑制剂。

[0049] 在某些实施方案中,辅助制冷剂,包括例如HFCs,HCFCs和CFCs可以被包括在本发明的传热组合物中,包括一种或多种以下化合物,包括其任何和全部异构体:

三氯氟甲烷 (CFC-11)

二氯二氟甲烷 (CFC-12)

二氟甲烷 (HFC-32)

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

[0050] 相对量的任何上述组分以及任何可以包括在本发明组合物中的另外的组分可以以一定数量并入,这取决于组合物的特定应用,并且全部这样的相对量被认为是在其范围内,前提是,优选地,这样的组分没有否定本文中所述的优选组合物的类似共沸物的性质。

[0051] 本发明方法、系统和组合物因此在车辆空调系统和设备,商业制冷系统和设备,冷却器(包括利用离心式压缩机的系统),住宅冰箱和冷冻机,通用空调系统,热泵等方面可适于使用。

[0052] 任何各种各样的已知的方法可用于从制冷系统中除去待替代的制冷剂,同时除去小于主要部分的系统中所含的润滑剂。例如,因为制冷剂相对于传统的烃基润滑剂是相当挥发性的(制冷剂的沸点通常小于10°C,然而矿物油的沸点通常大于200°C),在其中润滑剂是烃基润滑剂的实施方案中,除去步骤可以容易地通过将气态中的含氯制冷剂抽出含液态润滑剂的制冷系统来进行。这样的除去可以以本领域已知的任何许多方式来实现,包括使用制冷剂回收系统,如由Ohio的Robinair制造的回收系统。或者,可以将冷却的、抽空的制冷剂容器连接到制冷系统的低压侧,使得气态制冷剂被吸入抽空容器中并被除去。此外,压缩机可以连接到制冷系统以便将来自系统的制冷剂泵送到抽空容器。根据以上公开内容,本领域普通技术人员将容易地能够从制冷系统中除去含氯润滑剂并且提供根据本发明的其中具有烃基润滑剂并且基本上没有含氯制冷剂的制冷系统。

[0053] 用于将本发明制冷剂组合物引入制冷系统的任何各种各样的方法可被用于本发明。例如,一种方法包括将制冷剂容器连接到制冷系统的低压侧并且开动制冷系统压缩机而将制冷剂吸入系统中。在这样的实施方案中,制冷剂容器可以设置在量具(scale)上,使得进入系统的制冷剂组合物的量可以被监控。当期望数量的制冷剂组合物已经被引入系统中时,停止加料。或者,本领域技术人员已知的宽范围的加料工具是市售可得的。因此,根据上述公开内容,本领域技术人员将容易地能够将本发明的制冷剂组合物引入根据本发明的制冷系统,而没有过度的实验。

[0054] 根据某些其它实施方案,本发明提供了制冷系统,其包括本发明的制冷剂 and 通过冷凝和/或蒸发本发明的组合物产生加热或冷却的方法。在某些优选实施方案中,冷却方法,包括冷却其它流体(直接地或间接地)或物体(直接地或间接地),包括冷凝包括本发明的类似共沸物的组合物的制冷剂组合物,其后在待冷却的流体或物体的附近,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流体或物体的附近冷凝包括本发明的类似共沸物的组合物的制冷剂组合物,和其后蒸发所述制冷剂组合物。如本文中使用的,术语“物体”意图不仅是指无生命对象,而且是指有生命的组织,包括,一般说来,动物组织,和特别地人组织。例如,本发明的某些方面包括本发明组合物施加到人组织,用于一种或多种治疗目的,如镇痛技术,作为初步麻醉,或者作为包括降低正被治疗的物体的温度的疗法的一部分。在某些实施方案中,施加到物体包括在压力下以液体形式提供本发明组合物,优选地在具有单向排出阀和/或喷嘴的增压容器中,并且通过喷雾或者以其它方式施加组合物到物体,从增压容器释放液体。根据本文中的公开内容,本领域技术人员将容易地能够根据本发明加热和冷却物品,而没有过度的实验。

[0055] 申请人已经发现,在本发明的系统中,许多重要的制冷系统性能参数相对接近于许多现有制冷系统的参数。本领域技术人员将理解低GWP和/或低臭氧消耗制冷剂的本质优点,其可被用作R-134a或类似制冷剂的替代物,而对系统进行相对极小的改变。预期在某些实施方案中,本发明提供了改造方法,其包括用本发明的组合物替代现有系统中的制冷剂,而不进行系统的本质改变。在某些优选实施方案中,替代步骤是在不需要系统的本质的重新设计并且无需设备的主要部件替代意义上的嵌入(drop-in)替代以便容纳本发明制冷剂。在某些优选实施方案中,该方法包括嵌入替代,其中系统的容量是至少约70%,优选地至少约85%,和还更优选地至少约90%的替代前的系统容量。在某些优选实施方案中,该方法包括嵌入替代,其中系统的吸入压力和/或排出压力,并且还更优选地吸入压力和排出压力,是至少约70%,更优选地至少约90%,并且甚至更优选地至少约95%的替代前的系统容量。在某些优选实施方案中,该方法包括嵌入替代,其中系统的质量流量是至少约80%,和还更优选地至少约90%的替代前的系统容量。

推进剂组合物和方法

[0056] 在另一实施方案中,本发明的组合物,和优选地类似共沸物的组合物可以在可喷雾的组合物中用作推进剂,单独地或者与已知的推进剂结合。推进剂组合物包括,更优选地基本上由以下组成,和还更优选地由以下组成:本发明的组合物,和优选地类似共沸物的组合物。与惰性成分、溶剂、润滑剂和其它材料一起待喷雾的活性成分也可存在于可喷雾的混合物中。优选地,可喷雾的组合物是气溶胶。合适的待喷雾的活性材料包括,没有限制地,化妆材料如除臭剂、香水、毛发喷雾剂、和清洗溶剂,以及药物材料如抗哮喘药物。术语药物材料在本文中以其最宽泛含义使用,从而包括在治疗、诊断、减痛和相似治疗中是或者至少据信是有效的任何和全部材料,并且因而将包括例如药物和生物活性物质。

其它组合物和方法

[0057] 本发明的又一个实施方案涉及发泡剂,其包括一种或多种本发明的组合物,和优选地类似共沸物的组合物。一般说来,发泡剂可以包括广泛范围数量的本发明的类似共沸物的组合物。然而,通常优选的是,发泡剂包括本发明的类似共沸物的组合物,其数量是发泡剂的至少约5wt%,和还更优选地至少约15wt%。在某些优选实施方案中,发泡剂包括至

少约50wt %的本发明组合物,和在某些实施方案中发泡剂基本上由本发明的类似共沸物的组合物组成。在某些优选实施方案中,除本发明组合物之外,发泡剂包括辅助发泡剂、填料、蒸气压改性剂、火焰抑制剂、稳定剂和类似助剂中的一种或多种。

[0058] 在其它实施方案中,本发明提供了可发泡组合物。本发明的可发泡组合物通常包括一种或多种能够形成具有通常泡状结构的泡沫的组分和根据本发明的发泡剂。在某些实施方案中,该一种或多种组分包括能够形成泡沫和/或可发泡组合物的热固性组合物。热固性组合物的实例包括聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫组合物,和此外酚醛泡沫组合物。在这样的热固性泡沫实施方案中,一种或多种本发明的类似共沸物的组合物作为发泡剂包括在可发泡组合物中,或者作为可发泡组合物的一部分、两部分或多个部分,该组合物优选地包括一种或多种在适当条件下能够反应和发泡而形成泡沫或泡状结构的另外的组分,如本领域中众所周知的。在某些其它实施方案中,一种或多种组分包括热塑性材料,特别地热塑性聚合物和/或树脂。热塑性泡沫组分的实例包括聚烯烃,如聚苯乙烯(PS),聚乙烯(PE),聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),和由其形成的泡沫,优选地低密度泡沫。在某些实施方案中,热塑性可发泡组合物是可挤出组合物。

[0059] 本领域技术人员将理解的是,特别是考虑到本文中所包含的公开内容,其中本发明的发泡剂被形成和/或被加入到可发泡组合物的顺序和方式通常不影响本发明的可操作性。例如,在可挤出泡沫的情况下,有可能的是发泡剂的各种组分,和甚至本发明组合物的组分在引入挤出设备前不被混合,或者甚至各组分不被添加到挤出设备中的相同位置。因此,在某些实施方案中,也许期望在挤出机中在第一位置引入发泡剂的一种或多种组分,其在发泡剂的一种或多种其它组分的添加位置的上游,期望的是各组分将会合在挤出机中和/或以这样的方式更有效地操作。虽然如此,在某些实施方案中,发泡剂的两种或更多种组分预先结合并且一起被引入可发泡组合物,直接地或者作为预混物的一部分,其然后进一步添加到可发泡组合物的其它部分。

[0060] 本发明还涉及泡沫,和优选地闭孔泡沫,其由含本发明的组合物(优选地作为发泡剂的一部分)的聚合物泡沫制剂制备。

[0061] 本发明方法和系统还包括形成单组分泡沫,优选地聚氨酯泡沫,其包含根据本发明的发泡剂。在某些优选实施方案中,一部分的发泡剂含于成泡沫剂(foam forming agent)中,优选地通过被溶解在成泡沫剂中实现,所述成泡沫剂在容器内的压力下是液体,第二部分的发泡剂以单独的气相的形式存在。在这样的系统中,所包含/溶解的发泡剂,在很大程度上,作用使得引起泡沫的膨胀,而单独的气相作用使得赋予推进力给成泡沫剂。这样的单组分系统一般地并且优选地被包装在容器如气溶胶型的罐中,而本发明的发泡剂因此优选地提供了泡沫的膨胀和/或能量从而从包装中输送泡沫/可发泡材料,并且优选地两者。在某些实施方案中,这样的系统和方法包括用全配制系统(优选地异氰酸酯/多元醇系统)填充包装并且将根据本发明的气态发泡剂结合到包装中,优选地气溶胶型的罐。在某些优选实施方案中,分散剂、泡稳定剂、表面活性剂及其它添加剂也可被结合进本发明的发泡剂组合物中。表面活性剂任选地但是优选地被添加来用作泡稳定剂。一些代表性的材料以DC-193、B-8404和L-5340名义出售,其通常是聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物,如公开在美国专利Nos. 2,834,748, 2,917,480, 和2,846,458中的那些,其每个引入本文作为参考。用于发泡剂混合物的其它的任选的添加剂可以包括阻燃剂或抑制剂如磷酸三(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,磷酸氢二铵,各种的卤化芳族化合物,氧化铈,三水合铝,聚氯乙烯等。

[0062] 任何本领域众所周知的方法,如“Polyurethanes Chemistry and Technology,” Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY 中所述的那些,其引入本文作为参考,根据本发明的泡沫实施方案,可以被使用或者适合被使用。

[0063] 本发明的类似共沸物的组合物的其它用途包括用作溶剂,清洗剂等。本领域技术人员将容易地能够使本发明组合物适于用于这样的应用中,而没有过度的实验。

实施例

[0064] 在以下实施例中进一步举例说明本发明,所述实施例意图是举例说明的,然而并非以任何方式进行限制。对于实施例1-4,使用由Swietolski在其著作AEbulliometric Measurements@ (Reinhold, 1945) 中所描述的一般类型的沸点计。

实施例1

[0065] 使用沸点计,其由真空套管构成,在套管顶部具有冷凝器,其进一步装备有石英温度计。将约9克的丙烷(标准沸点-42.1C)装入沸点计并且测量沸点温度。以小实测增量的方式添加递增数量的HF0-1234ze (99%反式,标准沸点-19C),并且在每一次添加后,同样测量沸点温度。结果在表1中报道。在不存在共沸性能的情况下,更高沸点的HF0-1234ze的每一次添加将导致混合物的沸点温度的增加。然而,当HF0-1234被添加到丙烷时,观察到温度降低,这表明形成了二元极小沸点共沸物,其数量为大于约0至约25wt % HF0-1234ze。在大于约0至约75wt % HF0-1234ze的范围内,组合物的沸点变化达约1.1°C或以下,这表明在所示压力在这种范围内共沸物和/或类似共沸物的性能。

表1

HF0-1234/丙烷,在14.47psia

T (C)	Wt % 反-1234ze	Wt % 丙烷
-41.58	0	100.00
-42.11	4.38	95.62
-42.62	14.71	85.29
-42.68	24.30	75.70
-42.23	32.40	67.60
-41.71	44.11	55.89
-41.57	52.34	47.66
-41.32	62.37	37.63
-41.12	66.99	33.01
-40.88	71.45	28.55
-40.54	73.29	26.71

实施例2

[0066] 重复实施例1的程序,区别在于将约27克的HF0-1234ze (99%反式,标准沸点-19C) 装入沸点计并且以小实测增量的方式添加正丁烷(标准沸点-12C),并且在每一次添加后,同样测量沸点温度。结果在表2中报道。在不存在共沸性能的情况下,更高沸点的正丁烷的

每一次添加将导致混合物的沸点温度的增加。然而,当丁烷被添加到HF0-1234时,观察到温度降低,这表明形成了二元极小沸点共沸物,其数量为大于约0至约10wt %正丁烷。另外,数据指出在大于约35至约50wt %正丁烷的数量中形成第二最小沸点共沸物。在大于约0至约50wt %正丁烷的范围内,组合物的沸点变化达约2.5°C或以下,这表明在所示压力在这种范围内共沸物和/或类似共沸物的性能。

表2

HF0-1234/正丁烷,在14.37psia

T(C)	Wt %反-1234ze	Wt %正丁烷
-18.63	100	0
-19.32	98.85	1.15
-20.42	97.72	2.28
-21.05	95.79	4.21
-21.30	91.63	8.37
-21.27	88.17	11.83
-21.24	84.21	15.79
-21.17	80.93	19.07
-21.02	75.64	24.36
-20.87	71.26	28.74
-19.33	66.43	33.57

买施例3

[0067] 重复实施例1的程序,区别在于将约27克的异丁烷(标准沸点12C)装入沸点计并且以小实测增量的方式添加HF0-1234ze(99%反式,标准沸点-19C),并且在每一次添加后,同样测量沸点温度。结果在表3中报道。在不存在共沸性能的情况下,更高沸点的异丁烷的每一次添加将导致混合物的沸点温度的增加。然而,当丁烷被添加到HF0-1234时,观察到温度降低,这表明形成了二元极小沸点共沸物,其数量为大于约0至约50wt %异丁烷。在大于约0至约50wt %正丁烷的范围内,组合物的沸点变化达约6°C或以下,这表明在所示压力在这种范围内共沸物和/或类似共沸物的性能。

表3

HF0-1234/异丁烷,在14.37psia

T(C)	Wt %反-1234ze	Wt %异丁烷
-18.02	100.00	0.00
-20.63	98.56	1.44
-22.54	93.81	6.19
-23.54	91.09	8.91
-23.88	83.85	16.15
-23.94	80.95	19.05
-23.97	78.70	21.30
-23.99	73.45	26.55
-23.96	72.09	27.91

-23.92	67.78	32.22
-23.89	65.59	34.41
-23.85	62.14	37.86
-23.74	58.37	41.63
-23.69	54.64	45.36
-23.66	52.85	47.15

买实施例4

[0068] 重复实施例1的程序,区别在于将约29克的HF0-1234ze(99%反式,标准沸点-19C)装入沸点计并且以小实测增量的方式添加2-甲基丁烷(标准沸点28C),并且在每一次添加后,同样测量沸点温度。结果在表4中报道。在不存在共沸性能的情况下,更高沸点的2-甲基丁烷的每一次添加将导致混合物的沸点温度的增加。然而,当2-甲基丁烷被添加到HF0-1234时,观察到温度降低,这表明形成了二元极小沸点共沸物,其数量为大于约0至约0.5wt%2-甲基丁烷。在大于约0至约1.5wt%2-甲基丁烷的范围内,组合物的沸点变化达约0.5C或以下,这表明在所示压力在这种范围内共沸物和/或类似共沸物的性能。

表4

HF0-1234/2-甲基丁烷,在14.37psia

T(C)	Wt%反-1234ze	Wt%甲基丁烷
-18.75	100.00	0.00
-18.82	99.89	0.11
-18.80	99.68	0.32
-18.70	99.46	0.54
-18.64	99.03	0.97
-18.62	98.61	1.39