

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815660.9

[51] Int. Cl.

C07C 19/08 (2006.01)

B01D 3/34 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

C09K 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1266096C

[51] Int. Cl. (续)

C11D 17/08 (2006.01)

[22] 申请日 2002.6.10 [21] 申请号 02815660.9

[30] 优先权

[32] 2001.6.8 [33] US [31] 60/297,201

[86] 国际申请 PCT/US2002/018189 2002.6.10

[87] 国际公布 WO2002/100506 英 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.9

[71] 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 M·C·博丹 D·德雷斯勒

G·M·克诺佩克 H·T·法姆

R·R·辛

审查员 晏 杰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

四氟乙烷、五氟丙烷和水的类共沸组合物

[57] 摘要

本发明提供了 1, 1, 1, 2 - 四氟乙烷、1, 1, 1, 3, 3 - 五氟丙烷和水的类共沸组合物, 该组合物符合环境要求并用作冷冻剂、气溶胶喷射剂、计量剂量吸入器、聚合物泡沫体发泡剂、传热介质和气态电介质。

1. 基本上由 1-60 重量% 水、1-60 重量% HFC-245fa 和 98-10 重量% 1,1,1,2-四氟乙烷组成的类共沸组合物, 所述组合物在 100456.26 Pa 下的沸点为 $-25.80^{\circ}\text{C} \pm 4$ 。

5 2. 根据权利要求 1 的类共沸组合物, 基本上由 1-30 重量% 水、1-30 重量% HFC-245fa 和 98-40 重量% 1,1,1,2-四氟乙烷组成。

3. 根据权利要求 1 的类共沸组合物, 基本上由 1-10 重量% 水、1-10 重量% HFC-245fa 和 98-70 重量% 1,1,1,2-四氟乙烷组成。

4. 含有权利要求 1 的类共沸组合物的发泡剂组合物。

10 5. 含有权利要求 2 的类共沸组合物的发泡剂组合物。

6. 含有权利要求 3 的类共沸组合物的发泡剂组合物。

7. 一种制备聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的方法, 包括在含权利要求 1 组合物的挥发性发泡剂存在下, 使能够反应形成聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的组分混合物反应并发泡。

15 8. 一种制备聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的方法, 包括在含权利要求 2 组合物的挥发性发泡剂存在下, 使能够反应形成聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的组分混合物反应并发泡。

9. 一种制备聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的方法, 包括在含权利要求 3 组合物的挥发性发泡剂存在下, 使能够反应形成聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的组分混合物反应并发泡。

20 10. 在含权利要求 1 类共沸组合物的发泡剂存在下, 通过聚异氰酸酯或聚异氰脲酸酯发泡制得的闭孔泡沫组合物。

11. 在含权利要求 2 类共沸组合物的发泡剂存在下, 通过聚异氰酸酯或聚异氰脲酸酯发泡制得的闭孔泡沫组合物。

25 12. 在含权利要求 3 类共沸组合物的发泡剂存在下, 通过聚异氰酸酯或聚异氰脲酸酯发泡制得的闭孔泡沫组合物。

13. 多元醇与含权利要求 1 类共沸组合物的发泡剂的预混物。

14. 多元醇与含权利要求 2 组合物的发泡剂的预混物。

15. 多元醇与含权利要求 3 组合物的发泡剂的预混物。

30 16. 一种含有待喷物和喷射剂的可雾化组合物, 其中所述喷射剂含有权利要求 1 的组合物。

17. 根据权利要求 16 的可雾化组合物, 其中可雾化组合物是气溶

胶。

18. 根据权利要求 17 的可雾化组合物，其中可雾化组合物是化妆用物质。

19. 根据权利要求 17 的组合物，其中待喷物是药物。

5 20. 含有由权利要求 4 的发泡剂制得的泡孔气体的闭孔泡沫塑料。

21. 含有由权利要求 5 的发泡剂制得的泡孔气体的闭孔泡沫塑料。

10 22. 含有由权利要求 6 的发泡剂制得的泡孔气体的闭孔泡沫塑料。

四氟乙烷、五氟丙烷和水的类共沸组合物

相关申请的相互参考

- 5 本申请要求临时申请 60/297,201 的优先权，该临时申请于 2001 年 6 月 8 日向美国专利商标局提交，将其通过引用并入本文中。

发明领域

- 10 本发明提供了四氟乙烷、五氟丙烷和水的类共沸组合物及其用途。

背景

- 15 已发现，基于碳氟化合物的流体在工业上被广泛应用，包括冷冻剂、气溶胶喷射剂、发泡剂、传热介质和气态电介质。由于使用上述某些流体估计会带来环境问题，最好使用具有低臭氧耗竭潜势或甚至是零臭氧耗竭潜势的流体，如氢氟烃类("HFC'类")。因此，最理想的是使用不含氯氟烃类("CFC类")或氢氯氟烃类("HCFC类")的流体。此外，使用单组分流体或使用在沸腾和蒸发条件下不分馏的共沸混合物是可取的。然而，由于共沸的形成不易预见，因此，确定新的对环境安全的
- 20 安全的不分馏混合物颇为复杂。

- 25 在工业上，一直寻找新的基于碳氟化合物的混合物替代品，该混合物被认为是 CFC 类和 HCFC 类的环境安全替代品。尤为使人感兴趣的是含有具有低臭氧耗竭潜势的氢氟烃和非碳氟化合物的混合物。所述混合物是本发明的发明目的。

发明内容

- 30 因此，本发明的目的在于提供基本上由约 1-60 重量%水、约 1-60 重量% HFC-245fa 和约 98-10 重量% 1,1,1,2-四氟乙烷组成的类共沸组合物，所述组合物在 100456.26 Pa (14.57psia) 下的沸点为 -25.80℃±4。

 在本发明的一个实施方案中，所述本发明类共沸组合物基本上由约 1-30 重量%水、约 1-30 重量% HFC-245fa 和约 98-40 重量%

1, 1, 1, 2-四氟乙烷组成。

在本发明的另一个实施方案中, 所述本发明类共沸组合物基本上由约 1-10 重量% 水、约 1-10 重量% HFC-245fa 和约 98-70 重量% 1, 1, 1, 2-四氟乙烷组成。

5 本发明的另一个目的在于提供含有所述本发明类共沸组合物的发泡剂组合物。

10 本发明的另一个目的是提供制备聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的方法, 包括在含所述本发明类共沸组合物的挥发性发泡剂存在下, 使能够反应形成聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的组分混合物反应并发泡。

本发明的又一个目的在于提供在含所述本发明类共沸组合物的发泡剂存在下, 通过聚异氰酸酯或聚异氰脲酸酯发泡制得的闭孔泡沫组合物。

15 本发明的再一个目的是提供多元醇与含所述本发明类共沸组合物的发泡剂的预混物。

本发明的再一个目的是提供含有待喷物和喷射剂的可雾化组合物, 其中所述喷射剂含有所述本发明类共沸组合物。

本发明的再一个目的是提供含有由包含所述本发明类共沸组合物的发泡剂制得的泡孔气体的闭孔泡沫塑料。

20

附图简述

图 1 是含有 1, 1, 1, 2-四氟乙烷、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷和水的组合物的三元沸点图。

25

优选实施方案的详细说明

本发明人开发了几种有助于满足对 CFC 类和 HCFC 类替代品的持续需求的组合物。在一个实施方案中, 本发明提供了含有 1, 1, 1, 2-四氟

30

乙烷("HFC-134a")、1,1,1,3,3-五氟丙烷("HFC-245fa")和水的类共沸组合物。

本发明的优选组合物提供了用于替代当前使用的CFC类和HCFC类的符合环境要求的具有零臭氧耗竭潜势替代品。而且,本发明组合物的特性使得CFC和HCFC替代组合物优于单用1,1,1,2-四氟乙烷、
5 1,1,1,3,3-五氟丙烷或水。

组合物

本发明组合物是类共沸组合物。广义上讲,本发明使用的术语“类共沸”包括严格共沸组合物和具有类共沸混合物特性的组合物。根据
10 基本原理,流体的热力学状态由压力、温度、液相组成和蒸气组成决定。共沸混合物是在上述压力和温度下液相和蒸气组成相同的两组分或多组分体系。在实践中,这意味着,共沸混合物的组分恒沸且在相变过程中不能分离。

类共沸组合物是恒沸或基本恒沸。换句话讲,对于类共沸组合物而言,在沸腾或蒸发过程中形成的蒸气的组成与原始液相的组成相同或基本相同。因此,伴随沸腾或蒸发,液体组成的变化(如果有变化的话)甚微或可以忽略不计。这与非类共沸组合物不同,在非类共沸组合物沸腾或蒸发过程中,液相组成发生显著变化。在所述范围内的
15 本发明所有类共沸组合物和在所述范围之外的某些组合物是类共沸的。
20

本发明类共沸组合物可含有不形成新的类共沸体系的其它组分或含有不在第一馏分中的其它组分。所述第一馏分是蒸馏塔在全回流条件下达到稳态操作后产生的初馏分。确定添加某种组分是否形成新的类共沸体系并导致超出本发明范围的一种方法是:将含该组分的组合物试样在预期可将非共沸混合物分离为单独组分的条件下蒸馏。如果
25 含该附加组分的混合物是非类共沸的,则附加组分会从类共沸组分中分馏出来。如果混合物是类共沸的,则可以获得一些有限量的第一馏分,该馏分含有所有混合物组分并且是恒沸的或具有与单一物质一样的特性。

由此可以推定,类共沸组合物的另一个特征是:存在一些含有不同比例的相同组分的类共沸或恒沸组合物。所有这些组合物均被包括在术语“类共沸”和“恒沸”中。例如,已知,在不同压力下,给定
30

共沸物的组成至少会稍有变化，组合物的沸点也是如此。因此，A和B的共沸物表示一种独特的关系，但是，其组成随温度和/或压力是可变的。由此可见，对于类共沸组合物，存在一些含有不同比例的相同组分的类共沸组合物。所有这些组合物均被包括在本发明使用的术语“类共沸”中。

这些实施方案优选提供了含有约 10-98 重量份 HFC-134a、约 1-60 重量份 HFC-245fa 和约 1-60 重量份水的类共沸组合物，更优选提供了基本上由约 10-98 重量份 HFC-134a、约 1-60 重量份 HFC-245fa 和约 1-60 重量份水组成的类共沸组合物。所述组合物的特征在于：在 100456.26Pa (14.57psia) (753 mmHg) 下，其沸点为 $-25.80^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ ，优选 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

该实施方案的优选、更优选和最优选组合物列于表 1 中。表 1 中的数值范围理解为“大约”的数值。

表 1

组分	优选 (重量%)	更优选 (重量%)	最优选 (重量%)
HFC-134a	10-98	40-98	70-98
HFC-245fa	60-1	30-1	10-1
水	60-1	30-1	10-1

应用和方法

本发明组合物可以作为 CFC 类和 HCFC 类替代品用于很多领域。例如，本发明发明组合物可以用作溶剂、发泡剂、制冷剂、清洗剂和气溶胶。

本发明的一个实施方案涉及含有一种或多种本发明类共沸组合物的发泡剂。在其它实施方案中，本发明提供了可发泡组合物，优选聚氨酯和聚异氰脲酸酯发泡组合物，以及制备泡沫体的方法。在这样的泡沫体实施方案中，可发泡组合物中含有一种或多种本发明类共沸组合物作为发泡剂，正如本领域公知的那样，所述可发泡组合物优选含有一种或多种能在适当条件下反应并发泡形成泡沫或微孔结构的其它组分。本发明方法优选包括提供这样的可发泡组合物并使其在获得泡沫体、优选获得闭孔泡沫塑料的有效条件下反应。本发明还涉及由含

有发泡剂的聚合物泡沫配方制得的泡沫体，优选闭孔泡沫塑料，所述发泡剂含有本发明类共沸组合物。

在本发明泡沫体实施方案中，可以采用或适用本领域的任何公知方法，如在 "Polyurethanes Chemistry and Technology," Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY 中描述的方法，将该文献通过引用并入本文中。通常，这样的优选方法包括将异氰酸酯、多元醇或多元醇混合物、含有一种或多种本发明组合物的发泡剂或发泡剂混合物与其它物质（例如，催化剂、表面活性剂和任选的阻燃剂、着色剂和其它添加剂）混合，来制备聚氨基酯或聚异氰脲酸酯泡沫体。在许多应用中，适宜以预混配方 (pre-blended formulations) 的形式提供聚氨基酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的组分。最典型的是，将泡沫配方预混为两组分。异氰酸酯和任选的某些表面活性剂和发泡剂构成第一组分，通常称为“A”组分。多元醇或多元醇混合物、表面活性剂、催化剂、发泡剂、阻燃剂和其它异氰酸酯活性组分构成第二组分，通常称为“B”组分。因此，通过混合 A 和 B 组分（对于小量生产可以用手工混合，优选用机械混合法），形成块状体、板状体、层压品、现场灌塑面板 (pour-in-place panels) 及其它物件、喷涂泡沫体、泡沫等，容易制得聚氨基酯或聚异氰脲酸酯泡沫体。任选地，其它组分，如阻燃剂、着色剂、辅助发泡剂和甚至是其它多元醇可作为第三料流加入混料端部或反应部位。但是，最适宜的是，如上所述，将它们全部混入 B-组分中。

还可以使用本发明组合物生产热塑性泡沫塑料。例如，可采用常规方法，将常规的泡沫聚氨基酯和聚异氰脲酸酯配方与类共沸组合物混合，制得刚性泡沫塑料。

已发现，用 HFC-134a 发泡的泡沫体的相对初始和经时热导率低并且低温下的尺寸稳定性优良，因此，含有 HFC-134a 的本发明类共沸混合物特别适合用作泡沫发泡剂。特别令人感兴趣的是那些任选还含有其它零臭氧耗竭物质的本发明类共沸组合物，所述的其它零臭氧耗竭物质是，例如，其它氢氟烃类，如二氟甲烷 (HFC-32)、二氟乙烷 (HFC-152)、三氟乙烷 (HFC-143)、四氟乙烷 (HFC-134)、五氟乙烷 (HFC-125)、五氟丙烷 (HFC-245)、六氟丙烷 (HFC-236)、七氟丙烷 (HFC-227)、五氟丁烷 (HFC-365) 和惰性气体，如空气、氮气、二氧化

碳。如果上述氢氟烃类存在异构现象，则可以单独使用各异构体或使用异构体混合物。

还可以将分散剂、泡孔稳定剂和表面活性剂混入发泡剂混合物中。加入表面活性剂，优选加入熟知的硅油作为泡孔稳定剂。一些代表性物质以 DC-193、B-8404 和 L-5340 的品名出售，通常，它们是诸如 US2,834,748、2,917,480 和 2,846,458 中公开的聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物。用于发泡剂混合物的其它任选的添加剂可以包括阻燃剂，如磷酸三(2-氯乙)酯、磷酸三(2-氯丙)酯、磷酸三(2,3-二溴丙)酯、磷酸三(1,3-二氯丙)酯、磷酸氢二铵、各种卤代芳香化合物、氧化铈、铝三水合物、聚氯乙烯等。

在另一个实施方案中，本发明的类共沸组合物可以用作可雾化组合物中的喷射剂，可单独使用或与已知喷射剂合用。该可雾化组合物含有待喷物和喷射剂，或基本上由或由待喷物和喷射剂组成，所述喷射剂含有本发明类共沸组合物，或基本上由或由本发明类共沸组合物组成。该可雾化混合物中还可以存在惰性成份、溶剂和其它物质。优选，该可雾化组合物为气溶胶。合适的待喷物包括，但不限于，化妆用物质，如除臭剂、香料、喷发胶、去垢剂和抛光剂，以及药物，如抗哮喘和抗口臭药物。

在另一个方法实施方案中，提供了从 1,1,1,2-四氟乙烷中除去水的方法，该方法包括蒸馏 1,1,1,2-四氟乙烷、HFC-245fa 和水的混合物，将基本上由 HFC-134a、HFC-245fa 和水组成的共沸或类共沸组合物从以超过所述共沸物浓度的量存在的 HFC-134a 中分离出来。因此，在 HFC-134a 的生产过程中，可以利用 HFC-134a/HFC-245fa/水共沸物来除去大部分水。在工业化生产过程中，HFC-134a 中的微量酸性组分可以通过水洗除去。在水洗后，将 HFC-134a 层进行相分离。因此，在本发明另一实施方案中提供了一种方法，其中，在进行上述蒸馏步骤之前，将 1,1,1,2-四氟乙烷/HFC-245fa/水混合物进行相分离，以除去大部分水。由于存在 HFC-134a/HFC-245fa/水共沸物，因此，HFC-134a 相中的残余量水能被蒸馏出来。随后进行的蒸馏或多步蒸馏能够将微量的水与其它杂质一起除去，以获得所需的纯度。

本发明组合物的组分是市售已知物质或可以通过已知方法制得。优选，这些组分的纯度足够高，以免对体系的冷却或加热特性、恒沸

特性或发泡剂特性产生不利影响。就计量剂量吸入器而言，可以采用有关的 Good Manufacturing Process 来生产这些物质。

根据需要，可以加入其它组分，以调整本发明类共沸组合物的特性。例如，在本发明组合物用作制冷剂的情况下，可以加入油溶性助
5 剂。还可以加入稳定剂及其它物料，以提高本发明组合物的特性。

实施例

采用不用于限制任何方式的下列实施例进一步说明本发明。

实施例 1

10 使用由顶部带有冷凝器的真空套管构成的沸点升高计，向沸点升高计中加入大约 20g HFC-134a，然后加入少量 HFC-245fa，测定增值，并加入少量水，测定增值。当将 HFC-245fa 和水加入到 HFC-134a 中时，观测到温度下降，这表明形成了三元最低共沸混合物。大约 0.1 - 30 重量%的 HFC-245fa 和 0.1 至 9-10 重量%的水，组合物沸点变化
15 化为大约 1℃或更低。研究表 2 所示的三元混合物，该组合物沸点变化为大约 1℃。因此，在该范围内，该组合物具有共沸和/或类共沸特性。

表 2

重量% 134a	重量% 245fa	重量% 水	在 14.57 psia 下的 沸点 (℃)
100.00	0.00	0.00	-25.41
99.06	0.94	0.00	-25.65
95.22	4.78	0.00	-25.8
90.88	9.12	0.00	-25.5
90.68	9.10	0.21	-25.5
89.53	8.99	1.48	-25.5
88.04	8.84	3.13	-25.5
86.59	8.69	4.72	-25.5
85.20	8.55	6.25	-25.5
83.84	8.42	7.74	-25.5
82.53	8.28	9.18	-25.5

图 1 是表 2 所列沸点数据的图解表示。

实施例 2

5 将羟基值为 380 的 100g 聚醚（通过将氧化丙烯加入到蔗糖、丙二醇和水的溶液中获得该聚醚）与用作稳泡剂的 2g 硅氧烷聚醚共聚物和 3g 二甲基环己胺混合。在搅拌条件下，将 100g 该混合物与用作发泡剂的 15g 实施例 1 类共沸组合物充分混合。得到的混合物与 152g 粗 4, 4'-二异氰酸基二苯基甲烷一起发泡。检验得到的刚性泡沫体，发现其质量优良。

10 实施例 3

该实施例说明了使用本发明发泡剂组合物制得的泡沫体的相关热数据。在该实施例中使用下列物料：

多元醇：聚酯和聚醚多元醇的混合物。市售产品。

15 HFC-245fa、HFC-134a：购自 Hnoeywell 的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷、1, 1, 1, 2-四氟乙烷。

表面活性剂 A：聚硅氧烷聚醚共聚物，购自 Goldschmidt。

催化剂 pkg.：购自 Air Products 的胺催化剂混合物。

20 采用诸如 Gusmer H-2000 喷涂泡沫机的喷涂泡沫设备制备两个泡沫体（“F1”和“F2”）。该设备具有注入第三料流气态发泡剂的能力。对于每个或每对发泡剂，按表 3 所示的相同比例制备多元醇、表面活性剂、HFC-245fa、水和催化剂的预混物。混合足量的物料，以装满供给容器和喷雾泡沫机管线。在大的提桶中混合预混物，并用 ITC 混合机（Conn 2" 直径）在 1500 rpm 速度下搅拌，直至达到均匀混合。

25 当混合完成后，将物料加入用于喷涂泡沫机的供给容器中。由与喷涂泡沫机相连的供给容器加入异氰酸酯组分。

在标准喷涂泡沫条件下喷射泡沫，并喷涂在薄纸板上使其起发。经喷枪前的供给管线加入 HFC-134a 气体。记录每个聚氨酯泡沫样品的膏化时间、引发时间、凝胶时间和脱粘时间。

30 在室温下固化泡沫体至少 24 小时。固化后，将块状体修整为均匀大小并测定密度。

测试泡沫体 K 值，结果列于表 3。

表 3

成品 #	F1	F2
组分 (重量份)		
多元醇混合物	75.6	73.6
表面活性剂	1.3	1.1
催化剂 pkg.	2.8	5.5
甘油	1	—
稳定剂	0.11	0.1
水	0.3	0.7
HFC-245fa	19.0	16
HFC-134a	0	7
密度	2.02	2.02
K-值		
75°F	.146	.144

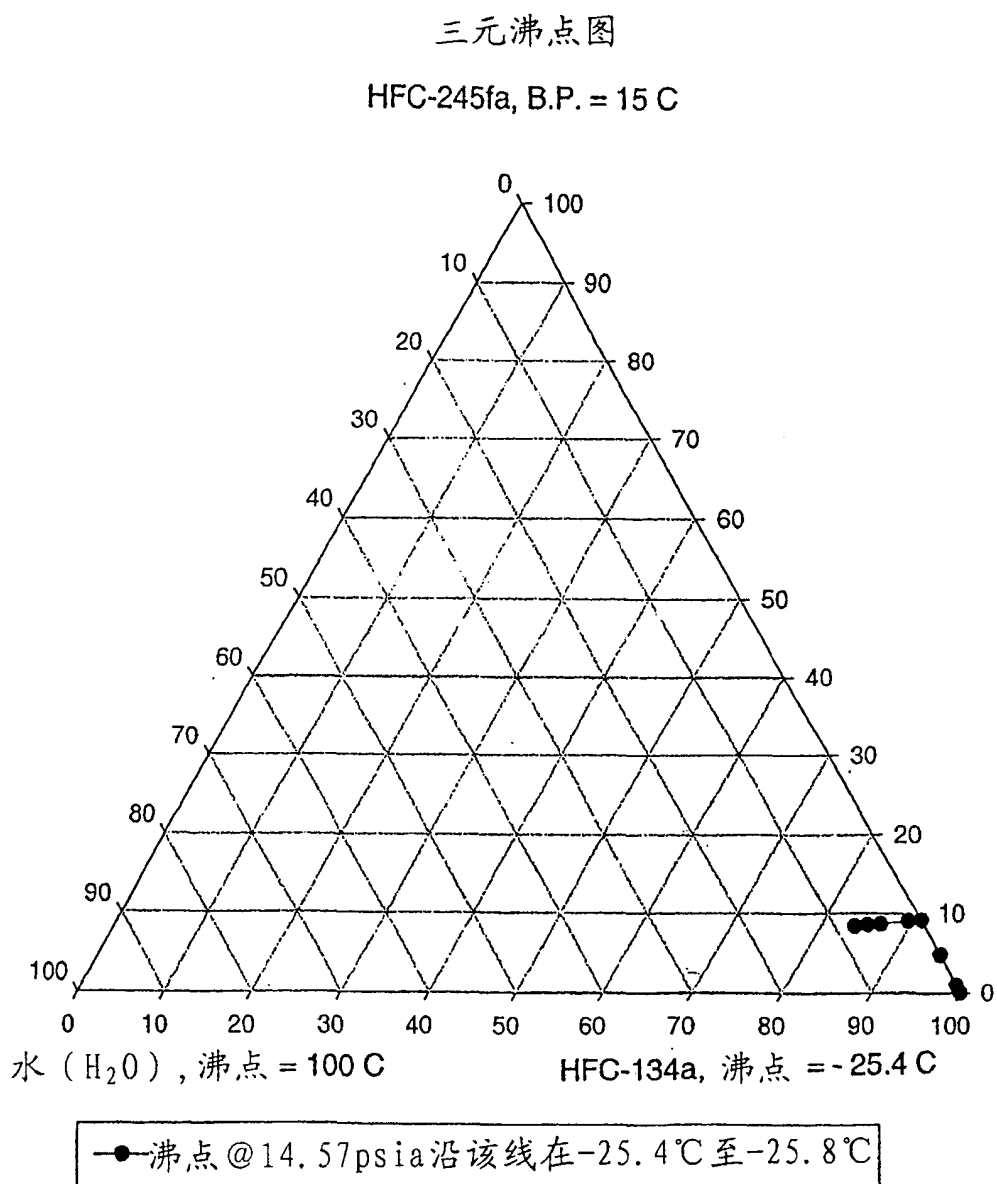


图 1