

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009127112/05, 12.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.12.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.12.2006 US 60/875,077

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2011 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 10.04.2012 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 20040127383 A1, 01.07.2004.**КНУНЯНЦ И.Л. и др. Химический
энциклопедический словарь. Советская
энциклопедия. - М., 1983, с.656. US 6031141
A1, 29.02.2000. US 2006022166 A1, 02.02.2006.
SU 1773926 A1, 07.11.1992. RU 2189544 C2,
20.09.2002.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 15.07.2009(86) Заявка РСТ:
US 2007/025383 (12.12.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/076272 (26.06.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**НАППА Марио Джозеф (US),
МАЙНОР Барбара Хэвилэнд (US),
НЕЛКЕ Чарльз Джозеф (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**Е.И.ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД
КОМПАНИ (US)****(54) КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ 1,2,3,3,3-ПЕНТАФТОРПРОПЕН С СООТНОШЕНИЕМ Z-
И Е-ИЗОМЕРОВ, ОПТИМИЗИРОВАННЫМ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к индустрии охлаждения и кондиционирования воздуха. В частности, изобретение относится к композиции хладагента, содержащей азеотропную или практически азеотропную комбинацию, состоящую из от приблизительно 0,1 до приблизительно 99,9 масс.% Z-1,2,3,3,3-пентафторпропена и от

приблизительно 99,9 до приблизительно 0,1 масс.% E-1,2,3,3,3-пентафторпропена. Также раскрыт способ повышения эффективности охлаждения для 1,2,3,3,3-пентафторпропена, включающий увеличение количества Z-изомера относительно количества E-изомера. Композиция используется для охлаждения и нагревания тел, подлежащих охлаждению и нагреванию. Композиция применяется также

для получения пены, для производства аэрозольных продуктов, для подавления и тушения пламени, предупреждения возгорания или взрыва. Изобретение также относится к композиции, содержащей указанную азеотропную или практически азеотропную комбинацию и по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из фторолефинов, гидрофторуглеродов,

углеводородов, диметилового эфира, CF_3I , диоксида углерода (CO_2) и аммиака. Описанные композиции обладают высокой экологичностью и имеют охлаждающую способность и энергетическую эффективность, сравнимую с используемыми на сегодняшний день материалами. 12 н. и 8 з.п. ф-лы, 3 табл., 3 пр.

RU 2 4 4 7 1 2 0 C 2

RU 2 4 4 7 1 2 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09K 5/04 (2006.01)*C09K 5/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009127112/05, 12.12.2007**(24) Effective date for property rights:
12.12.2007

Priority:

(30) Priority:
15.12.2006 US 60/875,077(43) Application published: **20.01.2011 Bull. 2**(45) Date of publication: **10.04.2012 Bull. 10**(85) Commencement of national phase: **15.07.2009**(86) PCT application:
US 2007/025383 (12.12.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/076272 (26.06.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**NAPPA Mario Dzhozef (US),
MAJNOR Barbara Khehvilehnd (US),
NELKE Charl'z Dzhozef (US)**

(73) Proprietor(s):

E.I.DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI (US)**(54) COMPOSITIONS CONTAINING 1,2,3,3,3-PENTAFLUOROPROPENE WITH Z-AND E-ISOMER RATIO OPTIMISED FOR COOLING EFFICIENCY**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to air-conditioning and refrigeration industry. In particular, the invention relates to a coolant composition containing an azeotropic or near-azeotropic combination consisting of about 0.1-99.9 wt % Z-1,2,3,3,3-pentafluoropropene and about 99.9-0.1 E-1,2,3,3,3-pentafluoropropene. Disclosed also is a method of increasing the cooling efficiency of 1,2,3,3,3-pentafluoropropene by increasing the amount of the Z-isomer relative the amount of the E-isomer. The composition is used to cool and heat bodies which need cooling and heating. The

composition is also used to produce foam, produce aerosol products, to extinguish and suppress a flame and preventing burning or explosion. The invention also relates to a composition containing said azeotropic or near-azeotropic combination and at least one compound selected from a group consisting of fluoroolefins, hydrofluorocarbons, hydrocarbons, dimethyl ether, CF₃I, carbon dioxide (CO₂) and ammonia.

EFFECT: compositions have high environmental friendliness and have refrigerating capacity and energy efficiency comparable to that of currently used materials.

20 cl, 3 tbl, 3 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное описание относится к композициям, содержащим 1,2,3,3,3-пентафторпропен, где соотношение Z- и E-изомеров оптимизировано для эффективности охлаждения. В частности, данное описание относится к азеотропным или практически азеотропным композициям, содержащим Z- и E-1,2,3,3,3-пентафторпропен.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Индустрия охлаждения и кондиционирования воздуха в ответ на требования необходимости на рынке существующих хладагентов, усиливающих глобальное потепление (GWP), заинтересована в идентификации нового хладагента и композиций для теплопереноса. Новые хладагенты или композиции для теплопереноса должны обладать низким GWP, низким потенциалом истощения озона (ODP), быть нетоксичными, не легковоспламеняющимися и иметь охлаждающую способность и энергетическую эффективность, сравнимую с используемыми на сегодняшний день материалами.

Существует необходимость в разработке новых соединений, которые соответствуют всем указанным выше критериям, чтобы заменить хладагент с высоким GWP, и композиций для теплопереноса.

Фторолефины представляют собой новый потенциальный хладагент и композиции для теплопереноса. В частности, некоторые трифторпропены, тетрафторпропены и пентафторпропены обладают всеми необходимыми характеристиками. 1,2,3,3,3-пентафторпропен (HFC-1225уе) раскрыт как обладающий высоким потенциалом в качестве нового хладагента или композиции для теплопереноса. HFC-1225уе включает два различных стереоизомера, а именно Z- и E-изомеры. Любой процесс, который применяется для получения HFC-1225уе, будет давать смесь указанных изомеров.

Данное описание относится к конкретным композициям, содержащим E- и Z-HFC-1225уе, которые обеспечивают более высокую эффективность в устройствах для охлаждения и кондиционирования воздуха.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В данном описании предлагается азеотропная или практически азеотропная композиция, содержащая от приблизительно 0,1 до приблизительно 99,9 мас.% Z-1,2,3,3,3-пентафторпропена (Z-1225уе) и от приблизительно 99,9 до приблизительно 0,1 мас.% E-1,2,3,3,3-пентафторпропена (E-1225уе).

В данном описании также предлагается способ повышения эффективности охлаждения для 1,2,3,3,3-пентафторпропена (HFC-1225уе), где указанный способ включает увеличение количества Z-изомера (Z-1225уе) относительно количества E-изомера (E-1225уе).

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

1,2,3,3,3-пентафторпропен (HFC-1225уе, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$) может существовать в виде одного из двух стереоизомеров, E или Z. Как Z-HFC-1225уе (здесь и в дальнейшем обозначен Z-1225уе; регистрационный номер CAS [5528-43-8]), так и E-HFC-1225уе (здесь и в дальнейшем обозначен E-1225уе; регистрационный номер CAS [5525-10-8]), могут быть получены дегидрофторированием 1,1,1,2,3,3-гексафторпропана в паровой фазе (HFC-236еа, $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2$). В общем, такое дегидрофторирование может быть осуществлено способами, известными из уровня техники. Особенно пригодными являются способы, где используются катализаторы дегидрофторирования, например, такой, как описан в публикации патентной заявки США 2006/0106263 A1.

В ходе получения HFC-1225уе из HFC-236еа образуются как E-, так и Z-изомеры.

Количество каждого изомера в смеси продуктов может варьироваться в зависимости от катализатора и таких переменных реакции, как температура, давление и время контакта с катализатором. Дистилляция может применяться для разделения изомеров или обогащения смеси обоих изомеров в изомер Z-1225ue. Такая дистилляция может
5 включать, например, азеотропную дистилляцию, как описано в РСТ патентной заявке РСТ/US07/19657, поданной 7 сентября 2007 года.

В одном варианте настоящего изобретения предлагается азеотропная или практически азеотропная композиция, содержащая от приблизительно 0,1 до
10 приблизительно 99,9 мас.% Z-1225ue и от приблизительно 99,9 до приблизительно 0,1 мас.% E-1225ue.

В другом варианте настоящего изобретения предлагается композиция, содержащая от приблизительно 60 до приблизительно 99,9 мас.% Z-1225ue и от приблизительно 40 до приблизительно 0,1 мас.% E-1225ue.
15

В другом варианте настоящего изобретения предлагается композиция, содержащая от приблизительно 85 до приблизительно 99,9 мас.% Z-1225ue и от приблизительно 15 до приблизительно 0,1 мас.% E-1225ue.

В другом варианте настоящего изобретения предлагается композиция, содержащая
20 от приблизительно 95 до приблизительно 99,9 мас.% Z-1225ue и от приблизительно 5 до приблизительно 0,1 мас.% E-1225ue.

Такие композиции находят разнообразное применение в рабочих жидкостях, которые включают, среди прочих, средства для расширения пены, растворители, аэрозольные пропелленты, средства для тушения пламени, стерилизующие средства,
25 газообразные диэлектрики, рабочие жидкости энергетического цикла или среды для теплопереноса (например, жидкости для теплопереноса и хладагенты для использования в холодильных системах, рефрижераторах, системах кондиционирования воздуха, тепловых насосах, устройствах для охлаждения и т.п.).

Средство для расширения пены представляет собой летучую композицию, которая
30 расширяет матрицу полимера для формирования клеточной структуры (например, для полиолефинов и полиуретановых пен).

Растворитель представляет собой жидкость, которая удаляет почву с субстрата, или депонирует материал на субстрате, или несет материал.

Аэрозольный пропеллент представляет собой летучую композицию одного или более компонентов, которые обеспечивают давление выше 1 атм, чтобы изгнать материал из емкости.
35

Средство для тушения пламени представляет собой летучую композицию, которая
40 тушит или подавляет пламя.

Стерилизатор представляет собой летучую биоцидную жидкость или смесь, содержащую летучую биоцидную жидкость, которая уничтожает биологически активный материал и т.п.

Средство для теплопереноса (в данном описании также носит название жидкости для теплопереноса, композиции для теплопереноса или жидкой композиции для теплопереноса) представляет собой рабочую жидкость, которую используют для теплопереноса от источника тепла к отводу тепла.
45

В данном описании композиции для теплопереноса представляют собой композиции, используемые для переноса, перемещения или отведения тепла от одного пространства, места, объекта или тела к другому пространству, месту, объекту или телу излучением, проводимостью или конвекцией. Композиция для теплопереноса может быть жидкостью или газообразной жидкостью и может функционировать как
50

вторичный хладагент, обеспечивая средства переноса для охлаждения (или нагревания) от удаленной холодильной (или нагревательной) системы. В некоторых системах композиции для теплопереноса могут оставаться в постоянном состоянии в процессе передачи (т.е. не испаряться и не конденсироваться). Альтернативно, в испаряющих процессах охлаждения также могут использоваться жидкости для теплопереноса.

В данном описании источник тепла может быть определен как какое-либо пространство, место, объект или тело, из которого необходимо перенести или снять тепло. Примерами источников тепла могут быть пространства (открытые или замкнутые), требующие охлаждения или замораживания, такие как холодильная или морозильная установка в супермаркете, строительные пространства, требующие кондиционирования воздуха, или пассажирское купе автомобиля, требующее кондиционирования воздуха. Отвод тепла представляет собой пространство, место, объект или тело, способное к поглощению тепла. Система охлаждения с компрессией паров представляет собой один из примеров такого отвода тепла.

Хладагент представляет собой соединение или смесь соединений, которые функционируют как композиция для теплопереноса в цикле, где композиция подвергается фазовому переходу от жидкости к газу и обратно к жидкому состоянию.

В то время как процесс получения HFC-1225ye фактически дает смесь изомеров, неожиданно было обнаружено, что смеси Z-1225ye и E-1225ye с более высокими уровнями Z-1225ye обеспечивают лучшую охлаждающую емкость и, таким образом, более предпочтительны в качестве хладагента или композиций для теплопереноса.

Охлаждающая емкость представляет собой термин для определения изменения энтальпии хладагента в испарителе за фунт циркулирующего хладагента, т.е. тепло, снятое хладагентом в испарителе за данное время. Охлаждающая емкость представляет собой меру способности хладагента или композиции осуществлять охлаждение. Таким образом, чем выше емкость, тем сильнее охлаждение, которое может быть достигнуто.

Обнаружено, что раскрытые в данном описании композиции являются азеотропными или практически азеотропными композициями. Под азеотропной композицией подразумевается постоянно кипящая смесь двух или более компонентов, которая ведет себя как индивидуальный компонент. Один из способов охарактеризовать азеотропную композицию представляет собой то, что состав паров, образующихся в результате частичного испарения или дистилляции жидкости, такой же, как и состав жидкости, из которой испаряются или дистиллируются пары, т.е. смесь дистиллируется/рециркулирует без изменения состава. Композиции, кипящие при комнатной температуре, характеризуются как азеотропные, поскольку они имеют максимальную или минимальную точку кипения по сравнению с точкой кипения неазеотропной смеси таких же соединений. Азеотропная композиция не будет фракционироваться в пределах системы охлаждения или кондиционирования воздуха в процессе работы, что может снижать эффективность системы. Кроме того, азеотропная композиция не будет фракционироваться при утечке из системы охлаждения или кондиционирования воздуха. В ситуации, где один компонент смеси легковоспламеняющийся, фракционирование при утечке может приводить к образованию легковоспламеняющейся композиции в пределах системы или за пределами системы.

Практически азеотропная композиция (также обычно называется “азеотропподобной композицией”) представляет собой в существенной мере

постоянно кипящий жидкий премикс двух или более веществ, которые по существу ведут себя как единое вещество. Единственный способ характеристики практически азеотропной композиции представляет собой то, что состав паров, образовавшихся при частичном испарении или дистилляции жидкости, в существенной мере такой же, как и состав жидкости, из которой они образовались в результате испарения или дистилляции, т.е. премикс дистиллируется/рециркулирует без существенного изменения состава. Другой способ охарактеризовать практически азеотропную композицию представляет собой то, что давление паров в точке кипения и давление паров в точке росы композиции при конкретной температуре в существенной мере одинаковы. В данном случае композиция является практически азеотропной, если после удаления 50 мас.% композиции, например, испарением или при кипении, разница в давлении паров между начальной композицией и композицией, остающейся после удаления 50 мас.% начальной композиции, менее приблизительно 10%.

Азеотропные или практически азеотропные композиции не приводят к существенному разделению при утечке из оборудования. В некоторых видах оборудования может происходить потеря хладагента или композиции при теплопереносе в ходе работы оборудования из-за утечки в уплотнениях вала, шланговых соединениях, спаянных соединениях и поврежденных трубах или в ходе ремонта и обслуживания оборудования, что ведет к выбросу композиции для теплопереноса в атмосферу. Если хладагент или композиция для теплопереноса в оборудовании не является чистым компонентом, азеотропной или азеотроподобной композицией, состав композиции для теплопереноса может изменяться при возникновении течи или выброса в атмосферу из оборудования. Изменения состава композиции могут вести к ухудшению охлаждающей эффективности композиции для теплопереноса.

Композиции, раскрытые в данном описании, могут дополнительно содержать другие соединения, выбранные из группы, состоящей из фторолефинов, гидрофторуглеродов, углеводородов, диметилового эфира, CF_3I , диоксида углерода (CO_2) и аммиака.

Фторолефины, которые могут входить в композиции, раскрытые в данном описании, включают ненасыщенные соединения, содержащие углерод, фтор и необязательно водород. Такие фторолефины могут включать 2,3,3,3-тетрафторпропен ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ или HFC-1234yf); 1,3,3,3-тетрафторпропен ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ или HFC-1234ze); 3,3,3-трифторпропен ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ или HFC-1243zf); и 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ или HFC-1336mzz) и другие, как описано в патентной заявке США № 11/589588, поданной 30 октября 2006 года.

Фторолефиновые соединения, которые могут быть включены в композиции, раскрытые в данном описании, могут существовать в виде различных конфигурационных изомеров или стереоизомеров. Настоящее изобретение включает все индивидуальные конфигурационные изомеры, индивидуальные стереоизомеры или какую-либо их комбинацию или смесь. Например, подразумевается, что 1,3,3,3-тетрафторпропен (или HFC-1234ze) означает Z-изомер, E-изомер или любую комбинацию или смесь обоих изомеров в любом соотношении.

Гидрофторуглероды, которые могут входить в композиции, раскрытые в данном описании, включают насыщенные соединения, содержащие углерод, водород и фтор. Конкретно подходящими являются гидрофторуглероды, содержащие 1-7 атомов углерода с точкой кипения от -90 до 80°C при нормальных условиях. Гидрофторуглероды представляют собой коммерческие продукты, доступные из

целого ряда источников, таких как E. I. du Pont de Nemours and Company, Fluoroproducts, Wilmington, DE, 19898, США, или могут быть получены способами, известными из уровня техники. Характерные гидрофторуглеродные соединения включают, не ограничиваясь ими, фторметан (CH_3F , HFC-41), дифторметан (CH_2F_2 , HFC-32),

5 трифторметан (CHF_3 , HFC-23), пentaфторэтан (CF_3CHF_2 , HFC-125), 1,1,2,2-тетрафторэтан (CHF_2CHF_2 , HFC-134), 1,1,1,2-тетрафторэтан ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a), 1,1,1-трифторэтан (CF_3CH_3 , HFC-143a), 1,1-дифторэтан (CHF_2CH_3 , HFC-152a), фторэтан ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-161), 1,1,1,2,2,3,3-гептафторпропан ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-227ca),

10 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан ($\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$, HFC-227ea), 1,1,2,2,3,3-гексафторпропан ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-236ca), 1,1,1,2,2,3-гексафторпропан ($\text{CF}_3\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-236cb), 1,1,1,2,3,3-гексафторпропан ($\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$, HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC-236fa), 1,1,2,2,3-пентафторпропан ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-245ca), 1,1,1,2,2-пентафторпропан ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-245cb),

15 1,1,2,3,3-пентафторпропан ($\text{CHF}_2\text{CHFCHF}_2$, HFC-245ea), 1,1,1,2,3-пентафторпропан ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-245eb), 1,1,1,3,3-пентафторпропан ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-245fa), 1,2,2,3-тетрафторпропан ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-254ca), 1,1,2,2-тетрафторпропан ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-254cb), 1,1,2,3-тетрафторпропан ($\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-254ea), 1,1,1,2-тетрафторпропан ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$, HFC-254eb), 1,1,3,3-тетрафторпропан ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-254fa), 1,1,1,3-тетрафторпропан ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-254fb), 1,1,1-трифторпропан ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, HFC-263fb), 2,2-дифторпропан ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-272ca), 1,2-дифторпропан ($\text{CH}_2\text{FCHFCH}_3$, HFC-272ea), 1,3-дифторпропан ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-272fa), 1,1-дифторпропан ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, HFC-272fb), 2-фторпропан ($\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$, HFC-281ea), 1-фторпропан ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_3$, HFC-281fa), 1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутан ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-338psc), 1,1,1,2,2,4,4,4-октафторбутан ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-338mf), 1,1,1,3,3-пентафторбутан ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-365mfc), 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-декафторпентан ($\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$, HFC-43-10mee) и 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-тетрадекафторгептан ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-63-14mee).

Следует отметить композиции, раскрытые в данном описании, которые содержат по меньшей мере один гидрофторуглерод, выбранный из группы, состоящей из HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-143a, HFC-152a, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-245fa и HFC-365mfc.

Углеводороды, которые могут быть включены в композиции, раскрытые в данном описании, включают соединения, содержащие только углерод и водород. Конкретно, подходящими являются соединения, содержащие 3-7 атомов углерода. Углеводороды

40 доступны на рынке от многочисленных поставщиков. Характерные углеводороды включают, не ограничиваясь ими, пропан, н-бутан, изобутан, циклобутан, н-пентан, 2-метилбутан, 2,2-диметилпропан, циклопентан, н-гексан, 2-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 3-метилпентан, циклогексан, н-гептан и циклогептан.

Другие соединения, которые могут входить в композиции, раскрытые в данном описании, включают по меньшей мере одно выбранное из группы, состоящей из ДМЭ (диметиловый эфир), йодтрифторметан (CF_3I), диоксид углерода (CO_2) и аммиак (NH_3). Все эти соединения коммерчески доступны или могут быть получены известными способами. Различные другие компоненты или добавки могут присутствовать в

50 композициях, раскрытых в данном описании. Указанные другие компоненты включают смазывающие вещества, обычно используемые в системах охлаждения и кондиционирования, в том числе полиалкиленгликоли (ПАГ), эфиры полиолов (ЭПО), поливиниловые эфиры (ПВЭ), минеральные масла, алкилбензолы, синтетические

парафины, синтетические нафтенy и поли(альфа)олефины. Дополнительно стабилизаторы, например вещества, которые связывают воду, вещества, которые связывают кислоту, антиоксиданты и др., могут присутствовать в композициях, раскрытых в данном описании.

В одном варианте настоящего изобретения предлагается способ повышения охлаждающей емкости для HFC-1225ye, включающий увеличение количества Z-изомера относительно количества E-изомера. Количество E-1225ye, присутствующее в смеси Z-1225ye и E-1225ye, будет зависеть от переменных процесса, используемых в производственном процессе. Количество E-1225ye может быть уменьшено дистилляцией, например азеотропной дистилляцией, как описано во временной патентной заявке США № 60/843020. Таким образом, можно управлять количеством E-1225ye в смеси Z-1225ye и E-1225ye и точно регулировать охлаждающую емкость, которую обеспечивает смесь.

Системы охлаждения сжатием пара, кондиционирования воздуха или теплового насоса включают испаритель, компрессор, конденсатор и устройство для расширения. В цикле сжатия паров повторно используется хладагент в несколько стадий, где эффект охлаждения достигается на одной стадии и эффект нагревания - на другой стадии. Вкратце цикл может быть описан следующим образом. Жидкий хладагент попадает в испаритель через устройство для расширения, и жидкий хладагент кипит в испарителе при низкой температуре с образованием газа и охлаждающим эффектом. Газ с низким давлением входит в компрессор, где газ сжимают, чтобы поднять его давление и температуру. Газообразный хладагент под высоким давлением (сжатый) далее входит в конденсатор, где хладагент конденсируется и отдает тепло окружающей среде. Хладагент возвращается в устройство для расширения, в котором жидкость расширяется от более высокого уровня давления в конденсаторе до низкого уровня давления в испарителе, таким образом повторяя цикл.

Настоящее изобретение дополнительно относится к способу получения охлаждающего эффекта, который включает испарение композиций по настоящему изобретению в непосредственной близости от тела, которое подлежит охлаждению, с последующей конденсацией указанных композиций.

Настоящее изобретение дополнительно относится к способу получения тепла, который включает конденсацию композиций по настоящему изобретению в непосредственной близости от тела, которое подлежит нагреванию, с последующим испарением указанных композиций.

В другом варианте настоящее изобретение относится к композициям для расширения пены, содержащим фторолефинсодержащие композиции по настоящему изобретению, как описано в данном описании, для применения в получении пены. В других вариантах изобретения предлагаются пенообразующие композиции, предпочтительно композиции полиуретановой и полиизоцианатной пены, и способ получения пен. В таких вариантах пены одна или более представленных фторолефинсодержащих композиций включены в качестве средства для расширения пены в пенообразующие композиции, где композиция предпочтительно содержит один или больше дополнительных компонентов, способных вступать в реакцию с образованием пены в соответствующих условиях, для образования пены или губчатой структуры. Любой из способов, хорошо известных из уровня техники, например, описанных в "Polyurethanes Chemistry and Technology", том I и II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, N.Y., может применяться или быть адаптирован для применения в соответствии с вариантами пены по настоящему изобретению.

Настоящее изобретение дополнительно относится к способу образования пены, который включает: (а) добавление пенообразующей композиции фторолефинсодержащей композиции по настоящему изобретению; и (b) реакцию пенообразующей композиции в условиях, эффективных для образования пены.

Другой вариант настоящего изобретения относится к применению фторолефинсодержащих композиций, как описано в данном описании, для применения в качестве пропеллентов в композициях спреев. Дополнительно настоящее изобретение относится к композиции спрея, содержащей фторолефинсодержащие композиции, как описано в данном описании. Активный ингредиент, который разбрызгивают вместе с инертными ингредиентами, растворителями и другими материалами, также может присутствовать в композиции спрея. Предпочтительно композиция спрея представляет собой аэрозоль. Подходящие активные материалы для разбрызгивания включают, не ограничиваясь ими, косметические материалы, такие как дезодоранты, духи, спреи для волос, чистящие средства и полирующие средства, а также лекарственные средства, такие как средства для лечения астмы и средства для устранения плохого запаха изо рта.

Настоящее изобретение дополнительно относится к способу производства аэрозольных продуктов, который включает стадию добавления фторолефинсодержащей композиции, как описано в данном описании, к активным ингредиентам в аэрозольной емкости, где указанная композиция функционирует как пропеллент.

В дальнейшем аспекте предлагаются способы подавления пламени, где указанные способы включают контакт пламени с жидкостью, содержащей фторолефинсодержащую композицию по настоящему изобретению. Могут применяться любые подходящие способы для обеспечения контакта пламени с настоящей композицией. Например, фторолефинсодержащую композицию по настоящему изобретению можно разбрызгивать, разливать и т.п. на пламя, или по меньшей мере часть пламени может быть погружена в композицию для подавления пламени. В свете раскрытия данного изобретения специалисты в данной области смогут легко приспособить различные традиционные аппараты и способы подавления пламени для применения в настоящем изобретении.

В дальнейшем варианте предлагаются способы тушения или подавления пламени в применении «полного заливания», которые включают средства, содержащие фторолефинсодержащую композицию по настоящему изобретению; помещение средства в герметизированную систему для высвобождения; и высвобождение средства в зоне, где необходимо потушить или подавить пламя.

В другом варианте предлагаются способы инертирования зоны, чтобы воспрепятствовать возгоранию или взрыву, которые включают обеспечение средства, содержащего фторолефинсодержащую композицию по настоящему изобретению; помещение средства в герметизированную систему выпуска; и высвобождение средства в зоне, где необходимо потушить или подавить пламя.

Термин “тушение” обычно используется для обозначения полного устранения пламени; тогда как “подавление” часто используется для обозначения уменьшения, но не обязательно полного устранения пламени или взрыва. В данном описании термины “тушение” и “подавление” будут применяться равнозначно. Существует четыре общих типа применения углеводородов для защиты от пламени и взрыва. (1) При применении для тушения или подавления с «полным заливанием» средство высвобождают в пространство, чтобы обеспечить концентрацию, достаточную для тушения или

подавления существующего пламени. Применение «полного заливания» включает защиту прилегающих потенциально занятых пространств, таких как компьютерные комнаты, а также специализированных, часто незанятых пространств, таких как машинные корзины в авиации и машинные отсеки в транспортных средствах. (2) При применении протекания средство наносят непосредственно на пламя или в зоне пламени. Это обычно достигается с использованием ручных колесных или переносных модулей. Во втором способе, включенном в качестве протекания, применяют “локализованную” систему, которая высвобождает средство в направлении пламени из одного или более фиксированных сопел. Локализованные системы могут активироваться вручную или автоматически. (3) При подавлении взрыва фторолефинсодержащую композицию по настоящему изобретению высвобождают для подавления взрыва, который уже был инициирован. Термин “подавление” обычно используется для такого применения, поскольку взрыв обычно самоограничивается. Однако использование этого термина не обязательно подразумевает, что взрыв не гасится средством. При таком применении обычно используется детектор для обнаружения расширяющегося огненного шара от взрыва, и средство высвобождается быстро, чтобы подавить взрыв. Подавление взрыва применяют в основном, но не исключительно, в защитных целях. (4) Для инертирования фторолефинсодержащую композицию по настоящему изобретению высвобождают в пространство, чтобы препятствовать инициации взрыва или возгорания. Часто система, подобная или идентичная используемой для «полного заливания» пламени, применяется для тушения или подавления. Обычно обнаруживается присутствие опасного состояния (например, опасные концентрации легковоспламеняющихся или взрывчатых газов), и фторолефинсодержащую композицию по настоящему изобретению далее высвобождают, чтобы воспрепятствовать взрыву или появлению пламени до момента, когда состояние можно будет устранить.

Способ гашения можно осуществлять введением композиции в зону, окружающую пламя. Может применяться любой из известных способов введения при условии, что подходящие количества композиции высвобождаются в прилегающую область с подходящими промежутками. Например, композиция может быть введена протеканием, например, с использованием обычного портативного (или стационарного) оборудования для тушения пламени; разбрызгивания; или заливания, например высвобождения (с использованием подходящего трубопровода, клапанов и средств контроля), композиции в прилегающую зону, окружающую пламя. Композиция необязательно может быть соединена с инертным пропеллентом, например азотом, аргоном, продуктами распада глицидилазидных полимеров или диоксидом углерода, чтобы увеличить скорость высвобождения композиции из оборудования для протекания или заливания.

Предпочтительно способ гашения включает введение фторолефинсодержащей композиции по настоящему изобретению в огонь или пламя в количестве, достаточном для тушения огня или пламени. Специалисту в данной области будет понятно, что количество средства для подавления пламени, необходимое для погашения конкретного возгорания, будет зависеть от природы и степени угрозы. Если средство для подавления пламени предусматривается вводить заливанием, данные испытания в корпусной горелке полезны для определения количества или концентрации средства для угнетения пламени, необходимого для тушения конкретного вида и размера пламени.

Лабораторные испытания, подходящие для определения эффективных интервалов

концентрации фторолефинсодержащих композиций при использовании в сочетании с тушением или подавлением пламени при применении для полного заливания или инертирования возгорания, описаны, например, в патенте США № 5759430.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Дегидрофторирование HFC-236ea до HFC-1225ue (E- и Z-изомеры) над углеродным катализатором

В реактор из никелевого сплава Hastelloy™ (внешний диаметр 2,54 см × внутренний диаметр 2,17 см × длина 24,1 см) загружают 14,32 г (25 мл) трехмерной матрицы сферического (8 меш) пористого углеродного материала, полученного в существенной мере, как описано в патенте США № 4978649. Заполненную часть реактора нагревают керамическим ленточным нагревателем 5"×1". Термопара, размещенная между стенкой реактора и нагревателем, измеряет температуру реактора. После загрузки в реактор углеродного материала через реактор пропускают азот (10 мл/мин, $1,7 \times 10^{-7}$ м³/с), температуру повышают до 200°C в течение периода 1 час и поддерживают такую температуру в течение еще 4 часов. Затем температуру реактора повышают до требуемой рабочей температуры и начинают пропускание через реактор потока HFC-236ea и азота.

Отбирают пробы части общего выхода из реактора в режиме on-line для анализа органических продуктов с использованием газового хроматографа, оборудованного селективным детектором массы (ГХ-МС); результаты приведены в таблице 1.

Большую часть выхода из реактора, содержащего органические продукты, а также неорганическую кислоту, например HF, обрабатывают водным раствором щелочи для нейтрализации.

Таблица 1

Температура реактора (°C)	Подача HFC-236ea (мл/мин)	Подача N ₂ (мл/мин)	% площади по данным ГХ			
			Z-1225ue	E-1225ue	Непрореагировавший HFC-236ea	Неизвестные
200	10	20	0,03	не определяли	99,97	не определяли
250	10	20	0,2	0,03	99,8	не определяли
300	10	20	1,4	0,22	98,4	0,01
350	10	20	5,4	0,96	93,1	0,5
400	10	20	38,1	9,0	51,7	1,1
400	10	10	37,9	8,7	51,6	1,8
400	10	5	42,6	9,5	46,7	1,2
400	10	40	13,2	2,5	71,6	12,7

Пример 2

Данные по эффективности охлаждения

В таблице 2 показана эффективность охлаждения для различных смесей E-1225ue и Z-1225ue по сравнению с чистым Z-1225ue. В таблице 2 Evap Pres представляет собой давление испарителя, Cond Pres - давление конденсатора и Comp Disch T - температуру высвобождения из компрессора. Данные основаны на следующих условиях.

Температура испарителя	40,0°F (4,4°C)
Температура конденсатора	110,0°F (43,3°C)
Количество, охлажденное ниже температуры конденсации	10,0°F (5,5°C)
Температуру возвратного газа	60,0°F (15,6°C)
Эффективность компрессора	100%

Следует отметить, что перегрев входит в охлаждающую емкость.

Таблица 2

Композиция Z-1225уе/ E-1225уе (мас.%)	Давление испарителя (фунт/дюйм ²)	Давление испарителя (кПа)	Давление конденсатора (фунт/дюйм ²)	Давление конденсатора (кПа)	Температура высвобождения из компрессора Т (F)	Температура высвобождения из компрессора Т (C)	Емкость (Btu/мин)	Емкость (кВт)	Емкость относительно чистого Z-1225уе
100/0	37,6	259	124,0	855	127,2	52,9	181,6	3,51	100%
99,9/0,1	37,6	259	124,0	855	127,2	52,9	181,6	3,51	100%
99/1	37,5	259	123,8	854	127,2	52,9	181,2	3,50	100%
95/5	37,2	256	122,7	846	127,2	52,9	179,4	3,47	99%
90/10	36,8	254	121,2	836	127,1	52,8	177,4	3,43	98%
85/15	36,5	252	119,8	826	126,9	52,7	175,7	3,40	97%
80/20	36,1	249	118,5	817	126,7	52,6	173,6	3,36	96%
70/30	35,4	244	115,7	798	126,6	52,6	169,9	3,29	94%
60/40	34,6	239	112,9	778	126,3	52,4	166,0	3,21	91%
50/50	33,8	233	110,2	760	126,2	52,3	162,1	3,14	89%
40/60	33,1	228	107,6	742	125,9	52,2	158,3	3,06	87%

Приведенные выше данные показывают, что композиции с содержанием E-1225уе менее приблизительно 40 мас.% демонстрируют менее приблизительно 10% потери емкости. Дополнительно композиции с содержанием E-1225уе менее приблизительно 15 мас.% демонстрируют менее приблизительно 3% потери емкости. Наконец, композиции с содержанием менее приблизительно 5 мас.% E-1225уе демонстрируют менее приблизительно 1% потери емкости.

Пример 3

Влияние утечки паров

В емкость помещают начальную композицию при температуре 25°C и начальное давление паров композиции измеряют. Композиции позволяют вытечь из емкости, тогда как температуру удерживают постоянной до тех пор, пока не вытечет 50 мас.% начальной композиции, и в этой точке измеряют давление паров композиции, оставшейся в сосуде. Вычисленные результаты показаны в таблице 3.

Таблица 3

Композиция Z-1225уе/E-1225уе (мас.%)	Начальное давление (фунт/дюйм ²)	Начальное давление (кПа)	Давление после 50% выхода (фунт/дюйм ²)	Давление после 50% выхода (кПа)	Изменение давления (%)
0,1/99,9	62,7	432	62,7	432	0,0%
1/99	62,8	433	62,8	433	0,0%
10/90	63,8	440	63,7	439	0,2%
20/80	65,0	448	64,7	446	0,5%
30/70	66,1	456	65,8	454	0,5%
40/60	67,3	464	66,9	461	0,6%
50/50	68,5	472	68,1	470	0,6%
60/40	69,7	481	69,3	478	0,6%
70/30	70,8	488	70,6	487	0,3%
80/20	71,9	496	71,7	494	0,3%
90/10	72,9	503	72,8	502	0,1%
99/1	73,7	508	73,7	508	0,0%
99,9/0,1	73,7	508	73,7	508	0,0%

Разница в давлении паров между начальной композицией и композицией, остающейся после выхода 50 мас.%, меньше приблизительно 10% для композиций по настоящему изобретению. Это показывает, что композиции, содержащие от приблизительно 0,1 до приблизительно 99,9 мас.% Z-1225уе и от приблизительно 99,9 до приблизительно 0,1 мас.% E-1225уе, представляют собой азеотропные или практически азеотропные композиции.

Формула изобретения

1. Композиция, содержащая азеотропную или практически азеотропную комбинацию, состоящую из от приблизительно 0,1 до приблизительно 99,9 мас.% Z-

1,2,3,3,3-пентафторпропена и от приблизительно 99,9 до приблизительно 0,1 мас.% E-1,2,3,3,3-пентафторпропена.

2. Композиция по п.1, содержащая от приблизительно 60 до приблизительно 99,9 мас.% Z-1,2,3,3,3-пентафторпропена и от приблизительно 40 до приблизительно 0,1 мас.% E-1,2,3,3,3-пентафторпропена.

3. Композиция по п.1, содержащая от приблизительно 85 до приблизительно 99,9 мас.% Z-1,2,3,3,3-пентафторпропена и от приблизительно 15 до приблизительно 0,1 мас.% E-1,2,3,3,3-пентафторпропена.

4. Композиция по п.1, содержащая от приблизительно 95 до приблизительно 99,9 мас.% Z-1,2,3,3,3-пентафторпропена и от приблизительно 5 до приблизительно 0,1 мас.% E-1,2,3,3,3-пентафторпропена.

5. Композиция по п.1, содержащая дополнительное соединение, выбранное из группы, состоящей из фторолефинов, гидрофторуглеродов, углеводородов, диметилового эфира, CF_3I , диоксида углерода (CO_2) и аммиака.

6. Композиция по п.5, где указанный гидрофторуглерод включает по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из дифторметана, пентафторэтана, 1,1,1,2-тетрафторэтана, 1,1,1-трифторэтана, 1,1-дифторэтана, 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана, 1,1,1,3,3,3-гексафторпропана, 1,1,1,3,3-пентафторпропана и 1,1,1,3,3-пентафторбутана.

7. Композиция по п.5, где указанный фторолефин включает по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из 2,3,3,3-тетрафторпропена, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 3,3,3-трифторпропена и 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутена.

8. Композиция по п.1, дополнительно содержащая смазывающее вещество, выбранное из группы, состоящей из полиалкиленгликолей (ПАГ), эфиров полиола (ЭПО), поливиниловых эфиров (ПВЭ), минеральных масел, производных алкилбензола, синтетических парафинов, синтетических нафтен и поли(альфа)олефинов.

9. Способ повышения эффективности охлаждения для 1,2,3,3,3-пентафторпропена, где указанный способ включает увеличение количества Z-изомера относительно количества E-изомера.

10. Способ охлаждения, включающий испарение композиции по п.1 в непосредственной близости от тела, которое подлежит охлаждению, с последующей конденсацией указанной композиции.

11. Способ нагревания, включающий конденсацию композиции по п.1 в непосредственной близости от тела, подлежащего нагреванию, с последующим испарением указанной композиции.

12. Вспенивающее средство, содержащее композицию по п.1 и дополнительные компоненты, способные вступить в реакцию с образованием пены.

13. Способ образования пены, включающий:

(а) добавление композиции по п.1 в качестве средства для расширения пены в пенообразующие композиции, где композиция содержит один или больше дополнительных компонентов, способных вступить в реакцию с образованием пены; и
(б) реакцию пенообразующей композиции в условиях, эффективных для образования пены.

14. Поддающаяся разбрызгиванию композиция, содержащая композицию по п.1.

15. Способ производства аэрозольных продуктов, включающий стадию добавления композиции по п.1 к активным ингредиентам в аэрозольной емкости, где указанная композиция функционирует как пропеллент.

16. Способ подавления пламени, включающий контакт пламени с жидкостью, содержащей композицию по п.1.

17. Способ тушения или подавления пламени при применении «полного заливания», включающий:

- (а) обеспечение средства, содержащего композицию по п.1;
- (б) размещение средства в герметичной системе для высвобождения; и
- (в) высвобождение средства в зоне для тушения или подавления в данной зоне.

18. Способ инертирования зоны для предупреждения возгорания или взрыва, включающий:

- (а) обеспечение средства, содержащего композицию по п.1;
- (б) размещение средства в герметичной системе для высвобождения; и
- (в) высвобождение средства в зоне для предупреждения возгорания или взрыва.

19. Композиция, содержащая азеотропную или практически азеотропную комбинацию, содержащую от приблизительно 0,1 до приблизительно 99,9 мас.% Z-1,2,3,3,3-пentaфторпропена и от приблизительно 99,9 до приблизительно 0,1 мас.% E-1,2,3,3,3-пentaфторпропена, где композиция содержит по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из углеводородов, диметилового эфира, CF_3I , диоксида углерода (CO_2), аммиака, диформетана, пentaфторэтана, 1,1,1,2-тетрафторэтана, 1,1,1-трифторэтана, 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана, 1,1,1,3,3,3-гексафторпропана, 1,1,1,3,3-пentaфторбутана, 2,3,3,3-тетрафторпропена, 1,3,3,3-тетрафторпропена и 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутена.

20. Способ по п.9, в котором азеотропная или практически азеотропная комбинация Z-изомера и E-изомера сохраняется.