



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006142192/04**, **29.04.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.04.2005

(30) Конвенционный приоритет:
29.04.2004 US 10/837,526

(43) Дата публикации заявки: **10.06.2008**

(45) Опубликовано: **10.10.2010** Бюл. № **28**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **JP 04-110388 A**, **10.04.1992**. **US 3884828 A**, **20.05.1975**. **US 3723318 A**, **27.03.1973**. **EP 0398147 A**, **22.11.1990**. **US 5714083 A**, **03.02.1998**. **US 6111150 A**, **29.08.2000**. **RU 2140955 C1**, **10.11.1999**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **29.11.2006**

(86) Заявка РСТ:
US 2005/014874 (29.04.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/108522 (17.11.2005)

Адрес для переписки:
**119034, Москва, Пречистенский пер., 14,
стр.1, 4 этаж, "Гоулингз Интернэшнл Инк.",
Ю.В.Дементьевой**

(72) Автор(ы):

**СИНГХ Раджив Р. (US),
ФАМ Ханг Т. (US),
ХЕРЕНА Луис Е. (US),
ДИРИНДЖЕР Джереми Н. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

ХОНЕЙВЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ, ИНК. (US)

**(54) КОМПОЗИЦИЯ И СОДЕРЖАЩИЕ ЕЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЬ, ХЛАДАГЕНТ,
ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЬ И РАСПЫЛЯЕМАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к близкой к азеотропной композиции, применимой, в частности, в качестве хладагента, пропеллента, пенообразователя и теплоносителя, содержащей транс-1,3,3,3-пентафторпропан (ТрансНФО-1234ze) и соединение, которое выбирают из группы, состоящей из 1,1-дифторэтана («HFC-152a»),

1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана («CHFC-227ea»), 1,1,1,2-тетрафторэтана («HFC-134a»), 1,1,1,2,2-пентафторэтана («HFC-125»).

Изобретение также относится к способам применения близкой к азеотропной композиции. Технический результат - композиции с низким потенциалом в истощении озонового слоя. 16 н. и 37 з.п. ф-лы, 4 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2006142192/04, 29.04.2005**(24) Effective date for property rights:
29.04.2005(30) Priority:
29.04.2004 US 10/837,526(43) Application published: **10.06.2008**(45) Date of publication: **10.10.2010 Bull. 28**(85) Commencement of national phase: **29.11.2006**(86) PCT application:
US 2005/014874 (29.04.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/108522 (17.11.2005)

Mail address:
**119034, Moskva, Prechistsenskij per., 14, str.1, 4
ehtazh, "Goulingz Internehshnl Ink.",
Ju.V.Dement'evoy**

(72) Inventor(s):

**SINGKh Radzhiv R. (US),
FAM Khang T. (US),
KhERENA Luis E. (US),
DIRINDZhER Dzheremi N. (US)**

(73) Proprietor(s):

KhONEJVELL INTERNEhShNL, INK. (US)

(54) COMPOSITION AND HEAT CARRIER, COOLANT, FOAMING AGENT AND SPUTTERING COMPOSITION CONTAINING SAID COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a composition which is close to azeotropic, which is used particularly as a coolant, propellant, foaming agent and heat carrier, containing trans-1,3,3,3-pentafluoropropane (transHFO-1234ze) and a compound which is selected from a group consisting of 1,1-difluoroethane (HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-

heptafluoropropane (CHFC-227ea), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1,1,2,2-pentafluoroethane (HFC-125). The invention also relates to methods of using the composition which is close to azeotropic.

EFFECT: composition with low ozone depletion potential.

53 cl, 4 tbl, 4 ex

Область техники

Настоящее изобретение в целом относится к композициям на основе 1,1,3,3-тетрафторпропена. Более конкретно настоящее изобретение предлагает близкие к азеотропным композиции на основе 1,1,1,3-тетрафторпропена и их применение.

Уровень техники

Жидкости, содержащие фторированные углеводороды, нашли широкое применение в промышленности, в том числе в качестве хладагентов, аэрозольных пропеллентов, пенообразующих веществ, теплоносителей и газообразных диэлектриков. Ввиду ожидаемых экологических проблем, связанных с применением таких жидкостей, в том числе относительно высокой возможности глобального потепления, желательно использовать жидкости с низким и даже нулевым потенциалом истощения озонового слоя, такие как частично фторированные углеводороды («HFCs»). Таким образом, желательно использовать жидкости, которые не содержат хлорфторуглеводородов («CFCs») или частично хлорфторированных углеводородов («HCFCs»). Более того, некоторые жидкие HFC обладают сравнительно высоким потенциалом в отношении глобального потепления климата, и поэтому желательно применять частично фторированные углеводороды или другие фторированные жидкости с минимальным потенциалом в отношении глобального потепления климата при сохранении необходимых эксплуатационных характеристик. Кроме того, желательно использовать однокомпонентные жидкости или смеси, близкие к азеотропным, которые не сильно разделяются при фракционной дистилляции или испарении. Однако идентификация новых экологически безопасных неразделяющихся смесей осложняется тем обстоятельством, что образование азеотропов трудно прогнозировать.

В промышленности постоянно идет поиск новых альтернативных смесей на основе фторированных углеводородов или более экологически безопасных заменителей CFCs и HCFCs. Особый интерес представляют смеси, содержащие как частично фторированные углеводороды, так и другие фторированные соединения с низким потенциалом в истощении озонового слоя. Такие смеси и их применение составляют предмет настоящего изобретения.

Описание предпочтительных вариантов

Заявители настоящего изобретения разработали несколько композиций, которые помогают удовлетворить постоянную потребность в заменителях CFCs и HCFCs. В некоторых вариантах настоящее изобретение охватывает композиции, близкие к азеотропным, включающие или состоящие в основном из 1,1,1,3-тетрафторпропена («HFO-1234ze»), предпочтительно транс-1,1,1,3-тетрафторпропена («трансHFO-1234ze») и по меньшей мере одного компонента, который выбран из группы, состоящей из 1,1-дифторэтана («HFC-152a»), 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана («HFC-227ea»), 1,1,1,2-тетрафторэтана («HFC-134a»), 1,1,1,2,2-пентафторэтана («HFC-125») и комбинаций двух или более соединений. Таким образом, настоящее изобретение устраняет указанные выше недостатки, предлагая близкие к азеотропным композиции, которые не содержат в предпочтительных вариантах CFCs и HCFCs и имеют почти постоянную температуру кипения и давление пара.

Предпочтительные композиции по изобретению имеют параметры, которые делают их применение особенно привлекательным в различных областях, включая хладагенты для автомобильных кондиционеров воздуха и тепловых насосов и стационарных кондиционеров воздуха и холодильников. В частности, заявители установили, что эти композиции имеют сравнительно низкий потенциал в отношении глобального потепления климата (показатель «GWPs»), предпочтительно меньше

примерно 1000, более предпочтительно меньше примерно 500 и даже более предпочтительно меньше примерно 150. Предпочтительные варианты композиций обладают близкими или более высокими холодильными характеристиками по сравнению с многими традиционными HFC-хладагентами, например HFC-134a.

Соответственно заявители нашли, что такие композиции можно использовать с большим успехом во многих областях в качестве заменителей CFCs, таких как дихлордифторметан (CFC-12), HCFCs, таких как хлордифторметан (HCFC-22), и HFCs, таких как тетрафторэтан (HFC-134a), и комбинаций HFCs и CFCs, например комбинации CFC-12 с 1,1-дифторэтаном (HFC-152a) (комбинация CFC-12:HFC-152a в массовом соотношении 73,8:26,2 известна как R-500), в хладагентах, аэрозолях и других вариантах применения.

Кроме того, заявители неожиданно установили, что близкие к азеотропным композиции настоящего изобретения можно легко изготовить. Соответственно одним аспектом настоящего изобретения является предложение способов приготовления близких к азеотропным композиций, включающих стадии комбинирования HFO-1234, предпочтительно HFO-1234ze и даже более предпочтительно трансHFO-1234ze, и соединения, которое выбирают из группы, состоящей из 1,1-дифторэтана («HFC-152a»), 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана («HFC-227ea»), 1,1,1,2-тетрафторэтана («HFC-134a»), 1,1,1,2,2-пентафторэтана («HFC-125») и комбинаций двух или более соединений в количествах, пригодных для получения композиций, близких к азеотропным.

Термин «HFO-1234» используется здесь по отношению ко всем тетрафторпропенам. Среди тетрафторпропенов имеются HFO-1234yf и цис- и транс-1,3,3,3-тетрафторпропены (HFO-1234ze). Термин HFO-1234ze использован здесь вообще для 1,3,3,3-тетрафторпропенов независимо от того, находятся они в цис- или транс-форме. Термины «цисHFO-1234ze» и «ТрансHFO-1234ze» использованы здесь для описания цис- и транс-форм 1,3,3,3-тетрафторпропена соответственно. Поэтому термин «HFO-1234ze» включает цисHFO-1234ze, трансHFO-1234ze и все их комбинации и смеси.

Несмотря на то, что свойства цисHFO-1234ze и трансHFO-1234ze отличаются по меньшей мере в нескольких аспектах, и близкие к азеотропным композиции настоящего изобретения основаны главным образом на трансHFO-1234ze, считается, что цисHFO-1234ze в некоторых вариантах может присутствовать в количествах, которые не изменяют существенно природу композиции, близкой к азеотропной. Соответственно следует понимать, что термины «HFO-1234ze» и 1,3,3,3-тетрафторпропен относятся к обоим стереоизомерам и этот термин используется для обозначения того факта, что каждая из форм, и цис-, и транс-, применима и/или полезна для решения поставленной задачи, если не указано иное.

Соединения HFO-1234 известны и включены в базы данных Chemical Abstracts. Получение фторпропенов, например $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, парофазным каталитическим фторированием различных насыщенных и ненасыщенных галогенсодержащих соединений C3 описано в патентах США №№2889379; 4798818 и 4465786, в патенте EP 974571 раскрыто получение 1,1,1,3-тетрафторпропена при контактировании 1,1,1,3,3-пентафторпропана (HFC-245fa) в паровой фазе с катализатором на основе хрома при повышенной температуре или в жидкой фазе со спиртовым раствором KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Кроме того, способы получения соединений по настоящему изобретению описаны в патентной заявке США, озаглавленной «Способ получения фторпропенов», с номером (H0003789 (26267)).

Кроме того, заявители установили, что близкие к азеотропным композиции по настоящему изобретению обладают свойствами, которые дают им ряд преимуществ в многочисленных способах применения, включая композиции теплоносителей (хладагентов для автомобильных кондиционеров воздуха и тепловых насосов, а также

для стационарных кондиционеров воздуха, тепловых насосов и холодильников), пенообразующие вещества, пропелленты и реагенты для стерилизации. Соответственно другие аспекты настоящего изобретения охватывают одну или более близких к азеотропным композиций по настоящему изобретению и способы, связанные с этими и другими видами применения.

В другом варианте данные композиции можно использовать в качестве пропеллентов в распыляемых композициях либо в чистом виде, либо в сочетании с известными пропеллентами. Композиции пропеллентов включают композиции по данному изобретению, более предпочтительно состоят в основном из них и даже более предпочтительно состоят исключительно из них. В распыляемой смеси может находиться активный ингредиент, распыляемый вместе с инертными ингредиентами, растворителями и другими веществами. Предпочтительна распыляемая композиция в виде аэрозоля. Подходящие активные вещества для распыления включают без ограничений косметические вещества, например, дезодоранты, духи, лаки для волос, моющие средства, смазки, а также медицинские препараты, лекарства или биологически активные вещества назначения, например антиастматические препараты.

Композиции по настоящему изобретению имеют особенное преимущество в способах и системах, включая аэрозольные композиции, особенно медицинские композиции, моющие композиции и другие распыляемые композиции. Специалисты в этой области смогут легко использовать композиции по настоящему изобретению для таких целей без тщательного экспериментирования.

Композиции, близкие к азеотропным

Использованный здесь термин «близкий к азеотропному» в широком смысле относится к композициям, которые имеют строго азеотропный состав, и к композициям, которые ведут себя подобно азеотропным составам. Согласно фундаментальным понятиям, термодинамическое состояние жидкости определяется давлением, температурой, составом жидкости и составом пара. Азеотропная смесь - это система из двух или более компонентов, в которой состав жидкости и состав пара одинаковы при данном давлении и температуре. На практике это означает, что компоненты азеотропной смеси являются постоянно кипящими и их нельзя разделить при фазовом переходе.

Композиции, близкие к азеотропным, являются постоянно кипящими или в основном постоянно кипящими, другими словами, для композиции, близкой к азеотропной, состав пара, образовавшегося при кипении или испарении, идентичен или почти идентичен составу исходной жидкости. Таким образом, при кипении или испарении состав жидкости изменяется, если вообще изменяется, только в минимальной или пренебрежимо малой степени. Не надо путать это с составами, близкими к неазеотропным, в которых в ходе кипения или испарения состав жидкости существенно изменяется.

Близкие к азеотропным композиции по настоящему изобретению могут содержать дополнительные компоненты, которые не образуют новых систем, близких к азеотропным, или могут содержать дополнительные компоненты, которых нет в первом дистилляционном отгоне. Первый дистилляционный отгон - это первый отбор пробы после того, как дистилляционная колонна начинает работать в стационарном

режиме в условиях орошения. Одним из способов определить, приведет ли введение дополнительного компонента к образованию новой близкой к азеотропной системы, т.е. выведет систему за пределы данного изобретения, заключается в перегонке образца композиции в условиях, при которых можно было бы ожидать разделения неazeотропной смеси на отдельные компоненты. Если смесь, содержащая дополнительный компонент, не является близкой к азеотропной, то дополнительный компонент будет отогнан от близких к азеотропе компонентов смеси. Если же смесь близка к азеотропной, то можно получить некоторое конечное количество первого дистиляционного отгона, который содержит все компоненты постоянно кипящей смеси или ведет себя как одно вещество.

Из сказанного следует, что другим параметром композиций, близких к азеотропным, является интервал составов, содержащих те же компоненты в различных пропорциях, которые близки к азеотропному составу или являются постоянно кипящими. Все такие составы охватываются терминами «близкие к азеотропным» и «постоянно кипящие». Например, хорошо известно, что при изменении давления состав данной азеотропной смеси будет по меньшей мере слегка изменяться, как и температура кипения композиции. Таким образом, азеотропная смесь А с В представляет уникальный тип соотношений, но ее состав изменяется в зависимости от температуры и/или давления. Следовательно, для близких к азеотропным составов существует интервал композиций, содержащих те же компоненты в различных пропорциях, которые близки к азеотропным. Все такие композиции охватываются использованным термином «близкие к азеотропным».

Специалистам хорошо известно, что образование азеотропов невозможно прогнозировать. (См., например, патент США №5648017 (колонка 3, строки 64-65) и патент США №5182040 (колонка 3, строки 62-63).) Заявители неожиданно установили, что HFO-1234 и HFCs, особенно описанные выше HFCs, образуют композиции, близкие к азеотропным.

Согласно некоторым предпочтительным вариантам, близкие к азеотропным композиции по настоящему изобретению включают и предпочтительно состоят из эффективных количеств HFO-1234 и приведенных выше HFCs. И использованный здесь термин «эффективные количества» относится к количеству каждого компонента, который в комбинации с другим компонентом образует близкую к азеотропной композицию по настоящему изобретению.

Близкие к азеотропным композиции можно получить, объединяя эффективные количества HFO-1234 и компонента, предпочтительно в виде жидкости, который выбран из группы, включающей 1,1-дифторэтан («HFC-152a»), 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан («HFC-227ea»), 1,1,1,2-тетрафторэтан («HFC-134a»), 1,1,2,2-пентафторэтан («HFC-125») и комбинации двух и более соединений. Для получения композиции, близкой к азеотропной, можно использовать любой из широкого набора способов, известных в этой области, для объединения двух или более компонентов. Например, трансHFO-1234ze и HFC-152a можно смешать или иначе соединить вручную и/или с помощью устройства путем периодической или непрерывной реакции и/или процесса или с помощью двух или более стадий. В свете изложенного здесь описания специалисты в этой области легко смогут приготовить близкие к азеотропным композиции без особого экспериментирования.

Предпочтительно, чтобы такие близкие к азеотропным композиции включали, а предпочтительно состояли в основном из следующих компонентов: от более нуля до примерно 99 мас.% HFO-1234, предпочтительно трансHFO-1234ze, и от примерно 1

мас.% до менее 100 мас.% одного или более компонентов, которые выбраны из группы, состоящей из 1,1-дифторэтана («HFC-152a»), 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана («HFC-227ea»), 1,1,1,2-тетрафторэтана («HFC-134a») и 1,1,1,2,2-пентафторэтана («HFC-125»). Для специалистов в этой области важно знать, что при производстве трансНФО-1234ze обычно получают продукт, который содержит небольшое количество соединения, которое не является трансНФО-1234ze. Например, обычно продукт, называемый трансНФО-1234ze, содержит небольшое количество, например от примерно 0,5 мас.% до примерно 1 мас.%, других компонентов, в том числе цисНФО-1234ze и/или НФО-1234yf. Используемый здесь термин «состоящий в основном из трансНФО-1234ze» относится к таким композициям.

Более предпочтительно, чтобы близкие к азеотропным композиции содержали, а предпочтительно состояли в основном из следующих компонентов: от примерно 5 мас.% до примерно 90 мас.% НФО-1234, предпочтительно трансНФО-1234ze, и от примерно 10 мас.% до примерно 90 мас.% одного или более компонентов, которые выбраны из группы, состоящей из 1,1-дифторэтана («HFC-152a»), 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана («HFC-227ea»), 1,1,1,2-тетрафторэтана («HFC-134a») и 1,1,1,2,2-пентафторэтана («HFC-125»). Другие предпочтительные композиции включают или состоят в основном из следующих компонентов: от более нуля до примерно 60 мас.% НФО-1234, предпочтительно трансНФО-1234ze, и от примерно 40 мас.% до меньше 100 мас.% одного или более компонентов, которые выбраны из группы, состоящей из 1,1-дифторэтана («HFC-152a»), 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана («HFC-227ea»), 1,1,1,2-тетрафторэтана («HFC-134a») и 1,1,1,2,2-пентафторэтана («HFC-125»). Если не указано иное, все приведенные здесь массовые проценты в композиции, близкой к азеотропной, рассчитаны на общую массу НФО-1234 и одного или более компонентов, которые выбраны из указанной группы.

В некоторых предпочтительных вариантах близкие к азеотропным композиции на основе трансНФО-1234ze имеют температуру кипения от примерно -15°C до примерно -50°C, и даже более предпочтительно от примерно -28°C до примерно -50°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс. В некоторых предпочтительных вариантах композиции настоящего изобретения имеют температуру кипения примерно -23°C±2°C. В других предпочтительных вариантах композиции имеют температуру кипения примерно -18°C±1°C. Кроме того, в других предпочтительных вариантах композиции имеют температуру кипения примерно -47°C±2°C. Предпочтительно, чтобы композиции, содержащие НФО-1234, были существенно гомогенными композициями, близкими к азеотропным.

НФО-1234/HFC-134a

Некоторые предпочтительные варианты настоящего изобретения предлагают близкие к азеотропным композиции на основе трансНФО-1234ze и HFC-134a. Предпочтительно, чтобы новые близкие к азеотропным композиции содержали эффективные количества трансНФО-1234ze и НФО-134a. Эти варианты предпочтительно предлагают композиции, близкие к азеотропным, которые содержат и предпочтительно состоят в основном из следующих компонентов: от больше нуля до примерно 75 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 25 мас.% до меньше 100 мас.% HFC-134a, более предпочтительно от больше нуля до примерно 60 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 40 мас.% до меньше 100 мас.% HFC-134a и даже более предпочтительно от примерно 1% до примерно 40 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 60 мас.% до примерно 99 мас.% HFC-134a. В некоторых предпочтительных вариантах композиции, близкие к азеотропным, содержат и предпочтительно состоят

в основном из следующих компонентов: от примерно 5 мас.% до примерно 35 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 65 мас.% до примерно 95 мас.% НФО-134a.

Предпочтительно, чтобы композиции НФО-1234/НFC-134a имели температуру кипения от примерно -26°C до примерно -23°C при давлении примерно 14 фунт/кв. дюйм абс.

Предпочтительно, чтобы композиции НФО-1234/НFC-134a имели температуру кипения от примерно -25°C±3°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс. В некоторых вариантах композиции имеют температуру кипения предпочтительно примерно -25°C±2°C и даже более предпочтительно -25°C±1°C, все при давлении примерно 14 фунт/кв. дюйм абс.

Предпочтительно, чтобы в этих вариантах НФО-1234 представлял собой трансНФО-1234ze.

НФО-1234/НFC-125

В некоторых других предпочтительных вариантах настоящее изобретение предлагает близкие к азеотропным композиции, содержащие трансНФО-1234ze и НFC-125. Предпочтительно, чтобы новые близкие к азеотропным композиции содержали или состояли в основном из эффективных количеств трансНФО-1234ze и НFC-125. Эти варианты предпочтительно предлагают близкие к азеотропным композиции, содержащие и предпочтительно состоящие в основном из следующих компонентов: от больше нуля до примерно 99 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 1 мас.% до меньше 100 мас.% НFC-125, более предпочтительно от больше нуля до примерно 75 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 25 мас.% до меньше 100 мас.% НFC-125, даже более предпочтительно от примерно больше нуля до примерно 60 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 40 до меньше 100 мас.% НFC-125 и даже более предпочтительно от примерно 1% до примерно 40 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 60 мас.% до примерно 99 мас.% НFC-125. В некоторых предпочтительных вариантах близкие к азеотропным композиции содержат и предпочтительно состоят в основном из трансНФО-1234a в количестве от примерно 2 мас.% до примерно 15 мас.% и от примерно 85 мас.% до примерно 98 мас.% НFC-125.

Другие предпочтительные композиции содержат или состоят в основном из следующих компонентов: от больше нуля до примерно 45 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 55 до меньше 100 мас.% НFC-125.

Предпочтительно, чтобы композиции НФО-1234/НFC-125 имели температуру кипения примерно от -44°C до примерно -50°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс.

Предпочтительно, чтобы композиции НФО-1234/НFC-125 имели температуру кипения примерно -47°C±2=0, предпочтительно 47°C±1°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс.

НФО-1234/НFC-152a

В некоторых других предпочтительных вариантах настоящее изобретение предлагает близкие к азеотропным композиции, содержащие трансНФО-1234ze и НFC-152. Предпочтительно, чтобы новые близкие к азеотропным композиции содержали или состояли в основном из эффективных количеств трансНФО-1234ze и НFC-152. Эти варианты предпочтительно предлагают близкие к азеотропным композиции, содержащие и предпочтительно состоящие в основном из следующих компонентов: от больше нуля до примерно 99 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 1 мас.% до меньше 100 мас.% НFC-152a, более предпочтительно от больше нуля до примерно 50 мас.% трансНФО-1234ze и от примерно 50 мас.% до меньше 100 мас.% НFC-152a, и даже более предпочтительно от примерно больше нуля до примерно 40 мас.% трансНФО-

1234ze и от примерно 60% до меньше 100 мас.% HFC-227ea. В некоторых предпочтительных вариантах близкие к азеотропным композиции содержат и предпочтительно состоят в основном из следующих компонентов: от примерно 15 мас.% до примерно 30 мас.% трансHFO-1234ze и от примерно 70 мас.% до примерно 85 мас.% HFC-152a.

Предпочтительно, чтобы композиции HFO-1234/HFC-152a имели температуру кипения от примерно -22°C до примерно -24°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс,

Предпочтительно, чтобы композиции HFO-1234/HFO-152a имели температуру кипения примерно -23°C±2°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс. В некоторых вариантах композиции имеют температуру кипения предпочтительно примерно -23°±1°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс.

Предпочтительно, чтобы в этих вариантах HFO-1234 представлял собой трансHFO-1234ze.

HFO-1234/HFC-227ea

В некоторых других предпочтительных вариантах настоящее изобретение предлагает близкие к азеотропным композиции, содержащие трансHFO-1234ze и HFC-227ea. Предпочтительно, чтобы новые композиции, близкие к азеотропным, содержали эффективные количества трансHFO-1234ze и HFO-227ea. Эти варианты предпочтительно предлагают близкие к азеотропным композиции, содержащие и предпочтительно состоящие в основном из следующих компонентов: от больше нуля до примерно 75 мас.% HFC-227ea и от примерно 25 мас.% до меньше 100 мас.% трансHFO-1234ze, более предпочтительно от более нуля до примерно 60 мас.% HFC-227ea и от примерно 40 мас.% до меньше 100 мас.% трансHFO-1234ze и даже более предпочтительно от примерно 1% до примерно 40 мас.% HFC-227ea и от примерно 60 мас.% до примерно 99 мас.% трансHFO-1234ze. В некоторых предпочтительных вариантах близкие к азеотропным композиции содержат и предпочтительно состоят в основном из следующих компонентов: от примерно 5 мас.% до примерно 35 мас.% HFC-227ea и от примерно 65 мас.% до примерно 95 мас.% трансHFO-1234ze.

Предпочтительно, чтобы композиции HFO-1234/HFC-227ea имели температуру кипения от примерно -17°C до примерно -19°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс.

Предпочтительно, чтобы композиции HFO-1234/HFC-227ea имели температуру кипения примерно -18°C±2°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс. и даже более предпочтительно примерно -18°C±1°C при примерно 14 фунт/кв. дюйм абс.

Предпочтительно, чтобы в этих вариантах HFO-1234 представлял собой трансHFO-1234ze.

Добавки к композиции

Близкие к азеотропным композиции по настоящему изобретению могут также включать любые из широкого набора необязательных добавок, в том числе смазки, стабилизаторы, пассиваторы металлов, ингибиторы коррозии, ингибиторы воспламенения и т.п.

В некоторых вариантах близкие к азеотропным композиции содержат стабилизатор. Для стабилизации близкой к азеотропной композиции можно использовать любые из известных соединений. Примеры некоторых предпочтительных стабилизаторов включают композиции стабилизаторов, содержащие стабилизаторы на основе диеновых соединений, и/или фенолы, и/или эпоксиды, которые выбраны из группы, состоящей из ароматических эпоксидов, алкилэпоксидов, алкенилэпоксидов и комбинаций двух или более соединений.

В некоторых предпочтительных вариантах композиции содержат смазку. Можно

использовать любые из традиционных и нетрадиционных смазок. Важным требованием к смазкам является то, что при использовании в системе хладагента достаточное количество смазки должно возвращаться в компрессор системы для его смазки. Таким образом, применимость смазки для данной системы определяется

частично характеристиками хладагента/смазки и частично характеристиками системы, для которой она предназначена. Примеры подходящих смазок включают смазки, обычно применяемые в холодильной технике с использованием хладагентов - частично фторированных углеводородов (HFC), хлорфторуглеводородов и частично хлорфторированных углеводородов, в том числе минеральное масло, силиконовое масло, полиалкилбензолы (иногда называемые (PABs)), сложные эфиры полиолов (иногда называемые (POEs)), полиалкиленгликоли (иногда называемые (PAGs)), сложные эфиры полиалкиленгликолей (иногда называемые сложными эфирами PAG), поливиниловые эфиры (иногда называемые PVEs), поли(альфа-олефины) (иногда называемые PAOs) и масла на основе галогенированных углеводородов, в частности поли(хлортрифторэтилен) и т.п. Минеральные масла, включая парафиновое масло или нафтенное масло, производятся в промышленных масштабах. Имеющиеся в продаже минеральные масла включают Witco LP 250 (зарегистрированная торговая марка) от Witco, Zerol 300 (зарегистрированная торговая марка) от Shrieve Chemical, Sunisco 3GS от Witco и Calumet R015 от Calumet. Доступные в промышленности смазки на основе полиалкилбензолов включают Zerol 150 (зарегистрированная торговая марка). Имеющиеся в продаже сложные эфиры включают неопентилгликольдипеларгонат, известный как Emery 2917 (зарегистрированная торговая марка) и Hatcol 2370 (зарегистрированная торговая марка). Имеющиеся в продаже PAGs включают Motorcraft PAG Refrigerant Compressor Oil от Ford, а также аналогичные продукты от Dow. Имеющиеся в продаже PAOs включают GP-4600 от CPI Engineering. Имеющиеся в продаже PVEs выпускаются фирмой Idemitsu Kosan. Имеющиеся в продаже сложные эфиры PAG производятся фирмой Chrysler. Другие полезные сложные эфиры включают эфиры фосфорной кислоты, сложные эфиры двухосновных кислот и фторсодержащие сложные эфиры.

В холодильных системах на основе HFCs предпочтительно использовать в качестве смазок PAGs, сложные эфиры PAG, PVEs и POEs, в частности в системах с компрессионными холодильниками, в кондиционерах воздуха (особенно в автомобильных кондиционерах воздуха) и тепловых насосах. В холодильных системах на основе CFCs или HCFCs предпочтительно использовать в качестве смазок минеральное масло или PAB. В некоторых предпочтительных вариантах настоящее изобретение предлагает в качестве смазок органические соединения, состоящие из углерода, водорода и кислорода с таким соотношением кислорода и углерода, чтобы для данных используемых количеств получить эффективную растворимость и/или смешиваемость с хладагентом, которая обеспечила бы достаточный возврат смазки в компрессор. Предпочтительно, чтобы такая растворимость или смешиваемость достигалась по меньшей мере при одной температуре от примерно -30°C и до 70°C.

Сложные эфиры PAGs и PAG особенно предпочтительны в некоторых вариантах, поскольку в настоящее время они используются в конкретных системах, например в мобильных кондиционерах воздуха со специальным оборудованием. В некоторых вариантах особенно предпочтительны сложные эфиры полиолов, поскольку они сейчас используются в конкретных немобильных системах, таких как домашние, торговые и промышленные кондиционеры воздуха и холодильники. Естественно, можно использовать разные смеси смазок различных типов.

Применение композиций

Композиции по настоящему изобретению могут найти разнообразное применение. Например, один вариант относится к композициям теплоносителей, например композициям хладагентов, содержащим близкие к азеотропным композиции.

Композиции теплоносителей обычно применимы для целей теплопереноса, т.е. в качестве нагревательной и/или охлаждающей среды. Несмотря на то, что композиции по настоящему изобретению могут включать близкие к азеотропным композиции в комбинации с одним или более других соединений или комбинацией соединений в широком интервале составов, обычно в некоторых вариантах предпочтительно, чтобы композиции теплоносителей, включая композиции хладагентов, состояли в основном из близких к азеотропным композиций по настоящему изобретению.

Композиции теплоносителей можно использовать в различных системах охлаждения, включая кондиционеры воздуха (как стационарные, так и мобильные системы кондиционирования воздуха), холодильники, тепловые насосы и т.п. В некоторых предпочтительных вариантах композиции можно использовать в холодильных системах на основе HFC-хладагентов, например HFC-134a, или HCFC-хладагентов, например HCFC-22. Предпочтительные композиции обладают необходимыми характеристиками HFC-134a- и других HFC-хладагентов, в том числе невоспламеняемостью и низким показателем GWP, который ниже этого параметра у традиционных HFC-хладагентов, и холодильными характеристиками, существенно близкими или приближающимися и предпочтительно такими же большими или даже больше, чем у таких хладагентов. В частности, заявители установили, что созданные ими композиции проявляют относительно низкие потенциалы в отношении глобального потепления климата (показатели «GWPs»), предпочтительно ниже примерно 1000, более предпочтительно меньше примерно 500 и даже более предпочтительно меньше примерно 150. Кроме того, относительно постоянная температура кипения композиций делает их даже более востребованными, чем некоторые традиционные HFCs, такие как R-404A или комбинации HFC-32, HFC-125 и HFC-134a (комбинация HFC-32:HFC-125:HFC-134a в массовом соотношении примерно 23:25:52 относится к R-407C), для широкого использования в качестве хладагентов. Композиции теплоносителей и смазки в системах по настоящему изобретению представляют собой по меньшей мере примерно 60% смазки, содержащейся первоначально в системе хладагента, и более предпочтительно по меньшей мере примерно 70%. Использованный здесь термин «система охлаждения» относится вообще к любой системе или аппарату или к любой части или узлу такой системы или аппарата, в которой для охлаждения используют хладагент. Такие системы охлаждения включают, например, кондиционеры воздуха, электрические холодильники, камеры охлаждения, транспортные холодильники, торговые холодильные системы и т.п.

Многие системы охлаждения в настоящее время приспособлены к использованию существующих хладагентов, и представляется, что композиции по настоящему изобретению следует адаптировать для использования в таких системах либо при условии модифицирования систем, либо без него. Во многих случаях эти композиции имеют то преимущество, что в менее крупных системах, которые в настоящее время используют хладагенты, могут заменить, например, хладагенты с малой производительностью по охлаждению и в силу этого требующие сравнительно небольшого компрессора объемного действия. Более того, в таких вариантах, когда нужно использовать композиции хладагентов по настоящему изобретению с

пониженной производительностью, например, по соображениям эффективности, для замены хладагента с повышенной производительностью, такие варианты композиций имеют потенциальное преимущество. Замена хладагента может сопровождаться и заменой компрессора объемного действия менее мощного на более мощный. Таким образом, в некоторых вариантах предпочтительно использовать композиции, содержащие существенную долю и в некоторых случаях состоящие в основном из близких к азеотропным композиций, вместо существующих хладагентов, например: HFC-134a; CFC-12; HCFC-22; HFC-152a; комбинации пентафторэтана (HFC-125), трифторэтана (HFC-143a) и тетрафторэтана (HFC-134a) (комбинация HFC-125:HFC-143a:HFC-134a в приблизительном массовом соотношении 44:52:4 известна как R-404A); комбинации HFC-32, HFC-125 и HFC-134a (комбинация HFC-32:HFC-125:HFC-134a в приблизительном массовом соотношении 23:25:52 известна как R-407C); комбинации метиленфторида (HFC-32) и пентафторэтана (HFC-125) (комбинация HFC-32:HFC-125 в приблизительном массовом соотношении 50:50 известна как R-410A); комбинации CFC-12 и 1,1-дифторэтана (HFC-152a) (комбинация CFC-12:HFC-152a в массовом соотношении 73,8:26,2 известна как R-500) и комбинации HFC-125 и HFC-143a (комбинация HFC-125:HFC-143a в приблизительном массовом соотношении 50:50 известна как R-507A). В некоторых вариантах выгодно также использовать композиции по настоящему изобретению для замены хладагентов, полученных из комбинации HFC-32:HFC-125:HFC-134a в приблизительном массовом соотношении 20:40:40, которая известна как R-407A, или в приблизительном массовом соотношении 15:15:70, которая известна как R-407D. Композиции теплоносителей особенно предпочтительны в качестве замены для R-22, R-32, R-404A, R-407A, R-407C, R-407D, R-410A и R-507A. Считается, что композиции по настоящему изобретению пригодны для замены указанных выше композиций и в других случаях, таких как аэрозоли, пенообразователи и т.п.

В некоторых случаях хладагенты по настоящему изобретению позволяют перейти на более мощные компрессоры объемного действия, что позволит более эффективно использовать энергию, чем в случае HFO-134a. Поэтому эти композиции более предпочтительны с точки зрения затрат энергии при замене хладагентов. Найдено, что композиции по настоящему изобретению также имеют преимущество (как в оригинальных системах, так и при замене хладагентов, например CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, HFC-152a, R-404A, R-410A, R-407C, R-500 и R-507A) при использовании в холодильных камерах торговых кондиционеров воздуха и холодильников. В некоторых из таких вариантов предпочтительно включать в композиции дополнительно от примерно 0,5 до примерно 30%, а в некоторых случаях более предпочтительно от 0,5% до примерно 15 мас.% ингибитора воспламенения. В связи с этим отмечается, что компонент HFO-1234ze и другие соединения в близкой к азеотропной композиции могут в некоторых вариантах служить как ингибиторы воспламенения других компонентов композиции. Например, в случаях, когда в композицию входят другие компоненты, более горючие, чем HFO-1234ze, то HFO-1234ze может служить для ингибирования воспламенения таких компонентов. Таким образом, любые дополнительные компоненты, способные предотвратить воспламенение композиции, иногда здесь называются дополнительными ингибиторами воспламенения.

В некоторых вариантах в композиции теплоносителей по настоящему изобретению можно включать сопутствующие хладагенты, например, HFCs, HCFCs и CFCs, в том числе любые или все их изомеры:

Трихлорфторметан (CFC-11)
 Дихлордифторметан (CFC-12)
 Дифторметан (HFC32)
 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан (HFC-236fa)
 1,1,1,3,3-пентафторпропан (HFC-245fa)
 1,1,1,3,3-пентафторбутан (HFC-365mfc)
 вода
 CO₂.

Относительные количества любого из вышеуказанных компонентов, так же как дополнительных компонентов, которые можно включать в композиции по настоящему изобретению, могут быть любыми в зависимости от конкретного применения композиции, и все эти относительные количества включены в объем изобретения при условии, что эти компоненты не влияют на близкую к азеотропной природу описанных здесь предпочтительных композиций.

Таким образом, способы, системы и композиции по настоящему изобретению пригодны для использования в автомобильных устройствах кондиционирования воздуха, в торговых холодильных системах и устройствах, в холодильных камерах (включая системы с центробежными компрессорами), в домашних холодильниках и морозильниках, в коллективных кондиционерах воздуха, в тепловых насосах и т.п.

Для удаления хладагентов при их замене в холодильной системе можно использовать любые из разнообразных известных методов, позволяющих не удалять основную часть смазки, содержащейся в системе. Например, в вариантах, в которых применяются смазки на основе углеводородов, хладагенты более летучи по сравнению с традиционными смазками на основе углеводородов (температуры кипения хладагентов ниже 10°C, в то время как температуры кипения минеральных масел обычно выше 200°C). Поэтому стадия удаления может заключаться в откачивании хлорсодержащих хладагентов из газовой фазы холодильника с жидкой смазкой. Такое удаление можно осуществить любым из множества способов, известных специалистам в этой области, включая использование системы выделения хладагента, например системы выделения, производимой Robinair of Ohio. Альтернативно, охлажденный откачанный контейнер с хладагентом можно присоединить к части системы охлаждения с низким давлением, и в результате газообразный хладагент будет переходить в откачанный контейнер и удаляться. Более того, к системе охлаждения можно присоединить компрессор для переноса хладагента из холодильника в откачанный контейнер. В свете сказанного специалисты легко смогут удалить хлорсодержащие смазки из холодильников и предложить холодильник со смазкой на основе углеводородов и без хлорсодержащих хладагентов в соответствии с настоящим изобретением.

В настоящем изобретении можно использовать любой из разнообразных способов введения композиции хладагента настоящего изобретения в холодильник. Например, один из способов включает присоединение контейнера с хладагентом к части холодильника с низким давлением и переключение компрессора холодильника на подачу хладагента в систему. В таких вариантах контейнер с хладагентом можно поместить на весы таким образом, чтобы можно было следить за количеством вводимой в систему хладагентной композиции. Подача прекращается после введения в систему нужного количества хладагентной композиции. Специалистам также известны разнообразные промышленные средства для загрузки. В свете вышесказанного специалисты в этой области легко смогут вводить композиции хладагента настоящего

изобретения в системы охлаждения без излишнего экспериментирования.

В некоторых других вариантах настоящее изобретение предлагает хладагент и способы получения тепла или холода путем конденсации и/или испарения композиции по настоящему изобретению. В некоторых предпочтительных вариантах способы
5 охлаждения, включая охлаждение другой жидкости прямо или косвенно или некоего тела прямо или косвенно, заключаются в конденсации композиции хладагента, представляющей собой близкую к азеотропной композицию, с последующим испарением указанной композиции хладагента вблизи охлаждаемой жидкости или
10 тела. Некоторые предпочтительные способы нагревания тела включают конденсацию композиции хладагента, представляющей собой близкую к азеотропной композицию вблизи жидкости или тела, которое надо нагреть с последующим испарением указанной композиции хладагента. Использованный здесь термин «тело» относится не
15 только к неживым объектам, но и к живым тканям, в том числе к тканям животных вообще и тканям человека, в частности. Например, некоторые аспекты настоящего изобретения включают применение созданной композиции к тканям человека для одной или более терапевтических целей, например, в технике обезболивания, препаративной анестезии или в качестве части терапии, направленной на понижение
20 температуры тела пациента. В некоторых вариантах применение к телу включает сжижение композиций под давлением, предпочтительно в герметичном контейнере с односторонним краном и/или соплом, или выделение жидкости из герметичного контейнера путем распыления, или другие способы применения композиции к телу. В свете раскрытого здесь способа специалисты легко смогут нагреть и охладить
25 предметы согласно настоящему изобретению без длительного экспериментирования.

Заявители установили, что в системах по настоящему изобретению многие важные рабочие параметры систем охлаждения довольно близки к параметрам R-134a. Поскольку многие существующие системы охлаждения были рассчитаны на R-134a
30 или на другие хладагенты со свойствами, близкими к свойствам R-134a, специалисты должны учитывать, что для минимального модифицирования системы хладагенты, заменяющие R-134a или подобные хладагенты, должны иметь существенное преимущество в виде низкого показателя GWP и/или низкого потенциала в истощении
35 озонового слоя. Предполагается, что в некоторых вариантах настоящее изобретение позволит осуществить модернизацию, включая замену хладагента в существующих системах на композицию настоящего изобретения, без существенного изменения системы. В некоторых предпочтительных вариантах стадию замены можно легко
40 осуществить таким образом, что при переходе на хладагент по настоящему изобретению не потребуются заметного изменения конструкции системы и дополнительного оборудования. В некоторых предпочтительных вариантах способы включают малые замены, в результате которых производительность системы составит по меньшей мере примерно 70%, предпочтительно по меньшей мере примерно 85% и
45 даже более предпочтительно по меньшей мере примерно 90% от производительности системы до замены. В некоторых предпочтительных вариантах способы включают малые замены, при которых давление всасывания и/или давление подачи в систему и даже более предпочтительно оба давления составляют по меньшей мере
50 примерно 70%, более предпочтительно по меньшей мере примерно 90% и даже более предпочтительно по меньшей мере примерно 95% от емкости системы до замены. В некоторых предпочтительных вариантах способы включают малые замены, при которых массоперенос в системе составляет по меньшей мере примерно 80% и даже более предпочтительно по меньшей мере 90% от производительности системы до

замены.

В другом варианте изобретения близкие к азеотропным композиции можно использовать в качестве пропеллентов в распыляемых композициях либо в чистом виде, либо в комбинации с другими пропеллентами. Композиции пропеллентов
5 содержат, более предпочтительно состоят в основном из близких к азеотропным композиций. В распыляемой смеси может присутствовать активный ингредиент, распыляемый вместе с инертными ингредиентами, растворителями и другими веществами. Предпочтительно, чтобы распыляемая композиция представляла собой
10 аэрозоль. Подходящие распыляемые активные вещества включают без ограничений косметические вещества, например дезодоранты, духи, лаки для волос и чистящие растворители, а также медицинские препараты, например противоастматические средства. Термин «медицинские средства» используется здесь в самом широком
15 смысле, включающем все любые вещества, которые являются или по меньшей мере предполагаются эффективными для терапии, диагностики, обезболивания и аналогичного лечения, и, таким образом, это могут быть лекарства и биологически активные вещества.

В еще одном варианте настоящее изобретение относится к пенообразователям, включающим одну или более близких к азеотропным композиций настоящего
20 изобретения. Вообще пенообразователь может включать близкие к азеотропным композиции по настоящему изобретению в широком интервале составов. В целом предпочтительно, однако, чтобы пенообразователи содержали близкие к азеотропным композиции по настоящему изобретению в количестве по меньшей мере примерно 5
25 мас.% и даже более предпочтительно по меньшей мере примерно 15 мас.% в расчете на массу пенообразователя. В некоторых предпочтительных вариантах пенообразователь содержит по меньшей мере примерно 50 мас.% близкой к азеотропной композиции, а в некоторых вариантах пенообразователь состоит в
30 основном из близкой к азеотропной композиции. В некоторых предпочтительных вариантах пенообразователь содержит наряду с этими композициями один или более сопутствующих компонентов, наполнителей, реагентов, модифицирующих давление пара, ингибиторов воспламенения, стабилизаторов и других добавок.

В других вариантах изобретение предлагает композиции, способные вспениваться. Пенящиеся композиции обычно включают один или более компонентов, способных
35 образовывать пену обычно с ячеистой структурой, и пенообразователь по настоящему изобретению. В некоторых вариантах один или более компонентов представляют собой термоактивную композицию, способную образовать пену, и/или пенящиеся
40 композиции. Примеры термоактивных композиций включают пенные композиции на основе полиуретана и полиизоцианурата, а также фенольные пенные композиции и способы получения пены. В таких вариантах термоактивных пен одну или более близких к азеотропным композиций вводят в качестве пенообразователя в пенную
45 композицию или в качестве части пенной композиции из двух или более частей, предпочтительно содержащей один или более дополнительных компонентов, способных реагировать и давать пену ячеистой структуры в соответствующих условиях, как хорошо известно специалистам. В некоторых других вариантах один или более компонентов включают термопластичные материалы, в частности
50 термопластичные полимеры и/или смолы. Примеры термопластичных пенных компонентов включают полиолефины, например полистирол (PS), полиэтилен (PE), полипропилен (PP) и полиэтилентерефталат (PET), и образующиеся из них пены, предпочтительно пены низкой плотности. В некоторых вариантах термопластичные

пенные композиции можно получать экструзией.

Специалистам очевидно, особенно в свете раскрытого здесь содержания, что порядок и способ получения пенообразователя и/или его введения в пенную композицию в целом не влияют на реализацию настоящего изобретения. Например, в случае экструдированных пен может оказаться, что разные компоненты пенообразователя и даже компоненты композиции настоящего изобретения не будут смешиваться между собой при введении их в оборудование для экструзии или даже их нельзя будет добавить в один и тот же узел оборудования для экструзии. Таким образом, в некоторых вариантах может возникнуть необходимость вводить один или более компонентов пенообразователя в первый узел экструдера и затем по ходу восходящего потока добавлять один или более других компонентов пенообразователя в надежде на то, что компоненты соединятся в экструдере и/или будут действовать более эффективно. Тем не менее, в некоторых вариантах два или более компонентов пенообразователя соединяют и вводят в пенную композицию вместе или напрямую, или в качестве части предварительно приготовленной смеси, которую затем добавляют к другим частям пенной композиции.

Изобретение также относится к пене и предпочтительно пене с закрытыми порами, получаемой из пенного препарата на основе полимера, содержащего композицию по настоящему изобретению предпочтительно в качестве части пенообразователя.

В некоторых предпочтительных вариантах в композиции пенообразователя можно также вводить диспергаторы, клеточные стабилизаторы, поверхностно-активные вещества и другие добавки. Поверхностно-активные вещества необязательно, но предпочтительно добавлять в качестве клеточных стабилизаторов. Некоторые типичные вещества имеются в продаже под марками DC-493, B-8404 и L-5340, и обычно они представляют собой блок-сополимеры полисилоксана и полиоксиэтилена, как, например, раскрытые в патентах США №№2834748, 2917480 и 2846458. Другие необязательные добавки к смеси пенообразователя могут включать замедлители или гасители пламени, например три(2-хлорэтил)фосфат, три(2-хлорпропил)фосфат, три(2,3-дибромпропил)фосфат, три(1,3-дихлорпропил)фосфат, диаммонийфосфат, различные галогенированные ароматические соединения, оксид сурьмы, тригидрат алюминия, поливинилхлорид и т.д.

Для применения или адаптации для этой цели пенных вариантов можно использовать любые способы, известные в этой области, например, описанные в сборнике "Polyurethanes Chemistry and Technology," Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY.

Другие виды применения композиций, близких к азеотропным, включают их использование в качестве растворителей, моющих средств и т.п. Специалисты легко смогут адаптировать композиции по настоящему изобретению для их применения без дополнительного экспериментирования.

ПРИМЕРЫ

Далее изобретение будет продемонстрировано на примерах, которые являются лишь иллюстративными и никоим образом не ограничивают изобретение. В примерах 1-4 был использован эбулиометр общего типа, описанный Swietolski в книге «Ebulliometric Measurements» (Reinhold, 1945).

Пример 1

Используют эбулиометр, состоящий из трубки с вакуумной рубашкой, обратным холодильником и кварцевым термометром. В эбулиометр помещают примерно 21 г HFC-134a и затем добавляют HFO-1234ze малыми отмеренными порциями. При

добавлении HFO-1234 к HFC-134a наблюдают падение температуры, что указывает на образование бинарной минимально кипящей азеотропной смеси. При содержании HFO-1234ze больше примерно 0 до примерно 51 мас.% температура кипения изменялась на примерно 1,3°C или меньше. Были изучены бинарные смеси, приведенные в таблице 1, и температура кипения композиций изменялась менее чем примерно на 2°C. Композиции проявляют свойства азеотропа и/или близкие к азеотропу во всем интервале составов.

Таблица 1

Композиции HFO-1234/HFC-134a при 14,41 фунт/кв. дюйм абс.

T(°C)	Мас.% 134a	Мас.% транс-1234ze
-25.288	100.00	0.00
-25.522	99.07	0.93
-25.581	95.01	4.99
-25.513	91.74	8.26
-25.444	86.21	13.79
-25.366	77.87	22.13
-24.926	67.47	32.53
-24.633	61.67	38.33
-24.291	55.23	44.77
-23.998	51.05	48.95

Пример 2

Используют эбулиометр, состоящий из трубки с вакуумной рубашкой, обратным холодильником и кварцевым термометром. В эбулиометр помещают примерно 35 г HFC-125 и затем добавляют HFO-1234ze малыми отмеренными порциями. При добавлении HFO-1234 к HFC-125 наблюдают падение температуры, что указывает на образование бинарной минимально кипящей азеотропной смеси. При содержании HFO-1234ze больше примерно 0 до примерно 24 мас.% температура кипения изменялась на примерно 2°C или меньше. Были изучены бинарные смеси, приведенные в таблице 2, и температура кипения композиций изменялась меньше, чем примерно на 6°C. Композиции проявляют свойства азеотропа и/или близкие к азеотропу во всем интервале составов.

Таблица 2

Композиции HFO-1234/HFC-125 при 14,40 фунт/кв. дюйм абс.

T(°C)	Мас.% 125	Мас.% транс-1234ze
-48.446	100.00	0.00
-48.546	99.42	0.58
-48.898	96.35	3.65
-48.697	92.27	7.73
-47.842	84.68	15.32
-46.686	77.49	22.51
-44.856	68.02	31.98
-43.177	59.57	40.43
-42.513	56.97	43.03

Пример 3

Используют эбулиометр, состоящий из трубки с вакуумной рубашкой, обратным холодильником и кварцевым термометром. В эбулиометр помещают примерно 17 г HFC-152a и затем добавляют HFO-1234ze малыми отмеренными порциями. При добавлении HFO-1234 к HFC-152a наблюдают падение температуры, что указывает на образование бинарной минимально кипящей азеотропной смеси. При

содержании HFO-1234ze больше примерно 0 до примерно 30 мас.% температура кипения изменялась на примерно 0,8°C или меньше. Были изучены бинарные смеси, приведенные в таблице 3, и температура кипения композиций изменялась меньше, чем примерно на 1°C. Композиции проявляют свойства азеотропа и/или близкие к азеотропу во всем интервале составов.

Композиции HFO-1234/HFC-152a при 14,39 фунт/кв. дюйм абс.			Таблица 3
T(°C)	Мас.% 152a	Мас.% транс-1234ze	
-23.455	100.00	0.00	
-23.504	99.34	0.66	
-23.631	96.83	3.17	
-23.778	94.99	5.01	
-23.817	87.22	12.78	
-24.160	81.49	18.51	
-23.797	70.59	28.41	

Пример 4

Используют эбулиометр, состоящий из трубки с вакуумной рубашкой, обратным холодильником и кварцевым термометром. В эбулиометр помещают примерно 18 г HFO-1234ze и затем добавляют HFC-227ea малыми отмеренными порциями. При добавлении HFC-227ea к HFO-1234 наблюдают падение температуры, что указывает на образование бинарной минимально кипящей азеотропной смеси. При содержании HFC-227ea больше примерно 0 до примерно 53 мас.% температура кипения изменялась на примерно 0,7°C или меньше. Были изучены бинарные смеси, приведенные в таблице 4, и температура кипения композиций изменялась меньше, чем примерно на 1°C. Композиции проявляют свойства азеотропа и/или близкие к азеотропу во всем интервале составов.

Композиции HFO-1234/HFC-227ea при 14,44 фунт/кв. дюйм абс.			Таблица 4
T(°C)	Мас.% транс-1234ze	Мас.% 227ea	
-18.124	100.00	0.00	
-18.310	98.87	1.13	
-18.506	93.23	6.77	
-18.653	86.62	13.38	
-18.741	76.24	23.76	
-18.555	66.40	33.60	
-18.359	58.18	41.82	
-18.114	52.63	47.37	
-18.055	46.56	53.44	

Формула изобретения

1. Близкая к азеотропной композиция, применимая, в частности в качестве хладагента, пропеллента, пенообразователя и теплоносителя, содержащая транс-1,3,3,3-пентафторпропан (трансHFO-1234ze) и соединение, которое выбирают из группы, состоящей из 1,1-дифторэтана («HFC-152a»), 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана («CHFC-227ea»), 1,1,1,2-тетрафторэтана («HFC-134a»), 1,1,1,2,2-пентафторэтана («HFC-125»).

2. Композиция по п.1, содержащая до примерно 75 мас.% трансHFO-1234ze и остальное HFC-134a.

3. Композиция по п.1, содержащая до примерно 60 мас.% трансНФО-1234ze и остальное НFC-134a.

4. Композиция по п.1, содержащая до примерно 40 мас.% трансНФО-1234ze и остальное НFC-134a.

5. Композиция по п.1, содержащая от 5 до 35 мас.% трансНФО-1234ze и от 65 до меньше 95 мас.% НFC-134a.

6. Композиция по п.1 с температурой кипения от примерно -26 до примерно -23°C при давлении примерно 14,4 фунт/кв. дюйм абс. (1 кг/см³).

7. Композиция по п.5 с температурой кипения от примерно -26 до примерно -23°C при давлении примерно 14,4 фунт/кв. дюйм абс. (1 кг/см³).

8. Композиция по п.1, содержащая до примерно 75 мас.% трансНФО-1234ze и остальное НFC-125.

9. Композиция по п.1, содержащая до примерно 60 мас.% трансНФО-1234ze и остальное НFC-125.

10. Композиция по п.1, содержащая от 1 до 40 мас.% трансНФО-1234ze и от 60 до 99 мас.% НFC-125.

11. Композиция по п.1, содержащая от 2 до 15 мас.% трансНФО-1234ze и от 85 до 98 мас.% НFC-125.

12. Композиция по п.11 с температурой кипения от примерно -26 до примерно -23°C при давлении примерно 14,4 фунт/кв. дюйм абс. (1 кг/см³).

13. Композиция по п.1, содержащая до примерно 75 мас.% трансНФО-1234ze и остальное НFC-152a.

14. Композиция по п.1, до примерно 50 мас.% трансНФО-1234ze и остальное НFC-152a.

15. Композиция по п.1, содержащая от 15 до 30 мас.% трансНФО-1234ze и от 70 до 85 мас.% НFC-152a.

16. Композиция по п.15 с температурой кипения от примерно -26 до примерно -23°C при давлении примерно 14,4 фунт/кв. дюйм абс. (1 кг/см³).

17. Композиция по п.1, содержащая до примерно 75 мас.% НFC-227ea и остальное трансНФО-1234ze.

18. Композиция по п.1, содержащая до примерно 50 мас.% НFC-227ea и остальное трансНФО-1234ze.

19. Композиция по п.1, содержащая от 5 до 35 мас.% НFC-227ea и от 65 до 95 мас.% трансНФО-1234ze.

20. Композиция по п.19 с температурой кипения от примерно -17 до примерно -19°C при давлении примерно 14,4 фунт/кв. дюйм абс. (1 кг/см³).

21. Композиция по п.1, дополнительно содержащая по меньшей мере один адъювант, который выбирают из группы, состоящей из дополнительных смазок, наполнителей, поверхностно-активных веществ, ингибиторов воспламенения, солюбилизирующих реагентов, диспергантов, клеточных стабилизаторов, косметических средств, полирующих присадок, медикаментов, чистящих средств, противопожарных реагентов, красителей, химических стерилизаторов, стабилизаторов, полиолов, компонентов - предшественников полиолов и комбинаций двух или более этих веществ.

22. Теплоноситель, содержащий композицию по п.21, в которой адъювант включает по меньшей мере одну смазку.

23. Теплоноситель по п.22, в которой смазку выбирают из группы, включающей минеральное масло, силиконовое масло, полиалкилбензолы (РАВs), сложные эфиры

полиолов (POEs), полиалкиленгликоли (PAGs), сложные эфиры полиалкиленгликолей (сложные эфиры PAG), поливиниловые эфиры (PVEs), поли(альфа-олефины) (PAOs) и их комбинации.

24. Теплоноситель по п.23, который включает по меньшей мере один наполнитель.

25. Теплоноситель по п.24, содержащий от 0,5 до 5 мас.% по меньшей мере одного наполнителя.

26. Теплоноситель по п.23 в котором дополнительная смазка присутствует в количестве от 5 до 50 мас.% от состава теплоносителя.

27. Теплоноситель по п.22, содержащий один или более дополнительных ингибиторов воспламенения.

28. Теплоноситель по п.27 в котором один или более ингибиторов воспламенения присутствуют в количестве от 0,5 до 30 мас.% от состава теплоносителя.

29. Теплоноситель, содержащий композицию по п.1.

30. Теплоноситель, содержащий по меньшей мере примерно 50 мас.% композиции по п.1.

31. Хладагент, содержащий теплоноситель по п.30.

32. Система охлаждения, содержащая хладагент по п.31.

33. Система охлаждения по п.32, которую выбирают из группы, состоящей из автомобильных кондиционеров воздуха, домашних кондиционеров воздуха, торговых кондиционеров воздуха, домашних холодильников, торговых холодильников, систем охлаждения в кондиционерах воздуха, систем охлаждения в холодильниках, тепловых насосов и комбинаций двух или более из этих систем.

34. Пенообразователь, содержащий композицию по п.1.

35. Пенообразователь по п.34, содержащий по меньшей мере примерно 5 мас.% композиции по п.1.

36. Пенная композиция, содержащая один или более компонентов, способных образовывать пену, и композицию по п.1.

37. Композиция по п.36, в которой один или более компонентов, способных образовывать пену, включают один или более компонентов, способных к пенообразованию, которые выбраны из группы, состоящей из термопластичных пен, пен на основе полистирола, пен на основе полиэтилена, пен на основе полиэтилена низкой плотности, экструдированных термопластичных пен и пен на основе полиизоцианурата.

38. Композиция по п.37, дополнительно содержащая по меньшей мере одну добавку, которую выбирают из группы, состоящей из клеточных стабилизаторов, поверхностно-активных веществ, замедлителей пламени и комбинаций двух или более этих веществ.

39. Пена, образованная из пенной композиции по п.36.

40. Пена с закрытыми порами, содержащая пену по п.39.

41. Способ замены хладагента в холодильной системе, включающий удаление существующего хладагента и замену его путем введения в указанную систему хладагента, содержащего композицию по п.1.

42. Способ по п.41, в котором существующий хладагент выбран из группы, состоящей из HFC-134a, R-12, R-500, HFC-152a и HFC-22 и их комбинаций.

43. Способ по п.41, в котором существующая холодильная система включает по меньшей мере первый компрессор объемного действия, а способ включает стадию удаления указанного первого компрессора из системы и введения в нее по меньшей мере второго компрессора объемного действия, более мощного, чем первый

компрессор.

44. Способ по п.41, в котором существующая холодильная система выбрана из группы, состоящей из автомобильных кондиционеров воздуха, домашних кондиционеров воздуха, торговых кондиционеров воздуха, домашних холодильников, домашних морозильников, торговых холодильников, торговых морозильников, систем охлаждения в кондиционерах воздуха, систем охлаждения в холодильниках, тепловых насосов и комбинаций двух или более из этих систем.

45. Способ по п.41, в котором хладагент имеет показатель потенциала глобального потепления климата (GWP) не больше примерно 1000.

46. Распыляемая композиция, содержащая распыляемое вещество и пропеллент, представляющий собой композицию по п.1.

47. Распыляемая композиция по п.46 в форме аэрозоля.

48. Распыляемая композиция по п.47, в которой распыляемое вещество выбрано из группы, состоящей из косметических средств и медицинских препаратов.

49. Распыляемая композиция по п.48, содержащая медицинский препарат, который является лекарством или биологически активным веществом.

50. Способ стерилизации предмета, заключающийся в контактировании предмета с композицией по п.1.

51. Способ охлаждения предмета, заключающийся в конденсации композиции по п.1 и последующем испарении указанной композиции вблизи охлаждаемого предмета.

52. Способ нагревания предмета, заключающийся в конденсации композиции по п.1 вблизи нагреваемого предмета и последующем испарении указанной композиции.

53. Пенообразователь, содержащий по меньшей мере примерно 50 мас.% композиции по п.1.