



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1969028 B

(45) 授权公告日 2012.05.16

(21) 申请号 200580019197.2

(22) 申请日 2005.04.18

(30) 优先权数据

10/826,597 2004.04.16 US

60/605,630 2004.04.16 US

10/826,072 2004.04.16 US

10/826,811 2004.04.16 US

10/826,727 2004.04.16 US

10/826,592 2004.04.16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/013199 2005.04.18

(87) PCT申请的公布数据

W02005/103192 EN 2005.11.03

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 R·R·辛 H·T·范

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘冬 赵苏林

(51) Int. Cl.

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C09K 3/30 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2000-178543 A, 2000.06.27, 说明书全文.

WO 0039242 A1, 2000.07.06, 说明书全文.

JP 特开平 11-140002 A, 1999.05.25, 说明书全文.

WO 9948993 A1, 1999.09.30, 说明书全文.

审查员 张金毅

权利要求书 3 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

四氟丙烯和三氟碘甲烷的类共沸组合物

(57) 摘要

本发明提供了包含四氟丙烯和三氟碘甲烷的类共沸组合物及其用途,包括用于制冷剂组合物、制冷体系、发泡剂组合物和气溶胶推进剂。

1. 一种类共沸组合物,所述组合物包含大于 0 至 85%重量的 transHF0-1234ze 和 15 至小于 100%重量的 CF_3I ,其中所述类共沸组合物于 14.42psia 压力下的沸点为 $-25^{\circ}C$ 至 $-21^{\circ}C$ 。

2. 权利要求 1 的类共沸组合物,所述组合物基本由大于 0 至 80%重量的 transHF0-1234ze 和 20 至小于 100%重量的 CF_3I 组成。

3. 权利要求 1 的类共沸组合物,所述组合物基本由 1 至 40%重量的 transHF0-1234ze 和 60 至 99%重量的 CF_3I 组成。

4. 权利要求 1 的类共沸组合物,所述组合物基本由 5 至 35%重量的 transHF0-1234ze 和 65 至 95%重量的 CF_3I 组成。

5. 权利要求 1 的类共沸组合物,所述组合物于 14.42psia 压力下的沸点为 $-24^{\circ}C$ 至 $-22^{\circ}C$ 。

6. 权利要求 1 的类共沸组合物,所述组合物还包含有效稳定量的稳定剂。

7. 权利要求 6 的类共沸组合物,其中所述稳定剂选自二烯基化合物、磷酸酯、酚化合物和环氧化物以及其中的两种或多种的组合。

8. 权利要求 7 的类共沸组合物,其中所述稳定剂占所述组合物中稳定剂和碘烃总重量的 0.001 至 10%。

9. 一种类共沸组合物,所述组合物包含权利要求 1 的组合物和至少一种选自以下的助剂:润滑剂、增容剂、表面活性剂、阻燃剂、增溶剂、分散剂、孔稳定剂、化妆品、抛光剂、药物、清洁剂、阻燃剂、着色剂、化学杀菌剂、稳定剂、多元醇、多元醇预混组分以及这些物质中的两种或多种的组合。

10. 一种传热组合物,所述组合物包含权利要求 9 的类共沸组合物,且其中所述助剂包括至少一种润滑剂。

11. 权利要求 10 的传热组合物,其中所述润滑剂选自矿物油、硅油、多烷基苯 (PAB)、多元醇酯 (POE)、聚亚烷基二醇 (PAG)、聚亚烷基二醇酯 (PAG 酯)、聚乙烯基醚 (PVE)、聚(α -烯烃) (PAO) 及其组合。

12. 权利要求 11 的传热组合物,其中所述助剂还包括至少一种增容剂。

13. 权利要求 12 的传热组合物,所述组合物包含 0.5 至 5%重量的所述至少一种增容剂。

14. 权利要求 11 的传热组合物,其中所述一种或多种润滑剂共占所述传热组合物重量的 5 至 50%。

15. 权利要求 10 的传热组合物,所述组合物包含一种或多种阻燃剂。

16. 权利要求 15 的传热组合物,其中所述一种或多种阻燃剂共占所述传热组合物重量的 0.5%至 30%。

17. 一种传热组合物,所述组合物包含权利要求 1 的类共沸组合物。

18. 一种传热组合物,所述组合物包含至少 50%重量的权利要求 1 的类共沸组合物。

19. 一种制冷剂,所述制冷剂包含权利要求 17 的传热组合物。

20. 一种制冷体系,所述体系包含权利要求 19 的制冷剂。

21. 权利要求 20 的制冷体系,所述体系选自汽车空调体系、住宅空调体系、商业空调体系、住宅冰箱体系、住宅冷冻机体系、商业冰箱体系、商业冷冻机体系、冷冻器空调体系、冷

冻器制冷体系、热泵体系以及这些体系中的两种或多种的组合。

22. 一种发泡剂,所述发泡剂包含权利要求 1 的类共沸组合物。

23. 一种发泡剂,所述发泡剂包含至少 5%重量的权利要求 1 的类共沸组合物。

24. 一种可发泡组合物,所述组合物包含一种或多种能形成泡沫的组分和权利要求 1 的类共沸组合物。

25. 权利要求 24 的可发泡组合物,其中所述一种或多种能形成泡沫的组分包含一种或多种选自以下的能形成泡沫的组分:热塑性泡沫、聚苯乙烯泡沫、聚乙烯泡沫、聚氨酯泡沫和聚异氰脲酸酯泡沫。

26. 权利要求 25 的可发泡组合物,其中所述聚乙烯泡沫为低密度聚乙烯泡沫。

27. 权利要求 25 的可发泡组合物,其中所述热塑性泡沫为挤出的热塑性泡沫。

28. 权利要求 25 的可发泡组合物,所述组合物还包含至少一种选自以下的添加剂:分散剂、孔稳定剂、表面活性剂、阻燃剂以及这些物质中的两种或多种的组合。

29. 一种泡沫,所述泡沫由权利要求 28 的可发泡组合物形成。

30. 一种闭孔泡沫,所述闭孔泡沫包含权利要求 29 的泡沫。

31. 一种替换包含在制冷剂体系中的现有的制冷剂的方法,所述方法包括从所述体系中除去至少部分所述现有的制冷剂,并通过向所述体系中引入包含权利要求 1 的类共沸组合物的制冷剂组合物,替换至少部分所述现有的制冷剂。

32. 权利要求 31 的方法,其中所述现有的制冷剂选自 HFC-134a、R-12、R-500、HFC-152a 和 HFC-22 以及这些物质的组合。

33. 权利要求 31 的方法,其中所述现有的制冷剂选自 HFC-134a、R-12、HFC-143a、HFC-125、HFC-32、R-500、HFC-152a 和 HFC-22 以及这些物质的组合。

34. 权利要求 31 的方法,其中所述现有的制冷剂选自 HFC-134a、HFC-143a、HFC-125、HFC-32 以及这些物质的组合。

35. 权利要求 31 的方法,其中所述现有的制冷剂选自 HFC-143a、HFC-125、HFC-32 以及这些物质的组合。

36. 权利要求 31 的方法,其中所述现有的制冷剂体系包括至少一种具有第一排量的第一压缩机,所述方法还包括从所述体系中除去所述第一压缩机,并向所述体系中插入至少一种排量比所述第一压缩机更大的第二压缩机的步骤。

37. 权利要求 31 的方法,其中所述现有的制冷剂体系选自汽车空调体系、住宅空调体系、商业空调体系、住宅冰箱体系、住宅冷冻机体系、商业冰箱体系、商业冷冻机体系、冷冻器空调体系、冷冻器制冷体系、热泵体系以及这些体系中的两种或多种的组合。

38. 权利要求 31 的方法,其中在所述替换步骤之后,所述体系的容量为所述除去步骤之前所述体系容量的至少 90%。

39. 权利要求 31 的方法,其中在所述替换步骤之后,所述体系的质量流量为所述除去步骤之前所述体系质量流量的至少 90%。

40. 权利要求 31 的方法,其中权利要求 6 的类共沸组合物的全球变暖潜势 (GWP) 不大于 1000。

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

42. 权利要求 41 的可喷雾组合物,所述可喷雾组合物为气溶胶形式。
43. 权利要求 42 的可喷雾组合物,其中所述待喷雾的材料选自化妆品、清洁用溶剂、润滑剂和药用材料。
44. 权利要求 43 的可喷雾组合物,所述可喷雾组合物包含药用材料,其中所述药用材料为药物或生物活性材料。
45. 一种使物品灭菌的方法,所述方法包括将所述物品与包含权利要求 1 的类共沸组合物的组合物接触。
46. 一种冷却物品的方法,所述方法包括冷凝权利要求 9 的类共沸组合物,随后在待冷却的物品附近蒸发所述组合物。
47. 一种加热物品的方法,所述方法包括在待加热的物品附近冷凝权利要求 9 的类共沸组合物,随后蒸发所述制冷剂组合物。

四氟丙烯和三氟碘甲烷的类共沸组合物

发明领域

[0001] 本发明提供了反式-1,1,1,3-四氟丙烯和三氟碘甲烷的类共沸组合物及其用途。

[0002] 背景

[0003] 发现氟烃基流体广泛用于多种工业用途,包括作为制冷剂、气溶胶推进剂、发泡剂、传热介质和气态电解质。由于怀疑使用某些这类流体会引起环境问题,包括引起全球变暖潜势较高,因此希望使用臭氧损耗潜势低或甚至为零的流体,例如氢氟烃(“HFC”)。因此,希望使用不包含氯氟烃(“CFC”)或氢氯氟烃(“HCFC”)的流体。此外,某些HFC流体可能引起全球变暖潜势较高,希望使用全球变暖潜势尽可能低且同时保持所需使用性能的氢氟烃或其他氟化流体。此外,希望使用在沸腾和蒸发时不发生明显分馏的单一组分流体或类共沸混合物。但是,由于不易预测共沸物的形成,因此确定新型、对环境安全、不分馏的混合物很复杂。

[0004] 工业上持续需要认为对环境更安全的替代CFC和HCFC的新型氟烃基混合物作为替代物。特别感兴趣的是包含氢氟烃和其他氟化化合物的混合物,二者均臭氧损耗潜势低。这种混合物及其用途为本发明的主题。

[0005] 优选实施方案的说明

[0006] 本发明者开发了有助于满足替代CFC和HCFC的持续需求的一些组合物。根据某些实施方案,本发明提供了包含反式-1,1,1,3-四氟丙烯(“HF0-1234ze”)和三氟碘甲烷(“CF₃I”)的组合物,并优选类共沸组合物。

[0007] 本发明的优选的组合物不易燃且全球变暖潜势(“GWP”)较低,优选小于约1000,更优选小于约500,还更优选小于约150。因此,本申请者认识到这种组合物可有很大优势地用于多种应用,包括在制冷剂、气溶胶和其他应用中替代CFC,例如二氯二氟甲烷(CFC-12);替代HCFC,例如氯二氟甲烷(HCFC-22);替代HFC,例如四氟乙烷(HFC-134a);和替代HFC和CFC的组合,例如CFC-12和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)的组合(质量比为73.8:26.2的CFC-12:HFC-152a的组合称为R-500)。

[0008] 此外,本申请者意外地发现可形成HF0-1234ze和CF₃I的类共沸组合物。因此,在其他实施方案中,本发明提供了制备组合物并优选类共沸组合物的方法,所述方法包括将可有效制备类共沸组合物量的HF0-1234ze和CF₃I混合在一起。

[0009] 本文使用的术语“HF0-1234”是指所有的四氟丙烯。在各种四氟丙烯中,包括HF0-1234yf以及顺式-和反式-1,1,1,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)。本文使用的术语“HF0-1234ze”通指1,1,1,3-四氟丙烯,与其为顺式-或反式-无关。本文使用的术语“cisHF0-1234ze”和“transHF0-1234ze”分别描述1,1,1,3-四氟丙烯的顺式体和反式体。因此术语“HF0-1234ze”包括cisHF0-1234ze、transHF0-1234ze及其所有的组合和混合物。

[0010] 尽管cisHF0-1234ze和transHF0-1234ze的性能在至少某些方面不同,而本发明的类共沸组合物主要基于transHF0-1234ze,但认为cisHF0-1234ze可存在于某些实施方案中,其量不影响所述类共沸组合物的基本性质。因此,应理解的是,术语“HF0-1234ze”和1,1,1,3-四氟丙烯是指这两种立体异构体,除非另外说明,否则使用该术语是指顺式-和

反式 - 各自施用和 / 或用于所述目的。

[0011] HF0-1234 化合物为已知的材料, 列于化学文摘数据库。通过催化气相氟化各种饱和和不饱和的含卤素的 C₃ 化合物制备氟丙烯例如 CF₃CH = CH₂ 见述于美国专利 2, 889, 379、4, 798, 818 和 4, 465, 786, 这些专利各自通过引用结合到本文中来。也通过引用结合到本文中来的 EP974, 571 公开了将 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烷 (HFC-245fa) 与铬基催化剂在高温下气相接触, 或者与 KOH、NaOH、Ca(OH)₂ 或 Mg(OH)₂ 的醇溶液液相接触制备 1, 1, 1, 3- 四氟丙烯。此外, 制备本发明化合物的方法概述于题为“Process for Producing Fluoropropenes (制备氟丙烯的方法)”, 代理人卷号为 H0003789 (26267) 的待审的美国专利申请, 该申请也通过引用结合到本文中来。

[0012] 此外, 本申请者认识到本发明的组合物优选本发明的类共沸组合物的性能使得可有利地用作或用于多种应用, 包括作为传热组合物 (包括作为汽车空调和热泵体系、固定的空调、热泵和制冷体系的制冷剂)、发泡剂、推进剂和灭菌剂。因此, 在其他实施方案中, 本发明提供了组合物、与这些组合物有关的方法以及其他用途。

[0013] 类共沸组合物

[0014] 本文使用的术语“类共沸”广义上包括严格共沸的组合物和行为类似共沸混合物的组合物。基本原则是, 流体的热力学状态由压力、温度、液体组成和蒸气组成定义。共沸混合物为两组分或多组分的体系, 其中在所述压力和温度下所述液体组成和蒸气组成相同。实际上, 这意味着共沸混合物的各组分恒沸, 且在相变过程中不能分离。

[0015] 本发明的类共沸组合物可包含不形成新的类共沸体系的其他组分, 或者不在第一馏分中的其他组分。第一馏分为在全回流条件下蒸馏塔稳态运行后馏出的第一馏分。确定加入的组分是否形成新的类共沸体系以排除在本发明之外的一种方法为在预期可将非共沸混合物分离成各单独组分的条件下, 将含有所述组分的组合物试样蒸馏。如果包含所述其他组分的混合物为非类共沸, 则所述其他组分可从所述类共沸组分中馏出。如果所述混合物为类共沸, 则得到包含恒沸或行为类似单种物质的所有混合物组分的一定量的第一馏分。

[0016] 由此可见, 类共沸组合物的另一个特征为存在包含不同比例的相同组分的各种类共沸或恒沸组合物。所有的这些组合物均由术语“类共沸”和“恒沸”所涵盖。作为一个实例, 公知在不同的压力下, 给定共沸物的组成至少稍有变化, 所述组合物的沸点也稍有变化。因此, A 和 B 的共沸物代表独特的一类关系, 但是根据温度和 / 或压力组成可变。由此可见, 对于类共沸组合物, 存在包含不同比例的相同组分的各种类共沸组合物。所有的这些组合物由本文使用的术语“类共沸”所涵盖。

[0017] 本领域公认不能预测共沸物的形成。(例如参见美国专利 5, 648, 017 (第 3 栏, 第 64-65 行) 和美国专利 5, 182, 040 (第 3 栏, 第 62-63 行), 这两个专利均通过引用结合到本文中来)。本申请者意外地发现 HF0-1234ze 和 CF₃I 形成类共沸组合物。

[0018] 根据某些优选的实施方案, 本发明的类共沸组合物包含并优选基本由有效类共沸量的 HF0-1234ze 和 CF₃I 组成。本文使用的术语“有效类共沸量”是指各组分在与其他组分混合时形成本发明的类共沸组合物的量。优选本发明的类共沸组合物包含并优选基本由大于 0 至约 85% 重量的 HF0-1234ze 和约 15 至小于 100% 重量的 CF₃I 组成。更优选所述类共沸组合物包含并优选基本由大于 0 至约 80% 重量的 HF0-1234ze 和约 20 至小于 100% 重量

的 CF_3I ,更优选由约 1 至约 40%重量的 HF0-1234ze 和约 60 至约 99%重量的 CF_3I ,还更优选由约 5 至约 35%重量的 HF0-1234ze 和约 65 至约 95%重量的 CF_3I ,还更优选由约 15 至约 25%重量的 HF0-1234ze 和约 85 至约 75%重量的 CF_3I 组成。除非另外说明,否则本文所公开的重量百分比基于组合中 CF_3I 和 HF0-1234ze 的总重量计算。

[0019] 优选本文所述的类共沸组合物于约 14.42psia 压力下的沸点为约 -25°C 至约 -21°C 。在某些更优选的实施方案中,本发明的类共沸组合物于约 14.42psia 压力下的沸点为约 -25°C 至约 -22°C ,在还更优选的实施方案中,本发明的类共沸组合物于约 14.42psia 压力下的沸点为约 -24°C 至约 -22°C 。

[0020] 本发明的类共沸组合物可通过将有效类共沸量的 HF0-1234ze 和 CF_3I 混合制备。本领域已知的将两组分或多组分混合形成组合物的多种方法中的任一种可用于本发明的方法,制备类共沸组合物。例如可将 HF0-1234ze 和 CF_3I 混合、共混,或手动和 / 或机器接触,作为间歇或连续反应和 / 或方法的一部分,或通过两步或多步这些步骤的组合。按照本文所公开的内容,本领域的技术人员可很容易地根据本发明而无需过多的实验制备类共沸组合物。

[0021] 组合物添加剂

[0022] 本发明的类共沸组合物还可包含多种任选的添加剂中的任一种,所述添加剂包括润滑剂、稳定剂、金属钝化剂、缓蚀剂、阻燃剂等。

[0023] 根据某些实施方案,本发明的类共沸组合物还包含稳定剂。可使用适于稳定本发明的类共沸组合物的多种化合物中的任一种。某些优选的稳定剂的实例有包含稳定二烯基化合物和 / 或酚化合物和 / 或选自芳族环氧化物、烷基环氧化物、烯基环氧氧化物的环氧化物以及其中的两种或多种的组合的稳定剂组合物。

[0024] 本文使用的术语“二烯基化合物”是指 C3-C5 二烯和通过任何两种或多种 C3-C5 二烯反应形成的化合物。在通过混合 C3-C5 二烯形成二烯基化合物的情况下,待混合的各分子可相同或不同。某些优选的组合物包含至少一种在用于稳定碘烃防止降解的条件下有效量的二烯基化合物。待使用的一种或多种二烯基化合物的类型和性质至少在某种程度上可取决于待用于所述组合物的具体的一种或多种碘烃化合物、所述组合物的预期使用条件及相关因素。

[0025] 通常认为用于本发明组合物的二烯基稳定剂的量可根据各种因素在宽范围内变化,所述因素例如组合物中碘烃的类型和数量、所述组合物的预期使用条件以及其他因素。通常优选使用相对于待使用的碘烃有效量的二烯基稳定剂。本文使用的术语“有效量”是指当一种或多种二烯基化合物以这样的量加至包含相应的碘烃化合物(例如三氟碘甲烷)的组合物时,得到稳定的组合物,其中在相同或类似的条件下,相对于相同但不存在二烯基化合物的组合物,碘烃降解较慢和 / 或程度较小。在三氟碘甲烷的具体实例中,在某些苛刻的条件下,一种重要的可能的分解产物为三氟甲烷,通过用氢取代 CF_3I 分子中的碘形成。同样,氢可取代其他碘烃中的碘,从而形成 GWP 值大于 150 的化合物。这些分解产物提高使用碘烃的制冷剂共混物的 GWP。因此妨碍达成低全球变暖潜势的目标。有效量的稳定剂降低碘烃的分解量,使得制冷剂组合物的 GWP 小于 150。即使不考虑 GWP 值,也不希望制冷剂组合物的组分分解。因此优选上述分解产物的量小于所述制冷剂组合物总重量的 1.0%。在某些优选的实施方案中,一种或多种二烯基化合物的量足够产生稳定的组合物,当根据

SAEJ1662(1993年6月颁布)和/或ASHRAE 97-1983R标准测试方法测试时,相对于相同但不存在二烯基化合物的组合物,其中至少一种所述碘烃化合物降解较慢和/或程度较小。例如在某些优选的实施方案中,当所述组合物于约300 °F下保持约2周后,通过氢取代碘烃中的碘形成的分解产物的量小于约0.9%重量。

[0026] 在某些优选的实施方案中,存在于所述组合物中的二烯基化合物的量占包含所述碘烃的制冷剂组合物总重量的约0.001%至约10%,更优选为约0.01%至约5%,还更优选为约0.3%至约4%。

[0027] 在优选的实施方案中,所述二烯基化合物选自烯丙基醚、丙二烯、丁二烯、异戊二烯、萜烯例如月桂烯、萜烯衍生物以及这些物质中的两种或多种的组合。本文使用的以上刚刚所列的各化合物包括指定化合物的取代和未取代的形式。在某些优选的实施方案中,所述二烯基化合物主要包含丙二烯,还更优选基本由丙二烯组成。

[0028] 在某些其他优选的实施方案中,所述二烯基化合物主要包含,还更优选基本由萜烯、萜烯衍生物或这些物质的组合组成。本文使用的术语“萜烯”是指包含至少10个碳原子并包含至少一个且优选至少两个异戊二烯部分的化合物。在许多优选的实施方案中,本发明的萜烯化合物由至少两个异戊二烯C5单元($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$) (各单元被取代或未被取代)反应形成,因此优选本发明的许多萜烯化合物含有至少10个碳原子并包含至少一个异戊二烯部分。本文使用的术语“异戊二烯部分”是指分子的任一部分,包括基团,可由取代或未被取代的异戊二烯形成。在某些优选的实施方案中,优选未取代的萜烯。

[0029] 在许多优选的实施方案中,本发明的萜烯化合物包含至少一种改性或未改性的异戊二烯分子的头-尾缩合产物。认为任何一种或多种萜烯化合物可适用于本发明,且本领域的技术人员能根据本文的教导而无需过多的实验选择用于任何具体应用的一种或多种萜烯化合物的数量和类型。本发明的优选的萜烯为分子式为 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ 的环状或无环、饱和或不饱和、取代或未被取代结构的烃, n 优选为2至约6,还更优选为2-4。具有式 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (包括取代的形式)的本发明的萜烯有时在本文中称为单萜,而具有式 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (包括取代的形式)的萜烯有时在本文中称为倍半萜。具有式 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ (包括取代的形式)的本发明的萜烯有时在本文中称为二萜,而具有式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ (包括取代的形式)的萜烯有时称为三萜,依此类推。包含30或更多个碳原子的萜烯通常通过两个萜烯前体采用常规方式稠合形成。虽然认为所有的这些萜烯可用于本发明,但通常优选使用单萜。

[0030] 在某些优选的实施方案中,优选本发明组合物的一种或多种萜烯化合物主要包含,还更优选基本由一种或多种无环萜烯化合物组成。在各种无环萜烯中,认为这种化合物可包括在定义为头-尾相连的类异戊二烯的一类化合物中,或者包括在不是以这种方式相连的一类化合物中。优选用于本发明的某些方面的无环萜烯包括月桂烯(2-甲基-6-亚甲基辛-1,7-二烯)、别罗勒烯(allo-cimene)、 β -罗勒烯。

[0031] 在某些实施方案中,本发明的萜烯化合物可包含环状萜烯化合物。在各种环状萜烯中,认为具有不同的不饱和度的单环、二环、三环或四环化合物可用于本发明。

[0032] 适用于本发明的各方面的萜烯化合物的实例有特惹烯、月桂烯、苧烯、视黄醛、蒎烯、薄荷醇、香叶醇、合欢醇、叶绿醇、维生素A₁、萜品烯、 δ -3 萜烯、萜品油烯、水芹烯、葑烯等及其共混物,包括所有的异构体。

[0033] 本发明的萜烯衍生物的实例有萜烯的含氧衍生物,例如醇、包含羟基或羰基的醛

或酮以及氢化衍生物。萘烯的含氧衍生物有时在本文中称为类萘。在某些实施方案中,本发明的二烯基化合物包含类萘鼠尾草酸。鼠尾草酸为相应于实验式 $C_{20}H_{28}O_4$ 的酚类二萘。天然存在于 Libiatae 族植物中。例如鼠尾草酸为药鼠尾草 (*Salvia officinalis*) 种 (鼠尾草) 和 *Rosmarinus officinalis* 种 (迷迭香) 的组分,主要发现于叶子中。鼠尾草酸还发现于百里香和甘牛至草中。这点由 Linde 在 *Salvia officinalis* (药鼠尾草) [Helv. Chim Acta 47, 1234 (1962)] 和 Wenkert 等在 *Rosmarinus officinalis* [J. Org. Chem. 30, 2931 (1965)] 中发现。随后在鼠尾草的各其他品种中确定,例如 *Salvia canariensis* [Savona 和 Bruno, J. Nat. Prod. 46, 594 (1983)] 或 *Salvia willeana* [de la Torre 等, Phytochemistry 29, 668 (1990)]。还存在于希腊鼠尾草和硬膜鼠尾草中。

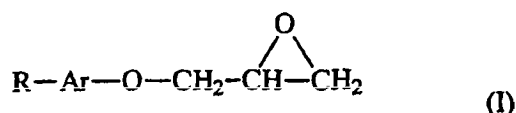
[0034] 可使用任何适量的至少一种二烯基化合物和补充的任选的一种或多种稳定剂化合物。例如在某些优选的实施方案中,一种或多种二烯基化合物与一种或多种其他稳定剂化合物的重量比为约 1 : 99 至约 100 : 0。在更优选的实施方案中,一种或多种二烯基化合物与任选的稳定剂的重量比为约 10 : 1 至约 1 : 1,更优选为约 2 : 1 至约 1 : 1,还更优选为约 1 : 1。

[0035] 优选的萘烯稳定剂公开于 2004 年 12 月 12 日提交的美国临时专利申请 60/638, 003, 该申请通过引用结合到本文中来。

[0036] 多种酚化合物和 / 或环氧化物中的任一种也适于用作本发明组合物的稳定剂。虽然本申请者不希望被任何操作理论束缚,但我们认为本发明的酚在 CF_3I 组合物中用作自由基清除剂,从而提高这种组合物的稳定性。本文使用的术语“酚化合物”通指任何取代或未取代的酚。合适的酚化合物的实例有包含一个或多个取代或未取代的环状、直链或支链的脂族取代基的酚,例如烷基化的一元酚,包括 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、生育酚等;氢醌和烷基化的氢醌,包括叔丁基氢醌、氢醌的其他衍生物等;羟基化的硫代二苯醚,包括 4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等;亚烷基-双酚,包括 4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、4,4'-双(2,6-二-叔丁基苯酚)、2,2-或 4,4-联苯二酚的衍生物、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚异丙基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-壬基苯酚)、2,2'-亚异丁基双(4,6-二甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚);2,2-或 4,4-联苯二酚,包括 2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚);丁基化的羟基甲苯 (BHT);包含杂原子的双酚,包括 2,6-二-叔- α -二甲基氨基-对-甲苯酚、4,4'-硫代双(6-叔丁基-间-甲苯酚)等、酰氨基苯酚、2,6-二-叔丁基-4(N,N'-二甲基氨基甲基苯酚);硫化物,包括双(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)硫醚、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)硫醚等;以及酚类 UV 吸收和光稳定剂。某些优选的酚包括烷基化的一元酚,例如生育酚、BHT、氢醌等。某些特别优选的酚包括生育酚等。大多数酚为市售可得。单种酚化合物和 / 或两种或多种酚的混合物可用于本发明的组合物。多种环氧化物中的任一种适用于本发明的组合物。虽然本申请者不希望被任何操作理论束缚,但我们认为本发明的环氧化物在 CF_3I 组合物中用作酸清除剂,从而提高这种组合物的稳定性。单种芳族环氧化物和 / 或两种或多种芳族环氧化物的混合物可用于本发明的组合物。

[0037] 合适的芳族环氧化物的实例有下式 I 定义的那些物质：

[0038]



[0039] 其中：R 为氢、羟基、烷基、氟烷基、芳基、氟芳基或

[0040] $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ 和

[0041] Ar 为取代或未取代的亚苯基或亚萘基部分。某些优选的式 I 的芳族环氧化物包括那些其中 Ar 为亚苯基或被一个或多个取代基取代的亚苯基的物质，所述取代基包括烷基、烯基、炔基、芳基、烷基芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、卤代芳基烷基、羟基、杂原子部分等。其中 Ar 为未取代或取代的亚苯基的合适的式 I 化合物的实例有丁基苯基缩水甘油基醚、戊基苯基缩水甘油基醚、己基苯基缩水甘油基醚、庚基苯基缩水甘油基醚、辛基苯基缩水甘油基醚、壬基苯基缩水甘油基醚、癸基苯基缩水甘油基醚、缩水甘油基甲基苯基醚、1,4-二缩水甘油基苯基二醚、4-甲氧基苯基缩水甘油基醚及其衍生物等。

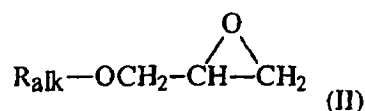
[0042] 某些其他优选的式 I 的芳族环氧化物包括那些其中 Ar 为亚萘基或被一个或多个取代基取代的亚萘基的物质，所述取代基包括烷基、烯基、炔基、芳基、烷基芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、卤代芳基烷基、羟基、杂原子部分等。其中 Ar 为未取代或取代的亚萘基的合适的式 I 化合物的实例有萘基缩水甘油基醚、1,4-二缩水甘油基萘基二醚、其衍生物等。

[0043] 其他合适的芳族环氧化物的实例有双环氧乙烷 (bisoxirane)，例如 2,2'-[[[5-十七氟辛基]-1,3-亚苯基]双[[2,2,2-三氟甲基]亚乙基]氧基亚甲基]双环氧乙烷 (2,2'-[[[5-heptafluorooctyl]1,3 phenylene]bis[[2,2,2-trifluoromethyl]ethylidene]oxymethylene]bisoxirane) 等。

[0044] 在某些优选的实施方案中，用于本发明的芳族环氧化物包含其中 Ar 为亚苯基、取代的亚苯基、亚萘基或取代的亚萘基的式 I 的环氧化物。更优选所述芳族环氧化物包含其中 Ar 为亚苯基或取代的亚苯基的式 I 的环氧化物。某些更优选的芳族环氧化物的实例有丁基苯基缩水甘油基醚等。

[0045] 多种烷基和 / 或烯基环氧化物中的任一种适用于本发明的组合物。合适的烷基和烯基环氧化物的实例有那些式 II 的物质：

[0046]



[0047] 其中 R_{alk} 为取代或未取代的烷基或烯基。某些优选的式 II 的环氧化物包括烷基环氧化物，其中 R_{alk} 为具有约 1 至约 10 个碳原子，更优选为约 1 至约 6 个碳原子的烷基，且其中所述烷基可未被取代或进一步被一个或多个取代基取代，所述取代基包括烷基、烯基、炔基、芳基、烷基芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、卤代芳基烷基、羟基、杂原子部分等。这种优选的式 II 的烷基环氧化物的实例有正丁基缩水甘油基醚、异丁基缩

水甘油基醚、己二醇二缩水甘油基醚等以及氟化和全氟化的烷基环氧化物等。某些更优选的烷基环氧化物包括己二醇二缩水甘油基醚等。

[0048] 某些其他优选的式 II 的环氧化物包括烯基环氧化物, 其中 R_{alk} 为具有约 1 至约 10 个碳原子, 更优选为约 1 至约 6 个碳原子的烯基, 且其中所述烯基可未被取代或进一步被一个或多个取代基取代, 所述取代基包括烷基、烯基、炔基、芳基、烷基芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、卤代芳基烷基、羟基、杂原子部分等。这种优选的式 II 的烯基环氧化物的实例有烯丙基缩水甘油基醚、氟化和全氟化的烯基环氧化物等。更优选的烯基环氧化物包括烯丙基缩水甘油基醚等。单种烷基环氧化物或烯基环氧化物和 / 或其中的两种或多种的组合可用于本发明的组合物。

[0049] 在某些其他优选的实施方案中, 在本发明的组合物中用作酸清除剂的烷基环氧化物包括聚丙二醇二缩水甘油基醚。适用于本发明的聚丙二醇二缩水甘油基醚的实例有市售得自 SACHEM, Europe 的醚。

[0050] 此外, 在某些实施方案中, 用于本发明的环氧化物包含两个或多个芳族、烷基和 / 或烯基取代基的组合。这种环氧化物通称为“多取代的环氧化物”。

[0051] 根据某些优选的实施方案, 用于本发明的稳定剂包括一种或多种二烯基化合物, 优选萘烯和 / 或萘烯基化合物。在某些实施方案中, 所述稳定剂包含这样的一种或多种二烯基化合物与至少一种亚磷酸酯化合物和 / 或至少一种酚化合物和 / 或至少一种芳族、烷基或烯基环氧化物的组合。合适的酚和环氧化物的组合的实例有包含生育酚和烯丙基缩水甘油基醚、BHT 和缩水甘油基丁基醚等的稳定剂。某些特别优选的组合包括包含生育酚和烯丙基缩水甘油基醚等的稳定剂。在某些实施方案中, 优选的稳定剂包含至少一种二烯基化合物与至少一种亚磷酸酯化合物的组合。

[0052] 任何适量的至少一种酚化合物和至少一种芳族、烷基或烯基环氧化物可用于优选的稳定剂。例如一种或多种酚化合物与一种或多种芳族或氟化烷基环氧化物的重量比可为约 1 : 99 至约 99 : 1。在某些优选的实施方案中, 一种或多种酚化合物与一种或多种芳族、烷基、烯基、多取代或氟化的烷基环氧化物的重量比为约 30 至约 1, 更优选为约 7 至约 1, 更优选为约 2 至约 1, 还更优选为约 1 : 1。

[0053] 任何合适的有效量的稳定剂可用于本发明的三氟碘甲烷组合物。本文使用的术语“有效稳定量”是指当本发明的稳定剂以这样的量加至包含三氟碘甲烷的组合物时, 得到稳定的组合物, 其中在相同或类似的条件下, 相对于最初的组合物, 三氟碘甲烷降解较慢和 / 或程度较小。在某些优选的实施方案中, “有效稳定量”的稳定剂包含的量使得当加至包含三氟碘甲烷的组合物时, 得到稳定的组合物, 其中在标准测试 SAE J1662 (1993 年 6 月颁布) 和 / 或 ASHRAE 97-1983R 中的至少一个或两个条件下, 相对于最初的组合物, 三氟碘甲烷降解较慢和 / 或程度较小。在某些更优选的实施方案中, “有效稳定量”的稳定剂包含的量使得当加至包含三氟碘甲烷的组合物时, 在标准测试 SAE J1662 (1993 年 6 月颁布) 和 / 或 ASHRAE 97-1983R 的至少一个条件下, 得到的组合物的稳定性至少等于 (如果不好于) 包含矿物油中的二氯二氟甲烷 (R-12) 的比较组合物的稳定性。用于本发明的某些优选的有效量的稳定剂占本发明的组合物中三氟碘甲烷总重量的约 0.001 至约 10%, 更优选为约 0.01 至约 5%, 还更优选为约 0.3 至约 4%, 还更优选为约 0.3 至约 1%。

[0054] 在某些优选的实施方案中, 本发明的组合物还包含润滑剂。多种常规和非常规

的润滑剂中的任一种可用于本发明的组合物。对润滑剂的要求重要的是当用于制冷剂体系时,必须有足够的润滑剂返回体系的压缩机,使得压缩机被润滑。因此,对于任何给定体系,润滑剂的适宜性部分由制冷剂/润滑剂特性决定,部分由待用于的体系的特性决定。合适的润滑剂的实例通常为那些常用于使用或设计使用氢氟烃(HFC)制冷剂、氯氟烃制冷剂 and 氢氯氟烃制冷剂的制冷机器用的润滑剂,包括矿物油、硅油、多烷基苯(有时称为PAB)、多元醇酯(有时称为POE)、聚亚烷基二醇(有时称为PAG)、聚亚烷基二醇酯(有时称为PAG酯)、聚乙烯基醚(有时称为PVE)、聚(α -烯烃)(有时称为PAO)和卤代烃油特别是聚氯三氟乙烯等。包含石蜡油或环烷油的矿物油为市售可得的。市售的矿物油包括Witco LP 250(注册商标),购自Witco; Zerol 300(注册商标),购自Shrieve Chemical; Sunisco3GS,购自Witco;和Calumet R015,购自Calumet。市售的多烷基苯润滑剂包括Zerol 150(注册商标)。市售的酯包括新戊二醇二壬酸酯,得自Emery 2917(注册商标)和Hatcol 2370(注册商标)。市售的PAG包括Motorcraft PAG Refrigerant Compressor Oil,得自Ford,类似产物得自Dow。市售的PAO包括CP-4600,得自CPI Engineering。市售的PVE得自Idemitsu Kosan。市售的PAG酯得自Chrysler。其他可用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和氟酯。

[0055] 对于使用或设计使用HFC的制冷体系,通常优选使用PAG、PAG酯、PVE和POE作为润滑剂,特别是对于包含压缩制冷、空调(特别是对于汽车空调)和热泵的体系。对于使用或设计使用CFC或HCFC的制冷体系,通常优选使用矿物油或PAB作为润滑剂。在某些优选的实施方案中,本发明的润滑剂为包含碳、氢和氧的有机化合物,选择氧与碳的比率使得与制冷剂组合使用,提供有效的溶解性和/或混溶性,以保证有足够的润滑剂返回压缩机。优选至少在约 -30°C 至 70°C 下具有溶解性或混溶性。

[0056] 在某些实施方案中,PAG和PAG酯为高度优选的,这是由于它们普遍用于特定的应用,例如原始设备移动空调体系。在某些其他实施方案中,多元醇酯为高度优选的,这是由于它们普遍用于特定的非移动应用,例如住宅、商业和工业空调和制冷。当然可使用不同类型的润滑剂的不同混合物。

[0057] 组合物的用途

[0058] 本发明的组合物用于广泛的应用。例如本发明包含与传热应用、泡沫和发泡剂应用、推进剂应用、可喷雾组合物应用、灭菌应用以及其他包含本发明的组合物优选类共沸组合物的应用有关的方法和组合物。

[0059] 本发明的传热组合物通常适用于传热应用,也就是说,作为加热和/或冷却介质。虽然认为本发明的组合物可包含本发明的类共沸组合物与宽含量范围的一种或多种其他化合物或化合物的混合物的组合,通常优选本发明的传热组合物(包括制冷剂组合物)基本由(且在某些实施方案中由)本发明的类共沸组合物组成。

[0060] 本发明的传热组合物可用于多种制冷体系中的任一种,包括空调(包括固定的和移动的空调体系)、制冷、热泵体系等。在某些优选的实施方案中,本发明的组合物用于初始设计使用HFC制冷剂(例如HFC-134a)或HCFC制冷剂(例如HCFC-22)的制冷体系。本发明的优选的组合物具有HFC-134a和其他HFC制冷剂所需的许多特性,包括GWP与常规HFC制冷剂同样低或低于常规HFC制冷剂,容量(capacity)基本类似或基本相当并优选与这些制冷剂同样高或高于这些制冷剂。更具体地讲,本申请者认识到本发明的组

合物全球变暖潜势 (“GWP”) 较低, 优选小于约 1000, 更优选小于约 500, 还更优选小于约 150。此外, 本发明的组合物相对恒沸的特性使得它们在许多应用中用作制冷剂比某些常规 HFC(例如 R-404A) 或 HFC-32、HFC-125 和 HFC-134a 的组合 (重量比为约 23 : 25 : 52 的 HFC-32 : HFC-125 : HFC134a 的组合称为 R-407C) 更理想。特别优选本发明的传热组合物用于替代 HFC-32、HFC-125、HFC-134a、HFC-143a、HFC-152a、HFC-22、R-12 和 R-500。

[0061] 在某些其他优选的实施方案中, 本发明的组合物通常用于传热体系和制冷体系, 特别是初始设计使用 CFC- 制冷剂的体系。本发明的优选的制冷组合物可用于包含常规与 CFC- 制冷剂一起使用的润滑剂 (例如矿物油、多烷基苯、聚亚烷基二醇等) 的制冷体系或可与传统上与 HFC 制冷剂一起使用的其他润滑剂一起使用。本文使用的术语“制冷体系”通指任何体系或设备或所述体系或设备的任何部件或部分, 该制冷体系使用制冷剂提供冷却。这种制冷体系的实例有空调、电冰箱、冷冻器 (包括使用离心压缩机的冷冻器)、运输制冷体系、商业制冷体系等。

[0062] 许多现有的制冷体系普遍使用现有的制冷剂, 认为本发明的组合物适用于许多这种体系, 需要或者无需改变体系。在许多应用中, 本发明的组合物可有利地作为替代物用于目前使用某些制冷剂的较小体系, 例如那些需要制冷容量小的体系, 从而需要压缩机的排量较小。此外, 在需要使用本发明的较低容量制冷剂组合物的各实施方案中, 例如为了提高效率, 替换较高容量的制冷剂, 本发明组合物的这些实施方案提供了潜在的优势。因此, 优选在某些实施方案中使用本发明的组合物, 特别是包含大部分本发明的类共沸组合物且在某些实施方案中基本由本发明的类共沸组合物组成的组合物来替代现有的制冷剂, 例如 HFC-134a ;CFC-12 ;HCFC-22 ;HFC-152a ;五氟乙烷 (HFC-125)、三氟乙烷 (HFC-143a) 和四氟乙烷 (HFC-134a) 的组合 (重量比为约 44 : 52 : 4 的 HFC-125 : HFC-143a : HFC134a 的组合称为 R-404A) ;HFC-32、HFC-125 和 HFC-134a 的组合 (重量比为约 23 : 25 : 52 的 HFC-32 : HFC-125 : HFC134a 的组合称为 R-407C) ;二氟甲烷 (HFC-32) 和五氟乙烷 (HFC-125) 的组合 (重量比为约 50 : 50 的 HFC-32 : HFC-125 的组合称为 R-410A) ;CFC-12 和 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 的组合 (重量比为 73.8 : 26.2 的 CFC-12 : HFC-152a 的组合称为 R-500) ;和 HFC-125 和 HFC-143a 的组合 (重量比为约 50 : 50 的 HFC-125 : HFC143a 的组合称为 R-507A)。在某些实施方案中, 还可有利地使用本发明的组合物替代由重量比为约 20 : 40 : 40 的 HFC-32 : HFC-125 : HFC134a 的组合 (称为 R-407A) 或重量比为约 15 : 15 : 70 的 HFC-32 : HFC-125 : HFC134a 的组合 (称为 R-407D) 形成的制冷剂。还认为本发明的组合物适于替代在其他应用 (例如气溶胶、发泡剂等) 中的上述组合物。

[0063] 在某些应用中, 本发明的制冷剂可有利地用于较大排量的压缩机, 从而比其他制冷剂 (例如 HFC-134a) 产生更高的能量效率。因此本发明的制冷剂组合物在制冷剂替代应用的能量方面具有有竞争力的优势。

[0064] 认为本发明的组合物在通常用于商业空调和制冷体系的冷冻器方面也具有优势 (或者在初始体系中, 或者当用于替代制冷剂如 CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、R-500 和 R-507A 时)。在某些这些实施方案中, 优选本发明的组合物包含约 0.5 至约 30% 重量的补充阻燃剂, 在某些情况下更优选为约 0.5 至约 15%, 还更优选为约 0.5 至约 10%。关于这一点, 认为在某些实施方案中, 相对于组合物中的其他组分, 本发明组合物中的 CF_3I 和 HFO-1234 组分可用作阻燃剂。例如认为 CF_3I 用于抑制 HFO-1234ze 的可燃性。在组合

物中包含更易燃的其他组分的情况下, HF0-1234ze 和 CF_3I 可各自用于抑制这些其他组分的可燃性。因此, 在所述组合物中具有阻燃剂功能的非 HF0-1234ze 和 CF_3I 的组分有时在本文中称为补充阻燃剂。同样, 本申请者认识到本发明组合物的 CF_3I 组分在某些实施方案中可用作润滑剂, 因此具有润滑功能的非 CF_3I 组分有时在本文中称为补充润滑剂。

[0065] 在某些实施方案中, 共制冷剂 (例如包括 HFC、HCFC 和 CFC) 可包含在本发明的传热组合物中, 包括一种或多种以下的化合物, 包括它们任何和所有的异构体:

[0066] 三氯氟甲烷 (CFC-11)

[0067] 二氯二氟甲烷 (CFC-12)

[0068] 二氟甲烷 (HFC-32)

[0069] 五氟乙烷 (HFC-125)

[0070] 1, 1, 2, 2- 四氟乙烷 (HFC-134)

[0071] 反式 -1, 1, 1, 2- 四氟乙烷 (HFC-134a)

[0072] 二氟乙烷 (HFC-152a)

[0073] 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3- 七氟丙烷 (HFC-227ea)

[0074] 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟丙烷 (HFC-236fa)

[0075] 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烷 (HFC-245fa)

[0076] 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丁烷 (HFC-365mfc)

[0077] 水

[0078] CO_2

[0079] 相对量的任何上述组分以及可包含在本发明组合物中的任何其他组分可掺入本发明的组合物中, 其用量取决于所述组合物的具体应用, 认为所有这些相对量包含在本发明的范围内。在涉及类共沸组合物的实施方案中, 可加入其他化合物, 条件是这些组分不影响本文所述的 HF0-1234 和 CF_3I 的类共沸性质。

[0080] 因此, 本发明的方法、体系和组合物适用于汽车空调体系和装置、商业制冷体系和装置、冷冻器 (包括使用离心压缩机的体系)、住宅电冰箱和冷冻机、通常的空调体系、热泵等。

[0081] 多种将本发明的制冷剂组合物引入制冷体系的方法中的任一种可用于本发明。例如一种方法包括将制冷剂容器与制冷体系的低压一侧相连, 随后打开制冷体系压缩机, 将制冷剂引入所述体系。在这些实施方案中, 所述制冷剂容器可放置在秤上, 使得可监测进入所述体系的制冷剂组合物的量。当所需量的制冷剂组合物已引入所述体系时, 停止加料。或者, 本领域技术人员已知的各种加料工具为市售可得的。因此, 按照上述公开的内容, 本领域的技术人员可很容易地根据本发明而无需过多的实验将本发明的制冷剂组合物引入制冷体系。

[0082] 根据某些其他实施方案, 本发明提供了包含本发明制冷剂的制冷体系以及通过敏感的传热和 / 或通过冷凝和 / 或蒸发本发明的组合物加热或冷却的方法。在某些优选的实施方案中, 冷却方法包括直接或间接冷却其他流体或直接或间接冷却身体 (body), 包括冷凝包含本发明的类共沸组合物的制冷剂组合物, 随后在待冷却的流体或身体附近蒸发所述制冷剂组合物。本文使用的术语“身体”不仅指死的物体, 还指活的组织, 通常包括动物组织, 特别是人体组织。例如本发明的某些方面涉及将本发明的组合物施用于人体组织, 用于

一种或多种治疗目的,例如止痛技术,作为预先的麻醉剂或作为涉及降低待治疗的身体温度的治疗的一部分。在某些实施方案中,对身体的施用包括优选在具有单向放料阀和/或喷嘴的加压容器中,提供加压液体形式的本发明的组合物,通过喷雾从所述加压容器中释放液体,或者以其他方式将所述组合物施用于身体。随着液体从待喷雾的表面蒸发,该表面冷却。

[0083] 加热流体或身体的某些优选的方法包括在待加热的流体或身体附近冷凝包含本发明的类共沸组合物的制冷剂组合物,随后蒸发所述制冷剂组合物。按照本文所公开的内容,本领域的技术人员能很容易地根据本发明而无需过多的实验加热和冷却物品。

[0084] 本申请者发现在本发明的体系中,许多重要的制冷体系性能参数较接近 R-134a 的参数。由于许多现有的制冷体系设计成使用 R-134a 或性能与 R-134a 类似的其他制冷剂,因此本领域的技术人员领会可用于替代 R-134a 等制冷剂的 GWP 低和/或臭氧损耗低的制冷剂的明显的优势,对体系的改变程度较小。认为在某些实施方案中,本发明提供了改进的方法,所述方法包括在现有的体系中用本发明的组合物替代制冷剂,而不会明显改变体系。在某些优选的实施方案中,该替代步骤为 drop-in 替代,意思是基本不需要重新设计体系,且为了适应本发明的制冷剂,不需要替代设备的主要元件。在某些优选的实施方案中,所述方法包括 drop-in 替代,其中体系的容量为替代前体系容量的至少约 70%,优选为至少约 85%,还更优选为至少约 90%。在某些优选的实施方案中,所述方法包括 drop-in 替代,其中体系的吸入压力和/或放料压力,还更优选二者为替代前体系容量的至少约 70%,更优选为至少约 90%,还更优选为至少约 95%。在某些优选的实施方案中,所述方法包括 drop-in 替代,其中体系的质量流量为替代前体系容量的至少约 80%,还更优选为至少 90%。

[0085] 在另一个实施方案中,本发明的类共沸组合物可用作可喷雾组合物的推进剂,或者单独使用或者与已知的推进剂组合使用。所述推进剂组合物包含本发明的类共沸组合物,更优选基本由本发明的类共沸组合物组成,还更优选由本发明的类共沸组合物组成。待喷雾的活性成分与惰性成分、溶剂和其他材料一起还可存在于可喷雾混合物中。优选可喷雾组合物为气溶胶。合适的待喷雾的活性材料包括(但不局限于)化妆品材料(例如除臭剂、香料、发胶、清洁用溶剂和润滑剂)、抛光剂以及药用材料(例如抗哮喘药和药物)。本文使用的术语“药用材料”其广义上包括可(或至少认为可)有效用于治疗、诊断、减轻疼痛以及类似治疗的任何和所有的材料,例如包括药物和生物活性物质。

[0086] 本发明的另一个实施方案涉及包含一种或多种本发明的类共沸组合物的发泡剂。通常所述发泡剂可包含宽含量范围的本发明的类共沸组合物。但是通常优选所述发泡剂包含占所述发泡剂至少约 5% 重量,还更优选为至少约 15% 重量的本发明的类共沸组合物。在某些优选的实施方案中,所述发泡剂包含至少约 50% 重量的本发明的类共沸组合物,在某些实施方案中,所述发泡剂基本由本发明的类共沸组合物组成。在某些优选的实施方案中,除本发明的组合物以外,所述发泡剂还包含一种或多种共发泡剂、填料、蒸气压调节剂、阻燃剂、稳定剂等助剂。

[0087] 在其他实施方案中,本发明提供了可发泡组合物。本发明的可发泡组合物通常包含一种或多种能形成通常具有多孔结构泡沫的组分和本发明的发泡剂。在某些实施方案中,所述一种或多种组分包含能形成泡沫和/或可发泡组合物的热固性组合物。热固性组

合物的实例有聚氨酯和聚异氰脲酸酯可发泡组合物和酚类可发泡组合物。在这些热固性泡沫实施方案中,包含一种或多种本发明的组合物作为可发泡组合物中的发泡剂或部分发泡剂,或两组分或多组分可发泡组合物的一部分,优选包含一种或多种在形成泡沫或多孔结构的适当的条件下能反应和/或发泡的组分。在某些其他实施方案中,所述一种或多种组分包含热塑性材料,特别是热塑性聚合物和/或树脂。热塑性泡沫组分的实例有聚烯烃例如聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以及由其形成的泡沫,优选低密度泡沫。在某些实施方案中,所述热塑性可发泡组合物为可挤出的组合物。

[0088] 本领域的技术人员将领会,特别是考虑本文所公开的内容,形成本发明的发泡剂和/或加至所述可发泡组合物的顺序和方式通常不影响本发明的操作性。例如在可挤出泡沫的情况下,发泡剂的各组分甚至本发明组合物的各组分可在引入挤出设备之前不混合,或甚至将各组分不加至挤出设备相同的位置处。因此,在某些实施方案中,可将发泡剂的一种或多种组分引入挤出机的第一位置,该位置为加入一种或多种发泡剂的其他组分的上游,希望各组分在挤出机中混合和/或以这种方式更有效地操作。然而,在某些实施方案中,预先将发泡剂的两组分或多组分混合,随后一起引入所述可发泡组合物中,或者直接加入或者作为部分预混合料,随后加至所述可发泡组合物的其他部分。

[0089] 本发明还涉及由包含本发明的组合物(优选作为部分发泡剂)的聚合物泡沫制剂制备的泡沫,优选闭孔泡沫。

[0090] 在某些优选的实施方案中,分散剂、孔稳定剂、表面活性剂和其他添加剂也可掺入本发明的发泡剂组合物中。任选但优选加入表面活性剂,以用作孔稳定剂。某些有代表性的材料为所售商品名为DC-193、B-8404和L-5340的物质,通常为聚硅氧烷聚烯化氧嵌段共聚物,例如美国专利2,834,748、2,917,480和2,846,458所公开的那些,这些专利均通过引用结合到本文中来。发泡剂混合物的其他任选的添加剂可包括阻燃剂,例如磷酸三(2-氯乙酯)、磷酸三(2-氯丙酯)、磷酸三(2,3-二溴丙酯)、磷酸三(1,3-二氯丙酯)、磷酸二铵、各种卤代芳族化合物、氧化铈、三水合铝、聚氯乙烯等。

[0091] 可使用或采用本领域公知的任何方法用于本发明的泡沫实施方案,例如那些描述于“Polyurethanes Chemistry and Technology(聚氨酯化学与技术)”,第I和II卷,Saunders和Frisch,1962,John Wiley和Sons,New York,NY的方法,该文献通过引用结合到本文中来。

[0092] 本发明的类共沸组合物的其他用途包括用作溶剂、清洁剂等。本领域的技术人员可很容易地采用本发明的组合物而无需过多的实验用于这些应用。

[0093] 实施例

[0094] 采用以下实施例来进一步说明本发明,这些实施例仅用于说明,绝非要限制本发明。

[0095] 实施例 1

[0096] 使用由带有顶部冷凝器的真空夹套管组成的酒精计,该冷凝器还配备 Quartz Thermometer(石英温度计)K96S4771。将约 35g CF_3I 加至酒精计,随后以小的精确的增量加入 HF0-1234ze。当 HF0-1234ze 加至 CF_3I 时,观察到温度下降,说明形成二元最小沸腾共沸物。由大于约 0 至约 43% 重量的 HF0-1234ze,组合物的沸点变化约 2°C 或更少。研究示于表 1 的二元混合物,组合物的沸点变化约 2°C 或更少。该组合物在该范围内具有共沸和/

或类共沸性能。

[0097] 表 1

[0098] 于 14.42psia 下的 HF0-1234/CF₃I 组合物

[0099]

HF0-1234 的%重量	CF ₃ I 的%重量	温度 (°C)
0.00	100.00	-22.008
0.56	99.44	-22.085
5.13	94.87	-23.344
9.27	90.73	-23.730
14.26	85.74	-24.175
17.95	82.05	-24.300
23.12	76.88	-24.377
27.55	72.45	-24.339
32.11	67.89	-24.184
35.93	64.07	-24.020
38.96	61.04	-23.875
39.18	60.82	-23.836
42.43	57.57	-23.740