



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103328600 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201180065331.8

(22)申请日 2011.11.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103328600 A

(43)申请公布日 2013.09.25

(30)优先权数据

61/415670 2010.11.19 US

13/296664 2011.11.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.07.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/061565 2011.11.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/068572 EN 2012.05.24

(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.哈尔斯 R.R.辛赫 H.T.范

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 赵苏林 万雪松

(51)Int.Cl.

C09K 5/04(2006.01)

C09K 5/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102015050 A, 2011.04.13,

审查员 许庆蕾

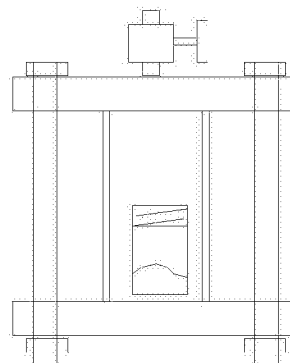
权利要求书5页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

包含1-氯-3,3,3-三氟丙烯的类共沸物组合
物

(57)摘要

基本由二元类共沸物混合物组成的类共沸物混合物,所述二元类共沸物混合物基本上由反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式-HF0-1233zd)和选自2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)和反式-1,3,3,3-四氟丙烯(反式-HF0-1234ze)和这些的组合的第二组分组成,及它们的各种用途。



1. 组合物作为发泡剂的用途,该组合物包含基本由2.1-17.1wt%的反式1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式HFCO-1233zd)和97.9-82.9wt%的反式1,3,3,3-四氟丙烯(反式HF0-1234ze)组成的二元共沸物或类共沸物混合物,该发泡剂用于制备隔热的、刚性的、闭孔的聚氨酯、聚异氰脲酸酯、酚醛或环氧热固性泡沫,其中该发泡剂包含至少15wt%的该混合物,并且其中该二元共沸物或类共沸物混合物具有低于500的GWP。

2. 权利要求1的用途,其中反式-HFCO-1233zd和反式-HF0-1234ze的混合物在环境压力下具有 $-18.5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的沸点。

3. 权利要求1的用途,其中所述发泡剂包含至少50wt%的所述混合物。

4. 权利要求1的用途,其中所述发泡剂还包含选自以下的附加组分:三氯氟甲烷(CFC-11),二氯二氟甲烷(CFC-12),氢氯氟烃,氢氟烃,烃,二氧化碳,氯化烃,醇,醚,酮和它们的混合物。

5. 权利要求4的用途,其中所述氢氯氟烃选自1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b),1-氯-1,1-二氟乙烷(HCFC-142b)和氯二氟甲烷(HCFC-22)。

6. 权利要求4的用途,其中所述氢氟烃选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),1,1-二氟乙烷(HFC-152a),1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)和1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)。

7. 权利要求4的用途,其中所述烃选自丙烷,丁烷,异丁烷和环戊烷。

8. 权利要求4的用途,其中所述附加组分选自二氧化碳,HFC-152a,烃,HFC-245fa,HFC-365mfc,HFC-134a,和它们的组合。

9. 权利要求8的用途,其中所述烃选自丙烷,丁烷,异丁烷和环戊烷。

10. 权利要求4的用途,其中所述附加组分选自二氧化碳,丙烷,环戊烷,和它们的组合。

11. 权利要求1的用途,其中所述发泡剂基本上由所述二元共沸物或类共沸物混合物组成。

12. 组合物作为发泡剂的用途,该组合物包含基本由2.1-17.1wt%的反式1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式HFCO-1233zd)和97.9-82.9wt%的反式1,3,3,3-四氟丙烯(反式HF0-1234ze)组成的二元共沸物或类共沸物混合物,该发泡剂用于制备隔热的、刚性的、闭孔的、挤出的聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和/或乙烯乙酸乙烯酯热塑性泡沫,其中该发泡剂包含至少15wt%的该混合物,并且其中该二元共沸物或类共沸物混合物具有低于500的GWP。

13. 权利要求12的用途,其中反式-HFCO-1233zd和反式-HF0-1234ze的混合物在环境压力下具有 $-18.5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的沸点。

14. 权利要求12的用途,其中所述发泡剂包含至少50wt%的所述混合物。

15. 权利要求12的用途,其中所述发泡剂还包含选自以下的附加组分:三氯氟甲烷(CFC-11),二氯二氟甲烷(CFC-12),氢氯氟烃,氢氟烃,烃,二氧化碳,氯化烃,醇,醚,酮和它们的混合物。

16. 权利要求15的用途,其中所述氢氯氟烃选自1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b),1-氯-1,1-二氟乙烷(HCFC-142b)和氯二氟甲烷(HCFC-22)。

17. 权利要求15的用途,其中所述氢氟烃选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),1,1-二氟乙烷(HFC-152a),1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)和1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)。

18. 权利要求15的用途,其中所述烃选自丙烷,丁烷,异丁烷和环戊烷。

19. 权利要求15的用途,其中所述附加组分选自二氧化碳,HFC-152a,烃,HFC-245fa,HFC-365mfc,HFC-134a,和它们的组合。

20. 权利要求19的用途,其中所述烃选自丙烷,丁烷,异丁烷和环戊烷。

21. 权利要求15的用途,其中所述附加组分选自二氧化碳,丁烷,异丁烷,和它们的组合。

22. 权利要求12的用途,其中所述发泡剂基本上由所述二元共沸物或类共沸物混合物组成。

23. 权利要求12-22任一项的用途,用于制备隔热的、刚性闭孔的、挤出的聚苯乙烯热塑性泡沫。

24. 权利要求12-22任一项的用途,其中所述聚乙烯是高密度聚乙烯,低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯。

25. 可发泡组合物,其包含权利要求1-11任一项中限定的发泡剂和能够形成隔热的、刚性的、闭孔的聚氨酯、聚异氰脲酸酯、酚醛或环氧热固性泡沫的组分。

26. 可发泡组合物,其包含权利要求12-22任一项中限定的发泡剂和能够形成隔热的、刚性的、闭孔的、挤出的聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和/或乙烯乙酸乙烯酯热塑性泡沫的组分。

27. 权利要求26的可发泡组合物,其中所述聚乙烯是高密度聚乙烯,低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯。

28. 多元醇预混物,其包含权利要求1-11任一项中限定的二元共沸物或类共沸物混合物,用于制备权利要求1中限定的聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫。

29. 形成隔热的、刚性闭孔的聚氨酯或聚异氰脲酸酯热固性泡沫的方法,包括合并异氰酸酯,多元醇或多元醇混合物,和权利要求1-11任一项中限定的发泡剂,以及任选地催化剂、表面活性剂、阻燃剂和/或着色剂。

30. 隔热的、刚性的、闭孔的聚氨酯、聚异氰脲酸酯或酚醛树脂热固性泡沫,其包含基于聚氨酯、聚异氰脲酸酯或酚醛树脂的孔壁和位于至少一部分孔内的孔气体,其中该孔气体包含权利要求1-11任一项中限定的发泡剂。

31. 权利要求30的热固性泡沫,其中所述泡沫是块、厚片、层压材料、现场浇注板或泡沫。

32. 隔热的、刚性的、闭孔的、挤出的聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和/或乙烯乙酸乙烯酯热塑性泡沫,其包含基于聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和/或乙烯乙酸乙烯酯的孔壁和位于至少一部分孔内的孔气体,其中该孔气体包含权利要求12-22任一项中限定的发泡剂。

33. 权利要求32的热塑性泡沫,其中所述热塑性泡沫是隔热刚性闭孔的挤出的聚苯乙烯泡沫。

34. 权利要求32的热塑性泡沫,其中所述聚乙烯是高密度聚乙烯,低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯。

35. 组合物在气溶胶喷雾清洁剂中的用途,该组合物包含基本由2.1-17.1wt%的反式1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式HFCO-1233zd)和97.9-82.9wt%的反式1,3,3,3-四氟丙烯(反式HF0-1234ze)组成的二元共沸物或类共沸物混合物,其中该二元共沸物或类共沸物混合物

具有小于500的GWP。

36. 权利要求35的用途,其中反式-HFCO-1233zd和反式-HFO-1234ze的混合物在环境压力下具有 $-18.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 的沸点。

37. 权利要求35-36任一项的用途,其中该用途是用于清洁污垢。

38. 权利要求37的用途,其中所述污垢选自矿物油、松香基焊剂、硅油和润滑剂。

39. 清洁方法,其使用权利要求35-37任一项中限定的气溶胶喷雾清洁剂,其中该方法包括擦拭或蒸汽去脂。

40. 组合物在喷射型组合物中的用途,该组合物包含基本由2.1-17.1wt%的反式1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式HFCO-1233zd)和97.9-82.9wt%的反式1,3,3,3-四氟丙烯(反式HFO-1234ze)组成的二元共沸物或类共沸物混合物,其中该二元共沸物或类共沸物混合物具有小于500的GWP。

41. 权利要求40的用途,其中反式-HFCO-1233zd和反式-HFO-1234ze的混合物在环境压力下具有 $-18.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 的沸点。

42. 权利要求40的用途,其中所述组合物基本由所述二元共沸物或类共沸物混合物组成。

43. 权利要求40-42任一项的用途,其中所述喷射型组合物还包含至少一种选自以下的组分:活性成分,惰性成分和溶剂。

44. 权利要求43的用途,其中所述活性成分选自化妆品材料和药物材料。

45. 权利要求44的用途,其中化妆品成分选自除臭剂、香精、发胶、清洁溶剂、润滑剂和杀虫剂。

46. 权利要求44的用途,其中药物材料选自药物和生物活性物质。

47. 权利要求40-42任一项中限定的二元共沸物或类共沸物混合物作为推进剂的用途。

48. 权利要求40-42任一项中限定的二元共沸物或类共沸物混合物用于推进对象的用途。

49. 权利要求48的用途,其中要推进的对象是固体、液体和/或气体对象。

50. 权利要求48的用途,其中该用途是在构造成推进或移动对象的容器或装置中。

51. 用于工业、消费品或医疗用途的气溶胶产品,包含权利要求40-42任一项中限定的二元共沸物或类共沸物混合物。

52. 权利要求51的气溶胶产品,其中该气溶胶产品还包含权利要求43-46任一项中限定的组分。

53. 定量吸入器,包含权利要求40-42任一项中限定的二元共沸物或类共沸物混合物和药物,任选地,其中该药物是 β -激动剂或皮质类固醇。

54. 权利要求53的定量吸入器,其中该药物用于治疗哮喘和/或慢性阻塞性肺病。

55. 二元共沸物或类共沸物混合物在传热组合物中的用途,该二元共沸物或类共沸物混合物基本由2.1-17.1wt%的反式1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式HFCO-1233zd)和97.9-82.9wt%的反式1,3,3,3-四氟丙烯(反式HFO-1234ze)组成,或基本由2.1-17.8wt% 反式HFCO-1233zd和97.9-82.2 wt% 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)组成,其中该传热组合物包含至少50wt%的所述混合物,其中该传热组合物通过ASTM E-681测得不可燃以及其中该二元共沸物或类共沸物混合物具有小于500的GWP。

56. 权利要求55的用途,其中该组合物包含反式HFCO-1233zd和反式HF0-1234ze。
57. 权利要求56的用途,其中反式-HFCO-1233zd和反式-HF0-1234ze的混合物在环境压力下具有 $-18.5\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的沸点。
58. 权利要求55的用途,其中反式-HFCO-1233zd和HF0-1234yf的混合物在环境压力下具有 $-28.5\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的沸点。
59. 权利要求55的用途,其中该传热组合物包含至少70wt%的该混合物。
60. 权利要求55的用途,其中该传热组合物进一步包含润滑剂。
61. 权利要求60的用途,其中该润滑剂选自多元醇酯(POEs)和聚烷撑二醇(PAGs)、PAG油、硅油、矿物油、烷基苯(ABs)和聚(α -烯烃)(PAO)。
62. 权利要求60的用途,其中该润滑剂是多元醇酯(POEs)。
63. 权利要求55-62任一项的用途,其中该传热组合物还包含辅助制冷剂。
64. 权利要求63的用途,其中该辅助制冷剂选自三氯氟甲烷(CFC-11);二氯二氟甲烷(CFC-12);二氟甲烷(HFC-32);五氟乙烷(HFC-125);1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134);1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a);二氟乙烷(HFC-152a);1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea);1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa);1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa);1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc);水; CO_2 ;以及它们的组合。
65. 权利要求55-62任一项的用途,其中所述用途是在空调系统,冷冻机,或商业制冷系统,住宅冰箱或冷冻室,或热泵中。
66. 权利要求65的用途,其中所述空调系统选自固定式或移动式空调器。
67. 权利要求66的用途,其中所述空调器是汽车空调。
68. 权利要求63的用途,其中所述用途是在空调系统,冷冻机,或商业制冷系统,住宅冰箱或冷冻室,或热泵中。
69. 权利要求64的用途,其中所述用途是在空调系统,冷冻机,或商业制冷系统,住宅冰箱或冷冻室,或热泵中。
70. 权利要求65的用途,其中所述冷冻机与商业空调系统关联使用。
71. 权利要求55的用途,其中该用途是作为HFC-134、HFC-152a、HCFC-22、R-12和R-500的替代品。
72. 通过冷凝和/或蒸发权利要求55-64任一项中的传热组合物来制热或制冷的方法。
73. 蒸发冷却方法,包括在要冷却的流体或物体附近蒸发权利要求55-64任一项中限定的传热组合物的步骤。
74. 加热流体或物体的方法,包括在要加热的流体或物体附近冷凝权利要求55-64任一项中限定的传热组合物。
75. 抑制火焰的方法,包括使火焰与包含二元共沸物或类共沸物混合物的流体接触的步骤,该二元共沸物或类共沸物混合物基本由2.1-17.1wt%的反式1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式HFCO-1233zd)和97.9-82.9wt%的反式1,3,3,3-四氟丙烯(反式HF0-1234ze)组成,或基本由2.1-17.8wt%反式HFCO-1233zd和97.9-82.2 wt% 2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)组成,其中该二元共沸物或类共沸物混合物具有小于500的GWP。
76. 权利要求75的方法,其中该组合物包含反式HFCO-1233zd和反式HF0-1234ze。
77. 权利要求76的方法,其中反式-HFCO-1233zd和反式-HF0-1234ze的混合物在环境压

力下具有 $-18.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 的沸点。

78. 权利要求75的方法, 其中反式-HFCO-1233zd和HF0-1234yf的混合物在环境压力下具有 $-28.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 的沸点。

79. 降低流体可燃性的方法, 包括向流体添加二元共沸物或类共沸物混合物的步骤, 该二元共沸物或类共沸物混合物基本由2.1-17.1wt%的反式1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式HFCO-1233zd)和97.9-82.9wt%的反式1,3,3,3-四氟丙烯(反式HF0-1234ze)组成, 或基本由2.1-17.8wt%反式HFCO-1233zd和97.9-82.2 wt% 2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)组成, 其中该二元共沸物或类共沸物混合物具有小于500的GWP。

80. 权利要求79的方法, 其中该组合物包含反式HFCO-1233zd和反式HF0-1234ze。

81. 权利要求80的方法, 其中反式-HFCO-1233zd和反式-HF0-1234ze的混合物在环境压力下具有 $-18.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 的沸点。

82. 权利要求79的方法, 其中反式-HFCO-1233zd和HF0-1234yf的混合物在环境压力下具有 $-28.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 的沸点。

83. 权利要求79-82任一项的方法, 其中所述流体通过标准常规测试方法ASTM E-681测量显示出在空气中的可燃性范围。

84. 权利要求79-82任一项的方法, 其中该流体是环氧乙烷, 可燃性烃或氢氟烃。

85. 权利要求84的方法, 其中所述流体是HFC-152a、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、二氟甲烷(HFC-32)、丙烷、己烷或辛烷。

包含1-氯-3,3,3-三氟丙烯的类共沸物组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请涉及并要求2010年11月19日提交的美国临时申请61/415,670号的优先权，其内容经此引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明通常涉及包含1-氯-3,3,3-三氟丙烯的组合物。更特别地，本发明提供包含1-氯-3,3,3-三氟丙烯的类共沸物组合物及其用途。

[0004] 发明背景

[0005] 基于氟代烃的流体，包括氯氟烃（“CFCs”）、氢氯氟烃（“HCFCs”）和氢氟烯烃（“HFOs”）具有适于工业制冷剂、发泡剂、传热介质、溶剂、气体电介质和其它应用的性质。对于这些应用而言，使用单组分流体或类共沸物混合物，即在沸腾和蒸发时基本不分馏的那些混合物是特别合意的。在许多应用（包括对于传热流体、发泡剂、推进剂、溶剂和气溶胶）中还被认为重要的是任何潜在替代品优选还具有存在于大部分最广泛使用的流体中的那些性质，尤其例如优异的功能性（例如，在传热组合物情况下的传热性质）、化学稳定性、低毒性或无毒性、低可燃性或不可燃性和/或润滑剂相容性。

[0006] 不幸的是，可疑的环境问题，如全球变暖和臭氧消耗，以及其它潜在问题如高于预期的可燃性水平，已经归咎于使用某些此类流体，由此限制了它们当前的使用。已经提出氢氟烯烃（“HFOs”）作为此类CFCs、HCFCs和HFCs的可能替代品。但是，由于共沸物的形成不易预测的事实，包含HFOs的环境安全的新型不分馏混合物的识别复杂。因此，工业上不断寻找作为CFCs、HCFCs、HFCs和某些HFOs及这些的混合物的可接受且环境安全的替代品的新型HFO基混合物。

[0007] 本发明满足一种或多种上述或其它需要。

[0008] 发明概述

[0009] 申请人已经发现了包含1-氯-3,3,3-三氟丙烯（“1233zd”）且更进一步优选反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯（“反式-HFO-1233zd或1233zd(E)”）与选自2,3,3,3-四氟丙烯（HFO-1234yf）和反式-1,3,3,3-四氟丙烯（反式-HFO-1234ze）的第二组分，优选基本由它们组成，更进一步优选由它们组成的共沸物和类共沸物组合物。本发明的优选共沸物和类共沸物混合物表现出尤其使其适于多种应用的特性，所述多种应用包括作为制冷剂、作为绝缘泡沫材料制造中的发泡剂和作为多种清洁与其它应用中的溶剂、作为推进剂、作为气溶胶，和作为在其它喷射型组合物中喷射的推进剂和/或材料。在制冷方面，本发明组合物特别可用于移动式空调、特别包括汽车空调，冷却器，固定式制冷等等。

[0010] 根据本发明的一个方面，申请人已经认识到，这些组合物趋向于表现出相对低的全球变暖潜势（“GWPs”），优选小于大约1000，更优选小于大约500，更优选小于大约150，更进一步优选小于大约75。

[0011] 本发明的一个方面涉及一种组合物，其包含(a)基本上由1-氯-3,3,3-三氟丙烯与选自2,3,3,3-四氟丙烯（HFO-1234yf）和反式-1,3,3,3-四氟丙烯（反式-HFO-1234ze）的第

二组分组成的二元类共沸物混合物；和(b)至少一种或多种辅助剂，选自：助发泡剂、助溶剂、活性成分、待喷射材料和添加剂如润滑剂、稳定剂、金属钝化剂、缓蚀剂和可燃性抑制剂。

[0012] 本发明的另一方面提供一种包含如本文中所述的类共沸物混合物的用于蒸汽除油、冷清洁、擦拭和类似溶剂用途的溶剂。根据本发明的另一方面，本发明组合物可以与制冷系统、组合物和方法结合使用，其中该组合物用作具有提高的回油性质的制冷剂和/或用作回油剂以提高另一制冷剂在用于制冷系统/方法的润滑油中的溶解度。根据本发明的这一方面的一种实施方案，用于制冷剂系统的润滑剂优选包含并在某些实施方案中基本由聚烷撑二醇润滑剂组成。本发明组合物还具有与包括包含单独的或与其它润滑组分一起的矿物油的润滑剂的制冷剂系统相关的优点。

[0013] 本发明的另一方面提供包含如本文中所述的类共沸物混合物、待喷射或施涂的活性成分和/或材料和任选的惰性成分和/或溶剂和/或其它气溶胶推进剂的喷射型组合物。

[0014] 本发明的再一方面提供包含基于聚氨酯、聚异氰脲酸酯或酚醛树脂(phenolic)的孔壁和位于至少一部分孔壁结构内的孔气体的闭孔泡沫，其中该孔气体包含本文所述的类共沸物混合物。

[0015] 根据另一实施方案，提供的是包含本文所述的类共沸物混合物的多元醇预混物。

[0016] 根据另一实施方案，提供的是包含本文所述的类共沸物混合物的可发泡组合物。

[0017] 根据另一实施方案，提供制造热固性泡沫的方法，包括(a)将包含如权利要求1所述的类共沸物组合物的发泡剂添加到包含热固性树脂的可发泡混合物中；(b)使所述可发泡混合物反应产生热固性泡沫；和(c)在所述反应过程中使所述类共沸物组合物挥发。

[0018] 根据另一实施方案，提供制造热塑性泡沫的方法，包括(a)将包含如权利要求1所述的类共沸物组合物的发泡剂添加到包含热塑性树脂的可发泡混合物中；(b)使所述可发泡混合物反应产生热塑性泡沫；和(c)在所述反应过程中使所述类共沸物组合物挥发。

[0019] 根据另一实施方案，提供的是具有包含热塑性聚合物的孔壁和包含如本文中所述的类共沸物混合物的孔气体的热塑性泡沫。该热塑性泡沫优选包含具有如本文中所述的类共沸物混合物的孔气体和具有由选自聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或它们的组合的热塑性聚合物构成的孔壁。

[0020] 根据另一实施方案，提供的是具有包含热固性聚合物的孔壁和包含如本文中所述的类共沸物混合物的孔气体的热固性泡沫。该热固性泡沫优选包含具有如本文中所述的类共沸物混合物的孔气体和包含选自聚氨酯、聚异氰脲酸酯、酚醛树脂、环氧树脂或它们的组合的热固性聚合物的孔壁。

[0021] 根据本发明的另一实施方案，提供的是包含如本文中所述的类共沸物混合物的制冷剂。

[0022] 附图简述

[0023] 图1提供了用于测试本发明的共沸复合物(compound)的发泡剂功能的试验设备的图示。

[0024] 优选实施方案描述

[0025] 根据某些实施方案，本发明提供包含1-氯-3,3,3-三氟丙烯(“1233zd”)、更进一步优选反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(“反式-HFO-1233zd或1233zd(E)”)与选自2,3,3,3-四氟

丙烯(HF0-1234yf)和反式-1,3,3,3-四氟丙烯(反式-HF0-1234ze)的第二组分,优选基本由它们组成,更进一步优选由它们组成的类共沸物组合物。由此,本发明通过提供在优选实施方案中基本不含CFCs、HCFCs和HFCs并具有极低全球变暖潜势、低臭氧消耗潜势和/或不可燃性或微可燃性并表现出相对恒定的沸点特性的类共沸物组合物克服了前述缺点。

[0026] 本文所用术语“微可燃”指的是根据2010年的ASHRAE标准34(经此引用并入本文)分类为2L的复合物或组合物。

[0027] 本文所用术语“类共沸物”涉及严格共沸或大致表现得像共沸混合物的组合物。共沸混合物是两种或更多种组分的体系,其中液体组成和蒸气组成在给定压力和温度下相等。实践中,这意味着共沸混合物的组分是恒沸或基本恒沸的并在相变过程中通常不会热力学分离。由共沸混合物的沸腾或蒸发形成的蒸气组成与原始液体组成相同或基本相同。因此,当该组合物沸腾或以其它方式蒸发时,类共沸物组合物的液相和气相中的组分浓度仅极小变化(如果改变的话)。相反,沸腾或蒸发非共沸混合物会显著改变液相中的组分浓度。

[0028] 对于类共沸物组合物的组分,本文所用术语“基本由……组成”是指该组合物以类共沸物比例含有所示组分,并可含有附加组分,只要所述附加组分不形成新的类共沸物体系。例如,基本由两种化合物组成的类共沸物混合物是形成二元共沸物的那些,其任选可包括一种或多种附加组分,只要所述附加组分不会使该混合物非共沸并且不与任一化合物或这两种化合物形成共沸物。

[0029] 本文所用术语“有效量”是指在与其它组分组合时导致形成本发明的类共沸物组合物的各组分分量。

[0030] 除非另行规定,术语1233zd指的是顺式-异构体、反式-异构体或它们的某些混合物。

[0031] 对于类共沸物混合物的组分,本文所用术语顺式-1233zd是指相对于类共沸物组合物中的1233zd的所有异构体,顺式-1233zd的量为至少大约95%,更优选至少大约98%,更进一步优选至少大约99%,更进一步优选至少大约99.9%。在某些优选实施方案中,本发明的类共沸物组合物中顺式-1233zd组分是基本纯净的顺式-1233zd。

[0032] 对于类共沸物混合物的组分,本文所用术语反式-1233zd是指相对于类共沸物组合物中的1233zd的所有异构体,反式-1233zd的量为至少大约95%,更优选至少大约98%,更进一步优选至少大约99%,更进一步优选至少大约99.9%。在某些优选实施方案中,本发明的类共沸物组合物中反式-1233zd组分是基本纯净的反式-1233zd。

[0033] 术语HF0-1234ze在本文中通常用于指1,1,1,3-四氟丙烯,无论是顺式或反式形式。术语“顺式-HF0-1234ze”和“反式-HF0-1234ze”在本文中分别用于描述1,3,3,3-四氟丙烯的顺式-和反式-形式。术语“HF0-1234ze”因此在其范围内包括顺式-HF0-1234ze、反式-HF0-1234ze及这些的所有组合和混合物。

[0034] 对于类共沸物混合物的组分,本文所用术语反式-HF0-1234ze是指相对于类共沸物组合物中的反式-HF0-1234ze的所有异构体,反式-HF0-1234ze的量为至少大约95%,更优选至少大约98%,更进一步优选至少大约99%,更进一步优选至少大约99.9%。在某些优选实施方案中,本发明的类共沸物组合物中反式-HF0-1234ze组分是基本纯净的反式-HF0-1234ze。

[0035] 对于沸点数据,本文所用术语“环境压力”是指相关介质周围的大气压。通常,环境压力为14.7 psia,但是可以偏离 ± 0.5 psi。

[0036] 本发明的类共沸物组合物可以通过混合有效量的1233zd与一种或多种其它组分优选以流体形式制造。本领域中已知用于混合两种或更多种组分以形成组合物的诸多方法中的任意方法可改造用于本发明方法。例如,1233zd和反式-HF0-1234ze可以作为间歇或连续反应和/或过程的一部分或经由两个或更多个此类步骤的组合用手和/或用机器混合、共混或以其它方式合并。根据本文的公开内容,本领域技术人员无需过度实验就能容易地制备本发明的类共沸物组合物。

[0037] 氟代丙烯类,如 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$,可以通过已知方法如各种饱和与不饱和的含卤素C3化合物的催化气相氟化制得,包括美国专利US 2,889,379;4,798,818和4,465,786中描述的方法,其各自经此引用并入本文。

[0038] 同样经此引用并入本文的EP 974,571公开了通过使1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)在气相中与铬基催化剂在提高的温度下接触或在液相中与KOH、NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的醇溶液接触以制备1,1,1,3-一氯三氟丙烯。最终产物为大约90重量%的反式异构体和10重量%的顺式异构体。优选使顺式异构体基本与反式异构体分离,使得所得优选形式的1-氯-3,3,3-三氟丙烯更富含顺式异构体。因为顺式异构体具有大约40℃的温度,而反式异构体具有大约20℃的沸点,二者可以通过本领域已知的诸多蒸馏方法中的任意方法容易地分离。但是,优选方法为间歇蒸馏。根据这种方法,将顺式和反式1-氯-3,3,3-三氟丙烯的混合物装入再沸器中。反式异构体在塔顶馏出物中除去,留下再沸器中的顺式异构体。该蒸馏还可以连续蒸馏运行,其中反式异构体在塔顶馏出物中除去,顺式异构体在塔底馏出物中除去。该蒸馏方法可以产生大约99.9+%纯的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和99.9+%的顺式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯。

[0039] 反式-1233zd/反式-HF0-1234ze类共沸物组合物:

[0040] 在一个优选实施方案中,该类共沸物组合物包含有效量的反式-1233zd和反式-HF0-1234ze。这些二元类共沸物组合物更优选基本上由大约80至大约99.9重量%的反式-HF0-1234ze和大约0.1至大约20重量%的反式-1233zd,更优选大约83至大约99.9重量%的反式-HF0-1234ze和大约0.1至大约17重量%的反式-1233zd,更进一步优选大约97至大约99.7重量%的反式-HF0-1234ze和大约0.3至大约3重量%的反式-1233zd组成。

[0041] 本发明的反式-1233zd/反式-HF0-1234ze组合物优选在本文中定义的环境压力下具有大约 $-18.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 的沸点。

[0042] 反式-1233zd/HF0-1234yf类共沸物组合物:

[0043] 在一个优选实施方案中,该类共沸物组合物包含有效量的反式-1233zd和HF0-1234yf。这些二元类共沸物组合物更优选基本上由大约75至大约99.9重量%的HF0-1234yf和大约0.1至大约25重量%的反式-1233zd,更优选大约85至大约99.9重量%的HF0-1234yf和大约0.1至大约15重量%的反式-1233zd,更进一步优选大约90至大约99.9重量%的HF0-1234yf和大约0.1至大约10重量%的反式-1233zd组成。

[0044] 本发明的反式-1233zd/HF0-1234yf组合物优选在本文中定义的环境压力下具有大约 $-28.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 的沸点。

[0045] 本发明的类共沸物组合物可进一步包括多种任选添加剂,包括但不限于润滑剂、

稳定剂、金属钝化剂、缓蚀剂、可燃性抑制剂等。合适的稳定剂的实例包括基于二烯的化合物和/或酚类化合物和/或选自芳族环氧化物、烷基环氧化物、烯基环氧化物和其中两种或更多种的组合的环氧化物。这些任选添加剂优选不影响该组合物的基本类共沸物特性。

[0046] 传热组合物

[0047] 本发明组合物通常适用于传热用途,即作为加热和/或冷却介质,包括作为蒸发冷却剂。

[0048] 对于蒸发冷却用途,使本发明组合物直接或间接与要冷却的物体接触,此后在这种接触的同时蒸发或沸腾,优选结果是本发明组合物的沸腾流体从要冷却的物体上吸热。在某些这类用途中,可能优选使用液体形式的本发明组合物,优选通过将该液体喷射或以其它方式施涂到要冷却的物体上来使用。在其它蒸发冷却用途中,可能优选使本发明的液体组合物从相对高压容器逸出到相对低压环境中,其中要冷却的物体直接或间接与封装本发明的液体组合物的容器接触,优选不回收或再压缩逸出的气体。这种类型的实施方案的一个具体用途是饮料、食品、新奇物品等的自冷却。在本文所述的本发明之前,现有组合物,如HFC-152a和HFC-134a用于这些用途。但是,由于由这些材料释放到大气中造成的不利环境影响,这种组合物最近在这种用途中被视为不利。例如,United States EPA已确定这些现有化学品在此用途中的使用由于这些化学品的高全球变暖性质和可能由它们的使用造成的对环境的有害作用而不可接受。本发明组合物由于如本文所述的它们的低全球变暖潜势和低臭氧消耗潜势而在这方面具有显著优点。另外,本发明组合物也预计基本可用于电或电子部件在制造过程中或在加速寿命测试过程中的冷却。在加速寿命测试中,该部件在快速演替中相继加热和冷却以模拟该部件的使用。这种用途因此在半导体和计算机主板制造工业中特别有利。本发明组合物在这方面的另一优点是它们在用于这些用途时预计表现出合意的电性质。另一蒸发冷却用途包括暂时使流经导管的流体流中止的方法。这些方法优选包括使导管,如水流过的水管与本发明的液体组合物接触并使本发明的液体组合物在与该导管接触的同时蒸发以冻结其中所含的液体并由此暂时中止流体流经该导管。这些方法在允许在这种导管或与该导管相连的系统上在施涂本发明组合物的位置下游的位置进行检修或其它作业方面具有明显优点。

[0049] 尽管可以预期本发明组合物可以宽范围的量包括本发明的复合物,本发明的制冷剂组合物通常优选以制冷剂组合物的至少大约50重量%,更优选至少大约70 重量%,更进一步优选至少大约90 重量%的量包含本共沸物或类共沸物组合物。

[0050] 优选选择根据本发明使用的氢氟烯烃的相对量以产生具有所需传热能力,特别是制冷能力的传热流体,优选同时不可燃或微可燃。本文所用的术语不可燃是指如通过ASTM E-681测得在空气中在所有比例下都不可燃的流体。

[0051] 本发明组合物可包括用于为该组合物增强或提供某些功能或在一些情况下降低该组合物的成本的其它组分。例如,本发明的传热组合物,尤其是用在蒸汽压缩系统中的那些,除了包含本发明共沸物或类共沸物组合物的制冷剂之外还包括通常为该组合物的的大约30至大约50重量%的量的润滑剂。此外,本发明组合物还可包括辅助制冷剂或增容剂,如丙烷,以有助于润滑剂的相容性和/或可溶性。此类增容剂,包括丙烷、丁烷和戊烷,优选以该组合物的大约0.5至大约5重量%的量存在。表面活性剂和增溶剂的组合也可添加到本发明组合物中以有助于油溶性,如美国专利6,516,837号所述,其公开内容经此引用并入本文。

制冷机械中与氢氟烃 (HFC) 制冷剂一起使用的常用制冷润滑剂,如多元醇酯 (POEs) 和聚烷撑二醇 (PAGs)、PAG油、硅油、矿物油、烷基苯 (ABs) 和聚(α -烯烃) (PAO) 可以与本发明的制冷剂组合物一起使用。市售矿物油包括来自Witco的Witco LP 250 (注册商标)、来自Shrieve Chemical的Zerol 300 (注册商标)、来自Witco的Sunisco 3GS和来自Calumet的Calumet R015。市售烷基苯润滑剂包括Zerol 150 (注册商标)。市售的酯类包括可作为Emery 2917 (注册商标)和Hatcol 2370 (注册商标)获得的新戊二醇二壬酸酯。其它可用的酯类包括磷酸酯、二元酸酯和氟代酯。在一些情况下,烃基油与由碘代烃 (iodocarbon) 构成的制冷剂具有充足溶解度,碘代烃和烃油的组合可能比其它类型的润滑剂更稳定。这种组合因此是有利的。优选的润滑剂包括聚烷撑二醇和酯类。聚烷撑二醇在某些实施方案中非常优选,因为它们目前用于特定用途,如汽车空调。当然,可以使用不同类型的润滑剂的不同混合物。

[0052] 本发明方法、系统和组合物因此适用于笼统而言多种传热系统,具体而言制冷系统,如空调(包括固定式和移动式空调系统)、制冷、热泵系统等。在某些优选实施方案中,在原始设计成使用HFC制冷剂如HFC-134a,或HCFC制冷剂如HCFC-22的制冷系统中使用本发明组合物。本发明的优选组合物趋向于表现出HFC-134a和其它HFC制冷剂的许多合意特征,包括与常规HFC制冷剂一样低或更低的GWP和与这些制冷剂一样高或更高的能力(capacity)和与这些制冷剂基本类似或基本匹配并优选一样高或更高的能力。特别地,申请人已认识到,本发明组合物的某些优选实施方案趋向于表现出相对较低的全球变暖潜势("GWPs"),优选小于大约1000,更优选小于大约500,更进一步优选小于大约150。此外,某些本发明组合物,包括经此引用并入本文的共同待审的专利申请中描述的类共沸物组合物,的相对恒沸性质使它们甚至比在许多用途中用作制冷剂的某些常规HFCs,如R-404A,或HFC-32、HFC-125和HFC-134a的组合(大致23:25:52重量比的组合HFC-32:HFC-125:HFC134a称作R-407C)更合意。本发明的传热组合物特别优选作为HFC-134、HFC-152a、HFC-22、R-12和R-500的替代品。

[0053] 在某些其它优选实施方案中,在原始设计成使用CFC-制冷剂的制冷系统中使用本发明组合物。本发明的优选制冷组合物可用在含有常规与CFC-制冷剂一起使用的润滑剂如矿物油、聚烷基苯、聚烷撑二醇油等的制冷系统中,或可以与常规上与HFC制冷剂一起使用的其它润滑剂一起使用。本文所用的术语“制冷系统”通常是指使用制冷剂提供冷却的任何系统或装置或这种系统或装置的任何部件或部分。这种制冷系统包括例如空调机、电冰箱、冷冻机(包括使用离心压缩机的冷冻机)、运输制冷系统、商业制冷系统等。

[0054] 许多现有制冷系统目前适合与现有制冷剂结合使用,本发明组合物据信适用于许多这样的系统,进行或不进行系统改造。在许多用途中,本发明组合物可以在目前基于某些制冷剂的较小系统,例如需要小制冷能力并因此需要相对较小压缩机排量的那些中提供作为替代品的优点。此外,在出于例如效率原因而希望使用较低能力的本发明的制冷剂组合物替代较高能力的制冷剂的实施方案中,本发明组合物的这些实施方案提供潜在优点。因此,在某些实施方案中优选使用本发明组合物,特别是包含显著比例的本发明组合物和在一些实施方案中基本由本发明组合物构成的组合物替代现有制冷剂,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(大致44:52:4重量比的组合HFC-125:HFC-143a:HFC134a称作R-404A);HFC-32、HFC-125和HFC-134a的组合(大致23:25:52重量比的组合HFC-32:HFC-125:HFC134a称作R-

407C) ; 二氟甲烷 (HFC-32) 和五氟乙烷 (HFC-125) 的组合 (大致 50:50 重量比的组合 HFC-32:HFC-125 称作 R-410A) ; CFC-12 和 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 的组合 (73.8:26.2 重量比的组合 CFC-12:HFC-152a 称作 R-500) ; 和 HFC-125 和 HFC-143a 的组合 (大致 50:50 重量比的组合 HFC-125:HFC-143a 称作 R-507A) 。在某些实施方案中,也可以有益地使用本发明组合物替代由大致 20:40:40 重量比 (其称作 R-407A) 或大致 15:15:70 重量比 (其称作 R-407D) 的组合 HFC-32:HFC-125:HFC-134a 形成的制冷剂。本发明组合物也据信适合在如本文其它地方解释的其它用途,如气溶胶、发泡剂等中替代上述组合物。

[0055] 在某些用途中,本发明的制冷剂可能允许有利地使用更大排量的压缩机,由此造成比其它制冷剂如 HFC-134a 更好的能量效率。因此,本发明的制冷剂组合物在能量方面为制冷剂替代用途,包括汽车空调系统和装置、商业制冷系统和装置、冷冻机、住宅冰箱和冷冻室、通用空调系统、热泵等提供了实现竞争优势的可能性。

[0056] 许多现有制冷系统目前适合与现有制冷剂结合使用,本发明组合物据信适用于许多这样的系统,进行或不进行系统改造。在许多用途中,本发明组合物可以在目前基于具有相对较高能力的制冷剂的系统中提供作为替代品的优点。此外,在出于例如成本原因而希望使用较低能力的本发明的制冷剂组合物替代较高能力的制冷剂的实施方案中,本发明组合物的这些实施方案提供潜在优点。因此,在某些实施方案中优选使用本发明组合物,特别是包含显著比例和在一些实施方案中基本由 HF0-1234 (优选顺式-HF0-1234ze、反式-HF0-1234ze、HF0-1234yf、HF0-1234yc、HF0-1234zc、HF0-1234ye (E) 和 HF0-1234ye (Z) 的任意一种或多种) 构成的组合物替代现有制冷剂,如 HFC-134a。在某些用途中,本发明的制冷剂可能允许有利地使用更大排量的压缩机,由此造成比其它制冷剂如 HFC-134a 更好的能量效率。因此,本发明的制冷剂组合物,特别是包含顺式-HF0-1234ze、反式-HF0-1234ze、HF0-1234yf、HF0-1234yc、HF0-1234zc、HF0-1234ye (E) 和 HF0-1234ye (Z) 的任意一种或多种的组合物,在能量方面为制冷剂替代用途提供了实现竞争优势的可能性。

[0057] 预计本发明组合物适用于通常与商业空调系统一起使用的冷却器。在某些这样的实施方案中,优选在本发明组合物中包括主要为了它们对传热特性、成本等的影响而包括的一种或多种下列附加化合物。由此可以在该组合物中包括下列组分作为辅助传热流体 (或在冷却操作情况下作为辅助制冷剂) :

- [0058] 三氯氟甲烷 (CFC-11) ;
- [0059] 二氯二氟甲烷 (CFC-12) ;
- [0060] 二氟甲烷 (HFC-32) ;
- [0061] 五氟乙烷 (HFC-125) ;
- [0062] 1,1,2,2-四氟乙烷 (HFC-134) ;
- [0063] 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) ;
- [0064] 二氟乙烷 (HFC-152a) ;
- [0065] 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea) ;
- [0066] 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (HFC-236fa) ;
- [0067] 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa) ;
- [0068] 1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC-365mfc) ;
- [0069] 水;

[0070] CO₂。

[0071] 发泡剂

[0072] 在本发明的另一实施方案中,提供包含至少一种本文所述的类共沸物混合物的发泡剂。聚合物泡沫通常为两大类:热塑性泡沫和热固性泡沫。

[0073] 通常通过本领域中已知的任何方法,包括Throne, Thermoplastic Foams, 1996, Sherwood Publishers, Hinkley, Ohio.或Klempner和Sendijarevic, Polymeric Foams and Foam Technology, 第2版2004, Hander Gardner Publications. Inc, Cincinnati, OH中描述的那些制造热塑性泡沫。例如,可以通过挤出法制备挤出的热塑性泡沫,由此将在压力下在挤出机中形成的发泡剂在熔融聚合物中的溶液经孔口挤出到在环境温度或压力或任选在减压下的运送带上以助于泡沫膨胀。该发泡剂汽化并造成聚合物膨胀。该聚合物在赋予其足够强度的条件下同时膨胀和冷却以在对应于最大膨胀时维持尺寸稳定性。用于制造挤出的热塑性泡沫的聚合物包括,但不限于,聚苯乙烯、聚乙烯(HDPE、LDPE和LLDPE)、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、乙烯乙酸乙烯酯及它们的混合物。

[0074] 根据本发明的某些优选方面,本发明组合物用作发泡剂,或用作可发泡组合物的一部分,优选其中可发泡组合物是热塑性的,更进一步优选聚苯乙烯基制剂。申请人已经令人惊讶地发现,在某些实施方案中本发明组合物在可发泡组合物的聚合物组分中具有提高的溶解性,并由此能够提供具有改善的物理性质和特性,包括提高和预料不到的优异的孔结构和/或孔分布和/或孔尺寸的泡沫产品,特别是闭孔泡沫产品。

[0075] 可任选向该熔融聚合物溶液中加入许多添加剂以优化泡沫加工和性质,包括但不限于,成核剂(例如滑石)、阻燃剂、着色剂、加工助剂(例如蜡)、交联剂、渗透性改性剂等。在该制造过程中也可包括附加加工步骤,如辐照以提高交联、层压表面膜以改进泡沫表皮品质、修整和规划以实现泡沫尺寸要求和其它过程。

[0076] 通常,该发泡剂可包括宽含量的本发明的类共沸物组合物。但是,该发泡剂通常优选包含至少大约15重量%发泡剂。在某些优选实施方案中,该发泡剂包含至少大约50重量%的本发明组合物,在某些实施方案中,该发泡剂基本由本发明类共沸物混合物构成。在某些优选实施方案中,该发泡剂除本发明类共沸物混合物外还包括一种或多种助发泡剂、填料、蒸气压调节剂、火焰抑制剂、稳定剂和类似辅助剂。

[0077] 在某些优选实施方案中,该发泡剂的特征为包含本发明的类共沸物混合物的物理(即挥发性)发泡剂。通常,共混混合物中存在的发泡剂的量取决于最终泡沫产品的所需泡沫密度和该方法的压力和溶解度界限。例如,按重量份计的发泡剂比例可以在每100重量份聚合物大约1至大约45份,更优选大约4至大约30份发泡剂的范围内。该发泡剂可包含与该类共沸物组合物混合的附加组分,包括氯氟烃如三氯氟甲烷(CFC-11)、二氯二氟甲烷(CFC-12),氢氯氟烃如1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b)、1-氯-1,1-二氟乙烷(HCFC-142b)、氯二氟甲烷(HCFC-22),氢氟烃如1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)和1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc),烃类如丙烷、丁烷、异丁烷、环戊烷、二氧化碳、氯化烃醇、醚、酮及它们的混合物。

[0078] 在某些实施方案中,该发泡剂的特征为化学发泡剂。化学发泡剂是暴露在挤出机中的温度和压力条件下时分解释放气体,通常二氧化碳、一氧化碳、氮气、氢气、氨气、一氧化二氮及它们的混合物的材料。所存在的化学发泡剂的量取决于所需最终泡沫密度。总化

学发泡剂共混物的按重量份计的比例可以在每100重量份聚合物小于1至大约15份,优选大约1至大约10份发泡剂的范围内。

[0079] 在某些优选实施方案中,也可以将分散剂、孔隙稳定剂、表面活性剂和其它添加剂并入本发明的发泡剂组合物中。任选但优选添加表面活性剂以充当孔隙稳定剂。一些代表性材料以DC-193、B-8404和L-5340为名出售,它们通常是聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物,如美国专利2,834,748、2,917,480和2,846,458号中公开的那些,它们各自经此引用并入本文。用于发泡剂混合物的其它任选添加剂包括阻燃剂或火焰抑制剂,如三(2-氯乙基)磷酸盐、三(2-氯丙基)磷酸盐、三(2,3-二溴丙基)-磷酸盐、三(1,3-二氯丙基)磷酸盐、磷酸二铵、各种卤化芳族化合物、氧化锑、三水合铝(aluminum trihydrate)、聚氯乙烯等。

[0080] 对于热固性泡沫,通常可以使用任何热固性聚合物,包括但不限于聚氨酯、聚异氰脲酸酯、酚醛树脂、环氧树脂及它们的组合。一般而言,通过在一种或多种发泡剂,包括本发明的类共沸物组合物,和任选其它添加剂包括但不限于孔隙稳定剂、溶解度增强剂、催化剂、阻燃剂、辅助发泡剂、惰性填料、染料等存在下将化学反应性组分合并在一起制造这些泡沫。

[0081] 对于使用本发明中所述的类共沸物组合物制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫,可以使用本领域中公知的任何方法,参见Saunders和Frisch, 第I和II卷Polyurethanes Chemistry and technology, 1962, John Wiley and Sons, New York, N.Y.通常,通过合并异氰酸酯、多元醇或多元醇混合物、发泡剂或发泡剂混合物,和其它材料如催化剂、表面活性剂和任选的阻燃剂、着色剂或其它添加剂,来制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫。

[0082] 在许多用途中便利的是在预共混制剂中提供用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的组分。最通常地,将该泡沫制剂预共混成两种组分。异氰酸酯和任选某些表面活性剂和发泡剂构成第一组分,常称作“A”组分。多元醇或多元醇混合物、表面活性剂、催化剂、发泡剂、阻燃剂和其它异氰酸酯反应性组分构成第二组分,常称作“B”组分。相应地,容易通过用于小型制备的手动混合和优选机械混合技术将A和B组分合并在一起制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫,以形成块、厚块、层压材料、现场浇注板和其它制品、喷涂泡沫、泡沫(froths)等。任选地,其它成分如阻燃剂、着色剂、辅助发泡剂、水和甚至其它多元醇可作为第三料流添加至混合头或反应地点。但是,最方便地,它们都并入如上所述的一个B组分中。

[0083] 在聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫合成中可以使用包括脂族和芳族聚异氰酸酯在内的任何有机聚异氰酸酯。作为一类,优选的是芳族聚异氰酸酯。典型的脂族聚异氰酸酯是亚烷基二异氰酸酯,如三、四和六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)等;典型的芳族聚异氰酸酯包括间-和对-苯二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯、2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯、二茴香胺二异氰酸酯、联甲苯二异氰酸酯、萘1,4-二异氰酸酯、双(4-异氰酸基苯基)亚甲基、双(2-甲基-4-异氰酸基苯基)甲烷等。

[0084] 优选的聚异氰酸酯是聚亚甲基聚苯基异氰酸酯,特别是含有大约30至大约85重量%亚甲基双(苯基异氰酸酯)的混合物,该混合物的其余部分包含官能度高于2的聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯。

[0085] 聚氨酯泡沫的制造中所用的典型多元醇包括,但不限于,基于芳族氨基的聚醚多元醇,如基于与环氧乙烷和/或环氧丙烷缩合的2,4-和2,6-甲苯二胺的混合物的那些。这些多元醇可用于现场浇注模制的泡沫。另一实例是基于芳族烷基氨基的聚醚多元醇,如基于

乙氧基化和/或丙氧基化氨基乙基化壬基酚衍生物的那些。这些多元醇通常可用于喷涂聚氨酯泡沫。另一实例是蔗糖基多元醇,如基于与环氧乙烷和/或环氧丙烷缩合的蔗糖衍生物和/或蔗糖混合物和甘油衍生物的那些。

[0086] 聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯泡沫中所用的多元醇的实例包括,但不限于,芳族聚酯多元醇,如基于由多元醇,如乙二醇、二乙二醇或丙二醇形成的邻苯二甲酸酯类型或对苯二甲酸酯类型的酯类的复杂混合物的那些。这些多元醇用在刚性层压板材中,可以与其它类型的多元醇如蔗糖基多元醇共混,并用于如上所述的其它聚氨酯泡沫用途。

[0087] 用于制造聚氨酯泡沫的催化剂通常是叔胺,包括但不限于,N-烷基吗啉、N-烷基烷醇胺、N,N-二烷基环己基胺和烷基胺,其中烷基是甲基、乙基、丙基、丁基等,及它们的异构体形式;和杂环胺。典型但非限制性的实例是三亚乙基二胺、四甲基乙二胺、双(2-二甲基氨基乙基)醚、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、吡啶、喹啉、二甲基哌嗪、哌嗪、N,N-二甲基环己基胺、N-乙基吗啉、2-甲基哌嗪、N,N-二甲基乙醇胺、四甲基丙二胺、甲基三亚乙基二胺等,及它们的混合物。

[0088] 任选地,使用非胺的聚氨酯催化剂。典型的此类催化剂是铋、铅、锡、钛、锑、铀、镉、钴、钍、铝、汞、锌、镍、钨、钼、钒、铜、锰、锆等的有机金属化合物。举例包括硝酸铋、2-乙基己酸铅、苯甲酸铅、氯化铁、三氯化锑和羟乙酸锑。优选的有机锡类包括羧酸的亚锡盐,如辛酸亚锡、2-乙基己酸亚锡、月桂酸亚锡等,以及羧酸的二烷基锡盐,如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡等。

[0089] 在聚异氰脲酸酯泡沫的制备中,使用三聚催化剂以将该共混物与过量A组分一起转化成聚异氰脲酸酯-聚氨酯泡沫。所用的三聚催化剂可以是本领域技术人员已知的任何催化剂,包括但不限于,甘氨酸盐和叔胺三聚催化剂和碱金属羧酸盐和各种类型催化剂的混合物。这些类别内的优选物类是乙酸钾、辛酸钾和N-(2-羟基-5-壬基苯酚)甲基-N-甲基甘氨酸盐。

[0090] 可以将分散剂、孔隙稳定剂和表面活性剂并入该共混物中。表面活性剂通常是聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物,如经此引用并入本文的美国专利2,834,748、2,917,480,和2,846,458号中公开的那些。

[0091] 该共混物的其它任选添加剂可包括阻燃剂,如三(2-氯乙基)磷酸盐、三(2-氯丙基)磷酸盐、三(2,3-二溴丙基)-磷酸盐、三(1,3-二氯丙基)磷酸盐、磷酸二铵、各种卤化芳族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯等。其它任选成分可包括0至大约3%水,其与异氰酸酯化学反应产生二氧化碳。这种二氧化碳充当辅助发泡剂。

[0092] 该混合物中还包括如本发明中公开的发泡剂或发泡剂共混物。一般而言,在该共混混合物中的发泡剂存在量取决于最终聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫产品的所需泡沫密度。总发泡剂共混物的按重量份计的比例可以在每100份多元醇1至大约45份发泡剂,优选大约4至大约30份的范围内。

[0093] 制成的聚氨酯泡沫的密度可以为大约0.5磅/立方英尺至大约40磅/立方英尺,优选大约1.0至20.0磅/立方英尺,最优选大约1.5至6.0磅/立方英尺不等。所得密度取决于该A和/或B组分中存在或在制备泡沫时添加多少本发明中公开的发泡剂或发泡剂混合物。

[0094] 泡沫和可发泡组合物:

[0095] 本发明的某些实施方案涉及包含基于聚氨酯、聚异氰脲酸酯或酚醛树脂的孔壁和

位于至少一部分孔隙内的孔气体的泡沫,其中该孔气体包含本文所述的类共沸物混合物。在某些实施方案中,该泡沫是挤出的热塑性泡沫。优选的泡沫具有大约0.5磅/立方英尺至大约60磅/立方英尺,优选大约1.0至20.0磅/立方英尺,最优选大约1.5至6.0磅/立方英尺的密度。该泡沫密度取决于在熔融聚合物中存在多少发泡剂或发泡剂混合物(即所述类共沸物混合物和任何辅助发泡剂,如二氧化碳、化学发泡剂或其它助发泡剂)。这些泡沫通常是刚性的,但可以各种等级的柔软度制造以适应最终应用要求。该泡沫可具有闭孔结构、开孔结构或开孔和闭孔的混合物,闭孔结构是优选的。这些泡沫用于各种公知用途,包括但不限于隔热、浮选、包装、空隙填充、手工艺和装饰,以及冲击吸收。

[0096] 在另一些实施方案中,本发明提供可发泡组合物。本发明的可发泡组合物通常包括一种或多种能形成泡沫的组分,如基于聚氨酯、聚异氰脲酸酯和酚醛树脂的组合物,和包含至少一种本文所述的类共沸物混合物的发泡剂。在某些实施方案中,该可发泡组合物包含热塑性材料,特别是热塑性聚合物和/或树脂。热塑性泡沫组分的实例包括聚烯烃,如聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),和由其形成的泡沫,优选低密度泡沫。在某些实施方案中,该热塑性可发泡组合物是可挤出组合物。

[0097] 在某些实施方案中,提供制造此类泡沫的方法。本领域技术人员会认识到,尤其是根据本文中所含的公开内容,形成发泡剂和/或将其添加到可发泡组合物中的次序和方式通常不影响本发明的可操作性。例如,在可挤出泡沫的情况下,可以预先混合发泡剂的各种组分。在某些实施方案中,该可发泡组合物的组分不在引入挤出设备之前混合或不添加到挤出设备中的相同位置。因此,在某些实施方案中,可能需要在挤出机中在发泡剂的一种或多种其它组分的添加位置上游的第一位置引入发泡剂的一种或多种组分,预期这些组分在挤出机中合并在一起和/或由此更有效运行。在另一些实施方案中,预先合并发泡剂的两种或更多种组分并直接或作为预混物的一部分一起引入可发泡组合物,该预混物随后进一步添加到可发泡组合物的其它部分中。

[0098] 溶剂/喷射型组合物:

[0099] 在一个优选实施方案中,本发明的类共沸物组合物可单独地或与其它已知推进剂和/或溶剂一起用作溶剂和/或喷射型组合物中的推进剂。该溶剂组合物包含本发明的类共沸物组合物,更优选基本由它构成,更进一步优选由本发明的类共沸物组合物构成。在某些实施方案中,该喷射型组合物是气溶胶。

[0100] 在某些优选实施方案中,提供包含如上所述的溶剂、活性成分和任选的其它组分,如惰性成分、溶剂等的喷射型组合物。

[0101] 在另一方面,本发明提供包含本发明组合物或基本由本发明组合物组成的推进剂组合物。在某些优选实施方案中,这种推进剂组合物优选是喷射型组合物。

[0102] 待喷射的合适活性材料包括但不限于,化妆品材料,如除臭剂、香精、发胶、清洁溶剂、润滑剂、杀虫剂,以及药物材料,如止喘药。术语药物材料在本文中以其最广义使用以包括在治疗、诊断、减痛和类似治疗方面有效或至少被认为有效的任何和所有材料,因此包括例如药物和生物活性物质。

[0103] 一方面,本发明组合物可用于推进对象(objects),包括固体和/或液体和/或气体对象,通过对这种对象施加由本发明组合物产生的力(如通过本发明组合物膨胀产生的)来推进该对象。例如,优选可至少部分通过本发明组合物从液体到气体的相变,和/或通过由

本发明组合物离开加压容器时的显著压力降低所释放的力提供这种力。由此,本发明组合物可用于向要推进的对象施加爆发的力或持续的力。因此,本发明包括包含本发明组合物并构造成以所需量的力推进或移动对象(液体或固体或气体对象)的系统、容器和装置。这种用途的实例包括可通过推进剂的作用力用于疏通排污管、管道,或导管、通道或喷嘴中的堵塞的容器(如加压罐和类似装置)。另一用途包括使用本发明组合物推进固体通过环境,特别是周围空气,如子弹、弹丸、手榴弹、网、霰弹、豆袋(bean bags)、电极或其它独立的系链或未系链的抛射体。在另一些实施方案中,本发明组合物可用于为陀螺仪、离心机、玩具或其它要旋转的物体(body)赋予运动,如飞溅运动,或为固体对象,如烟花、五彩纸屑、弹丸、军火和其它固体对象赋予推进力。在另一些用途中,由本发明组合物提供的力可用于推动或驾驶运动体,包括火箭或其它抛射体。

[0104] 本发明的推进剂组合物优选包含待喷射材料和推进剂,所述推进剂包含、基本由或由本发明组合物组成。在该喷射型混合物中还可存在惰性成分、溶剂和其它材料。该喷射型组合物优选是气溶胶。待喷射的合适材料包括,但不限于,化妆品材料,如除臭剂、香精、发胶、清洁溶剂和润滑剂,以及医用材料,如止喘药。术语医用材料在本文中以其最广义使用以包括在治疗、诊断方法、镇痛和类似疗法中有效或至少被认为有效的任何和所有材料,因此包括例如药物和生物活性物质。医用材料在某些优选实施方案中适合吸入。药物或其它治疗剂优选以治疗量存在于该组合物中,该组合物的余量的显著部分包含本发明的共沸物或类共沸物组合物。

[0105] 用于工业、消费品或医疗用途的气溶胶产品通常含有与一种或多种活性成分、惰性成分或溶剂一起的一种或多种推进剂。该推进剂提供以气雾化形式喷出产品的力。尽管一些气溶胶产品用压缩气体,如二氧化碳、氮气、一氧化二氮和甚至空气推进,但大多数商业气溶胶使用液化气推进剂。最常用的液化气推进剂是烃类,如丁烷、异丁烷和丙烷。也可以单独或与烃推进剂共混使用的二甲醚和HFC-152a(1,1-二氟乙烷)。不幸地,所有这些液化气推进剂都非常易燃,将它们并入气溶胶制剂中通常产生可燃气溶胶产品。

[0106] 申请人已经认识到仍然需要用于配制气溶胶产品的不可燃的液化气推进剂。本发明提供用在某些工业气溶胶产品,包括例如喷雾清洁剂、润滑剂等中和用在医用气溶胶,包括例如用于向肺或粘膜递送药物的气溶胶中的本发明组合物。其实例包括用于治疗哮喘和其它慢性阻塞性肺病和用于向可到达的粘膜或鼻内递送药物的定量吸入器(MDIs)。本发明因此包括治疗生物体(如人或动物)的小病、疾病和类似的健康相关问题的方法,包括向需要治疗的生物体施用含有药物或其它治疗组分的本发明组合物。在某些优选实施方案中,施用本发明组合物的步骤包括提供含有本发明组合物的MDI(例如,将该组合物引入MDI中),然后从MDI中排出本发明组合物。

[0107] 本发明组合物能够提供基本不造成全球变暖的不可燃的液化气推进剂和气溶胶。本发明组合物可用于配制各种工业气溶胶或其它喷射型组合物,如接触清洁剂、除尘剂、润滑剂喷剂等,和消费用气溶胶,如个人护理产品、家用产品和汽车产品。HFO-1234ze特别优选用于医用气溶胶如定量吸入器的推进剂组合物的重要组分。本发明的医用气溶胶和/或推进剂和/或喷射型组合物在许多用途中除本发明的共沸物或类共沸物组合物外还包括药物,如 β -激动剂、皮质类固醇或其它药物,和任选其它成分,如表面活性剂、溶剂、其它推进剂、香料和其它赋形剂。不同于这些用途中之前使用的许多组合物,本发明组合物具

有良好的环境性质并被认为不是全球变暖的潜在促成因素。本发明组合物因此在某些优选实施方案中提供具有极低全球变暖潜势的基本不可燃的液化气推进剂。

[0108] 香料和香精

[0109] 本发明组合物在用作香料制剂和香精制剂的一部分,特别是作为其载体时提供优点。通过下述试验程序证实本发明组合物用于此用途的适用性:将0.39克茉莉酮放入厚壁玻璃管中。将1.73克在一种情况下包含反式-HF0-1234ze和在另一种情况下包含HF0-1234yf的本发明的共沸物组合物添加到该玻璃管中。然后冷冻和密封该管。在将该管解冻后,发现该混合物具有一个液相。该溶液含有20重量%的茉莉酮和80重量%的本发明的共沸物组合物,由此确定其有利地用作香料制剂和香精的载体。也确定其作为生物活性化合物(如生物物质)和香精的萃取剂的潜力,包括从植物物质中萃取。在某些实施方案中,优选在萃取用途中在本发明流体为其超临界态的条件下使用本发明组合物。下面描述涉及以超临界或近超临界态使用本发明组合物的这种和其它用途。

[0110] 充气剂

[0111] 本发明组合物一个潜在优点在于,优选组合物在大多数环境条件下是气态。这种特征能使它们填充空间,同时不显著增加溢散(spilled)空间的重量。此外,本发明组合物能够压缩或液化以便相对容易运输和储存。因此,例如,本发明组合物可包含(优选但不一定为液体形式)在其内具有喷嘴的封闭容器如压力罐中,该喷嘴适合将该组合物作为加压气体释放到另一环境中,在该环境中该组合物将存在至少一段时间。例如,这种用途可包括在适合连接到如运输车辆(包括轿车、卡车和航空器)上可使用的轮胎上的罐中包含本发明组合物。根据这一实施方案的其它实例包括以类似设置使用本发明组合物用于对适合容纳处于压力下的气体材料至少一段时间的气囊或其它囊袋(包括其它保护气囊)充气。代替固定容器如I罐的使用,根据本发明的这一方面可通过含有液体或气体形式的本发明组合物的软管或其它系统施用本发明组合物,经过它们可将其引入特定用途所要求的加压环境中。

[0112] 溶剂和清洁组合物

[0113] 在本发明的另一实施方案中,本文所述的类共沸物组合物可用作通过擦拭、蒸汽去脂或其它方式从各种基底上清除各种污垢,如矿物油、松香基焊剂、硅油、润滑剂等等的溶剂。在某些优选实施方案中,该清洁组合物是气溶胶。

[0114] 方法和系统

[0115] 本发明组合物可以与许多方法和系统结合使用,包括作为传热方法和系统中的传热流体,如制冷、空调和热泵系统中所用的制冷剂。本发明组合物也有利地用在生成气溶胶的系统和方法中,在这种系统和方法该气溶胶优选包含或由气溶胶推进剂组成。在本发明的某些方面中还包括形成泡沫的方法以及灭火和抑制火焰的方法。本发明在某些方面中还提供从制品中除去残留物的方法,其中在这样的方法和系统中使用本发明组合物作为溶剂组合物。

[0116] 传热方法和系统

[0117] 优选的传热方法通常包括提供本发明组合物和通过显热传递、相变热传递或这些的组合向或从该组合物传递热。例如,在某些优选实施方案中,本发明方法提供包含本发明的制冷剂的制冷系统和通过冷凝和/或蒸发本发明组合物来产生加热或冷却的方法。在某

些优选实施方案中,冷却方法,包括直接或间接冷却其它流体或直接或间接冷却物体的方法,包括冷凝包含本发明组合物的制冷剂组合物和此后在要冷却的制品附近蒸发所述制冷剂组合物。本文所用的术语“物体”意在不仅表示非生物对象,还表示活组织,包括笼统而言动物组织,具体而言人体组织。例如,本发明的某些方面涉及为一种或多种治疗目的将本发明组合物施用于人体组织,如作为镇痛技术、作为预备麻醉剂或作为涉及降低被治疗物体的温度的疗法的一部分。在某些实施方案中,施用于物体包括提供在压力下,优选在具有单向排放阀和/或喷嘴的压力容器中,的液体形式的本发明组合物,并通过将该组合物喷射或以其它方式施涂于物体来从该压力容器释放该液体。在液体从所喷射的表面蒸发时,该表面冷却。

[0118] 加热流体或物体的某些优选方法包括在要加热的流体或物体附近冷凝包含本发明组合物的制冷剂组合物,此后蒸发所述制冷剂组合物。根据本文的公开,本领域技术人员无需过度实验就能容易地根据本发明加热和冷却制品。

[0119] 申请人已经发现,在本发明的系统和方法中,许多重要的制冷系统性能参数相对接近R-134a的参数。由于许多现有制冷系统是为R-134a或为具有与R-134a类似的性质的其它制冷剂设计的,本领域技术人员会认识到可以在对该系统作出相对极少改造的情况下可用作R-134a或类似制冷剂的替代品的低GWP和/或低臭氧消耗制冷剂的实质优点。预计在某些实施方案中本发明提供改造方法,包括用本发明组合物替换现有系统中的传热流体(如制冷剂),而基本不改造该系统。在某些优选实施方案中,该替换步骤是滴入式替换,从而不需要该系统的显著再设计且不需要更换主要设备项就能适应作为传热流体的本发明组合物。在某些优选实施方案中,该方法包括滴入式替换,其中该系统的能力是替换前的系统能力的至少大约70%,优选至少大约85%,更进一步优选至少大约90%。在某些优选实施方案中,该方法包括滴入式替换,其中该系统的抽吸压力和/或排放压力,更进一步优选两者,为替换前的抽吸压力和/或排放压力的至少大约70%,更优选至少大约90%,更进一步优选至少大约95%。在某些优选实施方案中,该方法包括滴入式替换,其中该系统的质量流量为替换前的质量流量的至少大约80%,更进一步优选至少90%。

[0120] 在某些实施方案中,本发明通过从流体或物体吸热,优选通过在要冷却的物体或流体附近蒸发本发明的制冷剂组合物以产生包含本发明组合物的蒸气来提供冷却。该方法优选包括通常用压缩机或类似设备进行的制冷剂蒸气压缩以产生在相对较高压力下的本发明组合物蒸气的进一步步骤。通常,压缩蒸气的步骤向该蒸气增加热,由此使该相对高压蒸气的温度提高。优选在这样的实施方案中,本发明方法包括从这种相对高温高压蒸气中除去至少一部分由蒸发和压缩步骤增加的热。除热步骤优选包括在蒸气处于相对高压条件下的同时冷凝该高温高压蒸气以产生包含本发明组合物的相对高压液体。这种相对高压液体优选随后发生名义上等焓的减压以产生相对低温低压液体。在这样的实施方案中,这种温度降低的制冷剂液体随后被自要冷却的物体或流体传递的热汽化。

[0121] 在本发明的另一工艺实施方案中,本发明组合物可用在加热方法中,包括在要加热的液体或物体附近冷凝包含该组合物的制冷剂。如上所述的这种方法通常是上述制冷周期的逆向周期。

[0122] 清洁方法

[0123] 本发明还提供通过在制品上施涂本发明组合物来从产品、部件、组件、基底或任何

其它制品或其部分上除污的方法。为方便起见,术语“制品”在本文中用于表示所有这样的产品、部件、组件、基底等并进一步意在表示其任何表面或部分。此外,术语“污(染)物”意在表示该制品上存在的任何不想要的材料或物质,即使这种物质是有意置于制品上的。例如,在半导体器件的制造中,通常将光致抗蚀剂材料沉积到基底上以形成用于蚀刻操作的掩模和随后从该基底上除去光致抗蚀剂材料。本文所用的术语“污(染)物”意在涵盖和包括这种光致抗蚀剂材料。

[0124] 本发明的优选方法包括在制品上施涂本发明组合物。尽管许多和各种清洁技术预计可有利地使用本发明组合物,但与超临界清洁技术结合使用本发明组合物被认为特别有利。在转让给本发明的受让人并经此引用并入本文的美国专利6,589,355号中公开了超临界清洁。对超临界清洁用途而言,在某些实施方案中优选在本发明清洁组合物中除所述共沸物或类共沸物组合物外还包括一种或多种附加组分,如CO₂和已知用于超临界清洁用途的其它附加组分。在某些实施方案中也可以以及合意地,与特定的蒸气除油和溶剂清洁方法结合使用本发明清洁组合物。

[0125] 可燃性降低方法

[0126] 根据某些其它优选实施方案,本发明提供降低流体的可燃性的方法,所述方法包括将本发明的复合物或组合物添加到所述流体中。根据本发明可以降低与多种本来可燃的流体中的任意流体相关的可燃性。例如,根据本发明可以降低与流体,如环氧乙烷、可燃氢氟烃和烃类,包括:HFC-152a、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、二氟甲烷(HFC-32)、丙烷、己烷、辛烷等相关的可燃性。对本发明而言,可燃流体可以是如通过任何标准的常规试验方法,如ASTM E-681等测得的那样在空气中表现出可燃性范围的任何流体。

[0127] 可以添加任何合适量的本发明复合物或组合物以根据本发明降低流体的可燃性。本领域技术人员会认识到,添加量至少部分取决于该流体的可燃程度和希望将其可燃性降至什么程度。在某些优选实施方案中,添加到可燃流体中的复合物或组合物的量有效地使所得流体基本不可燃。

[0128] 火焰抑制方法

[0129] 本发明进一步提供抑制火焰的方法,所述方法包括使火焰与包含本发明的复合物或组合物的流体接触。可以使用任何合适的使火焰与本发明组合物接触的方法。例如,本发明组合物可以喷射、倾倒等等到火焰上,或可以将至少一部分火焰浸在该组合物中。根据本文中的教导,本领域技术人员容易改造各种常规的火焰抑制装置和方法以用于本发明。

[0130] 消毒方法

[0131] 出于健康和安全原因,如患者和医院工作人员的健康和安全,许多制品、装置和材料特别是用于医疗领域的那些在使用前必须消毒。本发明提供消毒方法,包括使要消毒的制品、装置或材料与除所述共沸物或类共沸物组合物之外包含一种或多种助消毒剂的本发明组合物接触。尽管许多消毒剂是本领域中已知的并且被认为适于与本发明结合使用,但在某些优选实施方案中,消毒剂包含环氧乙烷、甲醛、过氧化氢、二氧化氯、臭氧和这些的组合。在某些实施方案中,环氧乙烷是优选消毒剂。本领域技术人员根据本文所含的教导容易确定要与本发明消毒组合物和方法结合使用的消毒剂和一种或多种本发明复合物的相对比例,所有这样的范围都在本文的宽范围内。如本领域技术人员已知的那样,某些消毒剂,如环氧乙烷是相对可燃的组分,一种或多种本发明复合物以与组合物中存在的其它组分一

起有效地将该消毒组合物的可燃性降至可接受水平的量包含在本发明组合物中。

[0132] 本发明的消毒方法可以是高温或低温消毒,本发明涉及在大约250°F至大约270°F的温度下,优选在基本密封室中使用本发明的复合物或组合物。该方法通常在少于大约2小时内完成。但是,一些制品,如塑料制品和电气部件不能承受这样的高温并且需要低温消毒。在低温消毒方法中,使要消毒的制品在大约室温至大约200°F的温度下,更优选在大约室温至大约100°F的温度下暴露在包含本发明组合物的流体中。

[0133] 本发明的低温消毒优选是在基本密封,优选气密的腔室中进行的至少两步法。在第一步骤(消毒步骤)中,将已经清洁和包裹在透气袋中的制品置于该腔室中。随后通过抽真空和可能通过用蒸汽置换空气从该腔室中抽空空气。在某些实施方案中,优选将蒸汽注入该腔室中以实现优选大约30%至大约70%的相对湿度。在实现所需相对湿度后这种湿度可以使引入该腔室中的消毒剂的消毒效力最大化。在足以使消毒剂渗透包裹并到达制品间隙的时间段之后,从该腔室中排空消毒剂和蒸汽。

[0134] 在该方法的优选第二步骤(通气步骤)中,将该制品通气以除去消毒剂残留。除去这种残留在有毒消毒剂的情况下特别重要,不过在使用本发明的基本无毒复合物的情况下这是任选的。典型的通气法包括空气洗涤、连续通气和两者的组合。空气洗涤是间歇法并通常包括排空该腔室相对较短时间,例如12分钟,然后在大气压或更高压力下将空气引入该腔室中。这种周期重复任何次数直至实现消毒剂的所需清除。连续通气通常包括经由该腔室一侧上的入口引入空气,随后通过对腔室另一侧上的出口施加轻微真空而经由该出口抽出空气。通常,合并这两种方法。例如,常用方法包括进行空气洗涤和随后是通气周期。

实施例

[0135] 在旨在描述而非以任何方式限制的下列实施例中进一步阐述本发明。对于相关实施例,采用Swietolski在他的书“Ebulliometric Measurements”(Reinhold, 1945)中描述的通用型沸点计。

[0136] 实施例1

[0137] 使用由顶部带有冷凝器的真空夹套管构成的沸点计,其进一步装有石英温度计。初始将大约20.58克的1234yf装入该沸点计中。随后以小的测得的增量加入1233zd (E)。在将1233zd (E)添加到1234yf中时在14.4 psia下观察到温度下降,表明形成二元最低沸共沸物。从大于大约0至大约20重量%的1233zd (E),该混合物的沸点保持在1234yf的沸点以下。

[0138] 表1

[0139]

T (°C)	重量% HF0-1234yf	重量% 1233zd (E)
-28.7	100.0	0.0
-28.9	99.7	0.3
-29.0	99.1	0.9
-29.1	97.9	2.1
-29.2	96.8	3.2
-29.2	95.1	4.9
-29.1	93.4	6.6

-28.9	89.4	10.6
-28.7	85.6	14.4
-28.5	82.2	17.8
-28.2	78.3	21.7

[0140] 实施例2

[0141] 使用由顶部带有冷凝器的真空夹套管构成的沸点计,其进一步装有石英温度计。初始将大约20.3克的1234ze (E) 装入该沸点计中。随后以小的测得的增量加入1233zd (E)。在将1233zd (E) 添加到1234ze (E) 中时在14.4 psia下观察到温度下降,表明形成二元最低沸共沸物。从大于大约0至大约3.3重量%的1233zd (E),该混合物的沸点保持在1234yf的沸点以下。

[0142] 表2

[0143]

T (°C)	重量% 1234ze (E)	重量% 1233zd (E)
-19.0	100.0	0.0
-19.1	99.7	0.3
-19.2	99.1	0.9
-19.1	97.9	2.1
-19.0	96.7	3.3
-18.8	93.4	6.6
-18.5	90.3	9.7
-18.3	87.4	12.6
-18.0	82.9	17.1

[0144] 实施例3

[0145] 将含有98重量%的HF0-1234yf和大约2重量%的反式-1233zd的类共沸物混合物装入气溶胶罐中。将气溶胶阀压接就位并通过该阀添加HFC-134a以便在罐中获得大约20 psig的压力。随后将该混合物喷施到表面上,表明该共沸混合物可用作气溶胶。该气溶胶有效地用于喷施选自除臭剂、香水、发胶、清洁溶剂、润滑剂、杀虫剂和药物材料的至少一种活性成分。

[0146] 实施例4

[0147] 将含有90重量%的HF0-1234yf和大约10重量%的反式-1233zd的类共沸物混合物装入气溶胶罐中。将气溶胶阀压接就位并通过该阀添加HFC-134a以便在罐中获得大约20 psig的压力。随后将该混合物喷施到表面上,表明该共沸混合物可用作气溶胶。该气溶胶有效地用于喷施选自除臭剂、香水、发胶、清洁溶剂、润滑剂、杀虫剂和药物材料的至少一种活性成分。

[0148] 实施例5

[0149] 将含有80重量%的HF0-1234yf和大约20重量%的反式-1233zd的类共沸物混合物装入气溶胶罐中。将气溶胶阀压接就位,并且如果需要的话通过该阀添加HFC-134a以便在罐中获得大约20 psig的压力。随后将该混合物喷施到表面上,表明该共沸混合物可用作气溶胶。该气溶胶有效地用于喷施选自除臭剂、香水、发胶、清洁溶剂、润滑剂、杀虫剂和药物材

料的至少一种活性成分。

[0150] 实施例6

[0151] 将含有98重量%的反式-HF0-1234ze和大约2重量%的反式-1233zd的类共沸物混合物装入气溶胶罐中。将气溶胶阀压接就位,并且如果需要的话通过该阀添加HFC-134a以便在罐中获得大约20 psig的压力。随后将该混合物喷施到表面上,表明该共沸混合物可用作气溶胶。该气溶胶有效地用于喷施选自除臭剂、香水、发胶、清洁溶剂、润滑剂、杀虫剂和药物材料的至少一种活性成分。

[0152] 实施例7

[0153] 将含有95重量%的反式-HF0-1234ze和大约5重量%的反式-1233zd的类共沸物混合物装入气溶胶罐中。将气溶胶阀压接就位,并且如果需要的话通过该阀添加HFC-134a以便在罐中获得大约20 psig的压力。随后将该混合物喷施到表面上,表明该共沸混合物可用作气溶胶。该气溶胶有效地用于喷施选自除臭剂、香水、发胶、清洁溶剂、润滑剂、杀虫剂和药物材料的至少一种活性成分。

[0154] 实施例8

[0155] 将含有85重量%的反式-HF0-1234ze和大约15重量%的反式-1233zd的类共沸物混合物装入气溶胶罐中。将气溶胶阀压接就位,并且如果需要的话通过该阀添加HFC-134a以便在罐中获得大约20 psig的压力。随后将该混合物喷施到表面上,表明该共沸混合物可用作气溶胶。该气溶胶有效地用于喷施选自除臭剂、香水、发胶、清洁溶剂、润滑剂、杀虫剂和药物材料的至少一种活性成分。

[0156] 实施例9

[0157] 性能系数(COP)是制冷剂性能的公认量度,尤其可用于表示在涉及制冷剂的蒸发或冷凝的特定加热或冷却循环中的制冷剂相对热力学效率。在制冷工程中,该术语表示有效制冷与压缩机在压缩蒸气时施加的能量的比率。制冷剂的能力代表其提供的冷却或加热量并提供压缩机在给定的制冷剂体积流量下泵送热量的能力的一定量度。换言之,给定特定的压缩机,具有较高能力的制冷剂输送较高的冷却或加热力。评估制冷剂在特定运行条件下的COP的一种方式是使用标准制冷循环分析技术由该制冷剂的热力学性质评估(参见例如,R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, 第3章, Prentice-Hall, 1988)。

[0158] 提供制冷/空调循环系统,其中在名义上等熵的压缩下冷凝器温度为大约150°F且蒸发器温度为大约-35°F,压缩机入口温度为大约50°F。基于具有1.00的COP值、1.00的能力和175°F的排放温度的HFC-134a,在一系列冷凝器和蒸发器温度下测定几种本发明组合物的COP并报道在下表3中。

[0159] 表3

[0160]

类共沸物制冷剂组合物	近似相对COP	近似相对能力	近似排放温度(°F)
反式-HF0-1234ze/反式-1233zd	0.8 - 1.2	0.7 - 1.3	160 - 170
HF0 1234yf/ 反式-1233zd	0.8 - 1.21	0.7 - 1.3	160 - 170

[0161] 此实施例表明,本发明的类共沸物组合物各自具有大约等于或优于HFC-134a的能量效率,并且使用本发明制冷剂组合物的压缩机产生有利的排放温度。因此在某些优选实

施方案中,本发明提供了包括使用本发明组合物的用于加热或冷却制品或流体的方法,其中制冷系统为使用R-134a作为制冷剂的相同系统的能力的至少大约100%,更优选至少大约105%。

[0162] 实施例10

[0163] 测试了本发明的类共沸物组合物与各种制冷润滑剂的混溶性。受试润滑剂为矿物油(C3)、烷基苯(Zerol 150)、酯油(Mobil EAL 22 cc和Solest 120)、聚烷撑二醇(PAG)油(用于134a系统的Goodwrench Refrigeration Oil (制冷油))和聚(α -烯烃)油(CP-6005-100)。对各制冷剂/油组合而言,测试三种组合物,即5、20和50重量%润滑剂,各自的余量为受试的本发明的类共沸物组合物。

[0164] 将该润滑剂组合物放入厚壁玻璃管中。抽空该管,加入本发明的制冷剂复合物,然后密封该管。然后将管放入空气浴环境室中,其温度从大约-50℃到70℃改变。以大约10℃为间隔,目测观察管内容物是否存在一个或多个液相。在观察到多于一个液相的情况下,该混合物报道为不混溶的。在仅观察到一个液相的情况下,该混合物报道为混溶的。在其中观察到两个液相,但液相之一仅占据极小体积的情况下,该混合物报道为部分混溶的。

[0165] 该聚烷撑二醇和酯油润滑剂在整个温度范围下在所有受试比例中均是混溶的。

[0166] 实施例11

[0167] 在350℃下测试了在与制冷和空调系统中使用的金属接触时本发明的类共沸物组合物制冷剂与PAG润滑油的相容性,该温度代表远比在许多制冷和空调用途中发现的条件更严苛的条件。

[0168] 将铝、铜和钢试样添加到厚壁玻璃管中。将两克油添加到该管中。然后抽空该管,加入一克制冷剂。将该管放入350°F下的炉中一周并进行目测观察。在暴露期结束时,取出该管。

[0169] 对油和本发明的类共沸物组合物的下列组合进行该工序:

[0170] 反式-1233zd/反式-HFO-1234ze和GM Goodwrench PAG油;

[0171] 反式-1233zd/反式-HFO-1234ze 和GM Goodwrench油PAG油;

[0172] 反式-1233zd/反式-HFO-1234ze和MOPAR-56 PAG油;

[0173] 反式-1233zd/反式-HFO-1234ze和MOPAR-56 PAG油;

[0174] 反式-1233zd/反式-HFO-1234ze和MOPAR-56 PAG油;

[0175] 反式-1233zd/反式-HFO-1234ze和GM Goodwrench PAG油;

[0176] 反式-1233zd/HFO-1234yf和GM Goodwrench油PAG油;

[0177] 反式-1233zd/HFO-1234yf和MOPAR-56 PAG油;

[0178] 反式-1233zd/HFO-1234yf和MOPAR-56 PAG油;

[0179] 反式-1233zd/HFO-1234yf和MOPAR-56 PAG油。

[0180] 在所有情况下,存在最小的管内容物外观变化。这表明本发明组合物在与制冷和空调系统中发现的铝、钢和铜以及有可能在这些类型的系统中包含在这类组合物中或与这类组合物一起使用的润滑油类型接触时是稳定的。

[0181] 实施例12

[0182] 此实施例例示了用作制冷剂系统、高温热泵和有机朗肯循环系统中的工作流体的本发明的共沸物和类共沸物组合物的性能。第一系统的一个实例是具有大约35°F的蒸发温

度和大约150°F的冷凝温度的系统。为方便起见,这种传热系统,即具有大约35°F至大约50°F的蒸发器温度和大约80°F至大约120°F的CT的系统在本文中称作“深冷器”或“深冷器AC”系统。在下表4中报道了使用用于比较的R-123和本发明的制冷组合物的这些系统各自的操作:

[0183] 表4 - 深冷器温度条件40°F ET和95°F CT

[0184]

		R-123	反式-1233zd和反式-HF0-1234ze的共沸物	反式-1233zd和HF0-1234yf的共沸物
性能性质	单位			
近似能力				
相对于R-123	%	100	110 - 130%	100 - 110 %
近似COP				
相对于R-123	%	100	90 - 110 %	100 - 110 %

[0185] 如从上表中可以看出,许多重要的制冷系统性能参数相对接近于R-123的参数。由于许多现有制冷系统是为R-123或为性质类似于R-123的其它制冷剂设计的,本领域技术人员会认识到可以在对该系统作出相对极少改造的情况下用作R-123或类似高沸点制冷剂的替代品的低GWP和/或低臭氧消耗制冷剂的实质优点。在某些实施方案中预计本发明提供了改造方法,包括用本发明组合物替换现有系统中的制冷剂,优选基本不修改所述设计。

[0186] 实施例13

[0187] 此实施例例示了其中包含本发明的共沸物或类共沸物组合物的制冷剂组合物在制冷剂系统、高温热泵或有机朗肯循环系统中用作传热流体的一个本发明实施方案的性能。第一系统的一个实例是具有大约35°F的蒸发温度和大约150°F的冷凝温度的系统。为方便起见,这种传热系统,即具有大约35°F至大约50°F的蒸发器温度和大约80°F至大约120°F的CT的系统在本文中称作“深冷器”或“深冷器AC”系统。在下表5中报道了使用R-123和包含本发明的共沸物或类共沸物组合物的制冷组合物的这些系统各自的操作:

[0188] 表5 - 深冷器温度条件40°F ET和95°F CT

[0189]

		R-123	反式-1233zd和反式-HF0-1234ze的共沸物	反式-1233zd和HF0-1234yf的共沸物
性能性质	单位			
近似能力				
相对于R-123	%	100	110 - 120%	90 - 100 %
近似COP				
相对于R-123	%	100	90 - 110 %	100 - 110 %

[0190] 如从上表中可以看出,许多重要的制冷系统性能参数相对接近于R-123的参数。由于许多现有制冷系统是为R-123或为性质类似于R-123的其它制冷剂设计的,本领域技术人员会认识到可以在对该系统作出相对极少改造的情况下用作R-123或类似高沸点制冷剂的替代品的低GWP和/或低臭氧消耗制冷剂的实质优点。在某些实施方案中预计本发明提供了改造方法,包括用本发明组合物替换现有系统中的制冷剂,优选基本不修改所述设计。

[0191] 实施例14

[0192] 此实施例例示了本发明的一个实施方案的性能,其中包含本发明的共沸物或类共沸物组合物的制冷剂组合物用作四种制冷剂系统中的HFC-134a的替代品。第一系统是具有大约20°F的蒸发器温度(ET)和大约130°F的冷凝器温度(CT)的系统(实施例54A)。为方便起见,这种传热系统,即具有大约0至大约35°F的ET和大约80°F至大约130°F的CT的系统在本

文中称作“中温”系统。第二系统是具有大约-10°F的ET和大约110°F的CT的系统(实施例54B)。为方便起见,这种传热系统,即具有大约-20°F至大约20°F的蒸发器温度和大约80°F至大约130°F的CT的系统在本文中称作“冷藏/冷冻机”系统。第三系统是具有大约35°F的ET和大约150°F的CT的系统(实施例154)。为方便起见,这种传热系统,即具有大约30°F至大约60°F的蒸发器温度和大约90°F至大约200°F的CT的系统在本文中称作“汽车AC”系统。第四系统是具有大约40°F的ET和大约60°F的CT的系统(实施例54D)。为方便起见,这种传热系统,即具有大约35°F至大约50°F的蒸发器温度和大约80°F至大约120°F的CT的系统在本文中称作“深冷器”或“深冷器AC”系统。在下表6A-D中报道了使用R-134a和包含基于HFO-1234yf的共沸物或类共沸物组合物的制冷组合物的这些系统各自的操作:

[0193] 表6A - 中温条件20°F ET和130°F CT,

[0194]

		R-134a	反式-1233zd和HFO-1234yf的共沸物
性能性质	单位		
能力*	Btu/hr	2541	2500 - 2550
相对于R-134a	%		95 - 1051%
COP	-	2.31	2 - 2.5
相对于R-134a	%		95 - 105%
排放压力	Psig	198.7	180 - 200
相对于R-134a	%		90 - 100%
吸入压力	Psig	18.4	20 - 25
相对于R-134a	%		110 - 125%
质量流量	Lb/hr	0.673	0.958
相对于R-134a	%		130 - 150%

[0195] *每CFM压缩机排量的能力(体积能力)。

[0196] 表6B - 冷藏/冷冻机温度条件10°F ET和110°F CT,

[0197]

		R-134a	反式-1233zd和HFO-1234yf的共沸物
性能性质	单位		
能力*	Btu/hr	1234	1280 - 1300
相对于R-134a	%		100 - 110%
COP	-	1.77	1.5 - 2.0
相对于R-134a	%		90 - 100%
排放压力	psig	146.4	140 - 150
相对于R-134a	%		95 - 105%
吸入压力	psig	1.9	5 - 7
相对于R-134a	%		275 - 350%
质量流量	lb/hr	0.342	0.4 - 0.45
相对于R-134a	%		115 - 130%

[0198] *每CFM压缩机排量的能力(体积能力)。

[0199] 表6C - 汽车AC温度条件35°F ET和150°F CT,

[0200]

		R-134a	反式-1233zd和HF0-1234yf的共沸物
性能性质	单位		
能力*	Btu/hr	2754	2600 - 2630
相对于R-134a	%		90 - 100%
COP	—	1.91	1.8 - 1.9
相对于R-134a	%		90 - 100%
排放压力	psig	262.9	250 - 250
相对于R-134a	%		90 - 100%
吸入压力	psig	30.4	34 - 35
相对于R-134a	%		110 - 115%
质量流量	lb/hr	0.891	1.2 - 1.3
相对于R-134a	%		130 - 140%

[0201] *每CFM压缩机排量的能力(体积能力)。

[0202] 表6D - 深冷器温度条件40°F ET和95°F CT,

[0203]

		R-134a	反式-1233zd和HF0-1234yf的共沸物
性能性质	单位		
能力*	Btu/hr	4236	4000 - 4100
相对于R-134a	%		90 - 100%
COP	—	6.34	6.2 - 6.3
相对于R-134a	%		95 - 100%
排放压力	psig	113.9	113 - 1145
相对于R-134a	%		95 - 100 %
吸入压力	psig	35.0	35 - 40
相对于R-134a	%		105 - 115%
质量流量	lb/hr	1.034	1.2 - 1.3
相对于R-134a	%		120 - 130%

[0204] *每CFM压缩机排量的能力(体积能力)。

[0205] 如从上表中可以看出,许多重要的制冷系统性能参数相对接近于R-134a的参数。由于许多现有制冷系统是为R-134a或为性质类似于R-134a的其它制冷剂设计的,本领域技术人员会认识到可以在对该系统作出相对极少改造的情况下用作R-134a或类似制冷剂的替代品的低GWP和/或低臭氧消耗制冷剂的实质优点。在某些实施方案中预计本发明提供改造方法,包括用本发明组合物替换现有系统中的制冷剂,而基本不改造该系统。在某些优选实施方案中,该替换步骤是滴入式替换,从而不需要该系统的实质性再设计且不需要更换主要设备项就能适应本发明的制冷剂。

[0206] 实施例15 - 多元醇泡沫

[0207] 此实施例例示了根据本发明的优选实施方案之一的发泡剂的用途,即基于反式-

HF0-1234ze的共沸物或类共沸物组合物的用途,以及根据本发明的多元醇泡沫的制造。根据下表7准备多元醇泡沫制剂的组分:

[0208] 表7

[0209]	多元醇组分	PBW
[0210]	Voranol 490	50
[0211]	Voranol 391	50
[0212]	水	0.5
[0213]	B-8462 (表面活性剂)	2.0
[0214]	Polycat 8	0.3
[0215]	Polycat 41	3.0
[0216]	反式-1233zd/反式-HF0-1234ze	35
[0217]	总计	140.8
[0218]	异氰酸酯	
[0219]	M-20S	123.8 指数1.10

[0220] *Voranol 490是蔗糖基多元醇,Voranol 391是甲苯二胺基多元醇,各自来自Dow Chemical。B-8462是可获自Degussa-Goldschmidt的表面活性剂。Polycat催化剂基于叔胺并可获自Air Products。异氰酸酯M-20S是Bayer LLC的产品。

[0221] 通过首先混合其成分但不添加发泡剂,制备该泡沫。在两个Fisher-Porter管中各装入大约52.6克多元醇混合物(无发泡剂)并密封和置于冰箱中以冷却和形成轻微真空。使用气体量管,将大约17.4克所述共沸物添加到各管中,随后将管置于温水中的超声浴中并静置30分钟。制得的溶液是浑浊的,室温下的蒸汽压测量显示大约70 psig的蒸汽压,表明发泡剂未溶解在溶液中。将该管随后放在27°F下的冷冻机中2小时。再次测量蒸汽压,发现为大约14 psig。将大约87.9克异氰酸酯混合物放入金属容器并置于冰箱中,使其冷却至大约50°F。随后打开多元醇管并称重到金属混合容器中(使用大约100克多元醇共混物)。随后将来自冷却金属容器的异氰酸酯立即倒入多元醇中并用带有双螺旋桨的空气混合器在3000 RPM's下混合10秒。该共混物在搅拌下立即开始发泡,随后倒入8×8×4英寸箱中并使其发泡。由于泡沫,无法测量乳白时间。该泡沫具有大约4分钟凝胶时间和大约5分钟消粘时间。随后使该泡沫在室温下固化2天。

[0222] 随后将该泡沫切割成适合测量物理性质的样品并发现具有大约2 pcf的密度。测量K-系数并发现如下表83中所示:

[0223] 表8

[0224]	温度	K, BTU In / Ft ² h °F
[0225]	40°F	0.14 - 0.16
[0226]	75°F	0.16 - 2.0
[0227]	110°F	0.16 - 2.0 。

[0228] 实施例16 - 聚苯乙烯泡沫

[0229] 此实施例例示了根据本发明的两个优选实施方案的发泡剂的用途,即基于反式-HF0-1234ze的共沸物和基于HF0-1234yf的共沸物的用途,以及聚苯乙烯泡沫的制造。已确立测试装置和程序,以助于测定特定的发泡剂和聚合物是否能产生泡沫和泡沫的品质。在

容器中合并磨碎的聚合物(Dow聚苯乙烯685D)和基本由反式-1233zd/反式-HFO-1234ze共沸物组成的发泡剂和基本由反式-1233zd/HFO-1234yf共沸物组成的发泡剂。容器示意图如图1所示。容器体积为200立方厘米,其由两个管法兰和一段2英寸直径4英寸长的壁厚等级40(schedule 40)的不锈钢管制成。将该容器置于炉中,温度设定在大约190°F至大约285°F,对聚苯乙烯而言优选在265°F,保持在此直至达到温度平衡。

[0230] 随后释放容器中的压力,以快速产生发泡聚合物。发泡剂在溶解到聚合物中时使其增塑。表9中给出了由此使用这种方法制成的两种泡沫的所得密度作为使用反式-HFO-1234ze和HFO-1234yf制得的泡沫的密度。数据表明,根据本发明可以获得泡沫聚苯乙烯。用于R1234ze与聚苯乙烯的模头温度为大约250°F。

[0231] 表 9

	Dow 聚苯乙烯 685D	
	泡沫密度(lb/ft ³)	
T °F	反式 -1233zd 和 反式 -HFO-1234ze 的共沸物	反式-1233zd 和 HFO-1234yf 的共沸物
275	50 - 60	
260	20 - 25	13 - 18
250	75 - 80	22 - 26
240	15 - 20	

[0233] 此实施例证实了独自作为发泡剂用于在双螺杆型挤出机中形成的聚苯乙烯泡沫的本发明各组合物的性能。此实施例中使用的装置是具有下列特征的Leistritz双螺杆挤出机:

[0234] 30 mm同向螺杆;

[0235] L:D比 = 40:1。

[0236] 该挤出机分成10段,各自代表4:1的L:D。将聚苯乙烯树脂引入第一段,将发泡剂引入第六段,挤出物离开第十段。该挤出机主要以熔体/混合挤出机形式操作。后继冷却挤出机串联,其设计特征为:

[0237] Leistritz双螺杆挤出机:

[0238] 40 mm同向螺杆;

[0239] L:D比 = 40:1;

[0240] 模头:5.0毫米圆形。

[0241] 将聚苯乙烯树脂,即Nova Chemical - 通用挤出级聚苯乙烯,确定为Nova 1600,送入在上述条件下的挤出机。该树脂具有375°F - 525°F的推荐熔体温度。挤出机模头处的压力为大约1320磅/平方英寸(psi),模头处的温度为大约115°C。

[0242] 将基本由各上述共沸组合物组成的发泡剂在上述位置添加到挤出机中,包括占总发泡剂的大约0.5重量%滑石作为成核剂。使用浓度为10重量%、12重量%和14重量%的本发明发泡剂制造泡沫。制成的泡沫的密度在大约0.1克/立方厘米至0.05克/立方厘米的范围内,孔隙尺寸为大约45至大约70微米。直径大约30毫米的泡沫在视觉上具有极好品质、极细孔隙尺寸,没有可见的或明显的气孔或空隙。

[0243] 实施例16a - 聚苯乙烯泡沫

[0244] 重复实施例15的这种程序,只是发泡剂包含大约50重量%的上述各共沸物和50重量%的HFC-245fa和实施例15中所示浓度的成核剂。在大约10%和12%的发泡剂浓度下制备发泡聚苯乙烯。制成的泡沫的密度为大约0.1克/立方厘米,孔隙尺寸为大约200微米。直径大约30毫米的泡沫在视觉上具有极好品质、细孔隙结构,没有可见的或明显的空隙。

[0245] 实施例16b - 聚苯乙烯泡沫

[0246] 重复实施例15的这种程序,只是发泡剂包含大约80重量%的上述各共沸物和20重量%的HFC-245fa和实施例15中所示浓度的成核剂。在大约10%和12%的发泡剂浓度下制备发泡聚苯乙烯。制成的泡沫的密度为大约0.1克/立方厘米,孔隙尺寸为大约120微米。直径大约30毫米的泡沫在视觉上具有极好品质、细孔隙结构,没有可见的或明显的空隙。

[0247] 实施例17 - 聚氨酯泡沫压缩强度

[0248] 此实施例证实与烃助发泡剂,特别是环戊烷助发泡剂联合使用的本发明的反式-HFO-1234ze基共沸物在聚氨酯泡沫的压缩强度性能方面的性能。

[0249] 提供市售制冷器械型聚氨酯泡沫制剂(泡沫形成剂)。多元醇共混物由一种或多种商业多元醇、一种或多种催化剂和一种或多种表面活性剂组成。这种制剂适合与气态发泡剂结合使用。标准的商业聚氨酯加工设备用于该泡沫形成过程。形成包含浓度大约60摩尔%的反式-HFO-1234ze基共沸物和浓度为总发泡剂的大约40摩尔%的环戊烷的气态发泡剂组合。此实施例例示了物理性能。下表10报道了使用本发明的发泡剂的类似机制聚氨酯泡沫的压缩强度与使用由HFC-245fa组成的发泡剂和由环戊烷组成的发泡剂制得的泡沫的对比。

[0250] 表10

	发泡剂	压缩强度	
		平行	垂直
		%屈服	%屈服
[0251]	反式-1233zd/ HFO1234ze/cyclo 戊烷	13 - 14	14 - 15
	HFC-245fa	13 - 14	14.5 - 15.5
	环戊烷	11.462	10.559

[0252] 实施例18 - 反式-1233zd 共沸物作为溶剂

[0253] 将基于反式-HFO-1234ze的共沸物和基于HFO-1234yf的共沸物转移到玻璃容器中。将硅润滑剂,特别是高粘度(12,500 cP)硅油添加到各共沸物中至大约10重量%的浓度。这产生了均匀的单相溶液,表明各共沸物溶解了硅基润滑油。

[0254] 实施例19 - 反式-1233zd 共沸物作为清洁剂

[0255] 用松香基焊剂涂布金属试块并使其干燥。将试块称重,然后浸在基于反式-HFO-1234ze的共沸物和基于HFO-1234yf的共沸物中。取出试块,使其干燥,再称重以测定除去了多少焊剂。在同样的两次运行中,除去了平均25重量%的焊剂。

[0256] 实施例20 - 反式-1233zd 共沸物作为萃取剂

[0257] 从青蒿植物中萃取药物,特别是植物源青蒿素,其是抗疟疾药。将青蒿素样品称重到管瓶中。将基于反式-HFO-1234ze的共沸物和基于HFO-1234yf的共沸物添加到管瓶中直至青蒿素溶解。结果表明,药物特别是植物源药物如青蒿素,在各共沸中可溶解直至大约3

重量%,表明它可用于从生物质中萃取药物。

[0258] 因此,描述了几个本发明的特定实施方案,对本领域技术人员而言容易进行各种改变、修改和改进。这类改变、修改和改进,如通过本公开变得显而易见的那些,虽然未在说明书中明确记载但是意在成为本说明书的一部分,并且意在在本发明的精神与范围内。因此,前述说明书仅仅作作为实例而非限制性的。本发明仅仅受限于下列权利要求及其等同方案所界定。

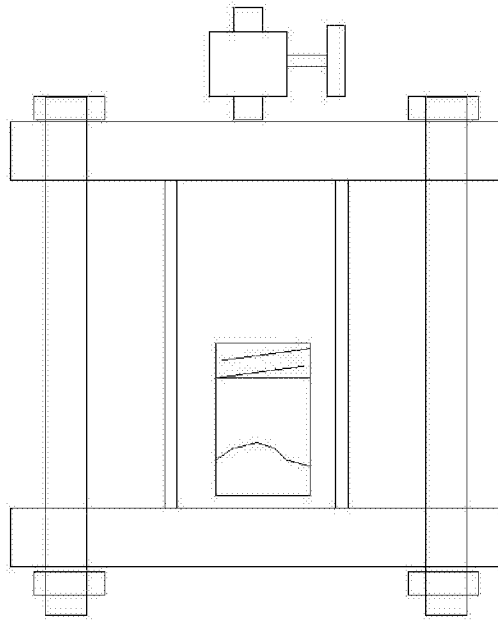


图 1