



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110573590 A

(43)申请公布日 2019.12.13

(21)申请号 201880019408.X

(22)申请日 2018.03.20

(30)优先权数据

62/473,989 2017.03.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/023238 2018.03.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/175367 EN 2018.09.27

(71)申请人 科慕埃弗西有限公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 M.L.罗宾 K.康托马里斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 王琳 周齐宏

(51)Int.Cl.

C09K 3/30(2006.01)

A62D 1/00(2006.01)

C09K 5/00(2006.01)

H01B 3/24(2006.01)

权利要求书2页 说明书43页

(54)发明名称

反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的组合物及用途

(57)摘要

本发明公开了一种混合物,其包含化合物反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯以及选自以下的至少一种附加的化合物:HF0、HFC、HFE、CFC、CO₂、烯烃、有机酸、醇、烃、醚、醛、酮,以及其他诸如甲酸甲酯、甲酸、反-1,2二氯乙烯、二氧化碳、顺-HF0-1234ze+HF0-1225yez;这些与水的混合物;这些与CO₂的混合物;这些与反1,2-二氯乙烯(DCE)的混合物;这些与甲酸甲酯的混合物;与顺-HF0-1234ze+CO₂的混合物;与顺-HF0-1234ze+HF0-1225yez+CO₂的混合物;以及与顺-HF0-1234ze+HFC-245fa的混合物。本发明还公开了将以上组合物用作发泡剂、溶剂、热传递组合物、气溶胶抛射剂组合物、灭火和抑燃组合物的使用方法和产品。

1. 一种组合物,所述组合物包含反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和环戊烷的共沸或近共沸组合物。

2. 根据权利要求1所述的共沸组合物,其中所述组合物包含约89.6摩尔%至约97.8摩尔%的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯以及约2.2摩尔%至约10.4摩尔%的环戊烷。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其在-40℃至60℃的温度下表现出约1.43psia至约83.12psia的蒸气压。

4. 根据权利要求1所述的近共沸组合物,包含约82.4摩尔%至约99.8摩尔%的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯以及约0.2摩尔%至约17.6摩尔%的环戊烷。

5. 一种混合物,所述混合物包含化合物反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯以及选自以下的至少一种附加的化合物:HF0、HCF0、HFC、HFE、HCFC、CFC、CO₂、烯烃、氢氯烯烃、氯代烃、有机酸、醇、炔、醚、醛、酮、水以及其他诸如甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸、反-1,2-二氯乙烯(DCE)、二氧化碳、3,3,3-三氟丙炔、顺-HF0-1234ze+HF0-1225yez;这些与水的混合物;这些与CO₂的混合物;这些与反-1,2-二氯乙烯的混合物;这些与甲酸甲酯的混合物;与顺-HF0-1234ze+CO₂的混合物;与顺-HF0-1234ze+HF0-1225yez+CO₂的混合物;以及与顺-HF0-1234ze+HFC-245fa的混合物。

6. 根据权利要求5所述的混合物,其中所述附加的化合物包括选自以下的一种或多种化合物:反-1,2-二氯乙烯;二氧化碳;顺-HF0-1234ze;HF0-1225yez;低分子量醇;低全球变暖潜能值烯烃;氯氟烃;酮;醛;有机酸;以及烷烃。

7. 根据权利要求5所述的混合物,其中所述附加的化合物包括选自以下的一种或多种化合物:顺-HF0-1234ze;反-HF0-1234ze;HF0-1234yf;HF0 1225ye (Z);HF0-1225ye (E);HF0-1225yc;HF0-1233zd (E&Z);HFC-1233xf;HCF0-1224yd (E&Z);(CF₃)₂CFCH=CHF (E&Z);(CF₃)₂CFCH=CF₂;CF₃CHFC=CHF (E&Z);以及(C₂F₅)(CF₃)C=CH₂。

8. 根据权利要求5所述的混合物,其中所述附加的化合物包括选自以下的一种或多种化合物:HFC-245eb;HFC-245ca;HFC-227ea;HFC-236ea;HFC-236fa;HFC-134a;HFC-134;HFC-152a;HFC-32;HFC-125;HFC-143a;HFC-365mfc;HFC-161;以及HFC-43-10mee。

9. 根据权利要求5所述的混合物,其中所述附加的化合物包括选自以下的一种或多种化合物:CHF₂-O--CHF₂;CHF₂-O--CH₂F;CH₂F--O--CH₂F;CH₂F--O--CH₃;环-CF₂-CH₂-CF₂-O;环-CF₂-CF₂-CH₂-O;CHF₂-O--CF₂-CHF₂;CF₃-CF₂-O--CH₂F;CHF₂-O--CHF--CF₃;CHF₂-O--CF₂-CHF₂;CH₂F--O--CF₂-CHF₂;CF₃-O--CF₂-CH₃;CHF₂-CHF--O--CHF₂;CF₃-O--CHF--CH₂F;CF₃-CHF--O--CH₂F;CF₃-O--CH₂-CHF₂;CHF₂-O--CH₂-CF₃;CH₂F--CF₂-O--CH₂F;CHF₂-O--CF₂-CH₃;CHF₂-CF₂-O--CH₃;CH₂F--O--CHF--CH₂F;CHF₂-CHF--O--CH₂F;CF₃-O--CHF--CH₃;CF₃-CHF--O--CH₃;CHF₂-O--CH₂-CHF₂;CF₃-O--CH₂-CH₂F;CF₃-CH₂-O--CH₂F;以及CF₂H--CF₂-CF₂-O--CH₃。

10. 根据权利要求5所述的混合物,其中所述附加的化合物包括选自以下的一种或多种化合物:丙烷;丁烷;异丁烷;新戊烷;异戊烷;正己烷;异己烷;以及庚烷。

11. 根据权利要求5所述的混合物,其中所述附加的化合物包括选自以下的一种或多种化合物:二甲醚;甲基乙基醚;二乙醚;甲基丙基醚;甲基异丙基醚;乙基丙基醚;乙基异丙基醚;二丙醚;二异丙醚;二甲氧基甲烷;二乙氧基甲烷;二丙氧基甲烷;以及二丁氧基甲烷。

12. 根据权利要求5所述的混合物,其中所述附加的化合物包括选自以下的一种或多种

化合物:甲醛;乙醛;丙醛;丁醛;以及异丁醛。

13. 根据权利要求5所述的混合物,其中所述附加的化合物包括选自以下的一种或多种化合物:丙酮;甲基乙基酮;以及甲基异丁基酮。

14. 一种形成泡沫的方法,所述方法包括:

(a) 将可发泡组合物添加到发泡剂中;以及

(b) 使所述可发泡组合物在有效形成泡沫的条件下发生反应;

其中所述发泡剂包含根据权利要求5所述的组合物。

15. 一种由根据权利要求14所述的方法形成的泡沫。

16. 一种泡沫,所述泡沫包含聚合物和根据权利要求5所述的组合物。

17. 一种预混组合物,所述预混组合物包含可发泡组分和发泡剂,所述发泡剂包含根据权利要求5所述的组合物。

18. 一种用于产生致冷效应的方法,所述方法包括:

(a) 使根据权利要求5所述的组合物冷凝;以及

(b) 使所述组合物在邻近待冷却的主体的位置处蒸发。

19. 一种传热系统,所述传热系统包含传热介质,其中所述传热介质包含根据权利要求5所述的组合物。

20. 一种清洁表面的方法,所述方法包括使根据权利要求5所述的组合物与所述表面进行接触。

21. 一种气溶胶产品,所述气溶胶产品包括待分配的组分和抛射剂,其中所述抛射剂包括根据权利要求5所述的组合物。

22. 一种用于灭火或抑燃的方法,所述方法包括在所述火焰处分配根据权利要求5所述的组合物。

23. 一种用于防燃或抑燃的系统,所述系统包括包含根据权利要求5所述的组合物的容器以及用于向所述火焰的预期或实际位置分配所述组合物的喷嘴。

24. 一种用于溶解溶质的方法,所述方法包括使所述溶质与足够量的根据权利要求5所述的组合物接触并且混合。

25. 一种用于防止或快速猝熄高压装置中的空间中放电的方法,所述方法包括将气体电介质注入所述空间中,其中所述气体电介质包含根据权利要求5所述的组合物。

26. 一种包含气体电介质的高压装置,其中所述气体电介质包含根据权利要求5所述的组合物。

27. 根据权利要求26所述的高压装置,选自变压器、断路器、开关和雷达波导管。

反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的组合物及用途

背景技术

技术领域

[0001] 本公开涉及在多种应用中具有实用性的组合物、方法和系统,特别是包含化合物反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-HF0-1336mzz)的组组合物的用途。

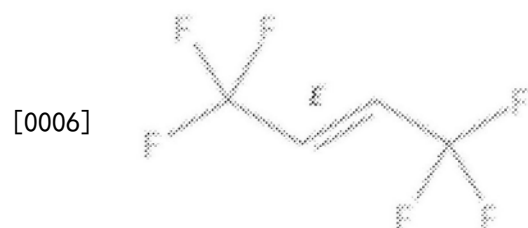
[0002] 相关技术描述

[0003] 近几十年来,多个行业一直致力于寻找消耗臭氧层的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)的替代品。CFC和HCFC已用于广泛的应用,包括它们作为气溶胶抛射剂、制冷剂、清洁剂、用于热塑性和热固性泡沫的发泡剂、传热介质、气体电介质、灭火和抑燃剂、动力循环工作流体、聚合介质、颗粒去除流体、载流体、抛光研磨剂和置换干燥剂的用途。在寻找这些多用途化合物的替代品中,许多行业转为使用氢氟烃(HFC)。

[0004] HFC不对平流层臭氧的破坏作出贡献,但由于它们促成“温室效应”,即它们对全球变暖有贡献而令人忧虑。因为它们对全球变暖作出贡献,HFC受到了密切关注,并且其广泛应用也可能在未来受限。因此,需要不对平流层臭氧的破坏作出贡献且还具有低全球变暖潜能值(GWP)的组合物。据信特定氢氟烯烃诸如1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(CF₃CH=CHCF₃, FC-1336mzz, HF0-1336mzz)满足这两个目标。1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为两种不同的立体异构体存在,这两种立体异构体具有不同的沸点,并因此可能在不同应用中不同地表现。

发明内容

[0005] 本发明涉及在多种应用中具有实用性的组合物、方法和系统,特别是包含化合物反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-HF0-1336mzz)的组组合物的用途,该化合物具有以下结构:



[0007] 本发明的实施方案包括化合物E-HF0-1336mzz,其单独或与一种或多种下文详细描述的其他化合物组合。包含化合物E-HF0-1336mzz的混合物可为共沸、类共沸或非共沸的(非共沸)。

具体实施方式

[0008] 本发明的组合物均包含化合物E-HF0-1336mzz。本发明的某些实施方案,特别是用作发泡剂组合物或可发泡组合物的那些可任选地包含其他成分,其中一些在下文有所详述。

[0009] 除化合物E-HF0-1336mzz之外,本发明的某些实施方案涉及包含或基本上由含有2至6个,优选地3至5个碳原子,更优选地3至4个碳原子,以及在某些实施方案中最优选地三

个碳原子以及至少一个碳-碳双键的至少一种附加氟烯烃组成的组合物。为方便起见,如果本发明的氟烯烃化合物含有至少一个氢,则其在本文有时被称为氢氟烯烃或“HF0”。

[0010] 申请人已经开发出几种组合物,其包括作为基本组分的化合物E-HF0-1336mzz以及至少一种附加的化合物诸如HF0、HFC、氢氟醚(HFE)、烃、醚、醛、酮,以及其他诸如甲酸甲酯、甲酸、反-1,2-二氯乙烯(DCE)、二氧化碳(CO₂)、顺-HF0-1234ze+HF0-1225yez;这些与水的混合物;这些与CO₂的混合物;这些与DCE的混合物;这些与甲酸甲酯的混合物;与顺-HF0-1234ze+CO₂的混合物;与顺-HF0-1234ze+HF0-1225yez+CO₂的混合物;以及与顺-HF0-1234ze+HFC-245fa的混合物。在此类组合物中,化合物E-HF0-1336mzz的量可以广泛地变化,包括组合物中的所有其他组分被考虑在内后构成组合物剩余部分的所有情况。

[0011] 在某些的优选的实施方案中,组合物中的化合物E-HF0-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。

[0012] 本发明的优选的组合物合乎环境要求并且不对地球平流层臭氧层的破坏作出贡献。本发明的化合物和组合物具有不显著的臭氧消耗潜能值(ODP),优选地不大于约0.5的ODP并甚至更优选地不大于约0.25的ODP,最优选地不大于约0.1的ODP;和/或不大于约150的全球变暖潜能值(GWP),并甚至更优选地不大于约50的GWP。

[0013] 如本文所用,ODP在“Scientific Assessment of Ozone Depletion,2002”即世界气象组织(World Meteorological association)的报告(其在此以引用方式并入)中有所定义。如本文所用,GWP相对于二氧化碳和超过100年的时间范围进行定义,并且在如对所提及ODP的相同参考文献中定义。

[0014] 该类型的优选的组合物描述于下表1中(所有百分比按重量百分比计并且理解为之前有词语“约”)。

[0015] 表1

[0016]

共混组合物			
与 E-HFO-1336mzz 混合的化合物	优选的范围 重量%	更优选的范围 重量%	最优选的范围 重量%
HFO			
HFO-1234ze (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1234yf	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1225ye (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1225yc	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1216	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1233zd (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1233xf	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1243zf	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1336mzz (Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90

(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1 至 99	5 至 95	10 至 90
(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	1 至 99	5 至 95	10 至 90
(CF ₃) ₂ CFCF=CHF (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90

[0017]

共混组合物			
与 E-HFO-1336mzz 混合的化合物	优选的范围 重量%	更优选的范围 重量%	最优选的范围 重量%
HFC			
HFC-245fa	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-245cb	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-245ca	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-245eb	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-245ea	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-227ea	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-254eb	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-236ea	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-236fa	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-134	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-134a	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-152	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-152a	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-32	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-125	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-143a	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-365mfc	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-161	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-43-10mee	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-23	1 至 99	5 至 95	10 至 90

共混组合物			
与 E-HFO-1336mzz 混合的化合物	优选的范围	更优选的范围	最优选的范围

[0018]

	重量%	重量%	重量%
HFE			
CHF2-O--CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH2F--O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH2F--O--CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
环-CF2-CH2-CF2-O	1 至 99	5 至 95	10 至 90
环-CF2-CF2-CH2-O	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CF2-CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-CF2-O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CHF--CF3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CF2-CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH2F--O--CF2-CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CF2-CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-CHF--O--CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CHF--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-CHF--O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CH2-CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CH2-CF3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH2F--CF2-O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CF2-CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-CF2-O--CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH2F--O--CHF--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-CHF--O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CHF--CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-CHF--O--CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CH2-CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CH2-CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-CH2-O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF2H--CF2-CF2-O--CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90

共混组合物

[0019]

与 E-HFO-1336mzz 混合的化合物	优选的范围 重量%	更优选的范围 重量%	最优选的范围 重量%
烃			
丙烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
丁烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
异丁烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
正戊烷 (高 HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99
正戊烷 (高正戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
异戊烷 (高 HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 90
异戊烷 (高异戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
新戊烷 (高 HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99
新戊烷 (高新戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
环戊烷 (高 HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99
环戊烷 (高环戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
正己烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
异己烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
庚烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
醚			
二甲醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基乙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二乙醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基丙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基异丙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
乙基丙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
乙基异丙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二丙醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二异丙醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二甲氧基甲烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二乙氧基甲烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二丙氧基甲烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二丁氧基甲烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90

醛			
甲醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90
乙醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90
丙醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90
丁醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90
异丁醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90

[0020]

共混组合物			
与 E-HFO-1336mzz 混合的化合物	优选的范围 重量%	更优选的范围 重量%	最优选的范围 重量%
酮			
丙酮	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基乙基酮	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基异丁基酮	1 至 99	5 至 95	10 至 90
全氟乙基异丙基酮 (C ₂ F ₅ C(O)CF(CF ₃) ₂)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
其他			
水	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲酸甲酯	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲酸乙酯	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲酸	1 至 99	5 至 95	10 至 90
反-1,2-二氯乙烯 (t-DCE)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CO ₂	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1232xf	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1223xd	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1233xf	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1233zd (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1224yd (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CFC-13 (CF ₃ Cl)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1121a (CHF=CCl ₂)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1121 (CFCI=CHCl)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1131a (CH ₂ =CFCl)	1 至 99	5 至 95	10 至 90

[0021]

HCFO-11131 (CHF=CHCl)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1122 (CF2=CHCl)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFO-1113 (CF2=CFCI)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH2=CHCl	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH3Cl	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFC-133a (CF3CH2Cl)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CFC-115 (CF3CF2Cl)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
3,3,3-三氟丙炔	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFC-124 (CF3CHFCI)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCC-40 (CH3Cl)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HCFC-22 (CF2HCl)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
顺-HFO-1234ze+HFO-1225yeZ	1 至 99	5 至 95	10 至 90
上述任何一种与水的混合物	1 至 99% H2O	5 至 95% H2O	10 至 90% H2O
共混组合物			
与 E-HFO-1336mzz 混合的化合物	优选的范围 重量%	更优选的范围 重量%	最优选的范围 重量%
其他(续)			
上述任何一种与 CO2 的混合物	1 至 99% CO2	5 至 95% CO2	10 至 90% CO2
上述任何一种与 t-DCE 的混合物	1 至 99% t- DCE	5 至 95% t- DCE	10 至 90% t- DCE
上述任何一种与甲酸甲酯的混合物	1 至 99% MF	5 至 95% MF	10 至 90% MF
与顺-HFO-1234ze + CO2 的混合物	1 至 99	5 至 95	10 至 90
与顺-HFO-1234ze + CO2+1225yeZ 的混合物	1 至 99	5 至 95	10 至 90
与顺-HFO-1234ze + HFC-245fa 的混 合物	1 至 99	5 至 95	10 至 90

[0022] 共沸组合物

[0023] 已经形成了E-HF0-1336mzz的某些组合物,以与一些共混组分形成共沸或类共沸组合物。

[0024] 如本文所用,共沸组合物是两种或更多种物质的恒沸液体混合物,其中混合物蒸馏而无显著组成变化并且表现为恒沸组合物。相比于相同物质的非共沸混合物,以共沸为特征的恒沸组合物表现出最高或最低沸点。如本文所用,共沸组合物包括这样的均相共沸物:其为两种或更多种物质的液体混合物,表现如同单一物质,即液体的部分蒸发或蒸馏所产生的蒸汽具有与液体相同的组成。如本文所用,共沸组合物还包括非均相共沸物,其中液相分为两个或更多个液相。在这些实施方案中,在共沸点处,气相与两个液相处于平衡并且

所有三个相具有不同的组成。如果将非均相共沸物的两个平衡液相合并,并且计算总液相的组成,这将与气相的组成相同。

[0025] 出于该讨论的目的,近共沸组合物意指行为类似共沸物的组合物(即在沸腾或蒸发时具有恒沸特征或不可分级的趋势)。因此,沸腾或蒸发期间形成的蒸气的组成与初始液体组成相同或基本上相同。从而,在沸腾或蒸发期间,如果液体组成发生变化,则其仅在最低或可忽略的程度上发生变化。这与沸腾或蒸发期间液体组成在显著程度上变化的非共沸组合物形成对比。

[0026] 近共沸组合物表现出几乎没有压差的露点压力和泡点压力。也就是说给定温度下的露点压力和泡点压力差将为较小值。可以说露点压力和泡点压力差小于或等于3% (基于泡点压力)的组合物可被视为近共沸的。

[0027] 还认识到,当共沸或近共沸液体组合物在不同压力下经受沸腾时,共沸或近共沸液体组合物的各组分的沸点和重量百分比可以变化。因此,共沸或近共沸组合物可根据组分间存在的独特关系,或者根据组分的组成范围,或者根据以特定压力下的固定沸点为特征的组合物的各组分的确切重量百分比进行定义。本领域还认识到,可计算各种共沸组合物(包括其在特定压力下的沸点)(参见例如W.Schotte Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. (1980) 19,432-439)。对包括相同组分的共沸组合物的实验鉴定可用于证实此类计算的准确度和/或修正相同或其他温度和压力下的计算。

[0028] 在一个实施方案中,本发明人已确定E-1336mzz与环戊烷形成共沸组合物。在一个实施方案中,这些包括包含约89.6摩尔%至约97.8摩尔%的E-1336mzz以及约2.2摩尔%至约10.4摩尔%的环戊烷的组合物(其形成在约-40℃至约60℃温度和约1.43psia至约83.12psia的压力下沸腾的共沸物)。

[0029] 在另一个实施方案中,可形成基本上由E-1336mzz和环戊烷组成的组合物。这些包括基本上由约89.6摩尔%至约97.8摩尔%的E-1336mzz以及约2.2摩尔%至约10.4摩尔%的环戊烷组成的组合物(其形成在约-40℃至约60℃温度和约1.43psia至约83.12psia的压力下沸腾的共沸物)。

[0030] 在另一个实施方案中,也可形成包含E-1336mzz和环戊烷的近共沸组合物。此类近共沸组合物在约-40℃至约100℃范围内的温度下包含约82.4摩尔%至约99.8摩尔%的E-1336mzz以及约0.2摩尔%至约17.6摩尔%的环戊烷。

[0031] 在另一个实施方案中,也可形成基本上由E-1336mzz和环戊烷组成的近共沸组合物。此类近共沸组合物在约-40℃至约100℃范围内的温度下基本上由约82.4摩尔%至约99.8摩尔%的E-1336mzz以及约0.2摩尔%至约17.6摩尔%的环戊烷组成。

[0032] 在一个大气压下,共沸组合物的组成包括约90摩尔%的E-1336mzz以及约10摩尔%的环戊烷,其表现出6.8℃的标准沸点。

[0033] 组合物的用途

[0034] 如上所述,本发明的组合物可作为CFC以及含有不太期望的HCFC的组合物的替代品用于各种各样的应用中。例如,例举几种优选的用途,本发明的组合物可用作发泡剂、制冷剂、发热剂、动力循环剂、清洁剂、气溶胶抛射剂、杀菌剂、润滑剂、风味剂和芳香剂提取剂、减燃剂、以及抑燃剂。这些用途各自将更详细地在下文讨论。

[0035] 发泡剂

[0036] 因此,本发明包括方法和系统,其包括使用作为发泡剂的E-HF0-1336mzz,以及任选地一种或多种可选的附加的化合物,包括但不限于也充当发泡剂(为方便起见,下文称为但不限于作为共发泡剂)的其他化合物、表面活性剂、多元醇、催化剂、阻燃剂、聚合物改性剂、着色剂、染料、溶解性增强剂、流变改性剂、增塑剂、填充剂、成核剂、降粘剂、蒸汽压调节剂、稳定剂等等。用于泡沫,尤其是喷涂泡沫和板泡沫的发泡剂的优选共混物包括E-HF0-1336mzz与烃(尤其是戊烷,包括环戊烷),以及与HFC-245fa、HFC-365mfc、HCF0-1233zd和HCF0-1224yd中每者的共混物。虽然HF0-1336mzz的顺式异构体是优选的,预期反式异构体和/或异构体混合物(包括外消旋体)将可用于某些泡沫类型。

[0037] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HF0-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中,并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0038] 在某些优选的实施方案中,也可将分散剂、泡孔稳定剂、表面活性剂以及其他添加剂掺入到本发明的发泡剂组合物中。任选但优选地添加特定表面活性剂,以充当泡孔稳定剂。一些代表性的材料以名称DC-193、B-8404和L-5340出售,它们通常为聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物,诸如美国专利2,834,748、2,917,480和2,846,458中公开的那些,其各自以引用方式并入本文。用于发泡剂混合物的其他可选的添加剂可包括阻燃剂,诸如三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2-氯丙基)磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)-磷酸酯、三(1,3-二氯-丙基)磷酸酯、磷酸二铵、各种卤化芳族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯等等。就成核剂而言,具有成核功能的所有已知化合物和材料均可用于本发明,特别包括滑石。

[0039] 当然,调节组合物的特定性质(例如,诸如成本)的其他化合物和/或组分也可包括在本发明的组合物中,并且存在的所有此类化合物和组分在广泛的本发明范围之内。

[0040] 根据本发明的共发泡剂可包括物理发泡剂、化学发泡剂(其在某些实施方案中优选地包含水)或具有物理和化学发泡剂特性的组合的发泡剂。

[0041] 虽然预期可根据本发明使用广泛的共发泡剂,在某些实施方案中优选的是本发明的发泡剂组合物包含一种或多种HFC作为共发泡剂,更优选地一种或多种C1-C4 HFC,和/或一种或多种烃,更优选地C4-C6烃。例如,就HFC而言,本发明的发泡剂组合物可包含以下项中的一种或多种:二氟甲烷(HFC-32)、氟乙烷(HFC-161)、二氟乙烷(HFC-152)、三氟乙烷(HFC-143)、四氟乙烷(HFC-134)、五氟乙烷(HFC-125)、五氟丙烷(HFC-245)、六氟丙烷(HFC-236)、七氟丙烷(HFC-227)、五氟丁烷(HFC-365)、六氟丁烷(HFC-356)以及所有此类HFC的所有异构体。

[0042] 就烃而言,本发明的发泡剂组合物可在某些优选的实施方案中包含例如用于热固性泡沫的异戊烷、正戊烷和/或环戊烷,以及用于热塑性泡沫的丁烷或异丁烷。当然,可包括其他材料诸如水、CO₂、CFC(诸如三氯氟甲烷(CFC-11)和二氯二氟甲烷(CFC-12)、氢氯烃(HCC诸如二氯乙烯(优选地反-1,2-二氯乙烯)、乙基氯和氯丙烷)、HCFC、C1-C5醇(例如,诸

如乙醇和/或丙醇和/或丁醇)、C1-C4醛、C1-C4酮、C1-C4醚(包括醚(诸如二甲醚和二乙醚)、二醚(诸如二甲氧甲烷和二乙氧甲烷)以及甲酸甲酯,包括任何这些的组合,但预期此类组分由于负面环境影响而在许多实施方案中不被优选。

[0043] 在某些实施方案中,以下HFC异构体中的一者或多者优选地在本发明的组合物中用作共发泡剂:

[0044] 1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)

[0045] 1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)

[0046] 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)

[0047] 1,1-二氟乙烷(HFC-152a)

[0048] 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)

[0049] 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)

[0050] 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa) 和

[0051] 1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)。

[0052] 任何上述附加的共发泡剂以及可包括在本发明组合物中的任何附加组分的相对量可根据组合物的特定应用而在本发明的一般宽范围之内广泛地变化,并且认为所有此类相对量在其范围之内。

[0053] 在某些实施方案中,优选的是本发明的发泡剂组合物包含至少一种共发泡剂以及一定量的足以产生总体不可燃的发泡剂组合物的E-HF0-1336mzz。

[0054] 本发明的发泡剂组合物可包括广泛量的化合物E-HF0-1336mzz。然而,通常优选的是对于用作根据本发明的发泡剂的优选组合物而言,E-HF0-1336mzz以至少约1重量%,更优选地至少约5重量%,并甚至更优选地至少约15重量%的组合物的量存在。

[0055] 在某些优选的实施方案中,发泡剂包含至少约50重量%的本发明发泡剂化合物,并且在某些实施方案中,发泡剂基本上由E-HF0-1336mzz组成。就这一点而言,需注意使用的一种或多种共发泡剂与本发明的新型和基础特征一致。例如,预期水将在大量实施方案中作为共发泡剂使用或与其他共发泡剂(例如,诸如戊烷,特别是环戊烷)组合使用。

[0056] 在某些优选的实施方案中,发泡剂组合物包含约30%至约95重量%的E-HF0-1336mzz以及约5%至约90重量%,更优选地约5%至约65重量%的共发泡剂。在某些此类实施方案中,共发泡剂包含,并且优选地基本上由H2O、HFC、烃、醇(优选地C2、C3和/或C4醇)、CO2、以及这些的组合组成。

[0057] 在共发泡剂包含H2O的优选的实施方案中,组合物包含约5重量%至约50重量%的总发泡剂组合物,更优选地约10重量%至约40重量%,并甚至更优选地约10重量%至约20重量%的总发泡剂的量的H2O。

[0058] 在共发泡剂包含CO2的优选的实施方案中,组合物包含约5重量%至约60重量%的总发泡剂组合物,更优选地约20重量%至约50重量%,并甚至更优选地约40重量%至约50重量%的总发泡剂的量的CO2。

[0059] 在共发泡剂包含醇(优选地C2、C3和/或C4醇)的优选的实施方案中,组合物包含约5重量%至约40重量%的总共发泡剂组合物,更优选地约10重量%至约40重量%,并甚至更优选地约15重量%至约25重量%的总发泡剂的量的醇。

[0060] 对于包含HFC共发泡剂的组合物,HFC共发泡剂(优选地C2、C3、C4和/或C5 HFC),并

甚至更优选地二氟乙烷 (HFC-152a 对于挤出的热塑性塑料是特别优选的) 和/或五氟丙烷 (HFC-245) 优选地以约5重量%至约80重量%的总发泡剂组合物,更优选地约10重量%至约75重量%,并甚至更优选地约25重量%至约75重量%的总发泡剂的量存在于组合物中。此外,在此类实施方案中,HFC优选地为C2-C4 HFC,并甚至更优选地C3HFC,并且五氟化C3 HFC,诸如HFC-245fa在某些实施方案中是高度优选的。

[0061] 对于包含HC共发泡剂的组合物,HC共发泡剂(优选地C3、C4和/或C5 HC) 优选地以约5重量%至约80重量%的总发泡剂组合物,并甚至更优选地约20重量%至约60重量%的总发泡剂的量存在于组合物中。

[0062] 发泡剂实施例

[0063] 实施例1——使用Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯混合物作为发泡剂进行发泡

[0064] 发泡在1000psi (6.9MPa) 喷雾器表压下,使用这些发泡剂的不同混合物并且在不同的发泡温度下进行。结果记录于表2中。

[0065] 表2-使用Z-异构体和E-异构体的混合物作为发泡剂

[0066]	异构体 混合物, %	发泡温度 (°F)	密度 (PCF)	热导率 (BTU- in/hr-ft ² -°F)
	40Z/60E	较差质量的泡沫	-	-
	50Z/50E	较差质量的泡沫	-	-
	60Z/40E	100	2.46	0.1593 (5.57)
	60Z/40E	140	2.63	0.1553 (5.43)
	70Z/30E	100	2.51	0.1555 (5.44)
	70Z/30E	140	2.73	0.1559 (5.45)
	80Z/20E	100	2.86	0.1654 (5.78)

[0067] 在异构体混合物栏中Z和E的数值为混合物中异构体的重量%。因此,异构体混合物Z40/E60是指混合物为40重量%Z-异构体和60重量%E-异构体。40Z/60E和50Z/50E组合物的喷雾泡沫的较差质量由多泡的泡沫结构表现,即表现出大开孔,和在整个发泡结构的厚度上的不均匀的泡沫结构。相比之下,表2中的其余发泡剂产生与较差质量泡沫相同的厚度的喷雾泡沫,但表现出非多泡性,在整个泡沫结构厚度中的均匀密度,以及至少95%闭孔的平均值。热导率的单位与表1中相同。括号中的k-因子为值 $\times 10^{-5}$ 。测量热导率的温度为75°F。

[0068] 表2中的结果揭示了与E-异构体的混合物中需要大于50重量%的Z-异构体,并且80重量%的Z异构体太多。结果还揭示了热导率在该较宽的发泡温度范围内不显著改变。60Z-40E混合物的变化为2.6% (计算: $(0.1593 - 0.1553) \times 100$)。70Z/30E混合物的变化为0.3%。这使得泡沫涂布机在发泡应用的选择方面具有自行决定权,但不牺牲泡沫质量,和/或在设备温度出错时允许高质量发泡应用。

[0069] 用于比较例和实施例1中的A侧组合物为具有31.5重量%的-NCO含量和200cps的25°C下粘度的聚合物芳族异氰酸酯,其以对于指数105-110而言足够的量存在。

[0070] 用于实施例1中的B侧组合物示于表3中。

[0071] 表3:B-侧组合物

[0072]	成分
	聚酯多元醇
	曼尼希多元醇
	乙胺,2' 2-氧基双[N,N-二甲基-催化剂
	2(-N,N-二甲基氨基乙基-N-甲基氨基)乙醇催化剂
	1,3-丙二胺,N-[3-二甲基氨基)丙基]-N,N',N'-三甲基-催化剂
	2-丁氧基乙醇共溶剂
	三(氯丙基)磷酸酯(TCPP)
	甘油
	硅氧烷表面活性剂
	水
	Z/E异构体混合物(表2)
	合计

[0073] 聚酯多元醇具有307mg KOH/g的羟基数,标称官能度为2.2,并且在25℃下的动态粘度为5500cps。

[0074] 曼尼希多元醇具有470mg KOH/g的羟基数,标称官能度为4,并且在25℃下的动态粘度为10000cps。

[0075] 实施例2-发泡剂在B侧的多元醇中的溶解度

[0076] E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯具有7.5°F(1atm)的沸点,并且当将E-异构体本身用作发泡剂时使多异氰酸酯/多元醇反应产物不可控制地起泡,这在使用该施涂方法时破坏喷雾图案。这种喷雾图案的破坏导致沉积的泡沫结构表现出由E-异构体膨胀而产生的粗糙外表面,所述E-异构体不溶于B侧组合物中的多元醇中。“多泡的”泡沫由于容易坍塌而缺乏完整性。当E-异构体为唯一发泡剂并且当10重量%(基于B侧组合物的多元醇的重量计)Z-异构体由E异构体补充时,溶解度的比较结果示于表4中。

[0077] 表4-发泡剂在B侧组合物的多元醇中的溶解度的比较结果

[0078]	发泡剂	E-异构体在多元醇中的溶解度(重量%)
	E-异构体	小于1.48
	E-异构体/10重量%Z-异构体	6.11

[0079] 如表4所示,E-异构体本身在B侧组合物的多元醇中具有非常低的溶解度,并且通过将指定量的Z-异构体加入B侧组合物的多元醇中来改善该溶解度。使用Z-异构体添加的溶解度的改善大于400%。溶解于B侧组合物的多元醇中的10重量%Z-异构体和6.11重量%E-异构体的组合对应于62.5重量%Z-异构体和37.5重量%E-异构体的发泡剂组合物。

[0080] E-异构体的7.5°F低沸点连同其低ODP和GWP使该异构体成为用于多异氰酸酯/多元醇反应产物的发泡剂的具有吸引力的候选物。由E-异构体的不溶性引起的反应产物不受控制的起泡限制了E-异构体用于该目的用途。通过如上所述存在Z-异构体来增溶E-异构体使得E-异构体能够有利地用于多异氰酸酯/多元醇反应产物的喷雾施涂发泡,但不损害不受控制的起泡。优点包括发泡过程以及所得发泡反应产物的性能的改善。

[0081] 包含用于溶解度测试中的多元醇的B侧组合物的示例在表5中示出。

[0082] 表5-B侧组合物

	成分	重量%
	聚酯多元醇 (与表 3 相同)	35.00
	曼尼希多元醇	32.30
	催化剂 : 2-[2-(二甲氨基)乙基]甲基氨基}乙醇	1.90
[0083]	催化剂 : 双(二甲基氨乙基)醚	0.10
	催化剂 : 2-[2-(二甲氨基)乙基]甲基氨基}乙醇	0.23
	硅氧烷表面活性剂	1.10
	三(氯丙基)磷酸酯 (TCPP)	15.40
	水	1.70
	发泡剂 (表 3)	12.25
[0084]	合计	100.00

[0085] 曼尼希多元醇具有425mg KOH/g的羟基数,标称官能度为3.2,并且在25℃下的动态粘度为4500cps。

[0086] 测定溶解度(在环境条件下——15℃至25℃的温度和大气压力)的工序如下:将50.000g多元醇加入到配衡的120ml气溶胶烧瓶中并称重。然后,以小增量方式,通过气体入口引入发泡剂,然后将内容物彻底混合,使其静置。当使用两种异构体时,将其依次引入:首先5.0g的Z-异构体,然后是E-异构体的增量,直至首先观察到2相行为,这指示E-异构体在多元醇中的溶解度极限。将5.0g的Z-异构体加入多元醇中形成单相,这指示该比例(10重量%)的Z-异构体在多元醇中的完全溶解。存在于单一相中并且因此溶解于单一相中的E-异构体的总重量为超过单一相中50.000g的多元醇与5.0g的Z-异构体的组合的重量增益。表4中记录的6.11重量%E-异构体为与50.000g的多元醇相比,溶解的E-异构体的量。在此基础上,多元醇在溶液中包含10重量%的Z异构体和6.11重量%的E-异构体。

[0087] Z-异构体与E-异构体的混合物具有最小化/控制的效果以在其本身用于喷涂应用时消除与E-异构体相关的起泡并提供某些发泡剂混合物,所述发泡剂混合物表现出发泡不敏感性以在升高的发泡温度的宽范围内产生高质量泡沫。

[0088] 可发泡组合物

[0089] 本发明的一个实施方案提供了可发泡组合物。如本领域的技术人员已知,可发泡组合物通常包含能够形成泡沫的一种或多种组分。如本文所用,术语“泡沫发泡剂”用于指能够形成泡沫结构,优选地大致多孔状泡沫结构的一种组分或组分的组合。本发明的可发泡组合物包含此类组分以及发泡剂化合物,优选地E-HF0-1336mzz。

[0090] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HF0-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;

约1重量%至约50重量%；约5重量%至约20重量%；约5重量%至约40重量%；约5重量%至约60重量%；约10重量%至约80重量%；约10重量%至约90重量%；约20重量%至约80重量%；约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中，并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0091] 在某些实施方案中，能够形成泡沫的一种或多种组分包括能够形成泡沫的热固性组合物和/或可发泡组合物。热固性组合物的示例包括聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫组合物，而且包括酚泡沫组合物。该反应和发泡过程可通过使用用来在成型期间控制和调节泡孔尺寸并且稳定泡沫结构的各种添加剂，诸如催化剂和表面活性剂材料来增强。此外，预期关于本发明的发泡剂组合物的上述任何一种或多种附加的组分可掺入到本发明的可发泡组合物中。在此类热固性泡沫实施方案中，一种或多种本发明的组合物作为发泡剂的一部分包括在可发泡组合物中，或作为两个或更多个部分的一部分包括在可发泡组合物中，其优选地包括能够在适当条件下反应和/或发泡形成泡沫或多孔状结构的一种或多种组分。

[0092] 在本发明的某些其他实施方案中，能够发泡的一种或多种组分包括热塑性材料，特别是热塑性聚合物和/或树脂。热塑性泡沫组分的示例包括聚烯烃，例如，诸如式 $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的一乙烯基芳族化合物，其中Ar为苯系的芳香烃基诸如聚苯乙烯(PS)。根据本发明的合适聚烯烃树脂的其他示例包括各种乙烯树脂，包括乙烯均聚物诸如聚乙烯和乙烯共聚物，聚丙烯(PP)以及聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。在某些实施方案中，热塑性可发泡组合物是可挤出组合物。

[0093] 预期用于形成泡沫的所有目前已知的可用方法和系统容易地适于与本发明结合使用。例如，本发明的方法通常需要将根据本发明的发泡剂引入到可发泡或泡沫形成组合物中，随后优选地通过包括致使根据本发明的发泡剂体积膨胀的一个步骤或一系列步骤使组合物发泡。

[0094] 一般来讲，预期用于引入发泡剂和用于发泡的目前使用的系统和装置容易地适于根据本发明使用。事实上，据信本发明的一个优点在于供应通常与现有的发泡方法和系统相容的改善的发泡剂。

[0095] 因此，本领域的技术人员应当理解，本发明包括用于使所有类型的泡沫，包括热固性泡沫、热塑性泡沫和就地成形泡沫发泡的方法和系统。因此，本发明的一个方面是在常规处理条件下将本发明的发泡剂与常规发泡设备，诸如聚氨酯发泡设备结合使用。本发明的方法因此包括多元醇预混式操作、共混式操作、第三料流发泡剂添加、以及在泡沫喷雾头处添加发泡剂。

[0096] 就热塑性泡沫而言，优选的方法通常包括将根据本发明的发泡剂引入热塑性材料，优选地热塑性聚合物诸如聚烯烃中，随后使热塑性材料经受有效地导致发泡的条件。例如，将发泡剂引入热塑性材料的步骤可包括将发泡剂引入包含热塑性材料的螺杆挤出机中，并且导致发泡的步骤可包括降低热塑性材料上的压力，并由此导致发泡剂膨胀并且促使材料发泡。

[0097] 本领域的技术人员应当理解，尤其是根据本文所包含的公开内容，本发明的发泡剂形成和/或添加到可发泡组合物的次序和方式通常不影响本发明的可操作性。例如，就可挤出泡沫而言，可能的是不将发泡剂的各种组分，并甚至可发泡组合物的组分在引入挤出设备之前混合，或甚至不将组分添加到挤出设备中的相同位置。此外，可将发泡剂直接地或

作为预混物的一部分引入,其随后进一步添加到可发泡组合物的其他部分中。

[0098] 因此,在某些实施方案中,可能期望将发泡剂的一种或多种组分在挤出机的第一位置,即发泡剂的一种或多种其他组分的加入位置的上游处引入,并且预期组分将在挤出机中组合在一起和/或以该方式更有效地操作。然而,在某些实施方案中,将发泡剂的两种或更多种组分预先混合并且直接地或作为预混物的一部分一同引入可发泡组合物中,其随后进一步添加到可发泡组合物的其他部分中。

[0099] 泡沫

[0100] 本发明的一个实施方案涉及形成泡沫,尤其是板泡沫和喷涂泡沫的方法,并且优选地此类泡沫由聚氨酯和聚异氰脲酸酯制成。该方法通常包括提供本发明的发泡剂组合物,将发泡剂组合物添加(直接或间接地)到可发泡组合物中,并使可发泡组合物在有效地形成泡沫或多孔状结构的条件下发生反应,如本领域所公知。可使用或适于根据本发明的泡沫实施方案使用本领域公知的任何方法,诸如“Polyurethanes Chemistry and Technology”第I和II卷,Saunders和Frisch,1962,John Wiley and Sons (New York,N.Y.)所述的那些,其以引用方式并入本文。

[0101] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HF0-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中,并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0102] 一般来讲,此类优选的方法包括如下制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫:使异氰酸酯、多元醇或多元醇的混合物、包含一种或多种本发明组合物的发泡剂或发泡剂混合物与其他材料诸如催化剂、表面活性剂、以及任选地阻燃剂、着色剂或其他添加剂进行混合。

[0103] 在许多应用中方便地在预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,将泡沫制剂预混到两种组分中。异氰酸酯以及任选地特定表面活性剂和发泡剂包含第一组分(通常称为“A”组分)。多元醇或多元醇混合物、表面活性剂、催化剂、发泡剂、阻燃剂、以及其他异氰酸酯反应性组分包含第二组分(通常称为“B”组分)。因此,聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫容易地通过人工混合(对于小型制备),以及优选地机械混合技术,使A和B侧组分组合在一起来制备,以形成块、平板、层合物、就地浇注面板及其他物品,喷涂泡沫、泡沫等等。任选地,可将其他成分诸如阻燃剂、着色剂、辅助发泡剂并甚至其他多元醇作为一个或多个附加的流添加至搅拌头或反应区域。然而,最优选地,如上所述将它们全部引入上述一种B-组分中。

[0104] 本发明的方法和系统还包括形成包含根据本发明的发泡剂的单组分泡沫,优选地聚氨酯泡沫。在某些优选的实施方案中,发泡剂的一部分优选地通过溶解于容器内的泡沫形成剂(其在压力下呈液体)而包含在泡沫形成剂中,发泡剂的第二部分作为独立的气相存在。在此类体系中,所包含/溶解的发泡剂在很大程度上实施成导致泡沫膨胀,并且独立气相操作成赋予泡沫形成剂推进力。

[0105] 此类单组分体系通常并优选地封装于容器诸如气溶胶型罐中,并且本发明的发泡剂因此优选地提供泡沫膨胀和/或传送来自包装件的泡沫/可发泡材料的能量,以及优选地两者。在某些实施方案中,此类体系和方法包括使包装件装入完全配制的体系(优选地异氰酸酯/多元醇体系),并将根据本发明的气体发泡剂引入包装件,优选地气溶胶型罐中。

[0106] 还预期在某些实施方案中,可能有利的是当在超临界或近超临界状态作为发泡剂时利用本发明的组合物。

[0107] 本发明还涉及由聚合物泡沫制剂制成的所有泡沫,包括但不限于闭孔泡沫、开孔泡沫、喷涂泡沫、板泡沫、刚性泡沫、柔性泡沫、整皮泡沫等,该聚合物泡沫制剂包含包含或基本上由单独地或与一种或多种其他化合物组合的E-HF0-1336mzz组成的发泡剂。

[0108] 申请人发现,根据本发明的泡沫,特别是热固性泡沫诸如聚氨酯泡沫的一个优点在于能够优选地结合热固性泡沫实施方案实现优异的热性能,诸如可特别地且优选地在低温条件下由K-系数或 λ 所测量,如图1所示。虽然预期本发明的泡沫,特别是本发明的热固性泡沫可用于各种应用中,在某些优选的实施方案中,本发明包括根据本发明的设备泡沫,包括冷藏机泡沫、冷冻机泡沫、冷藏机/冷冻机泡沫、板泡沫、以及其他制冷或低温制造应用。

[0109] 在某些优选的实施方案中,除与多种本发明的优选发泡剂相关的低臭氧消耗潜能值和低全球变暖潜能值之外,根据本发明的泡沫提供了一个或多个优异的特征、特性和/或性质,包括:隔热效率(特别是对于热固性泡沫)、尺寸稳定性、压缩强度、隔热特性的老化。在某些高度优选的实施方案中,本发明提供了热固性泡沫,包括成型为泡沫制品的此类泡沫,其相对于使用相同量而不含化合物E-HF0-1336mzz的相同发泡剂(或常用的发泡剂诸如HFC-245fa)制备的泡沫而言表现出改善的热导率。

[0110] 在其他优选的实施方案中,相对于用本发明范围之外的发泡剂所制备的泡沫,本发明的泡沫表现出改善的机械性能。例如,相比于通过利用由环戊烷组成的发泡剂在基本相同的条件下所产生的泡沫,本发明的某些优选的实施方案所提供的泡沫和泡沫制品具有优于并且高出优选地至少约10相对百分比,并甚至更优选地至少约15相对百分比的压缩强度。

[0111] 此外,在某些实施方案中优选的是根据本发明产生的泡沫的压缩强度在商业基础上相当于通过在除发泡剂由HFC-245fa组成之外基本上相同的条件下制备泡沫所产生的压缩强度。在某些优选的实施方案中,本发明的泡沫表现出至少约12.5%效率(沿平行和垂直方向),并甚至更优选地沿所述方向的每者至少约13%效率的压缩强度。

[0112] 方法和系统

[0113] 表1描述包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成的本发明组合物。这些组合物可用于结合多种方法和系统,包括在用于热传递的方法和系统中作为传热流体诸如用于致冷、空气调节的制冷剂,包括汽车空调系统和热泵系统。本发明的组合物也有利地用于生成气溶胶的系统和方法,该气溶胶在此类系统和方法中优选地包含或由气溶胶抛射剂组成。形成泡沫的方法以及灭火和抑燃的方法也作为本发明的实施方案包括在内。在某些方面,本发明还提供了从本发明的组合物在此类方法和系统中用作溶剂组合物的制品移除残余物的方法。

[0114] 传热方法

[0115] 优选的传热方法通常包括提供包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成的组合物,特

别是如表6所述的共混物,并且导致热量传递至组合物或从组合物传递,从而改变组合物的相。例如,本发明的方法提供的冷却是通过吸收流体或制品的热量,优选地通过在邻近待冷却的主体或流体的位置处蒸发本发明的致冷剂组合物,以产生包含或基本上E-HFO-1336mzz由组成的蒸气。

[0116] 具体地,表6示出可用于传热方法的具体组成和范围。

[0117] 表6

[0118]	共混组合物		
	与 E-HFO-1336mzz 混合的化合物	优选的范围 重量%	更优选的范围 重量%
	HFO		
	HFO-1234ze (E&Z)	10 至 90	40-60 , 45-55 , 或 50/50

[0119]

HFO-1234yf	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFO-1225ye (E&Z)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFO-1225yc	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFO-1216	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFO-1233zd (E&Z)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFO-1233xf	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFO-1243zf	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFO-1336mzz (Z)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E&Z)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E&Z)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC			
HFC-245fa	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-245cb	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-245ca	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50

[0120]

HFC-245eb	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-227ea	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-254eb	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-236ea	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-236fa	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-134	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-134a	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-152	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-152a	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-32	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-125	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-143a	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-365mfc	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-161	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-43-10mee	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HFC-23	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50

[0121]

HFE			
CHF ₂ -O--CHF ₂	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CHF ₂ -O--CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CH ₂ F--O--CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CH ₂ F--O--CH ₃	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
环-CF ₂ -CH ₂ -CF ₂ -O	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
环-CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -O	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CHF ₂ -O--CF ₂ -CHF ₂	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CF ₃ -CF ₂ -O--CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CHF ₂ -O--CHF--CF ₃	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CHF ₂ -O--CF ₂ -CHF ₂	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CH ₂ F--O--CF ₂ -CHF ₂	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CF ₃ -O--CF ₂ -CH ₃	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CHF ₂ -CHF--O--CHF ₂	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CF ₃ -O--CHF--CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50
CF ₃ -CHF--O--CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55, 或 50/50

[0122]

CF ₃ -O--CH ₂ -CHF ₂	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CHF ₂ -O--CH ₂ -CF ₃	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CH ₂ F--CF ₂ -O--CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CHF ₂ -O--CF ₂ -CH ₃	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CHF ₂ -CF ₂ -O--CH ₃	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CH ₂ F--O--CHF--CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CHF ₂ -CHF--O--CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CF ₃ -O--CHF--CH ₃	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CF ₃ -CHF--O--CH ₃	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CHF ₂ -O--CH ₂ -CHF ₂	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CF ₃ -O--CH ₂ -CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CF ₃ -CH ₂ -O--CH ₂ F	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CF ₂ H--CF ₂ -CF ₂ -O--CH ₃	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
烃			
丙烷	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
丁烷	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50

[0123]

异丁烷	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
正戊烷 (高 HFO)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
正戊烷 (高正戊烷)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
异戊烷 (高 HFO)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
异戊烷 (高异戊烷)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
新戊烷 (高 HFO)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
新戊烷 (高新戊烷)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
环戊烷 (高 HFO)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
环戊烷 (高环戊烷)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
正己烷	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
异己烷	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
庚烷	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
醚			
二甲醚	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
甲基乙基醚	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
二乙醚	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50

[0124]

甲基丙基醚	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
甲基异丙基醚	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
乙基丙基醚	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
乙基异丙基醚	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
二丙醚	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
二异丙醚	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
二甲氧基甲烷	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
二乙氧基甲烷	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
二丙氧基甲烷	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
二丁氧基甲烷	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
醛			
甲醛	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
乙醛	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
丙醛	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
丁醛	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
异丁醛	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
酮			

[0125]

丙酮	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
甲基乙基酮	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
甲基异丁基酮	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
全氟乙基异丙基酮 (C ₂ F ₅ C(O)CF(CF ₃) ₂)	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
其他			
水	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
甲酸甲酯	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
甲酸乙酯	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
甲酸	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
反-1,2-二氯乙烯 (t-DCE)	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
CO ₂	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
HCFO-1232xf	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
HCFO-1223xd	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
HCFO-1233xf	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
HCFO-1233zd (E&Z)	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50
HCFO-1224yd (E&Z)	10 至 90	25 至 75	40-60, 45-55 , 或 50/50

[0126]

CFC-13 (CF_3Cl)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCFO-1121a ($\text{CHF}=\text{CCl}_2$)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCFO-1121 ($\text{CFCl}=\text{CHCl}$)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCFO-1131a ($\text{CH}_2=\text{CFCl}$)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCFO-1131 ($\text{CHF}=\text{CHCl}$)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCFO-1122 ($\text{CF}_2=\text{CHCl}$)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCFO-1113 ($\text{CF}_2=\text{CFCl}$)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
CH_3Cl	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCFC-133a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
CFC-115 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
3,3,3-三氟丙炔	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCFC-124 (CF_3CHFCl)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCC-40 (CH_3Cl)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
HCFC-22 (CF_2HCl)	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50
顺-HFO-1234ze+HFO-1225yeZ	10 至 90	25 至 75	40-60 , 45-55 , 或 50/50

[0127]	上述任何一种与水的混合物	1 至 99% H ₂ O	5 至 95% H ₂ O	10 至 90% H ₂ O
	上述任何一种与 CO ₂ 的混合物	1 至 99% CO ₂	5 至 95% CO ₂	10 至 90% CO ₂
	上述任何一种与 t-DCE 的混合物	1 至 99% t-DCE	5 至 95% t-DCE	10 至 90% t-DCE
	上述任何一种与甲酸甲酯的混合物	1 至 99% MF	5 至 95% MF	10 至 90% MF
	与顺-HFO-1234ze + CO ₂ 的混合物	10 至 90	5 至 95	10 至 90
	与顺-HFO-1234ze + CO ₂ +1225yeZ 的混合物	10 至 90	5 至 95	10 至 90
	与顺-HFO-1234ze + HFC-245fa 的混合物	10 至 90	5 至 95	10 至 90

[0128] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HFO-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1A中。

[0129] 优选地,该方法包括压缩制冷剂蒸气的另外步骤,该步骤通常采用在相对高压下产生本发明组合物的蒸气的压缩机或类似设备。通常,压缩蒸气的步骤导致增加热量给蒸气,因而导致相对高压力的蒸气的温度有所上升。优选地,本发明的方法包括从该相对高温高压蒸气移除蒸发和压缩步骤所增加的热量的至少一部分。除热步骤优选地包括使高温高压蒸气冷凝,同时蒸气处于相对高压条件下,以产生包含或基本上由E-HFO-1336mzz组成的相对高压液体。随后,该相对高压液体优选地经历标称等焓压降,以产生相对低温低压的液体。在此类实施方案中,该温度下降的制冷剂液体随后通过待冷却的主体或流体所传递的热量而蒸发。

[0130] 在本发明的一个实施方案中,本发明的组合物可用于制冷的的方法,包括使包含或基本上由E-HFO-1336mzz组成的制冷剂,特别是如表1A所述的共混物在邻近待冷却的液体或主体的位置处蒸发。

[0131] 在本发明的另一个实施方案中,本发明的组合物可用于产生热的方法,包括使包含或基本上由E-HFO-1336mzz组成的制冷剂,特别是如表1所述的共混物在邻近待加热的液体或主体的位置处冷凝。如前文所提及的此类方法很多情况下为上述致冷循环的逆循环。

[0132] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HFO-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1A中,并且那些量同样适用于本发明

组合物的该用途。

[0133] 致冷剂组合物

[0134] 本发明的方法、系统以及包含或基本上由E-HFO-1336mzz组成的组合物,特别是如表1所述的共混物因而适于与空调系统和装置,包括机动车空调系统、商业制冷系统和装置(包括中低温系统和冷藏运输)、冷却器、住宅用冰箱和冷柜、通用空调系统,包括住宅用和窗式空调、冷却器、热泵,包括高温热泵(冷凝器温度大于55℃、70℃、或100℃)等结合使用。

[0135] 许多现有的制冷系统当前适于与现有制冷剂结合使用,并且据信本发明的组合物适用于具有或不具有系统改良的多种此类系统。在多种应用中,本发明的组合物可作为系统中的替代品提供一定优势——这当前基于具有相对高容量的制冷剂。此外,在期望使用本发明的较低容量制冷剂组合物的实施方案中,出于效率的原因,例如为了替代较高容量的制冷剂,本发明的组合物的此类实施方案提供了潜在优点。因此,在某些实施方案中优选的是使用包含或基本上由单独地或与一种或多种其他化合物组合的E-HFO-1336mzz组成的组合物,特别是如表1A所述的共混物,作为现有制冷剂诸如CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114或CFC-114a、HCFC-123、HCFC-124、HCFC-22、HFC-134a、HFC-236fa、HFC-245fa、R-404A、R-407C、R-407A、R-407F、R-407H、R410A和R507等等的替代品。在某些应用中,本发明的制冷剂潜在地允许有利地使用较大容积式压缩机,由此产生比其他制冷剂诸如HCFC-123或HFC-134a更好的能量效率。因此,本发明的制冷剂组合物,特别是包含或基本上由E-HFO-1336mzz组成的组合物提供了实现制冷剂替换应用的能量基础上的竞争优势的可能性。

[0136] 虽然如上所述,预期本发明的组合物可包括宽范围量的本发明的化合物,通常优选的是本发明的致冷剂组合物包含至少约50重量%,并甚至更优选地至少约70重量%的组合物的量的E-HFO-1336mzz。

[0137] 出于增强或提供给组合物特定功能或在一些情况下降低组合物的成本的目的,本发明的组合物可包含其他组分。例如,根据本发明的制冷剂组合物,尤其是用于蒸汽压缩系统的那些包含通常按所述组合物的重量计约5%至约50%的量的润滑剂。或者在另一个实施方案中,可用作制冷剂的组合物可在使用时包含按所述组合物的重量计约30%至约50%的润滑剂。此外,出于有助于润滑剂的相容和/或溶解性的目的,本发明的组合物也可包含增容剂,诸如丙烷。此类增容剂,包括丙烷、丁烷和戊烷优选地以按所述组合物的重量计约0.5%至约5%的量存在。

[0138] 也可将表面活性剂和增溶剂的组合添加到本发明的组合物中以助于油溶性,如美国专利6,516,837所公开,该专利的公开内容以引用方式并入。在含有氢氟烃(HFC)制冷剂的制冷机构中使用的常用致冷润滑剂诸如多元醇酯(POE)和聚亚烷基二醇(PAG)、聚乙烯醚(PVE)、氟化和全氟化油(例如全氟聚醚,PFPE)、聚碳酸酯、硅油、矿物油、烷基苯(AB)和聚(α-烯烃)(PAO)可用于本发明的制冷剂组合物。

[0139] 预期本发明的组合物,尤其包括包含或基本上由E-HFO-1336mzz组成的那些,并且尤其是如表1A所列的共混物也在通常与商用空调系统结合使用的冷却器中具有优势(在初始系统中或当用作制冷剂诸如R-12和R-500的替代品时)。在某些此类实施方案中,优选的是在本发明的E-HFO-1336mzz组合物中包含约0.5%至约5%的抑燃剂,诸如CF3I。

[0140] 在某些优选的实施方案中,本发明的组合物还包含润滑剂。任何多种常规的润滑剂可用于本发明的组合物中。润滑剂的重要需求在于,当用于制冷剂体系时,必须存在足够

的润滑剂返回系统的压缩机,使得压缩机被润滑。因此,用于任何给定系统的润滑剂的适合性部分地通过制冷剂/润滑剂特征且部分地通过旨在使用其的系统特征来决定。合适的润滑剂的示例包括矿物油、烷基苯、多元醇酯,包括聚亚烷基二醇、PAG油等等。矿物油,包括石蜡油或环烷油可商购获得。市售矿物油包括得自Witco的Witco LP 250TM,得自Shrieve Chemical的Zerol 300TM,得自Witco的Sunisco 3GS,以及得自Calumet的Calumet R015。市售的烷基苯润滑剂包括Zerol 150TM。市售的酯包括新戊二醇二壬酸酯,其商品名为Emery 2917TM和Hatcol 2370TM。其他可用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和氟代酯。

[0141] 另外,全氟聚醚(PFPE),诸如Krytox[®]、Galden[®]、Fomblin[®]等可用作制冷润滑剂或性能增强添加剂。

[0142] 优选的润滑剂包括聚亚烷基二醇和多元醇酯。某些更优选的润滑剂包括聚亚烷基二醇。某些更优选的润滑剂包括多元醇醚。

[0143] 用于将本发明的制冷剂组合物引入制冷系统的任何广泛的方法可用于本发明。例如,一种方法包括将制冷剂容器附接到制冷系统的低压侧,并且启动制冷系统压缩机以将制冷剂牵引到系统中。在此类实施方案中,可将制冷剂容器置于量表上,使得能够监测进入系统的制冷剂组合物的量。当所需量的制冷剂组合物已被引入系统时,停止加料。另选地,本领域技术人员已知的广泛的加料工具可商购获得。因此,按照以上公开,本领域的技术人员将容易地能够将本发明的制冷剂组合物引入根据本发明的制冷系统中而无需过度实验。

[0144] 动力循环应用

[0145] 已知朗肯循环系统是使热能转换为机械轴功率的简单可靠的方式。当遇到低品位热能时,有机工作流体可用于取代水/水蒸汽。以低品位热能(通常400°F和更低)操作的水/水蒸汽系统与高体积和低压相关。为了保持较小系统尺寸和较高效率,采用沸点接近室温的有机工作流体。在低操作温度下,相比于水,此类流体将具有较高气体密度,导致较高容量和有利传输;以及热传递特性,导致较高效率。在工业环境中,特别是当加工或储存中工业环境现场已具有大量易燃物时,有更多的机会使用易燃工作流体诸如甲苯和戊烷。对于与使用易燃工作流体相关的风险不可接受的情况,诸如人口稠密地区或建筑物附近的发电,使用其他流体诸如CFC-113和CFC-11。虽然这些材料不易燃,但它们因其臭氧损耗潜势而对环境有风险。理想的是,有机工作流体应当合乎环境要求,不易燃,低级毒性,且在正压力下操作。

[0146] 有机朗肯循环(ORC)系统通常用于回收工业过程的废热。在热电联供(废热发电)应用中,用于驱动发电机组的原动机的燃料燃烧的废热被回收并且用来制造热水以用于例如建筑物热,或用于提供热量来操作吸收式冷冻器以提供冷却。在一些情况下,对热水的需求较小或者不存在。最困难的情况是当热需求改变并且负载匹配变得困难时,混淆了热电联供系统的有效操作。在所述实例中,通过使用有机朗肯循环系统将废热转换为轴功率更为有用。轴功率可例如用于操作泵,或者其可用于发电。通过使用该方法,总系统效率较高并且燃料利用率较大。燃料燃烧的空气排放可减少,因为对于相同的燃料输入量,可以产生更多的电力。

[0147] 产生废热的方法是选自以下的至少一者:燃料电池、内燃机、内部压缩机、外燃机和涡轮。可发现废热的其他来源与炼油厂、石油化学工厂、油气管线、化学工业、商业建筑物、酒店、商场、超市、面包店、食品加工业、餐厅、漆料固化烘箱、家具制造、塑料成型机、水

泥窑、干燥窑(干燥)、煅烧操作、钢铁工业、玻璃工业、铸造厂、熔炼、空气调节、致冷和集中采暖的操作相关联。参见美国专利7,428,816,其公开内容据此以引用方式并入本文。

[0148] 用于ORC动力循环的优选的组合物描述于下表7中(所有百分比按重量百分比计并且理解为之前有词语“约”)。

[0149] 表7

[0150]

ORC 共混物			
与 E-HFO-1336mzz 混合的化合物	优选的范围 重量%	更优选的范围 重量%	最优选的范围 重量%
HFO			
HFO-1234ze (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1234yf	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1225ye (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1225yc	1 至 99	5 至 95	10 至 90

[0151]

HFO-1233zd (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1233xf	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFO-1336mzz (Z)	1 至 99	64-94	6-36
(CF ₃) ₂ CFCH=CHF (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
(C ₂ F ₅)(CF ₃)C=CH ₂	1 至 99	5 至 95	10 至 90
(CF ₃) ₂ CFCH=CF ₂	1 至 99	5 至 95	10 至 90
(CF ₃) ₂ CFCF=CHF (E&Z)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC			
HFC-245fa	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-245cb	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-245ca	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-227ea	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-236ea	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-236fa	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-134	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-134a	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-152	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-152a	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-32	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-125	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-143a	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-365mfc	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-161	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFC-43-10mee	1 至 99	5 至 95	10 至 90
HFE			
CHF ₂ -O--CHF ₂	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF ₂ -O--CH ₂ F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH ₂ F--O--CH ₂ F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH ₂ F--O--CH ₃	1 至 99	5 至 95	10 至 90
环-CF ₂ -CH ₂ -CF ₂ -O	1 至 99	5 至 95	10 至 90
环-CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -O	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF ₂ -O--CF ₂ -CHF ₂	1 至 99	5 至 95	10 至 90

[0152]

CF3-CF2-O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CHF--CF3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CF2-CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH2F--O--CF2-CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CF2-CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-CHF--O--CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CHF--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-CHF--O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CH2-CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CH2-CF3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH2F--CF2-O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CF2-CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-CF2-O--CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CH2F--O--CHF--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-CHF--O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CHF--CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-CHF--O--CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CHF2-O--CH2-CHF2	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-O--CH2-CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF3-CH2-O--CH2F	1 至 99	5 至 95	10 至 90
CF2H--CF2-CF2-O--CH3	1 至 99	5 至 95	10 至 90

烃			
丙烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
丁烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
异丁烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
正戊烷 (高 HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99
正戊烷 (高正戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
异戊烷 (高 HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 90
异戊烷 (高异戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
新戊烷 (高 HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99

[0153]

新戊烷 (高新戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
环戊烷 (高 HFO)	1 至 99	50 至 99	60 至 99
环戊烷 (高环戊烷)	1 至 99	1 至 30	1 至 20
正己烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
异己烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
庚烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
醚			
二甲醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基乙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二乙醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基丙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基异丙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
乙基丙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
乙基异丙基醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二丙醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二异丙醚	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二甲氧基甲烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二乙氧基甲烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二丙氧基甲烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
二丁氧基甲烷	1 至 99	5 至 95	10 至 90
醛			
甲醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90
乙醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90
丙醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90
丁醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90
异丁醛	1 至 99	5 至 95	10 至 90

酮			
丙酮	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基乙基酮	1 至 99	5 至 95	10 至 90
甲基异丁基酮	1 至 99	5 至 95	10 至 90

[0154]	全氟乙基异丙基酮 (C ₂ F ₅ C(O)CF(CF ₃) ₂)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
	其他			
	水	1 至 99	5 至 95	10 至 90
	甲酸甲酯	1 至 99	5 至 95	10 至 90
	甲酸乙酯	1 至 99	5 至 95	10 至 90
	甲酸	1 至 99	5 至 95	10 至 90
	反-1,2-二氯乙烯 (t-DCE)	1 至 99	5 至 95	10 至 90
	CO ₂	1 至 99	5 至 95	10 至 90
	顺-HFO-1234ze+HFO-1225yeZ			
	上述任何一种与水的混合物	1 至 99% H ₂ O	5 至 95% H ₂ O	10 至 90% H ₂ O
	上述任何一种与 CO ₂ 的混合物	1 至 99% CO ₂	5 至 95% CO ₂	10 至 90% CO ₂
	上述任何一种与 t-DCE 的混合物	1 至 99% t-DCE	5 至 95% t-DCE	10 至 90% t-DCE
	上述任何一种与甲酸甲酯的混合物	1 至 99% MF	5 至 95% MF	10 至 90% MF
	与顺-HFO-1234ze + CO ₂ 的混合物	1 至 99	5 至 95	10 至 90
	与顺-HFO-1234ze + CO ₂ +1225yeZ 的混合物	1 至 99	5 至 95	10 至 90
	与顺-HFO-1234ze + HFC-245fa 的混合物	1 至 99	5 至 95	10 至 90

[0155] 该化合物的动力循环应用的一个具体的实施方案是用于回收有机朗肯循环系统中的废热的方法,其中工作流体是包含或基本上由E-HFO-1336mzz以及任选地如表6所列的一种或多种附加的化合物组成的组合物。

[0156] 动力循环实施例

[0157] 实施例3:

[0158] 在不超过设备最大允许工作压力情况下接近HFC-245fa发电的体积容量的HF0-1336mzz (E) /HF0-1336mzz (Z) 共混物

[0159] 表8将采用各种组成的HF0-1336mzz-E/HF0-1336mzz-Z共混物在120℃的蒸发温度下操作的朗肯循环的性能与采用HFC-245fa在相同蒸发温度下操作的朗肯循环的性能进行了比较。采用共混物A.1发电的体积容量在采用HFC-245fa的5%之内。采用共混物A.2发电的体积容量匹配于采用HFC-245fa,并且蒸发压力不超过HFC-245fa。采用共混物A.3发电的体积容量超出采用HFC-245fa约5%,并且蒸发压力不超过2.18MPa。最终,采用共混物A.4发电的体积容量是最大的可能(高于采用HFC-245fa约12.5%),并且蒸发压力不超过2.18MPa。包含66.50重量%至94重量%的HF0-1336mzz (E) 的HF0-1336mzz (E) /HF0-1336mzz (Z) 共混物将有利地在ORC中作为HFC-245fa的替代品。

[0160] 表8:120℃的蒸发温度下采用HF0-1336mzz-E/HF0-1336mzz-Z共混物的亚临界ORC性能

[0161]

	共混物 A.1 HFO- 1336mzz- E/HFO- 1336mzz-Z 共混物 66.50/33.50 重量%	共混物 A.2 HFO- 1336mzz- E/HFO- 1336mzz-Z 共混物 74.50/25.50 重量%	HFC-245fa	共混物 A.3 HFO- 1336mzz- E/HFO- 1336mzz-Z 共混物 82.30/17.70 重量%	共混物 A.4 HFO- 1336mzz- E/HFO- 1336mzz-Z 共混物 94.00/06.00 重量%
Tevap , °C	120	120	120	120	120
Tcond , °C	35	35	35	35	35
ΔTsuph , °C	0	0	0	0	0
ΔTsubc , °C	0	0	0	0	0
EFF_expn	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
EFF_comp	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
Pevap , MPa	1.83	1.93	1.93	2.03	2.18
Pcond , MPa	0.21	0.22	0.21	0.24	0.26
Texpn_out , °C	65.12	63.47	61.28	61.76	59.02
CAP_e , kJ/m ³ (发电的体积容量)	343.02	361.39	361.47	379.51	406.57

[0162] 清洁和污染物移除

[0163] 本发明还提供了从产品、零件、部件、基底、或任何其他制品或其部分移除污染物的方法,其通过向制品施加包含或基本上由E-HFO-1336mzz组成的本发明的组合物,并且特别是如表1所列的共混物。为方便起见,术语“制品”在本文用于指所有此类产品、零件、部件、基底等,并且还旨在指其任何表面或部分。此外,术语“污染物”旨在指制品上存在的任何不希望的材料或物质,即使此类物质有意地置于制品上也是如此。例如,在半导体装置制造中,常见的是使光致抗蚀剂材料沉积到基底上,以形成掩模用于蚀刻操作,并且后续从基底移除光致抗蚀剂材料。如本文所用,术语“污染物”旨在涵盖和包括此类光致抗蚀剂材料。

[0164] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HFO-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中,并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0165] 本发明的优选的方法包括向制品施加本发明的组合物。虽然预期各种各样的清洁技术可充分地利用本发明的组合物,认为特别有利的是将本发明的组合物与超临界清洁技术结合使用。超临界清洁公开于美国专利6,589,355,其以引用方式并入本文。

[0166] 对于超临界清洁应用,在某些实施方案中优选的是除本发明的组合物之外,在本

发明的清洁组合物中还包括另一种组分诸如CO₂以及已知与超临界清洁应用结合使用的其他附加组分。

[0167] 在某些实施方案中,还可能并且希望将本发明的清洁组合物与特定亚临界蒸气脱脂和溶剂清洗方法结合使用。对于所有溶剂用途,包含化合物E-HFO-1336mzz的组合物可优选地与以下化合物中的一者或多者共混;顺-1234ze、顺-1233zd、HFC-245fa、甲缩醛(二甲氧基甲烷)、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和/或HFC-134a。更优选的共混物包含与以下化合物中的一者或多者共混的E-HFO-1336mzz;戊烷、己烷、HFC-365、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、丙烷、丁烷、异丁烷和/或二甲醚。最优选的共混物包含与以下化合物中的一者或多者共混的E-HFO-1336mzz;反-1,2-二氯乙烯、反-HFO-1234ze、反-HCFO-1233zd、反-1336、HFC-43-10、HFC-152a、甲醇、乙醇、异丙醇和/或丙酮。

[0168] 本发明的另一个清洁实施方案包括当制造和保养这些系统时,从蒸汽压缩系统及其辅助部件移除污染物。如本文所用,术语“污染物”是指工艺流体、润滑剂、颗粒物、淤渣和/或用于制造这些系统或在其使用期间产生的其他材料。一般来讲,污染物包含化合物诸如烷基苯、矿物油、酯、聚亚烷基二醇、聚乙烯醚以及主要由碳、氢和氧构成的其他化合物。本发明的组合物将可用于该目的。

[0169] 用于可喷雾组合物的抛射剂

[0170] 在另一个实施方案中,包含或基本上由E-HFO-1336mzz组成的本发明的组合物,并且特别是如表1所述的共混物能够在可喷雾组合物中单独地或与已知抛射剂组合地用作抛射剂。就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HFO-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中,并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0171] 可喷雾组合物包括待喷涂的材料以及包含或基本上由E-HFO-1336mzz组成的抛射剂,特别是如表1所述的共混物。惰性成分、溶剂以及其他材料也可存在于可喷涂混合物中。优选地,可喷雾组合物是气溶胶。待喷涂的合适材料包括但不限于化妆品材料诸如除臭剂、香料、发胶、清洁剂和抛光剂,以及药物材料诸如抗哮喘和抗口臭药物。

[0172] 对于气溶胶用途,包含化合物反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-HFO-1336mzz)的组合物可优选地与以下化合物中的一者或多者共混;顺-HFO-1234ze、顺-HCFO-1233zd、HFC-245fa、甲缩醛(二甲氧基甲烷)、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和/或HFC-134a。更优选的共混物包含与以下化合物中的一者或多者共混的E-HFO-1336mzz;戊烷、己烷、HFC-365、C₄F₉OCH₃和/或C₄F₉OC₂H₅。最优选的共混物包含与以下化合物中的一者或多者共混的E-HFO-1336mzz;反-1,2-二氯乙烯、反-HFO-1234ze、反-HCFO-1233zd、顺-HFO-1336mzz、HFC-43-10、HFC-152a、甲醇、乙醇、异丙醇、丙烷、丁烷、异丁烷、二甲醚和/或丙酮。

[0173] 在该用途中,待喷涂的活性成分与惰性成分、溶剂混合,并且其他材料也可存在于可喷涂混合物中。优选地,可喷雾组合物是气溶胶。待喷涂的合适的活性材料包括但不限于

润滑剂、杀虫剂、清洁剂、化妆品材料诸如除臭剂、香料和发胶、抛光剂、以及药物材料诸如皮肤凉爽剂(晒伤治疗)、局部麻醉剂和抗哮喘药物。

[0174] 在另一方面,本发明提供了包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成的抛射剂,其单独或与一种或多种其他化合物组合,特别是如表1所列的共混物,此类抛射剂组合物优选地为可喷雾组合物。本发明的抛射剂组合物优选地包含待喷涂的材料以及包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成的抛射剂。惰性成分、溶剂以及其他材料也可存在于可喷涂混合物中。优选地,可喷雾组合物是气溶胶。待喷涂的合适材料包括但不限于润滑剂、杀虫剂、清洁剂、化妆品材料诸如除臭剂、香料和发胶、抛光剂以及药物材料诸如抗哮喘组分,以及任何其他药物等,优选地包括旨在吸入的任何其他药物或试剂。药物或其他治疗剂优选地以治疗剂量存在于组合物中,且组合物的余量的相当大一部分包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成。

[0175] 用于工业、消费者或医疗用途的气溶胶产品通常包含一种或多种抛射剂连同一种或多种活性成分、惰性成分或溶剂。抛射剂提供了以烟雾化形式排出产品的力。虽然一些气溶胶产品利用压缩气体如二氧化碳、氮气、一氧化二氮并甚至空气推进,但大部分商业气溶胶使用液化气体抛射剂。最常用的液化气体抛射剂是烃,诸如丁烷、异丁烷和丙烷。也可单独地或在与烃抛射剂的共混物中使用二甲醚和HFC-152a(1,1-二氟乙烷)。遗憾的是,所有这些液化气体抛射剂是高度易燃的,并且其在气溶胶制剂中的引入将通常导致易燃气溶胶产品。

[0176] 申请人认识到,一直需要用于配制气溶胶产品的不可燃液化气体抛射剂。本发明提供了本发明的组合物,特别优选包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成的组合物,并且特别是表1所列的那些共混物,以用于特定工业气溶胶产品,包括例如喷雾清洁剂、润滑剂等等,以及药用气溶胶剂中,包括例如以用于向肺或粘膜递送药物。其示例包括用于治疗哮喘和其他慢性阻塞性肺病和用于将药物递送至可触及的粘膜或经鼻内的计量吸入器(MDI)。本发明因此包括用于治疗生物体(诸如人或动物)的小病、疾病和类似健康相关问题的方法,包括将包含药物或其他治疗组分的本发明的组合物施用于有治疗需要的生物体。在某些优选的实施方案中,施用本发明的组合物的步骤包括提供包含本发明的组合物的MDI(例如,将组合物引入MDI中),然后从MDI排出本发明的组合物。

[0177] 如本文所用,术语“不可燃的”是指并未表现出闪点的本发明的化合物和组合物,如由一种标准闪点方法,例如ASTM-1310-86“Flash point of liquids by tag Open-cup apparatus”所测。

[0178] 本发明的组合物可用于配制多种工业气溶胶或其他可喷雾组合物,诸如接点清洁剂、除尘剂、润滑剂喷雾等等,以及消费者气溶胶诸如个人护理产品、家用产品和汽车产品。E-HF0-1336mzz特别优选的用作抛射剂组合物的重要组分,以用于药用气溶胶中,诸如计量剂量的吸入剂。除E-HF0-1336mzz之外,多种应用中的药用气溶胶和/或抛射剂和/或本发明的可喷雾组合物还包含药物诸如 β -拮抗剂、皮质类固醇或其他药物,以及任选地其他成分诸如表面活性剂、溶剂、其他抛射剂、风味剂及其他赋形剂。

[0179] 灭菌

[0180] 出于健康和安全原因,诸如患者和医务人员的健康和安全,尤其是用于医学领域的多种制品、装置和材料必须在使用前灭菌。本发明提供了灭菌的方法,包括使待灭菌的制品、装置或材料与任选地与一种或多种附加的灭菌剂组合的包含或基本上由E-HF0-

1336mzz组成的本发明的组合物,特别是表1所定义的共混物进行接触。

[0181] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HF0-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中,并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0182] 虽然许多灭菌剂在本领域中是已知的并且被视为适于与本发明结合使用,在某些优选的实施方案中,灭菌剂包括环氧乙烷、甲醛、过氧化氢、二氧化氯、臭氧以及这些的组合。在某些实施方案中,环氧乙烷是优选的灭菌剂。本领域的技术人员根据本文所含的教导内容,将能够易于确定灭菌剂以及待与本发明灭菌组合物和方法结合使用的本发明化合物的相对比例,并且所有此类范围在其宽范围之内。

[0183] 如本领域的技术人员所知,特定灭菌剂诸如环氧乙烷是极易燃组分,并且有效量的根据本发明的化合物连同组合物中所存在的其他组分包括在本发明的组合物中,以使灭菌组合物的易燃性下降至可接受的水平。本发明的灭菌方法可为高温或低温,本发明的灭菌包括在约250°F至约270°F的温度下,优选地在大致密封的室中使用本发明的化合物或组合物。该过程可通常在短于约两小时内完成。然而,一些制品诸如塑料制品和电器元件不能耐受此类高温并且需要低温灭菌。

[0184] 灭菌实施例

[0185] 在低温灭菌方法中,在约室温至约200°F的温度下,更优选地在约室温至约100°F的温度下,使待灭菌的制品暴露于包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成的流体中。

[0186] 本发明的低温灭菌优选地为在基本密封,优选气密的室中进行的至少两步过程。在第一步骤(灭菌步骤)中,将已被清洁并且封装到气体渗透袋中的制品置于室中。

[0187] 随后,通过抽真空并且可能通过用水蒸汽置换空气来抽出室中的空气。在某些实施方案中,优选的是将水蒸汽注入室中,以实现优选地约30%至约70%范围的相对湿度。此类湿度可使消毒剂的灭菌效果最大化,该消毒剂在实现期望的相对湿度之后引入室内。在消毒剂渗透包装材料并且到达制品的空隙的足够时间段之后,从室中抽出消毒剂和水蒸汽。

[0188] 在该过程优选的第二步骤(充气步骤)中,对制品充气以移除消毒剂残余物。移除此类残余物在毒性消毒剂的情况下特别重要,但在使用本发明的基本无毒化合物的那些情况下是可选的。典型的充气方法包括气洗、连续充气、以及这两者的组合。气洗是间歇过程并且通常包括在相对较短时段例如12分钟内对室排气,随后在大气压或更高下将空气引入室中。

[0189] 如本文所用,术语“无毒性”是指具有显著小于并优选地比HF0-1223xd的毒性水平低至少约30相对百分比的急性毒性水平的本发明的化合物和组合物,如由Anesthesiology,第14卷,第466-472页,1953所公开的方法所测,其此处以引用方式并入。

[0190] 该循环重复任何次数,直至实现所期望的消毒剂移除。连续充气通常包括在室的

一侧通过入口引入空气,随后通过向出口施加微真空,在室的另一侧通过出口将其抽出。很多情况下,将两种方法结合。例如,常见的方法包括进行气洗,继之以充气循环。

[0191] 润滑剂

[0192] 在某些优选的实施方案中,包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成的本发明的组合物,特别是表1所定义的共混物还可包含润滑剂。任何多种常规的润滑剂可用于本发明的组合物中。润滑剂的重要需求在于,当用于制冷剂体系时,必须存在足够的润滑剂返回系统的压缩机,使得压缩机被润滑。因此,用于任何给定系统的润滑剂适合性部分地通过制冷剂/润滑剂特征且部分地通过旨在使用其的系统特征来决定。

[0193] 合适的润滑剂的示例包括矿物油、烷基苯、多元醇酯,包括聚亚烷基二醇、PAG油、PVE、聚碳酸酯等等。矿物油,包括石蜡油或环烷油可商购获得。市售矿物油包括得自Witco的Witco LP 250TM,得自Shrieve Chemical的Zerol 300TM,得自Witco的Sunisco 3GS,以及得自Calumet的Calumet R015。市售的烷基苯润滑剂包括Zerol 150TM。市售的酯包括新戊二醇二壬酸酯,其商品名为Emery 2917TM和Hatcol 2370TM。其他可用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和氟代酯。优选的润滑剂包括聚亚烷基二醇和酯。某些更优选的润滑剂包括聚亚烷基二醇。

[0194] 风味剂和芳香剂的提取

[0195] 当用于携载、提取或分离生物质中的所需材料时,包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成的本发明的组合物,特别是如表1所述的共混物也提供了一些优势。这些材料包括但不限于精油诸如风味剂和芳香剂、可用作燃料的油、药物、营养品等。

[0196] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HF0-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中,并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0197] 提取实施例

[0198] 为此,本发明的组合物的适合性由茉莉酮(Jasmone)样品被置入厚壁玻璃管的测试工序加以展示。将合适量的包含E-HF0-1336mzz的本发明组合物添加到玻璃管中。然后,将管冷冻并进行密封。在解冻时,当混合物具有一个含Jasome的液相以及含E-HF0-1336mzz的本发明组合物时;该测试建立了在气溶胶及其他制剂中有利的使用组合物作为风味剂和芳香剂的提取剂、载体或递送体系的一部分。其还建立了其作为风味剂和芳香剂(包括来自植物物质)的提取剂的潜能。

[0199] 减燃方法

[0200] 根据某些其他优选的实施方案,本发明提供了使流体易燃性减小的方法,所述方法包括将含E-HF0-1336mzz的组合物,诸如表1所定义的共混物添加到所述流体中。与任何广泛的其他易燃流体相关的易燃性可根据本发明有所下降。例如,与流体诸如环氧乙烷、易燃氢氟烃和烃,包括:HFC-152a、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、二氟甲烷(HFC-32)、丙烷、己

烷、辛烷等等相关的易燃性可根据本发明而下降。出于本发明的目的,易燃流体可为在空气中表现出易燃性范围的任何流体,如经由任何标准常规的测试方法,诸如ASTM E-681等所测。

[0201] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HF0-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中,并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0202] 可添加任何合适量的本发明的化合物或组合物,以减小根据本发明的流体的易燃性。如本领域的技术人员将认识到,所添加的量将至少部分地依赖主题流体的易燃程度以及希望减小的其易燃性程度。在某些优选的实施方案中,添加到易燃流体中的化合物或组合物的量有效地使得所得的流体基本上不易燃。

[0203] 抑燃方法

[0204] 本发明还提供了抑燃的方法,所述方法包括使火焰与包含E-HF0-1336mzz的本发明的组合物,特别是表1所述的共混物进行接触。如果需要,还可将附加的抑燃剂以掺和物或作为第二抑燃剂用于本发明的组合物。用于该目的的一类化合物是氟代酮。一种特别优选的氟代酮是十二氟-2-甲基戊烷-3-酮,其由3M Company以商品名Novec 1230出售。

[0205] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HF0-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重量%;约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中,并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0206] 可使用使火焰与本发明的组合物接触的任何合适的方法。例如,可将本发明的组合物喷涂、倾注等到火焰上,或火焰的至少一部分可浸没到组合物中。

[0207] 抑燃实施例

[0208] 该实施例展示了包含或基本上由E-HF0-1336mzz组成的组合物,特别是表1所述的共混物用作抑燃组合物的用途。

[0209] 就该用途而言,本发明的组合物中的化合物E-HF0-1336mzz的量可根据以下范围:约1重量%至约99重量%;约30重量%至约99重量%;约50重量%至约99重量%;约75重量%至约99重量%;约85重量%至约99重量%;约20重量%至约80重量%;约90重量%至约99重量%;约95重量%至约99重量%;约1重量%至约20重量%;约1重量%至约40重量%;约1重量%至约50重量%;约5重量%至约20重量%;约5重量%至约40重量%;约5重量%至约60重量%;约10重量%至约80重量%;约10重量%至约90重量%;约20重量%至约80重

量%；约20重量%至约90重量%。量的其他范围示于表1中，并且那些量同样适用于本发明组合物的该用途。

[0210] 为了评价全淹没灭火应用，使用NFPA 2001杯型燃烧器。此处，所关注燃料的较小火位于烟囱中，其具有围绕火焰的气流以提供所需的氧气。向该气流中加入E-HF0-1336mzz直至火焰熄灭。表9示出使用E-HF0-1336mzz作为灭火剂对几种燃料的灭火浓度。

[0211] 表9：利用E-HF0-1336mzz熄火

[0212]	燃料	用于熄火的%E-HF0-1336mzz
	庚烷	7.0
	甲醇	10.4
	丙酮	6.9

[0213] 虽然参考优选的实施方案特别地示出和描述本发明，本领域的普通技术人员将易于认识到，可作出各种变化和修改而不脱离本发明的范围。预期解释的权利要求涵盖所公开的实施方案、以上已讨论的那些另选方案和所有其等同物。

[0214] 如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型旨在涵盖非排它性的包括。例如，包括要素列表的过程、方法、制品或设备不必仅限于那些要素，而是可包括未明确列出的或此类过程、方法、制品或设备固有的其它要素。此外，除非明确指明相反，“或”是指包容性的或且不是排他性的或。例如，条件A或B满足以下条件中的一个：A为真(或存在)且B为假(或不存在)，A为假(或不存在)且B为真(或存在)，以及A和B两者都为真(或存在)。

[0215] 过渡性短语“由...组成”不包括任何未指定的要素、步骤或成分。如果在权利要求中，那除了通常与之相关联的杂质之外，将不包括对除了所述的那些材料之外的材料的保护。当短语“由...组成”出现在权利要求的主体的从句中，而不是紧接在前序部分之后时，它只限制该从句中所述的要素；其它要素并不排除在整个权利要求之外。

[0216] 如本文所用，短语“基本上由...组成”旨在涵盖部分排他性包含。例如，基本上由要素组成的组合物、方法、过程或设备不限于仅那些要素，但可仅包括不实质改变组合物、方法、过程或设备的预期有利特性的其他要素。

[0217] 此外，采用“一个”或“一种”的用途来描述本文所述的要素和组分。这只是为了方便起见，并且给出了本发明范围的一般意义。该描述应该被理解为包括一个或至少一个，并且单数也包括复数，除非显然有另外的含义。

[0218] 除非另有定义，本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。尽管类似于或等同于本文所描述的方法和材料的方法和材料可用于本发明的实施方案的实践或测试中，但是在下面描述了合适的方法和材料。除非引用特定的段落，否则本文提及的所有出版物、专利申请、专利和其他参考文献全文以引用方式并入本文。在冲突的情况下，以本说明书及其所包括的定义为准。此外，材料、方法和示例仅为示例性，并非旨在限定。

[0219] 需注意，并非所有上述的行为在一般描述或实施例中是需要的，可能不需要特定行为的一部分，并且除所述的那些之外，可执行一个或多个另外的行为。更进一步，列出行为的次序不一定是它们所执行的次序。

[0220] 在前述说明书中，已经参照特定实施方案描述了概念。然而，本领域的普通技术人

员认识到,可作出各种修改和变化而不脱离如以下权利要求书中所列的本发明的范围。因此,说明书和附图应视为示例性而非限制性含义,并且所有此类修改旨在包括在本发明的范围之内。

[0221] 有益效果、其他优点和问题的解决方案已在上文参照具体的实施方案进行了描述。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可导致任何有益效果、优点、或解决方案出现或变得更明显的任何特征不被理解为任何或所有权利要求的关键、必要或基本特征。

[0222] 应理解,为清楚起见在本文单独的实施方案内容中所述的某些特征也可在单个实施方案中以组合的方式来提供。相反地,为了简化而在单个实施方案的上下文中描述的各种特征也可单独地或者以任何次级的组合方式来提供。此外,对范围中所述值的引用包括该范围内的每个值。

[0223] 实施例4

[0224] E-1336mzz和环戊烷的混合物的相研究

[0225] 对于基本上由E-1336mzz和环戊烷组成的组合物进行相研究,其中组成是变化的并且在29.89℃下测量蒸气压。基于相研究的数据,计算其他温度和压力下的共沸组合物。

[0226] 表10提供了指定温度和压力下E-1336mzz和环戊烷的实验和计算的共沸组合物的汇编。

[0227] 表10

[0228]

温度℃	压力psia	摩尔%E-1336mzz	摩尔%环戊烷
-40	1.43	90.30%	9.70%
-30	2.57	89.89%	10.11%
-20	4.39	89.66%	10.34%
-10	7.14	89.63%	10.37%
0	11.11	89.81%	10.19%
10	16.65	90.25%	9.75%
20	24.16	90.96%	9.04%
30	34.05	92.00%	8.00%
40	46.81	93.42%	6.58%
50	62.96	95.31%	4.69%
60	83.12	97.76%	2.24%
70	108.03	100.00%	0

[0229] 实施例5

[0230] 实施例2展示了E-1336mzz和环戊烷的混合物的露点和泡点蒸气压。

[0231] 由所测和计算的热力学特性计算本文所公开的组合物的露点和泡点蒸气压。近共沸物范围由E-1336mzz和环戊烷的最小和最大浓度(摩尔百分比,摩尔%)所指示,露点和泡点压差小于或等于3%(基于泡点压力)。结果汇总于表11中。

[0232] 表11

[0233]

温度, °C	共沸组合物, 摩尔% E-1336mzz	近共沸组合物, 摩尔% E-1336mzz	
		最小	最大
-40	90.3	88.0	99.8
-20	89.7	85.8	99.8
0	89.8	84.2	99.8
20	91.0	83.0	99.8
29.89	92.0	82.6	99.8
40	93.4	82.4	99.8
60	97.8	82.6	99.8
80	--	83.6	99.8
100	--	85.6	99.8

[0234] 实施例6

[0235] 根据ANSI/ASHRAE标准97-2007的密封管测试方法, 测试E-HF0-1336mzz在金属存在下的化学稳定性。用于密封管测试的E-HF0-1336mzz的原液事实上不含水或空气。将各自包括由浸入E-HF0-1336mzz的钢、铜和铝制成的三个金属试样块的密封玻璃管在加热的烘箱中于175°C、225°C和250°C老化14天。热老化之后管的视觉检测指示了不具有流体的变色或其他可见劣化的澄清液体。甚至在250°C下老化两周之后, 由离子色谱法测量的老化液体样品中氟离子的浓度低于检测限 (3ppm)。氟离子的浓度可解释为E-HF0-1336mzz降解程度的指标。因此, E-HF0-1336mzz降解是最小限度的。在175°C、225°C和250°C下老化14天之后E-HF0-1336mzz样品的气相色谱 (GC) 分析指示E-HF0-1336mzz可忽略不计的化学转化以及可忽略的形成新化合物。