



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 604 T2** 2005.10.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 980 890 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 604.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 114 824.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **29.07.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.02.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.10.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 9/14**
C09K 5/04

(30) Unionspriorität:

MI981905 **19.08.1998** **IT**

(73) Patentinhaber:

Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

Musso, Ezio, Castelletto D'Orba, Alessandria, IT;
Basile, Giampiero, Alessandria, IT; Girolomoni,
Sauro, Spinetta Marengo, Alessandria, IT

(54) Bezeichnung: **Fluorinierte Treibmittelzusammensetzungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft azeotrope oder nahezu azeotrope Zusammensetzungen, die als Ersatz für Trichlorfluormethan (CFC 11) auf dem Gebiet der Schaumbildung zu verwenden sind.

[0002] Genauer betrifft die vorliegende Erfindung azeotrope oder nahezu azeotrope Mischungen, die durch ein ODP (Ozonzerstörungspotential, Ozone Depletion Potential) von 0 und niedrige Werte für GWP (Erderwärmungspotential, Global Warming Potential) und VOC (flüchtige organische Verbindungen) gekennzeichnet sind.

[0003] Polyurethan-Schaumstoffe stellen eine Materialklasse dar, die in großem Umfang für Anwendungen verwendet wird, welche die Ausstattungs-, Auto- und allgemein die Transport-, Bau- und Kühlindustrie betreffen.

[0004] Polyurethane sind Polyadditionsprodukte zwischen Isocyanaten und Polyolen; in Abhängigkeit von den Merkmalen der Vorstufe ist es möglich, flexible oder starre Schäume oder Schäume mit Eigenschaften dazwischen zu erhalten.

[0005] Die erstgenannten werden im Ausstattungs- und Autobereich eingesetzt, während starre Polyurethane in großem Umfang auf dem Gebiet der Wärmeisolierung für die Bau- und Kühlindustrie verwendet werden.

[0006] Alle Polyurethan-Schaumstoffe erfordern ein Treibmittel zur Herstellung, um Zellstrukturen und Dichteigenschaften, mechanische Eigenschaften und Isoliereigenschaften zu erhalten, die für den Anwendungstyp geeignet sind.

[0007] Wie bekannt, war das übliche Treibmittel, das zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen verwendet wurde, lange Zeit CFC 11.

[0008] CFC-Verbindungen und insbesondere CFC 11 haben jedoch den Nachteil, dass sie eine sehr zerstörende Wirkung auf die Ozonschicht der Stratosphäre zeigen, weswegen der Produktion und Kommerzialisierung Regulierungen unterworfen wurden und sie seit dem 1. Januar 1995 verboten sind.

[0009] Auf dem Gebiet der Polyurethan-Schaumstoffe hat die Anwendungsvielseitigkeit dieser Produkte, die Anwendungen auf verschiedenen Gebieten mit dem Einsatz von geeigneten Technologien und Rohstoffformulierungen ermöglichen, es unmöglich gemacht, ein einzelnes Produkt zu bestimmen, das für den Ersatz von CFC 11 in allen Anwendungen geeignet ist.

[0010] Die alternativen Lösungen, die nun in großem Umfang verwendet werden, sehen den Einsatz von Kohlenwasserstoffen (n-Pentan, Isopentan und Cyclopentan) oder von HCFC 141b (1,1-Dichlor-1-fluorethan) vor.

[0011] Aufgrund ihrer hohen Entflammbarkeit werden Kohlenwasserstoffe nicht allgemein verwendet und erfordern große Investitionen, um bei der Verwendung Brand- und Explosionsgefahren in Anlagen zu vermeiden. Ferner bilden diese Treibmittel eine Verschmutzungsquelle für die Atmosphäre, da sie bei Einwirkung von Sonnenlicht in Anwesenheit von Stickstoffoxiden oxidative Abbauphänomene unter Bildung des sogenannten ozonreichen "Oxidationssmogs" eingehen. Aufgrund dieser negativen Eigenschaft werden diese Produkte als VOC-Verbindungen (flüchtige organische Verbindungen) klassifiziert. HCFC 141b, das eines der geeignetsten Ersatzstoffe für obige Anwendungen gewesen ist und noch ist, besitzt jedoch den Nachteil, dass es mäßig entflammbar ist und insbesondere durch einen ODP-Wert von 0,11 (CFC 11 hat einen ODP = 1) gekennzeichnet ist und daher einem eingeschränkten Gebrauch unterworfen ist. Es bestand ein Bedarf nach der Verfügbarkeit von Ersatzstoffen, die in der Lage sind, die vorstehend genannten Probleme im Hinblick auf die Umwelt und die Sicherheit weiter zu beschränken oder zu überwinden, und einen einfacheren und allgemeinen Einsatz als Treibmittel ermöglichen.

[0012] In einer vorherigen Patentanmeldung des Anmelders sind schaubildende Zusammensetzungen unter Verwendung bestimmter Hydrofluorpolyether beschrieben worden. Diese Hydrofluorpolyether sind aber im Hinblick auf ihr Herstellungsverfahren sehr teuer.

[0013] Es bestand daher das Bedürfnis nach der Verfügbarkeit von schaubildenden Zusammensetzungen auf Basis der Hydrofluorpolyether (HFPE) mit einem azeotropen oder nahezu azeotropen Verhalten zur Verwendung als Ersatz für CFC 11, aber mit einer geringen Umweltbelastung, ausgedrückt in Form von ODP-,

GWP- und VOC-Werten.

[0014] Der Anmelder hat unerwarteterweise festgestellt, dass die Mischungen auf Basis von Hydrofluorpolyether (HFPE), dem Ziel der vorliegenden Erfindung, gekennzeichnet sind durch chemisch-physikalische Eigenschaften, so dass sie als Ersatz für CFC 11 geeignet sind und eine Umweltbelastung zeigen, die mit einem ODP von 0 und niedrigen GWP- und VOC-Werten ausgedrückt ist.

[0015] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung sind azeotrope oder nahezu azeotrope Zusammensetzungen, die als Treibmittel mit geringer Umweltbelastung zu verwenden sind, die im wesentlichen bestehen aus:

		Zusammensetzung Gew.-%	
		Allgemein	bevorzugt
I)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 95	25 - 95
	n-Pentan	99 - 5	75 - 5
II)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 99	25 - 98
	Isopentan	99 - 1	75 - 2
III)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 60	20 - 60
	Dimethylketon (Aceton)	99 - 40	80 - 40
IV)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 99	10 - 98
	1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ , HFC 365 mfc)	99 - 1	90 - 2
V)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 40	10 - 40
	1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HFC 356 ffa)	99 - 60	90 - 60
VI)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 96	25 - 96
	Methoxymethylmethylether	99 - 14	75 - 14
VII)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	30 - 99	35 - 98
	n-Hexan	70 - 1	65 - 2

VIII)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-Pentan	1 - 93 99 - 7	25 - 93 75 - 7
IX)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); Dimethylketon (Aceton)	30 - 99 70 - 1	50 - 98 50 - 2
X)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-Hexan	15 - 99 85 - 1	25 - 98 75 - 2
XI)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); Ethylalkohol	5 - 99 95 - 1	10 - 98 90 - 2

[0016] Difluormethoxybis(difluormethylether) wird als HFPE1 angegeben; 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyldifluormethylether wird als HFPE2 angegeben. Insbesondere sind die azeotropen Zusammensetzungen, für die entsprechend ein absolutes Minimum oder Maximum der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar bezüglich der reinen Produkte festgestellt wird, folgendermaßen definiert:

		Zusammensetzungen sind definiert innerhalb von +/- 2 Gew.-%
A)	Difluormethoxybis(difluormethylether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); n-Pentan	62 Gew.-% 38 Gew.-%
B)	Difluormethoxybis(difluormethylether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$); Isopentan	63 Gew.-% 36 Gew.-%
C)	Difluormethoxybis(difluormethylether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$);	42 Gew.-%

	Dimethylketon (Aceton)	58 Gew.-%
D)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ , HFC 365 mfc)	60 Gew.-% 40 Gew.-%
E)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HFC 356 ffa)	20 Gew.-% 80 Gew.-%
F)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); Methoxymethylmethylether	59 Gew.-% 41 Gew.-%
G)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	75 Gew.-% 25 Gew.-%
H)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Pentan	61 Gew.-% 39 Gew.-%
I)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); Dimethylketon (Aceton)	79 Gew.-% 21 Gew.-%
L)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	74 Gew.-% 26 Gew.-%
M)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); Ethylalkohol	95 Gew.-% 5 Gew.-%

[0017] Die Mischungen mit azeotropem oder nahezu azeotropem Verhalten sind von großer Bedeutung, um während Arbeitsgängen bei der Handhabung, Dosierung und Lagerung, bei denen unbeabsichtigte Verluste aufgrund von Flüssigkeitsverdampfung und folglich Änderungen der Zusammensetzung des Fluids stattfinden können, zu vermeiden.

[0018] Die Änderungen der Zusammensetzung, die in allen Fällen stattfinden, wenn nicht azeotrope Mischungen verwendet werden, beinhalten Abweichungen des Verhaltens der Treibmittel und erfordern geeignete Nachfüllungen, um die Originalzusammensetzung und damit die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Mischung wiederherzustellen.

[0019] Wenn die nicht azeotropen oder die nicht nahezu azeotropen Zusammensetzungen flüchtigere ent-

flammbare Komponenten enthaften, wird ferner die Dampfphase von solchen Komponenten angereichert, bis die Entflammbarkeitsgrenze erreicht wird, mit offensichtlichen Gefahren für die Sicherheit beim Gebrauch. Wenn die entflammbare Komponente weniger flüchtig ist, konzentriert sie sich entsprechend in der flüssigen Phase, wodurch eine entflammbare Flüssigkeit entsteht.

[0020] Mischungen mit azeotropem oder nahezu azeotropem Verhalten vermeiden den vorstehenden Nachteil, selbst wenn eine entflammbare Verbindung vorhanden ist.

[0021] Ein Azeotrop ist eine besondere Zusammensetzung, die einmalige chemischphysikalische, unerwartete und unvorhersehbare Eigenschaften aufweist, von denen die wichtigsten im folgenden aufgeführt werden.

[0022] Ein Azeotrop ist eine Mischung von zwei oder mehr Fluiden, welche die gleiche Zusammensetzung in der Dampfphase und in der flüssigen Phase aufweist, wenn sie unter festgelegten Bedingungen im Gleichgewicht ist.

[0023] Die azeotrope Zusammensetzung ist durch bestimmte Temperatur- und Druckwerte definiert; unter diesen Bedingungen gehen die Mischungen Phasenänderungen bei konstanter Zusammensetzung und Temperatur wie reine Verbindungen ein.

[0024] Nahezu azeotrop ist eine Mischung von zwei oder mehr Fluiden, die eine Dampfzusammensetzung aufweist, die im wesentlichen gleich zu der der Flüssigkeit ist, und Phasenänderungen eingeht, ohne im wesentlichen die Zusammensetzung und die Temperatur zu modifizieren. Eine Zusammensetzung ist nahezu azeotrop, wenn nach Verdampfung von 50% der flüssigen Ursprungsmasse bei einer konstanten Temperatur sich eine prozentuale Abweichung des Dampfdrucks zwischen der Anfangs- und Endzusammensetzung von weniger als 10% ergibt; im Fall eines Azeotrops wird keine Abweichung des Dampfdrucks zwischen der Anfangszusammensetzung und derjenigen festgestellt, die nach Verdampfung von 50% Flüssigkeit erhalten wird.

[0025] Azeotrope oder nahezu azeotrope Mischungen gehören zu den Fällen, die bedeutungsvolle Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz zeigen, sowohl positive als auch negative. Wie den Fachleuten bekannt, gilt dieses Gesetz für ideale Systeme.

[0026] Wenn derartige Abweichungen ausreichend markant sind, muss der Dampfdruck der Mischung im azeotropen Punkt daher durch Werte gekennzeichnet sein, die entweder kleiner oder größer als die der reinen Verbindungen sind.

[0027] Es ist offensichtlich, dass, wenn die Dampfdruckkurve der Mischung ein Maximum zeigt, dies einem Minimum der Siedetemperatur entspricht; umgekehrt entspricht ein Dampfdruckminimum einem Maximum der Siedetemperatur.

[0028] Die azeotrope Mischung weist nur eine Zusammensetzung für jeden Temperatur- und Druckwert auf.

[0029] Durch Änderung der Temperatur und des Drucks können aber mehrere azeotrope Zusammensetzungen ausgehend von den gleichen Komponenten erhalten werden.

[0030] Die Kombination von allen Zusammensetzungen der gleichen Komponenten, die ein Minimum oder ein Maximum in der Siedetemperatur bei unterschiedlichen Druckniveaus aufweisen, bilden z.B. einen azeotropen Zusammensetzungsbereich.

[0031] Hydrofluorpolyether, die in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, HFPE 1 und HFPE 2, werden durch Decarboxylierungsverfahren der Alkalisalze, die durch Hydrolyse und Salzbildung der entsprechenden Acylfluoride erhalten werden, unter Verwendung von in der Technik bekannten Verfahren erhalten. Die Decarboxylierung wird z.B. in Anwesenheit von Wasserstoffdonor-Verbindungen, z.B. Wasser, bei Temperaturen von 140 bis 170°C und unter einem Druck von mindestens 4 atm durchgeführt. Siehe z.B. EP 695775 und die darin angegebenen Beispiele.

[0032] Die Eigenschaften der beiden Hydrofluorpolyether, die in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind in Tabelle 1 im Vergleich mit CFC 11 und HCFC 141b bezüglich ODP und GWP angegeben.

[0033] Es ist festgestellt worden, dass die nahezu azeotropen Zusammensetzungen der Punkte II, III, IV, V,

VI nahezu azeotrop bleiben, auch wenn ein Teil von Difluormethoxybis(difluormethylether) durch bis zu 40 Gew.-% 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyldifluormethylether ersetzt wird. Sie werden als Treibmittel verwendet.

[0034] Das gleiche gilt für Zusammensetzungen der Punkte IX und X, wenn ein Teil von 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyldifluormethylether durch bis zu 40 Gew.-% Difluormethoxybis(difluormethylether) ersetzt wird. Sie werden als Treibmittel verwendet.

[0035] Das gleiche gilt für Zusammensetzungen der Punkte I und VII, worin ein Teil von Difluormethoxybis(difluormethylether) durch bis zu 50 Gew.-% 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyldifluormethylether ersetzt wird. Sie werden als Treibmittel verwendet.

[0036] Entsprechendes gilt für die Zusammensetzungen der Punkte VIII und X, worin ein Teil von 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyldifluormethylether durch bis zu 50 Gew.-% Difluormethoxybis(difluormethylether) ersetzt wird.

[0037] Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung sind ternäre, nahezu azeotrope Zusammensetzungen, die im wesentlichen bestehen aus:

		Gew.-%
XII)	Difluormethoxybis(difluormethylether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$);	1 - 64
	1,1,1,3,3-Pentafluorbutan ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC 365 mfc)	98 - 1
	Kohlenwasserstoff	1 - 35
XIII)	Difluormethoxybis(difluormethylether) ($\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$);	1 - 22
	1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC 356 ffa)	98 - 43
	Kohlenwasserstoff	1 - 35

die als Treibmittel verwendet werden.

[0038] Von den Kohlenwasserstoffen werden n-Pentan und Isopentan bevorzugt, bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%.

[0039] Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung sind azeotrope oder nahezu azeotrope Zusammensetzungen, die als Treibmittel zu verwenden sind, wie bei den Punkten I) bis XIII) und von A) bis M) beschrieben, wobei ein Teil von HFPE1 und/oder HFPE2 durch Hydrofluorpolyether mit der gleichen Struktur von HFPE1 oder HFPE2 in Mengen bis zu 10 Gew.-%, aber mit einem Siedepunkt im Bereich von 5 bis 80°C, ersetzt wird. Daher ist es möglich, sich auf Fluide zu beziehen, die im wesentlichen aus HFPE1 und/oder HFPE2 bestehen.

[0040] Die Zusammensetzungen, die an den Punkten I, II, IV, V, VI, VII, VIII, X, A, B, D, E, F, G, H und L angegeben sind, sind als Treibmittel für Polyurethan-Schaumstoffe bevorzugt und stellen aufgrund der guten Ausgewogenheit der Schaumbildungseigenschaften einen guten Ersatz für CFC 11 dar.

[0041] Die Polyurethan-Schaumstoffe, die mit den azeotropen oder nahezu azeotropen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, werden durch Reaktion zwischen Polyolen und Isocyanaten in Anwesenheit von Katalysatoren und anderen Additiven, die zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen gewöhnlich verwendet werden, unter Verwendung bekannter Verfahren erhalten. In Abhängigkeit von den gewünschten, herzustellenden Schäumen werden Polyole und Isocyanate verwendet, um in Kombination mit den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung die chemisch-physikalischen und mechanischen Eigenschaften zu erhalten, die für jede spezielle Anwendung erforderlich sind.

[0042] Ein anderer Vorteil der vorliegenden Erfindung auf dem Gebiet der Polyurethan-Schaumherstellung besteht darin, dass man in der Lage ist, die Affinität der genannten Mischungen mit den unterschiedlichen Ar-

ten von Polyolen, die für verschiedene Anwendungen verwendet werden, zu modulieren, um die gewünschten Erzeugnismerkmale im Hinblick auf Dichte, mechanische Eigenschaften und Isoliereigenschaften zu erhalten, deswegen mit der Möglichkeit einer allgemeineren Verwendung des Treibmittels, wobei in Abhängigkeit von den Anwendungen nur die Zusammensetzung geändert wird.

[0043] Azeotrope oder nahezu azeotrope Zusammensetzungen werden zu den Formulierungen in Mengen im Bereich von 1 bis 15 Gew.-% auf die Gesamtpräparation, einschließlich dieses Treibmittels, zugegeben. Bevorzugt sind 1,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugter 1,5 bis 8 Gew.-% auf die Gesamtformulierung für die Schaumherstellung.

[0044] Die genannten Zusammensetzungen können in vorteilhafter Weise in Kombination mit H₂O und/oder CO₂, z.B. Gasphase, verwendet werden.

[0045] Insbesondere können sie in Kombination mit Wasser verwendet werden, wie es in der Vergangenheit für CFC 11 und Formulierungen auf Basis von CF 11 "reduziert" erfolgte und heute gewöhnlich für Formulierungen auf Basis HCFC 141b erfolgt.

[0046] Wasser kann zu den Formulierungen in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 7 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-Teilen und bevorzugter 1 bis 4 Gew.-Teilen auf 100 Teile Polyol zugegeben werden.

[0047] Das CO₂ kann in Konzentrationen im Bereich von 0,6 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyol verwendet werden.

[0048] Die Mischungen der Erfindung können in Kombination mit Stabilisatoren verwendet werden, um die radikalischen Zersetzungsreaktionen zu beschränken, die wie bekannt durch die Temperatur, durch die Anwesenheit von Metallen und durch sehr reaktive Polyurethan-Formulierungen (z.B. aufgrund der Polyole und/oder der Katalysatoren basischer Natur, die in derartigen Formulierungen verwendet werden) begünstigt sind.

[0049] Die Abbaureaktionen, die insbesondere die Mischungen betreffen, die HFC 356 ffa und 365 mfc betreffen, können durch den Einsatz von Nitroparaffinen und/oder organischen Substanzen mit Doppelbindungen im Molekül verhindert oder reduziert werden.

[0050] Die Stabilisatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% verwendet.

[0051] Außerdem können die Zusammensetzungen, die an den Punkten I, II, III, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, A, B, C, G, H, I, L, M beschrieben sind, zur Herstellung von thermoplastischen Schaumstoffen verwendet werden. Diese Zusammensetzungen können als Treibmittel verwendet werden, vor allem für Polystyrol- und Polyethylen-Schaumstoffe; diese Materialien wurden in der Vergangenheit durch Verwendung von Dichlorfluormethan (CFC 12), CFC 11 oder Mischungen davon als Haupttreibmittel hergestellt. Derzeit werden Polystyrole und Polyethylene für Wärmeisolieranwendungen durch Verwendung von Mischungen auf HCFC-Basis (HCFC 22: Chlortrifluormethan; HFC 142b: 1-Chlor-1,1-difluorethan) hergestellt, die jedoch aufgrund der Umweltbelastung eingeschränkt wurden. Die obigen Zusammensetzungen der Erfindung, die zur Herstellung von Polystyrol- und Polyethylen-Schaumstoffen verwendet werden, können in vorteilhafter Weise in Kombination mit Treibmitteln verwendet werden, die ausgewählt sind aus CO₂, HFC 134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan), HFC 227ea, HFC 152a (1,1-Difluorethan), HFC 236ea (1,1,1,2,3,3-Hexafluorpropan) und deren binären Mischungen. Letztergenannte können in einer Menge bis zu 95 Gew.-% des Treibmittels verwendet werden. Die Menge des Treibmittels, die für die Synthese der thermoplastischen Polymer-Schaumstoffe zu verwenden ist, liegt im Bereich von 5 bis 30 Gew.-% des thermoplastischen Polymers.

[0052] Die folgenden Beispiele werden zur Erläuterung angegeben, aber nicht nur Beschränkung der vorliegenden Erfindung.

BEISPIEL 1

Auswertung des azeotropen oder nahezu azeotropen Verhaltens

[0053] Die Mischung mit bekannter Zusammensetzung und bekanntem Gewicht wird in eine kleine Glaszelle mit einem Innenvolumen von etwa 20 cm³ eingeleitet, die vorher evakuiert wurde und mit Metallverbindungen, Zufuhrventil und einem Drucktransducer ausgerüstet ist, um den Systemdampfdruck zu bestimmen.

[0054] Das Füllvolumenverhältnis beträgt am Anfang etwa 0,8 Vol.-%.

[0055] Die Zelle wird in einen Thermostaten eingeführt und die Temperatur langsam geändert, bis ein Dampfdruckgleichgewichtswert von 1,013 bar erhalten wird. Die entsprechende Temperatur wird aufgezeichnet und stellt die Siedetemperatur der Mischung bei 1,013 bar Druck dar.

[0056] Die Temperatur wird nahe an der Zelle im Gleichgewicht mit einem Thermometer gemessen, dessen Genauigkeit $\pm 0,01^\circ\text{C}$ beträgt; es wurde besondere Sorgfalt darauf gerichtet, dass die äußere Temperatur, die in dem Bad gemessen wird, tatsächlich die Innentemperatur der Zelle ist.

[0057] Durch Änderung der Mischungszusammensetzung ist es möglich, mögliche Abweichungen bezüglich des idealen Verhaltens abzuschätzen und damit die azeotrope Zusammensetzung zu identifizieren, die wie gesagt durch ein absolutes Minimum oder Maximum bezüglich der reinen Komponenten gekennzeichnet ist.

[0058] Um das azeotrope oder nahezu azeotrope Verhalten zu bestätigen, wurden die Mischung, die durch ein Minimum oder ein Maximum in der Siedetemperatur gekennzeichnet ist, und andere, die nahe am Azeotrop identifiziert wurden, einem Verdampfungstest bei der konstanten Azeotroptemperatur unterworfen.

[0059] Der Zellinhalt wird bei konstanter Temperatur durch Verdampfung entfernt, bis der Verlust 50 Gew.-% der ursprünglichen Menge entspricht.

[0060] Aus der Auswertung des Anfangs- und Enddrucks wird die prozentuale Abweichung des Dampfdrucks berechnet: wenn die Abnahme 0 ist, ist die Mischung unter diesen Bedingungen ein Azeotrop, wenn die Abnahme $< 10\%$ ist, ist ihr Verhalten nahezu azeotrop.

[0061] Es ist bekannt, dass eine nahezu azeotrope Mischung ein Verhalten aufweist, das mehr und mehr einem tatsächlichen Azeotrop gleicht, wenn die prozentuale Abweichung kleiner und kleiner und nahezu 0 ist.

[0062] Als weitere Bestätigung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens wurden zusammen mit den vorstehend angegebenen Auswertungen Analysen der Zusammensetzung von einigen Mischungen, dem Gegenstand der vorliegenden Erfindung, durch das gaschromatographische Verfahren vor und nach dem Verdampfungstest durchgeführt.

[0063] Die azeotropen Mischungen behielten die Zusammensetzung nach der Flüssigkeitsverdampfung innerhalb der Fehlergrenzen der Analyseverfahren unverändert bei, während im Fall von nahezu azeotropen Systemen begrenzte Abweichungen der Zusammensetzung festgestellt wurden.

[0064] Bei allen Messungen, die in den Tabellen 2 bis 13 angegeben sind, hat die visuelle Beobachtung der flüssigen Phase bei ihrer normalen Siedetemperatur bei jeder Geschwindigkeit gezeigt, dass keine Phasentrennungen stattfanden und dass die Lösungen klar und homogen waren.

TABELLE 1: Chemisch-physikalische und toxikologische Eigenschaften von Hydrofluorpolyethern

chemische Formel	$\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$	$\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{-CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$	CCl_3F CFC 11	CCl_2FCH_3 HCFC 141b
Molekülmasse	184,04	234,05	137,37	116,94
ODP CFC 11 = 1	0	0	1	0,11
GWP Lebensdauer, Jahre	< 10	< 10	55	10,8

TABELLE 2: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung
HCF₂OCF₂OCF₂H/n-Pentan

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	35,79
12,6	26,42
25,9	23,00
50,0	21,45
61,9	21,32
74,9	21,35
83,4	21,49
87,0	21,70
95,6	25,18
100	35,39

TABELLE 2a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/n-Pentan	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	ΔP/P x 100 (%)
61,9/38,1	21,32	1,013	0
50,3/49,7	21,32	1,010	2,47
84,3/15,7	21,32	1,006	3,08

TABELLE 3: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung
HCF₂OCF₂OCF₂H/Isopentan

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	27,18
14,2	21,02
20,4	20,00
39,5	17,70
61,0	17,40
63,1	17,35
80,1	17,68
90,4	19,80
100	35,39

TABELLE 4a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/Isopentan	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	$\Delta P/P \times 100$ (%)
63,0/37,0	17,35	1,013	0
39,0/61,0	17,35	1,003	1,49
79,8/20,2	17,35	1,003	4,79

TABELLE 4: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung HCF₂OCF₂OCF₂H/Aceton

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	56,50
28,1	57,88
41,7	58,11
51,0	57,98
61,2	56,63
74,8	53,62
100	35,39

TABELLE 4a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ Aceton	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	neue Zusammensetzung nach Verdampfung von 50 Gew.-% der Flüssigkeit (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/Aceton	$\Delta P/P \times 100$ (%)
41,7/58,3	58,11	1,013	41,8/58,2	0
28,0/72,0	58,11	1,021	31,1/68,9	0,88
50,4/49,6	58,11	1,019	49,7/50,3	1,37

TABELLE 5: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung
HCF₂OCF₂OCF₂H/HFC 365 mfc

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	40,09
10,0	36,89
20,0	34,92
30,0	33,71
40,1	33,01
50,1	32,66
60,1	32,60
75,0	33,13
80,0	33,54
100	35,39

TABELLE 5a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/HFC 365 mfc	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	ΔP/P x 100 (%)
60,1/39,9	32,60	1,013	0
21,0/78,9	32,60	0,937	5,21
82,1/17,9	32,60	0,968	7,73

TABELLE 6: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung
HCF₂OCF₂OCF₂H/HFC 365 ffa

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	24,71
10,1	24,16
19,9	24,05
29,9	24,22
40,0	24,65
49,9	25,29
60,1	26,24
70,1	27,60
80,1	29,65
100	35,39

TABELLE 6a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/HFC 365 ffa	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	$\Delta P/P \times 100$ (%)
19,9/80,1	24,05	1,013	0
4,2/95,8	24,05	1,000	0,41
38,2/61,8	24,05	0,994	2,21

TABELLE 7: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung HCF₂OCF₂OCF₂H/Methoxymethylmethylether

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	41,96
20,1	42,80
27,5	43,05
38,1	43,40
50,6	43,78
59,1	43,74
60,2	43,76
65,0	43,53
72,1	42,95
78,7	41,66
100	35,39

TABELLE 7a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/Methoxymethylmethylether	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	$\Delta P/P \times 100$ (%)
59,1/40,9	43,74	1,013	0
72,1/27,9	43,74	1,045	2,39
27,5/72,5	43,74	1,041	2,02

TABELLE 8: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung
HCF₂OCF₂OCF₂H/n-Hexan

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	68,00
15,4	43,86
34,0	35,15
50,8	33,12
65,6	32,42
74,7	32,10
78,1	32,15
90,1	32,22
100	35,39

TABELLE 8a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/n-Hexan	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	ΔP/P x 100 (%)
74,7/25,3	32,10	1,013	0
65,6/34,4	32,10	1,006	0,60
90,1/9,9	32,10	1,011	0,89

TABELLE 9: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung
HCF₂OCF₂CF₂OCF₂H/n-Pentan

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	35,79
17,3	31,75
29,1	31,52
60,8	31,2
68,0	31,04
72,1	31,08
74,3	31,15
79,3	31,25
84,3	31,77
93,4	35,83
100	58,21

TABELLE 9a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/n-Pentan	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	$\Delta P/P \times 100$ (%)
60,8/39,2	31,02	1,013	0
17,3/82,7	31,02	1,002	4,59
74,3/25,7	31,02	1,008	4,36

TABELLE 10: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung HCF₂OCF₂CF₂OCF₂H/Aceton

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	56,50
15,5	56,83
30,8	58,23
40,7	59,45
58,6	62,87
70,0	65,04
79,4	65,96
85,5	65,28
89,9	64,41
100	58,21

TABELLE 10a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ Aceton	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	neue Zusammensetzung nach Verdampfung von 50 Gew.-% der Flüssigkeit (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ Aceton	$\Delta P/P \times 100$ (%)
79,5/20,5	65,96	1,013	79,3/20,7	0
69,5/30,5	65,96	1,044	73,9/26,1	2,78
84,8/15,2	65,96	1,035	82,5/17,5	2,90

TABELLE 11: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung
HCF₂OCF₂CF₂OCF₂H/n-Hexan

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	68,00
20,6	56,24
39,7	48,81
59,9	46,74
73,8	46,66
78,7	46,76
89,9	49,00
100	58,21

TABELLE 11a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/n-Hexan	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	ΔP/P x 100 (%)
73,8/26,2	46,66	1,013	0
39,8/60,2	46,66	0,938	7,57
89,9/10,1	46,66	0,935	8,02

TABELLE 12: Auswertung der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar binäre Mischung
HCF₂OCF₂CF₂OCF₂H/Ethylalkohol

Zusammensetzung HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
0	78,50
20,6	72,35
48,9	63,70
62,6	60,12
80,0	57,33
89,7	56,07
94,7	55,65
98,0	55,75
99,0	56,02
100	58,21

TABELLE 12a: Auswertung des azeotropen und nahezu azeotropen Verhaltens durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ Ethylalkohol	Temperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	neue Zusammensetzung nach Verdampfung von 50 Gew.-% der Flüssigkeit (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ Ethylalkohol	$\Delta P/P \times 100$ (%)
94,7/5,3	55,65	1,013	95,0/5,0	0
79,4/20,6	55,65	0,954	75,6/24,4	1,26
99,0/1,0	55,65	1,005	99,3/0,7	2,99

TABELLE 13: Auswertung des azeotropen Verhaltens von ternären Mischungen durch Bestimmung der prozentualen Abweichung des Dampfdrucks nach Verdampfung von 50% der anfänglichen, flüssigen Masse

Ternäre Mischungen

ursprüngliche Zusammensetzung (Gew.-%) HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/Aceton	Siedetemperatur (°C)	Anfangsdruck (bar)	$\Delta P/P \times 100$ (%)
12,0/18,0/70,0	57,75	1,013	3,16
HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H/ HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H/ n-Pentan 30,0/20,0/50,0	25,50	1,013	0,30

BEISPIEL 2

Verwendung von Mischungen auf HFPE-Basis als Treibmittel für die Herstellung von starren Polyurethanen

[0065] Schaumstoffe wurden nach dem folgenden Verfahren hergestellt:

In einen Polyethylenzylinder (Durchmesser 12 cm; Höhe 18 cm) werden 100 g Polyol, die erforderliche Menge Wasser für jede Art von Formulierung und das für den Test verwendete Treibmittel gegeben.

[0066] Der Inhalt wird 1 min bei einer Geschwindigkeit von 1.900 U/min mit einem mechanischen Rührer gemischt, dann wird Isocyanat zugegeben und es wird bei der gleichen Geschwindigkeit 15 s weitergerührt.

[0067] Man lässt den Schaum bis zur Vervollständigung der Reaktion frei expandieren.

[0068] Ein Schaumteil wird aus dem mittleren Teil des Schaums zur visuellen Betrachtung der Homogenität, der Zelleigenschaften des Schaums und für die Dichtebestimmung entnommen.

[0069] Die Daten sind in Tabelle 15 im Vergleich mit jenen angegeben, die mit CFC 11 und HCFC 141b erhalten werden (Vergleichsbeispiele α und β).

TABELLE 14

	Beispiel α (Vgl.)	Beispiel β (Vgl.)	Beispiel γ	Beispiel δ	Beispiel ϵ
Polyolpolyether \clubsuit (g)	100	100	100	100	100
Wasser pbw (g)	2	2	2,6	2,7	2,6
Aminkatalysator \diamond pbw (g)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CFC 11 pbw (g)	30*				
HCFC 141b pbw (g)		28§			
HFPE1/HFC 365 mfc (60/40) pbw (g)			29,8*		
HFPE1/HFC 356 ffa (20) (80) pbw (g)				28,5*	
HFPE1/HFPE2/n-Pentan (18) (72) (10) pbw (g)					33*
Isocyanat \spadesuit pbw (g)	160	160	170	175	170
Dichte kg/m ³	30	29,7	30,0	29,8	30,0
Aussehen Schaum	gut	gut	gut	gut	gut

HFPE1 = $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{H}$

HFPE2 = $\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$

*: nicht entflammbar

§: entflammbar

\clubsuit : Polyolpolyether mit einer Hydroxylzahl von 500 mg KOH/g und mit Silicontensid

\diamond : N,N-Dimethylcyclohexylamin

\spadesuit : polymeres Methylendiphenylisocyanat (MDI) – DESMODUR® 44V20 von Bayer

pbw: Gewichtsteile pro 100 g Polyol

[0070] Die Mischungen auf HFPE-Basis ermöglichen die Bildung von Polyurethanschäumen mit guter Homogenität und guten Zelleigenschaften mit Dichten, die denen der Referenzprodukte ähneln.

[0071] Ausreichend niedrige Dichten (etwa 30 kg/m³ werden mit Mengen von fluoriertem Treibmittel und Wasser erhalten, die mit den Mengen vergleichbar sind, die bei den Referenzformulierungen mit CFC 11 und HCFC 141b erhalten werden.

[0072] Ein weiterer Vorteil, der durch die HFPE enthaltenden Mischungen gegeben ist, besteht darin, die Entflammbarkeit aufgrund der anderen entflammbaren Komponenten, die in der Mischung vorhanden sind (n-Pentan, HFC 365 mfc, HFC 356 ffa) zu beseitigen oder zu begrenzen, mit bemerkenswerten Vorteilen im Hinblick auf die Handhabung des Treibmittels und das Verhalten bei Feuer für die Polyurethan-Enderzeugnisse.

Patentansprüche

1. Verwendung von azeotropen oder nahezu azeotropen Zusammensetzungen auf Basis von Difluormethoxybis(difluormethylether) (HFPE₁) und/oder 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyldifluormethylether (HFPE₂) als Treibmittel mit geringer Umweltbelastung, im wesentlichen bestehend aus:

		Zusammensetzung Gew.-%
I)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); n-Pentan	1 - 95 99 - 5
II)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); Isopentan	1 - 99 99 - 1
III)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); Dimethylketon (Aceton)	1 - 60 99 - 40
IV)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ , HFC 365 mfc)	1 - 99 99 - 1
V)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HFC 356 ffa)	1 - 40 99 - 60
VI)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); Methoxymethylmethylether	1 - 96 99 - 14
VII)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	30 - 99 70 - 1

VIII)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Pentan	1 - 93 99 - 7
IX)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); Dimethylketon (Aceton)	30 - 99 70 - 1
X)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	15 - 99 85 - 1
XI)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); Ethylalkohol	5 - 99 95 - 1

2. Verwendung von azeotropen oder nahezu azeotropen Zusammensetzungen nach Anspruch 1, im wesentlichen bestehend aus:

		Zusammensetzung Gew.-%
I)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); n-Pentan	25 - 95 75 - 5
II)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); Isopentan	25 - 98 75 - 2
III)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); Dimethylketon (Aceton)	20 - 60 80 - 40
IV)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ , HFC 365 mfc)	10 - 98 90 - 2
V)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	10 - 40

	1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HFC 356 ffa)	90 - 60
VI)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); Methoxymethylmethylether	25 - 96 75 - 14
VII)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	35 - 98 65 - 2
VIII)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Pentan	25 - 93 75 - 7
IX)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); Dimethylketon (Aceton)	50 - 98 50 - 2
X)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	25 - 98 75 - 2
XI)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); Ethylalkohol	10- 98 90 - 2

3. Verwendung von azeotropen Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 und 2, für die entsprechend ein absolutes Minimum oder Maximum der Siedetemperatur bei einem Druck von 1,013 bar bezüglich der reinen Produkte festgestellt wird, die folgendermaßen definiert sind:

A)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); n-Pentan	62 Gew.-% 38 Gew.-%
B)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	63 Gew.-%

	Isopentan	36 Gew.-%
C)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); Dimethylketon (Aceton)	42 Gew.-% 58 Gew.-%
D)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ , HFC 365 mfc)	60 Gew.-% 40 Gew.-%
E)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HFC 356 ffa)	20 Gew.-% 80 Gew.-%
F)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); Methoxymethylmethylether	59 Gew.-% 41 Gew.-%
G)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	75 Gew.-% 25 Gew.-%
H)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Pentan	61 Gew.-% 39 Gew.-%
I)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); Dimethylketon (Aceton)	79 Gew.-% 21 Gew.-%
L)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	74 Gew.-% 26 Gew.-%
M)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); Ethylalkohol	95 Gew.-% 5 Gew.-%

4. Verwendung von nahezu azeotropen Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 und 2 als Treibmittel, im wesentlichen bestehend aus:

		Zusammensetzung Gew.-%
II)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 99
	Isopentan	99 - 1
III)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 60
	Dimethylketon (Aceton)	99 - 40
IV)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 99
	1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ , HFC 365 mfc)	99 - 1
V)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 40
	1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HFC 356 ffa)	99 - 60
VI)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H);	1 - 96
	Methoxymethylmethylether	99 - 14

wobei der Difluormethoxybis(difluormethylether)-Teil bis zu 40 Gew.-% 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl-difluormethylether enthält.

5. Verwendung von nahezu azeotropen Zusammensetzungen als Treibmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, im wesentlichen bestehend aus:

		Zusammensetzung Gew.-%
IX)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H);	30 - 99
	Dimethylketon (Aceton)	70 - 1
X)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H);	15 - 99
	n-Hexan	85 - 1

wobei 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl-difluormethylether bis zu 40 Gew.-% Difluormethoxybis(difluormethylether) enthält.

6. Verwendung von nahezu azeotropen Zusammensetzungen als Treibmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, im wesentlichen bestehend aus:

		Zusammensetzung Gew.-%
I)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); n-Pentan	1 - 95 99 - 5
VII)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	30 - 99 70 - 1

wobei Difluormethoxybis(difluormethylether) bis zu 50% 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyldifluormethylether enthält.

7. Verwendung von nahezu azeotropen Zusammensetzungen als Treibmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, im wesentlichen bestehend aus:

		Zusammensetzung Gew.-%
VIII)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Pentan	1 - 93 99 - 7
X)	1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyl- difluormethylether (HCF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCF ₂ H); n-Hexan	15 - 99 85 - 1

wobei 1-Difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethyldifluormethylether bis zu 50 Gew.-% Difluormethoxybis(difluormethylether) enthält.

8. Verwendung von ternären, nahezu azeotropen Zusammensetzungen als Treibmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, im wesentlichen bestehend aus:

		Zusammensetzung Gew.-%
XII)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ , HFC 365 mfc) Kohlenwasserstoff	1 - 64 98 - 1 1 - 35
XIII)	Difluormethoxybis(difluormethylether) (HCF ₂ OCF ₂ OCF ₂ H); 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃ , HFC 356 ffa) Kohlenwasserstoff	1 - 22 98 - 43 1 - 35

9. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 8, wobei der Kohlenwasserstoff zwischen n-Pentan und Isopentan ausgewählt wird.

10. Verwendung von Zusammensetzungen nach Anspruch 9, wobei der Kohlenwasserstoff im Bereich von 1-20 Gew.-% vorhanden ist.

11. Verwendung von azeotropen oder nahezu azeotropen Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei der Etheranteil HFPE1 und/oder HFPE2 mindestens bis zu 10 Gew.-% Hydrofluorpolyether mit

der gleichen Struktur, aber mit einem Siedepunkt im Bereich von 5 bis 80°C enthalten kann.

12. Verwendung von Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 7 und 11, die unter den Punkten I, II, IV, V, VI, VII, VIII, X, A, B, D, E, F, G, H und L aufgeführt sind, als Treibmittel zur Herstellung von Polyurethanen.

13. Verwendung von Zusammensetzungen nach Anspruch 12 in Mengen im Bereich von 1 bis 15 Gew.-% auf die Gesamtherstellung, einschließlich des gleichen Treibmittels; bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-% und bevorzugter 1,5 bis 8 Gew.-% auf die Gesamtformulierung für die Schaumherstellung.

14. Verwendung von Zusammensetzungen nach Anspruch 12 in Kombination mit H₂O und/oder CO₂.

15. Verwendung von Zusammensetzungen nach Anspruch 14, wobei die Wassermenge im Bereich von 0,5 bis 7 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-Teilen und bevorzugter 1 bis 4 Gew.-Teilen auf 100 Teile Polyol liegt.

16. Verwendung von Zusammensetzungen nach Anspruch 14, wobei die CO₂-Menge im Bereich von 0,6-10 Teilen, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-Teilen, auf 100 Teile Polyol liegt.

17. Verwendung von Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 16, wobei Stabilisatoren für radikalische Zersetzungsreaktionen zugesetzt werden, deren Konzentration im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% bezüglich des Treibmittels liegt.

18. Verwendung von den Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 11, die unter den Punkten I, II, III, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, A, B, C, G, H, I, L und M aufgeführt sind, als Treibmittel für thermoplastische Polymere.

19. Verwendung von Zusammensetzungen nach Anspruch 18 in Kombination mit Treibmitteln physikalischer Art, ausgewählt aus CO₂, HFC 134a, HFC 227ea, HFC152a (1,1-Difluorethan), HFC 236ea (1,1,1,2,3,3-Hexafluorpropan) oder binären Mischungen davon.

20. Verwendung der Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 18 und 19 in Mengen im Bereich von 5 bis 30 Gew.-% auf das thermoplastische Polymer.

21. Verwendung der Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 11 und 18 bis 20, wobei Stabilisatoren für radikalische Zersetzungsreaktionen zugesetzt werden, wobei deren Konzentration im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% bezüglich des Treibmittels liegt.

22. Polyurethanzusammensetzungen, umfassend Treibmittelzusammensetzungen nach den Ansprüchen 12 bis 17.

23. Zusammensetzungen von thermoplastischen Polymeren nach den Ansprüchen 18 bis 21.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen