



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105567172 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201610092492. 0

(22) 申请日 2005. 04. 29

(30) 优先权数据

10/837526 2004. 04. 29 US

(62) 分案原申请数据

200580022108. X 2005. 04. 29

(71) 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 R. R. 辛 H. T. 范 L. E. 赫雷纳

J. N. 迪林格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 石克虎

(51) Int. Cl.

C09K 5/04(2006. 01)

C09K 3/30(2006. 01)

C08J 9/14(2006. 01)

A61K 9/12(2006. 01)

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

四氟丙烯和氟代烃的类共沸物组合物

(57) 摘要

提供了包括四氟丙烯和氟代烃的类共沸物组合物及其应用,包括用于制冷剂组合物、制冷系统、发泡剂组合物和气溶胶推进剂的应用。

1. 一种类共沸物组合物,其包括有效量的反式-1,3,3,3-五氟丙烷(transHFO-1234ze)和选自1,1-二氟乙烷(“HFC-152a”)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(“HFC-227ea”)、1,1,1,2,-四氟乙烷(“HFC-134a”)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(“HFC-125”)以及这些当中的两种或多种的组合的化合物。

2. 权利要求1的类共沸物组合物,其包括有效量的transHFO-1234ze和选自1,1-二氟乙烷(“HFC-152a”)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(“HFC-227ea”)、1,1,1,2,-四氟乙烷(“HFC-134a”)和1,1,1,2,2-五氟乙烷(“HFC-125”)的组分。

3. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由大于0~约75重量%的transHFO-1234ze和约25~小于100重量%的HFC-134a组成。

4. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由大于0~约60重量%的transHFO-1234ze和约40~小于100重量%的HFC-134a组成。

5. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由约1~约40重量%的transHFO-1234ze和约60~约99重量%的HFC-134a组成。

6. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由约5~约35重量%的transHFO-1234ze和约65~约95重量%的HFC-134a组成。

7. 一种根据权利要求1的类共沸物组合物,其在约14.4 psia的压力具有约-26℃~约-23℃的沸点。

8. 一种根据权利要求6的类共沸物组合物,其在约14.4 psia的压力具有约-26℃~约-23℃的沸点。

9. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由大于0~约75重量%的transHFO-1234ze和约25~小于100重量%的HFC-125组成。

10. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由大于0~约60重量%的transHFO-1234ze和约40~小于100重量%的HFC-125组成。

11. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由约1~约40重量%的transHFO-1234ze和约60~约99重量%的HFC-125组成。

12. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由约2~约15重量%的transHFO-1234ze和约85~约98重量%的HFC-125组成。

13. 一种根据权利要求12的类共沸物组合物,其在约14.4 psia的压力具有约-26℃~约-23℃的沸点。

14. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由大于0~约75重量%的transHFO-1234ze和约25~小于100重量%的HFC-152a组成。

15. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由大于0~约50重量%的transHFO-1234ze和约50~小于100重量%的HFC-152a组成。

16. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由约15~约30重量%的transHFO-1234ze和约70~约85重量%的HFC-152a组成。

17. 一种根据权利要求16的类共沸物组合物,其在约14.4 psia的压力具有约-26℃~约-23℃的沸点。

18. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由0以上~约75重量%的HFC-227ea和约25~小于100重量%的transHFO-1234ze组成。

19. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由0以上~约50重量%的HFC-227ea和约50~小于100重量%的transHFO-1234ze组成。

20. 权利要求1的类共沸物组合物,其基本上由约5~约35重量%的HFC-227ea和约65~约95重量%的transHFO-1234ze组成。

21. 一种根据权利要求20的类共沸物组合物,其在约14.4 psia的压力具有约-17℃~约-19℃的沸点。

22. 一种组合物,其包括权利要求1的组合物和至少一种辅助剂,所述辅助剂选自辅助润滑剂、增容剂、表面活性剂、辅助抑燃剂、增溶剂、分散剂、孔稳定剂、化妆品、抛光剂、药剂、清洁剂、阻燃剂、色料、化学消毒剂、稳定剂、多元醇、多元醇预混组分和这些当中的两种或多种的组合。

23. 一种传热组合物,其包括权利要求22的组合物并且其中所述辅助剂包括至少一种润滑剂。

24. 权利要求23的传热组合物,其中所述辅助润滑剂选自矿物油、硅油、聚烷基苯(PAB)、多元醇酯(POE)、聚亚烷基二醇(PAG)、聚亚烷基二醇酯(PAG酯)、聚乙烯醚(PVE)、聚(α -烯烃)(PAO)和这些的组合。

25. 权利要求24的传热组合物,其中所述辅助剂还包括至少一种增容剂。

26. 权利要求25的传热组合物,其包括约0.5~约5重量%的所述至少一种增容剂。

27. 权利要求24的传热组合物,其中所述辅助润滑剂的总量为传热组合物的约5~约50重量%。

28. 权利要求23的传热组合物,其包括一种或多种辅助抑燃剂。

29. 权利要求28的传热组合物,其中所述一种或多种抑燃剂的总量为传热组合物的约0.5重量%~约30重量%。

30. 一种传热组合物,其包括权利要求1的类共沸物组合物。

31. 一种传热组合物,其包括至少约50重量%的权利要求1的组合物。

32. 一种制冷剂,其包括权利要求31的传热组合物。

33. 一种制冷系统,其包括权利要求32的传热组合物。

34. 一种权利要求33的制冷系统,其选自汽车空调系统、住宅空调系统、商业空调系统、住宅冷藏系统、住宅冷冻系统、商业冷藏系统、商业冷冻系统、冷却空调系统、冷却制冷系统、热泵系统和这些系统当中的两种或多种的组合。

35. 一种发泡剂,其包括权利要求1的类共沸物组合物。

36. 一种发泡剂,其包括至少约5重量%的权利要求1的类共沸物组合物。

37. 一种可发泡组合物,其包括一种或多种能够形成泡沫的成分和权利要求1的类共沸物组合物。

38. 权利要求37的可发泡组合物,其中所述一种或多种能够形成泡沫的成分包括一种或多种能够形成选自热塑泡沫、聚苯乙烯泡沫、聚乙烯泡沫、低密度聚乙烯泡沫、挤出热塑泡沫、聚氨酯泡沫和聚异氰脲酸酯泡沫的泡沫的成分。

39. 权利要求38的可发泡组合物,其还包括至少一种添加剂,所述添加剂选自分散剂、孔稳定剂、表面活性剂、阻燃剂和这些当中的两种或多种的组合。

40. 一种由权利要求37的可发泡组合物形成的泡沫。

41. 一种包括权利要求40的泡沫的闭孔泡沫。
42. 一种替换制冷系统中含有的现有制冷剂的方法,其包括从所述系统中除去至少一部分所述现有制冷剂和通过将包括权利要求1的组合物的制冷剂组合物引入到所述系统中来替换至少一部分所述现有制冷剂。
43. 权利要求42的方法,其中所述现存制冷剂选自HFC-134a、R-12、R-500、HFC-152a和HFC-22以及这些制冷剂的组合。
44. 权利要求42的方法,其中所述现存制冷系统包括至少一台具有第一排量的第一压缩机,并且还包括将所述第一压缩机从该系统中去除并在所述系统中嵌入至少一台具有比所述第一压缩机更大的排量的第二压缩机的步骤。
45. 权利要求42的方法,其中所述现有制冷系统选自汽车空调系统、住宅空调系统、商业空调系统、住宅冷藏系统、住宅冷冻系统、商业冷藏系统、商业冷冻系统、冷却空调系统、冷却制冷系统、热泵系统和这些系统当中的两种或多种的组合。
46. 权利要求42的方法,其中所述根据权利要求1的制冷剂具有不大于约1000的全球变暖潜势(GWP)。
47. 一种可喷雾组合物,其包括待喷雾材料和包括权利要求1的类共沸物组合物的推进剂。
48. 气溶胶形式的权利要求47的可喷雾组合物。
49. 权利要求48的可喷雾组合物,其中所述材料选自化妆品、清洁剂、润滑剂和药物材料。
50. 权利要求49的可喷雾组合物,其包括药物材料且其中所述药物材料是药或生物活性材料。
51. 一种对物品进行消毒的方法,其包括使所述物品与包括权利要求1的组合物的组合物接触。
52. 一种用于冷却物品的方法,其包括冷凝权利要求1的组合物和此后在待冷却的物品的附近蒸发所述组合物。
53. 一种用于加热物品的方法,其包括在待加热的物品的附近冷凝权利要求1的组合物和此后蒸发所述组合物。
54. 一种发泡剂,其包括至少约50重量%的权利要求1的组合物。
55. 一种对物品进行消毒的方法,其包括使所述物品与包括权利要求1的组合物的组合物接触。
56. 一种可喷雾组合物,其包括待喷雾材料和包括权利要求1的组合物的推进剂。
57. 权利要求56的可喷雾组合物,其中所述可喷雾组合物是气溶胶。
58. 权利要求56的可喷雾组合物,其中所述待喷雾材料选自化妆品、清洁剂、抛光剂和药物材料。
59. 权利要求58的可喷雾组合物,其包括药物材料且其中所述药物材料是药或生物活性材料。

四氟丙烯和氟代烃的类共沸物组合物

[0001] 本申请是于2006年12月29日进入国家阶段,申请号为200580022108.X,发明名称为“四氟丙烯和氟代烃的类共沸物组合物”的PCT申请(国际申请日:2005年4月29日;国际申请号:PCT/US2005/014874)的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明总的来说涉及包括1,1,3,3-四氟丙烯的组合物。更具体地说,本发明提供包括1,1,1,3-四氟丙烯的类共沸物组合物及其应用。

背景技术

[0003] 碳氟化合物基流体已广泛地用于许多应用中的工业中,包括作为制冷剂、气溶胶推进剂、发泡剂、传热介质以及气体电介质。因为与这些流体中的一些的使用相关的可疑的环境问题,包括与之相关的相对高的全球变暖潜势,所以希望使用低乃至零臭氧消耗潜势的流体,如氟代烃(“HFC”)。因此,希望使用不含氯氟碳(“CFC”)或氯氟烃(“HCFC”)的流体。此外,一些HFC流体可能具有与之相关的相对高的全球变暖潜势,这就希望使用全球变暖潜势尽可能低同时维持希望的使用性能的氟代烃或其它氟化流体。另外,希望使用单组分流体或在沸腾或蒸发时基本上不分馏的类共沸物的混合物。然而,由于共沸混合物形成是不容易预测的,新的、环境安全的、非分馏混合物的鉴定是复杂的。

[0004] 工业界正在持续地寻找可提供替代方案的、且被认为是CFC和HCFC在环境上更安全的替代品的新的碳氟化合物基混合物。尤其感兴趣的是既含有臭氧消耗潜势低的氟代烃又含有臭氧消耗潜势低的其它卤代化合物的混合物。这样的混合物和它们的用途是本发明的主题。

发明内容

[0005] 本发明人已开发了数个有助于满足对CFC和HCFC的替代品的持续需要的组合物。根据一些实施方案,本发明提供包括或基本上由1,1,1,3-四氟丙烯(“HF0-1234ze”)、优选反-1,1,1,3-四氟丙烯(“transHF0-1234ze”)和至少一种选自1,1-二氟乙烷(“HFC-152a”)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(“HFC-227ea”)、1,1,1,2,2-四氟乙烷(“HFC-134a”)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(“HFC-125”)及这些当中的两种和多种的组合的化合物组分组成的类共沸物组合物。这样,本发明通过提供类共沸物组合物克服了上述的缺点,在优选的实施方案中,所述类共沸物组合物基本上不含CFC和HCFC并且显示出相对恒定的沸点和蒸气压特性。

[0006] 优选的本发明组合物倾向于显示出使得它们特别适合于包括作为汽车空调和热泵系统中的以及固定空调和制冷中的制冷剂在内的许多应用的特性。特别是,申请人已确认本组合物倾向于显示出相对低的全球变暖潜势(“GWP”),优选低于约1000,更优选低于约500,并更加优选低于约150。本组合物的优选实施方案也倾向于具有与常规的HFC制冷剂例如HFC-134a相类似或更高的制冷量。因此,申请人已确认这样的组合物可非常有利地用于许多应用,包括作为制冷剂、气溶胶和其它应用中的CFC如二氯二氟甲烷(CFC-12)、

HCFC如氯二氟甲烷(HCFC-22)和HFC如四氟乙烷(HFC-134a)以及HFC和CFC的组合如CFC-12和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)的组合(CFC-12: HFC-152a质量比为73.8: 26.2的组合,被称为R-500)的替代品。

[0007] 此外,申请人还意外地认识到本发明的类共沸物组合物存在并且可按照本文中所含的教导容易地形成。因此,本发明的一个方面提供制备类共沸物组合物的方法,该方法包括以有效形成类共沸物组合物的量将HF0-1234、优选HF0-1234ze且更优选transHF0-1234ze与选自1,1-二氟乙烷(“HFC-152a”)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(“HFC-227ea”)、1,1,1,2,- 四氟乙烷(“HFC-134a”)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(“HFC-125”)和这些当中的两种或多种的组合物混合的步骤。

[0008] 在本文中术语“HF0-1234”用于指所有四氟丙烯。在四氟丙烯当中包括HF0-1234yf以及顺-和反-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)。在本文中术语HF0-1234ze一般用于指1,3,3,3-四氟丙烯,不论其是为顺式或反式。术语“cisHF0-1234ze”和“transHF0-1234ze”在本文中分别用于描述顺式和反式的1,3,3,3-四氟丙烯。因此术语“HF0-1234ze”在其范围内包括cisHF0-1234ze、transHF0-1234ze以及这些的所有组合和混合物。

[0009] 虽然cisHF0-1234ze和transHF0-1234ze的性质至少在某些方面不同,且尽管本发明的类共沸物组合物主要基于transHF0-1234ze,但是预期在一些实施方案中cisHF0-1234ze形式可以以不否定类共沸物组合物的基本性质的量存在。因此应理解,术语“HF0-1234ze”和1,3,3,3-四氟丙烯是指两种立体异构体,使用此术语旨在表明顺式和反式中的每一种都适用和/或都可用于所述的用途,除非另有说明。

[0010] HF0-1234 化合物是已知物质,并且列在Chemical Abstracts(化学文摘)数据库中。在美国专利No. 2,889,379、No. 4,798,818和No. 4,465,786中描述了通过各种饱和和不饱和的含卤C3化合物的催化蒸气相氟化来制备氟丙烯如 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$,所述专利均引入本文作为参考。EP 974,571也引入本文作为参考,其公开了通过使1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)在蒸气相中与铬基催化剂在高温下接触、或者在液相中与KOH、NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的醇溶液接触来制备1,1,1,3-四氟丙烯。此外,结合标题为“制备氟丙烯的方法(Process for Producing Fluoropropenes)”、具有代理案号(H0003789 (26267))的未决美国专利申请概括性地描述了用于制备根据本发明的化合物的方法,该申请也引入本文作为参考。

[0011] 另外,申请人已确认本发明的类共沸物组合物显示出使它们有利地用作或用于许多应用的性质,包括用作传热组合物(包括作为汽车空调和热泵系统中的以及固定空调、热泵和制冷系统中的制冷剂)、发泡剂、推进剂和稳定剂。因此,本发明的另一方面提供本发明的一种或多种类共沸物组合物以及与其它应用相关的方法。

[0012] 在另一实施方案中,本发明的组合物可以用作可喷雾组合物中的推进剂,单独或者与已知的推进剂组合。所述推进剂组合物包括本发明的组合物,更优选基本上由本发明的组合物组成,甚至更优选由本发明的组合物组成。被与惰性成分、溶剂和其它材料一起喷雾的活性成分也可以存在于可喷雾混合物中。优选,可喷雾组合物是气溶胶。要被喷雾的适合活性材料包括而限于化妆材料如除臭剂、香水、头发定型剂、清洁剂(cleaning solvent)、润滑剂以及药物材料如抗哮喘药物。

[0013] 本发明的组合物在涉及气溶胶组合物的方法和系统中尤其是在药物组合物、清洗

组合物和其它可喷雾组合物中具有特别的优势。本领域的技术人员无需过多试验就能够容易地使本发明的组合物适合于这样的应用。

[0014] 类共沸物组合物

在本文中，术语“类共沸物的”旨在其广义上包括严格共沸的组合物和表现像共沸混合物的组合物。根据基本原理，流体的热力学状态是由压力、温度、液体组成和蒸气组成确定的。共沸混合物是二或多组分的系统，其中液体组成和蒸气组成在规定的温度和压力下相同。实际上，这意味着共沸混合物的组分是恒沸的并且在相变期间不会分离。

[0015] 类共沸物组合物是恒沸的或基本上是恒沸的。换言之，对于类共沸物组合物，在沸腾或蒸发期间形成的蒸气组成与原液体组成相同或基本相同。因此，随着沸腾或蒸发，如果有的话，液体组成也仅在很小或可以忽略的程度上变化。这与非类共沸物组合物相反，非类共沸物中的液体组成在沸腾或蒸发期间在相当大的程度上变化。在所指明的范围内的本发明的所有类共沸物组合物以及在这些范围之外的某些组合物是类共沸物的。

[0016] 本发明的类共沸物组合物可以包括不形成新的类共沸物的系统的附加组分，或不在第一馏分中的附加组分。第一馏分是蒸馏塔在全回流条件下显示出稳态运行之后获取的初馏分。一种确定一种组分的添加是否形成新的类共沸物的系统以至于是在本发明范围之外的方法是在预期将非共沸混合物分离成单独组分的条件下蒸馏具有该组分的组合物样品。如果含有附加组分的混合物是非类共沸物的，则附加组分就会从类共沸物的组分中分馏出来。如果混合物是类共沸物的，则会获得很有限的第一馏分，所述第一馏分含有全部混合物组分并且是恒沸的或表现为单一物质。

[0017] 由此得出，类共沸物组合物的另一特性是：有一系列含有不定比例的相同组分的类共沸物的或恒沸的组合物。所有这样的组合物均由术语“类共沸物的”和“共沸的”来涵盖。例如，众所周知，在不同压力下给定共沸物的组成会至少稍微地变化，该组合物的沸点同样如此。因此，A和B的共沸物表示唯一类型的关系，但是具备取决于温度和/或压力可变的组成。由此可见，对于类共沸物组合物，有一系列含有不定比例的相同组分的类共沸物组合物。所有这样的组合物均由本文中使用的术语“类共沸物的”来涵盖。

[0018] 本领域中公认，不可能预测共沸物的形成。（参见，例如，美国专利No. 5,648,017（第3栏，第64-65行）和美国专利No. 5,182,040（第3栏，第62-63行），二者都引入本文作为参考）。申请人意外发现，HF0-1234和HFC尤其是上面所描述的HFC形成类共沸物组合物。

[0019] 根据一些优选的实施方案，本发明的类共沸物组合物包括并且优选基本上由有效量的 HF0-1234和上述HFC组成。本文中所使用的术语“有效量”是指各组分在与其它组分组合时导致本发明的类共沸物组合物的形成的量。

[0020] 可通过混合有效量的HF0-1234和优选液体形式的选自1,1-二氟乙烷（“HFC-152a”）、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷（“HFC-227ea”）、1,1,1,2-四氟乙烷（“HFC-134a”）、1,1,1,2,2-五氟乙烷（“HFC-125”）和这些当中的两种或多种的组分的组分来制备本发明的类共沸物组合物。可采用本技术领域已知的用于混合两种或多种组分以形成组合物的许多方法中的任何一种来作为制备类共沸物组合物的本发明方法。例如，作为间歇式或连续反应和/或工艺的一部分，可以用手和/或通过机械来混合、掺合或者混合transHF0-1234ze和HFC-152a，或经由两种或多种这样的步骤的组合。按照本文中的公开内容，本领域的技术人员不用过分试验就能很容易地制备本发明的类共沸物组合物。

[0021] 优选,这样的类共沸物组合物包括并优选基本上由大于0~约99重量%的HF0-1234、优选 transHF0-1234ze和约1重量%~小于100重量%的一种或多种选自1,1-二氟乙烷(“HFC-152a”)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(“HFC-227ea”)、1,1,1,2,-四氟乙烷(“HFC-134a”)和1,1,1,2,2-五氟乙烷(“HFC-125”)的组分组成。本领域的技术人员会意识到,制备transHF0-1234ze通常会生成包括少部分不是transHF0-1234ze的化合物。例如,通常会预期称为transHF0-1234ze的产品包括较少百分比例如约0.5重量%至约1重量%的其它组分,尤其包括cisHF0-1234ze和/或HF0-1234yf。本文中使用的术语“基本由transHF0-1234ze组成”旨在通常包括这样的成分。

[0022] 更优选,本发明的类共沸物组合物包括并且优选基本上由约5重量%~约90重量%的HF0-1234、优选transHF0-1234ze和约10重量%~约90重量%的一种或多种选自1,1-二氟乙烷(“HFC-152a”)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(“HFC-227ea”)、1,1,1,2,-四氟乙烷(“HFC-134a”)和1,1,1,2,2-五氟乙烷(“HFC-125”)的组分组成。其它优选的组合物包括或者基本上由大于0~约60重量%的HF0-1234、优选transHF0-1234ze和约40重量%~小于100重量%的一种或多种选自1,1-二氟乙烷(“HFC-152a”)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(“HFC-227ea”)、1,1,1,2,-四氟乙烷(“HFC-134a”)和1,1,1,2,2-五氟乙烷(“HFC-125”)的组分组成。除非另有说明,在本文中所报告的所有重量百分数都是基于所述类共沸物组合物中的HF0-1234和选自所述组中的一种或多种组分的总重量。

[0023] 根据一些优选的实施方案,本发明的transHF0-1234ze类共沸物组合物在约14 psia具有约-15℃~约-50℃、并更优选约-28℃~约-50℃的沸点。在一些优选的实施方案中,本发明的组合物具有约-23℃±2℃的沸点。在其它优选的实施方案中,本发明的组合物具有约-18℃±1℃的沸点。此外,在其它优选的实施方案中,本发明的组合物具有约-47℃±2℃的沸点。优选,本发明的含HF0-1234的组合物是基本上均相的类共沸物组合物。

[0024] HF0-1234/HFC-134a

本发明的一些优选实施方案提供包括transHF0-1234ze和HFC-134a的类共沸物组合物。优选,本发明的新的类共沸物组合物包括有效量的transHF0-1234ze和HF0-134a。这些实施方案优选提供包括并且优选基本上由大于0~约75重量%的transHF0-1234ze和约25重量%~小于100重量%的HFC-134a、更优选大于0~约60重量%的transHF0-1234ze和约40重量%~小于100重量%的HF0-134a、甚至更优选约1%~约40重量%的transHF0-1234ze和约60重量%~约99重量%的HFC-134a组成的类共沸物组合物。在一些优选的实施方案中,类共沸物组合物包括并且优选基本上由约5重量%~约35重量%的transHF0-1234ze和约65重量%~约95重量%的HF0-134a组成。

[0025] 优选,本发明的HF0-1234/HFC-134a组合物在约14 psia具有约-26℃~约-23℃的沸点。

[0026] 优选,本发明的HF0-1234/HFC-134a组合物在约14 psia具有约-25±3℃的沸点。在一些实施方案中,所述组合物具有优选约-25±2℃、并且更优选-25±1℃的沸点,均在约14 psia测定。

[0027] 优选这些实施方案中的HF0-1234是transHF0-1234ze。

[0028] HF0-1234/HFC-125

在一些其它的优选实施方案中,本发明提供包括transHF0-1234ze和HFC-125的类共沸

物组合物。优选,本发明的这样的新的类共沸物组合物包括或基本上由有效量的transHF0-1234ze和HFC-125组成。这些实施方案优选提供包括并且优选基本上由大于0~约99重量%的transHF0-1234ze和约1重量%~小于100重量%的HFC-125、更优选大于0~约75重量%的transHF0-1234ze和约25重量%~小于100重量%的HFC-125、甚至优选约大于0~约60重量%的transHF0-1234ze和约40~小于100重量%的HFC-125、甚至更优选约1%~约40重量%的transHF0-1234ze和约60重量%~约99重量%的HFC-125组成的类共沸物组合物。在一些优选的实施方案中,所述类共沸物组合物包括并优选基本上由约2重量%~约15重量%的transHF0-1234ze和约85重量%~约98重量%的HF0-125组成。

[0029] 其它优选的组合物包括或基本由大于0~约45重量%的transHF0-1234ze和约55~小于100重量%的HFC-125组成。

[0030] 优选,本发明的HF0-1234/HFC-125组合物在约14 psia具有约-44℃~约-50℃的沸点。

[0031] 优选,本发明的HF0-1234/HFC-125组合物在约14 psia具有约-47℃±2℃、优选-47℃±1℃的沸点。

[0032] HF0-1234/HFC-152a

在一些其它的优选实施方案中,本发明提供包括transHF0-1234ze和HFC-152a的类共沸物组合物。优选,本发明的这样的新的类共沸物组合物包括或基本上由有效量的transHF0-1234ze和HFC-152a组成。这些实施方案优选提供包括并且优选基本上由大于0~约99重量%的transHF0-1234ze和约1重量%~小于100重量%的HFC-152a、更优选大于0~约50重量%的transHF0-1234ze和约50重量%~小于100重量%的HFC-152a、甚至更优选约大于0~约40重量%的transHF0-1234ze和约60~小于100重量%的HFC-227ea组成的类共沸物组合物。在一些优选的实施方案中,所述类共沸物组合物包括并且优选基本上由约15重量%~约30重量%的transHF0-1234ze和约70重量%~约85重量%的HFC-152a组成。

[0033] 优选,本发明的HF0-1234/HFC-152a组合物在约14 psia具有约-22℃~约-24℃的沸点。

[0034] 优选,本发明的HF0-1234/HFC-152a组合物在约14 psia具有约-23℃±2℃的沸点。在一些实施方案中,所述组合物在约14 psia具有优选约-23℃±1℃的沸点。

[0035] 优选这些实施方案中的HF0-1234是transHF0-1234ze。

[0036] HF0-1234/HFC-227ea

本发明的一些优选实施方案提供包括transHF0-1234ze和HFC-227ea的类共沸物组合物。优选,本发明的这样的新的类共沸物组合物包括有效量的transHF0-1234ze和HFC-227ea。这些实施方案优选提供包括并且优选基本上由大于0~约75重量%的HFC-227ea和约25重量%~小于100重量%的transHF0-1234ze、更优选大于0~约60重量%的HFC-227ea和约40重量%~小于100重量%的transHF0-1234ze、甚至更优选约1%~约40重量%的HFC-227ea和约60~约99重量%的transHF0-1234ze组成的类共沸物组合物。在一些优选的实施方案中,所述类共沸物组合物包括并且优选基本上由约5重量%~约35重量%的HFC-227ea和约65重量%~约95重量%的transHF0-1234ze组成。

[0037] 优选,本发明的HF0-1234/HFC-227ea组合物在约14 psia具有约-17℃~约-19℃的沸点。

[0038] 优选,本发明的HF0-1234/HFC-227ea组合物具有约 $-18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选的约 $-18^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 沸点,所述沸点在约14 psia测定。

[0039] 优选这些实施方案中的HF0-1234是transHF0-1234ze。

[0040] 组合物添加剂

本发明的类共沸物组合物还可以包括包括润滑剂、稳定剂、金属钝化剂、腐蚀抑制剂、抑燃剂等在内的各种任选添加剂中的任何一种。

[0041] 根据一些实施方案,本发明的类共沸物组合物还包括稳定剂。可以使用各种适合于稳定本发明的类共沸物组合物的化合物中的任何一种。一些优选的稳定剂的例子包括包含稳定二烯基(stabilizing diene-based)化合物和/或酚类化合物和/或选自芳族环氧化物、烷基环氧化物、烯基环氧化物及其两种或多种的组合的环氧化物的稳定剂组合物。

[0042] 在一些优选的实施方案中,本发明的组合物还包括润滑剂。各种常规和非常规润滑剂中的任何一种都可用于本发明的组合物。对于润滑剂的重要要求是,当在制冷系统中使用时,必须有足够的润滑剂返回到系统的压缩机以便润滑压缩机。因此,润滑剂对于给定系统的适合性部分由制冷剂/润滑剂特性决定,部分由欲在其中使用润滑剂的系统的特性决定。适合的润滑剂的例子,一般是在使用或计划使用氟代烃(HFC)制冷剂、氯氟碳制冷剂和氯氟烃制冷剂的制冷机械中通常使用那些,包括矿物油、硅油、聚烷基苯(有时称为PAB)、多元醇酯(有时称为POE)、聚亚烷基二醇(有时称为PAG)、聚亚烷基二醇酯(有时称为PAG酯)、聚乙烯醚(有时称作PVE)、聚(α -烯烃)(有时称作PAO)和卤代烃油(halocarbon oil),尤其是聚(氯三氟乙烯)等。矿物油,其包括石蜡油或环烷油,是可商购得到的。可商购获得的矿物油包括来自Witco的Witco LP 250(注册商标)、来自Shrieve Chemical的Zerol 300(注册商标)、来自Witco的Sunisco 3GS和来自Calumet的Calumet R015。可商购获得的聚烷基苯润滑剂包括Zerol 150(注册商标)。可商购获得的酯包括可以以Emery 2917(注册商标)和Hatcol 2370(注册商标)得到的新戊二醇二壬酸酯。可商购获得的PAG包括可从Ford得到的Motorcraft PAG Refrigerant Compressor Oil,类似的产品也可从Dow得到。可商购获得的PAO包括来自CPI Engineering的CP-4600。可商购获得的PVE可从Idemitsu Kosan得到。可商购获得的PAG酯可从Chrysler得到。其它有用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和氟代酯。

[0043] 对于使用或计划使用HFC的制冷系统,尤其是对于包括压缩制冷、空调(特别是汽车空调)和热泵的系统,一般优选使用润滑剂PAG、PAG酯、PVE和POE。对于使用或计划使用CFC或HCFC的制冷系统,一般优选使用矿物油或PAB作为润滑剂。在一些优选的实施方案中,本发明的润滑剂是由碳、氢和氧构成并具有一定氧碳比例的有机化合物,包括本发明的润滑剂以结合所用量来提供有效的溶解度和/或与制冷剂的互混性以保证足够的润滑剂返回到压缩机。优选在约 $-30^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 间的至少一个温度存在该溶解度或互混性。

[0044] 在一些实施方案中非常优选PAG和PAG酯,因为它们目前用于特定的应用例如原装置移动空调系统(original equipment mobile air-conditioning system)。在其它的一些实施方案中非常优选多元醇酯,因为它们普遍用于特定的非移动应用例如住宅、商业和工业空调和制冷。当然,可以使用不同类型润滑剂的不同混合物。

[0045] 组合物的应用

本发明的组合物在广泛的应用中具有效用。例如,本发明的一个实施方案涉及包括本

发明的类共沸物组合物的传热组合物,例如制冷剂组合物。本发明的传热组合物一般可适用于传热应用,即作为加热和/或冷却介质。尽管认为本发明的组合物可以包括本发明的类共沸物组合物以及量的范围很宽的一种或多种其它化合物或化合物的组合,但是一般优选包括制冷剂组合物在内的本发明的传热组合物基本上由本发明的类共沸物组合物组成,并且在一些实施方案中由本发明的类共沸物组合物组成。

[0046] 本发明的传热组合物可以用于包括空调(包括固定和移动空调系统)、制冷、热泵系统等在内的各种各样的制冷系统中的任何一种。在一些优选的实施方案中,本发明的组合物用于原先打算使用HFC-制冷剂例如HFC-134a或HCFC制冷剂例如HCFC-22的制冷系统。优选的本发明组合物倾向于显示出包括不可燃性在内的HFC-134a和其它HFC-制冷剂的许多理想特性、与常规HFC-制冷剂一样低或较之更低的GWP 和基本上与这样的制冷剂相似或基本上与之相等并优选与之一样高或较之更高的制冷量。尤其是,申请人已经认识到本发明的组合物倾向于显示出相对低的全球变暖潜势(“GWP”),优选小于约1000,更优选小于约500,且甚至更优选小于约150。另外,本发明组合物的相对恒沸性质使得它们在许多应用中比一些常规的HFC例如R-404A或HFC-32、HFC-125与HFC-134a的组合(HFC-32:HFC-125:HFC134a重量比约为23:25:52的组合,称作R-407C)更加适合用作制冷剂。本发明的传热组合物尤其优选作为HFC-134、HFC-152a、HFC-22、R-12和R-500的替代品。相信本发明的组合物也适合作为上述其它应用中的组合物如气溶胶、发泡剂等等的替代品。

[0047] 在一些其它的优选实施方案中,本发明的组合物一般用于传热系统,且尤其用于原来计划使用CFC-制冷剂的制冷系统。本发明的优选制冷组合物可以用于含有通常与CFC-制冷剂一起使用的润滑剂如矿物油、聚烷基苯、聚亚烷基二醇等的制冷系统,或者可以与惯常与HFC制冷剂一起使用的其它润滑剂一起使用。

[0048] 在本文中,术语“制冷系统”一般指使用制冷剂以提供冷却的任何系统或装置,或这样的系统或装置的任何一局部或一部分。这样的制冷系统包括,例如,空调器、电冰箱、冷却器(包括使用离心压缩机的冷却器)、运输制冷系统、商业制冷系统等。

[0049] 在一些实施方案中,本发明的组合物可以用于更新含有HFC、HCFC和/或CFC-制冷剂和通常与之一一起使用的润滑剂的制冷系统。优选,本发明的方法涉及再装填含有待替换的制冷剂和润滑剂的制冷系统,其包括步骤:(a)从所述制冷系统中除去待替换的制冷剂,同时将相当大的一部分润滑剂保留在所述系统中;和(b)将本发明的组合物引入到所述系统中。在本文中,术语“相当大的一部分”一般是指润滑剂的量为在去除含氯制冷剂之前的制冷系统所含有的润滑剂的量的至少约50%(重量)。优选,根据本发明所述系统中的相当大的一部分润滑剂为所述制冷系统中原来所含的润滑剂的至少约60%的量,并且更优选至少约70%的量。在本文中,术语“制冷系统”一般是指使用制冷剂以提供冷却的任何系统或装置,或这样的系统或装置的任何一局部或一部分。这样的制冷系统包括,例如,空调器、电冰箱、冷冻机(包括使用离心压缩机的冷冻机)、运输制冷系统、商业制冷系统等。

[0050] 许多现有的制冷系统普遍适合于结合现有制冷剂一起使用,并且相信本发明的组合物在有或没有系统改进的情况下可以适用于许多这样的系统。在许多应用中,本发明的组合物,作为目前基于某些制冷剂的较小系统例如要求小的制冷量、从而需要较小压缩机排量的那些系统中的替代品,可以提供优势。此外,在例如因为效率希望使用较低制冷量的本发明的制冷剂组合物代替较高制冷量的制冷剂的实施方案中,本发明组合物的这样的实

施方案提供潜在的优势。因此,优选在一些实施方案中使用本发明的组合物、特别是包括相当大的一部分本发明的类共沸物组合物的组合物并且在一些实施方案中使用基本上由本发明的类共沸物组合物组成的组合物作为现有制冷剂的替代品,所述现有制冷剂如:HFC-134a;CFC-12;HCFC-22;HFC-152a;五氟乙烷(HFC-125)、三氟乙烷(HFC-143a)和四氟乙烷(HFC-134a)的组合(HFC-125:HFC-143a:HFC134a重量比约为44:52:4的组合,称作R-404A);HFC-32、HFC-125 和HFC-134a的组合(HFC-32:HFC-125:HFC134a重量比约为23:25:52的组合,称为R-407C);二氟甲烷(HFC-32)和五氟乙烷(HFC-125)的组合(HFC-32:HFC-125重量比约为50:50的组合,称为R-410A);CFC-12和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)的组合(CFC-12:HFC-152a重量比为73.8:26.2的组合,称为R-500);以及HFC-125和HFC-143a的组合(HFC-125:HFC143a重量比约为50:50的组合,称为R-507A)。在一些实施方案中,结合制冷剂的替换来使用本发明的组合物也会是有益的,所述制冷剂形成于称为R-407A的、HFC-32:HFC-125:HFC134a重量比约为20:40:40的组合或称为R-407D的、HFC-32:HFC-125:HFC134a重量比约为15:15:70的组合。本发明的传热组合物尤其优选作为R-22、R-32、R-404A、R-407A、R-407C、R-407D、R-410A和R-507A的替代品。相信本发明的组合物也适合作为上述其它应用中的组合物如气溶胶、发泡剂等的替代品。

[0051] 在一些应用中,本发明的制冷剂潜在地允许有益地使用较大排量的压缩机,从而导致比其它制冷剂如HFC-134a更好的能量效率。因此,本发明的制冷剂组合物在能量基础上为制冷剂替代应用提供获得竞争优势的可能性。认为本发明的组合物在典型地与商业空调和制冷系统一起使用的冷却器中也具有优势(在原始系统中或当用作制冷剂如CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、R-404A、R-410A、R-407C、R-500和R-507A的替代品时)。在一些这样的实施方案中,优选在本发明的组合物中包括约0.5重量%~约30重量%、在某些情况下更优选0.5重量%~约15重量%的辅助抑燃剂。在这一点上应注意到在本发明组合物的类共沸物组合物中的HF0-1234ze组分和其它化合物可以在一些实施方案中相对于所述组合物中的其它组分作为抑燃剂。例如,在比HF0-1234ze更易燃的其它组分被包括在所述组合物中的情况下,HF0-1234ze可以起到抑止这样的其它组分的可燃性。这样,在所述组合物中具有抑燃剂功能的任何附加组分在本文中有时会被称为辅助抑燃剂。

[0052] 在一些实施方案中,在本发明的传热组合物中可以包括包括例如HFC、HCFC和CFC在内的辅制冷剂,包括一种和多种下列化合物,并包括其任何一种和所有异构体:

- 三氯氟甲烷(CFC-11);
- 二氯二氟甲烷(CFC-12);
- 二氟甲烷(HFC-32);
- 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa);
- 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa);
- 1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc);
- 水;
- CO₂。

[0053] 任何一种上述组分以及可以包括在本发明组合物中的附加组分的相对量都可以并入取决于所述组合物的特定应用的量,并且认为所有这样的相对量都是在其范围内,条件是优选这样的组分不否定在此所描述的优选组合物的类共沸物的性质。

[0054] 本发明的方法、系统和组合物因此可适用于汽车空调系统和装置、商业制冷系统和装置、冷却器(包括使用离心压缩机的系统)、住宅冰箱和冷冻机、一般空调系统、热泵等。

[0055] 各种已知方法中的任何一种都可用于将待替代的制冷剂从制冷系统中去除,同时去除该系统中所含的不到大部分的润滑剂。例如,因为制冷剂相对于常规烃基润滑剂挥发性相当大(制冷剂的沸点一般低于10℃而矿物油的沸点一般高于200℃),所以在其中润滑剂是烃基润滑剂的实施方案中,去除步骤可容易地通过将气态含氯制冷剂从含液态润滑剂的制冷系统中泵出来完成。这样的去除可以用本技术领域中的任何一种来完成,包括使用制冷剂回收系统,如由Robinair of Ohio制造的回收系统。或者,可将冷却的、真空的制冷剂容器连接到制冷系统的低压侧,以便将气态制冷剂吸到真空容器中并除去。此外,也可将压缩机连接到制冷系统以将制冷剂从该系统泵至真空容器。按照以上公开内容,本领域的普通技术人员会根据本发明容易地能够从制冷系统中除去含氯润滑剂并提供其中具有烃基润滑剂和基本上不含氯的制冷剂的制冷系统。

[0056] 用于将本发明的制冷剂组合物引入到制冷系统中的各种方法中的任何一种都可用于本发明中。例如,一种方法包括将制冷剂容器连接到制冷系统的低压侧并开启制冷系统压缩机以将制冷剂抽到该系统中。在这样的实施方案中,可以将制冷剂容器放在磅秤上以便可监测进入所述系统的制冷剂组合物的量。当已经将希望量的制冷剂组合物引入到所述系统中时,停止充填。另外,本技术领域中的技术人员已知的各种充填工具是可以商购得到的。因此,按照以上的公开内容,本领域的技术人员会根据本发明容易地能够将本发明的制冷剂组合物引入到制冷系统中而不用过分地试验。

[0057] 根据一些其它实施方案,本发明提供包括本发明制冷剂的制冷系统和通过冷凝和/或蒸发本发明的组合物而引起加热或冷却的方法。在一些优选的实施方案中,包括直接或间接地冷却其它流体或者直接或间接地冷却物体在内的冷却方法包括冷凝包括本发明的类共沸物组合物的制冷剂组合物和随后在待冷却的流体或物体的附近蒸发所述制冷剂组合物。用于加热物品的一些优选方法包括在待加热的流体或物体的附近冷凝包括本发明的类共沸物组合物的制冷剂组合物和随后蒸发所述制冷剂组合物。在本文中,术语“物体”旨在不仅指无生命的物而且也指活组织,一般包括动物组织,尤其是人组织。例如,本发明的一些方面包括为了一种或多种治疗目的而将本发明组合物应用于人组织,例如止痛技术,作为预麻醉剂,或作为包括降低被处理身体的温度的治疗的一部分。在一些实施方案中,应用于所述物体包括提供在压力下液体形式的、优选在具有单向排出阀和/或喷嘴的加压容器中的本发明组合物,和通过喷雾将所述液体从所述加压容器中释放或者将所述组合物施加到所述物体上。按照本文中的公开内容,本领域的技术人员会根据本发明容易地能够加热或冷却物品而不用过分地试验。

[0058] 申请人已发现,在本发明的系统中,许多重要的制冷系统性能参数相对接近于用于R-134a的参数。由于许多现存制冷系统是为R-134a或具有与R-134a类似性能的其它制冷剂而设计的,本领域的技术人员会意识到对所述系统的改变相对很小就可用作R-134a等制冷剂的替代品的低GWP和/或低臭氧消耗制冷剂的重要优点。预期在一些实施方案中本发明提供改型方法,其包括用本发明的组合物替代现存系统中的制冷剂而不对所述系统作大的改变。在一些优选的实施方案中,所述替代步骤是顺便(drop-in)替代,即无需对所述系统作大的重新设计,并且不需要为了适应本发明的制冷剂而替换主要的装置。在一些优选的

实施方案中,所述方法包括顺便替代,其中所述系统是替代之前的系统能力的至少约70%,优选至少约85%,并且甚至更优选至少约90%。在一些优选的实施方案中,所述方法包括顺便替代,其中所述系统的吸入压力和/或排出压力且甚至更优选二者都是替代之前的系统能力的至少约70%,更优选至少约90%并且甚至更优选至少约95%。在一些优选的实施方案中,所述方法包括顺便替代,其中所述系统的质量流量是替代之前的系统能力的至少约80%,并且甚至优选至少90%。

[0059] 在另一个实施方案中,本发明的类共沸物组合物可以单独地或与已知推进剂组合地用作可喷雾组合物中的推进剂。该推进剂组合物包括、更优选基本上由并且甚至更优选由本发明的类共沸物组合物组成。待喷雾的活性成分以及惰性成分、溶剂和其它材料也可以出现在所述可喷雾混合物中。优选,所述可喷雾组合物是气溶胶。适合的待喷雾的活性材料包括而不限于化妆品材料如除臭剂、香水、喷发定型剂和清洁剂,以及药物材料如抗哮喘药物。在本文中最广义地使用术语药物材料以包括对于治疗、诊断、减轻疼痛和类似处理有效或至少认为是有效的任何一种和所有的材料,因而会包括例如药和生物活性物质。

[0060] 本发明的另一个实施方案涉及包括一种或多种本发明的类共沸物组合物的发泡剂。总的来说,所述发泡剂可以包括各种量的本发明的类共沸物组合物。但是,一般优选所述发泡剂包括量为发泡剂的至少约5重量%、甚至更优选至少约15重量%的本发明的类共沸物组合物。在一些优选的实施方案中,所述发泡剂包括至少约50重量%的本发明组合物,而在一些实施方案中所述发泡剂基本上由本发明的类共沸物组合物组成。在一些优选的实施方案中,所述发泡剂除了本发明的组合物外还包括一种或多种辅发泡剂、填充剂、蒸气压调节剂、抑燃剂、稳定剂等辅助剂。

[0061] 在其它实施方案中,本发明提供可发泡组合物。本发明的可发泡组合物一般包括一种或多种能够形成具有一般为多孔性结构的泡沫的组分和本发明的发泡剂。在一些实施方案中,所述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。热固性组合物的例子包括聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫组合物以及酚醛泡沫组合物。以及制备泡沫的方法。在这样的热固性泡沫实施方案中,包括一种或多种本发明的类共沸物组合物作为可发泡组合物的发泡剂或作为两部分或多部分可发泡组合物中的一部分,该组合物优选包括一种或多种能够在适当的条件下反应并发泡以形成泡沫或多孔性结构的附加组分,这是本技术领域中公知的。在一些其它实施方案中,所述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。热塑性泡沫组分的例子包括聚烯烃,如聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),以及由它们形成的泡沫,优选低密度泡沫。在一些实施方案中,所述热塑性可发泡组合物是可挤出组合物。

[0062] 特别是鉴于本文中所含的公开内容,本领域的技术人员会意识到,本发明的发泡剂形成和/或被添加到所述可发泡组合物中的次序和方式一般不影响本发明的可操作性。例如,在可挤出泡沫的情况下,发泡剂的各种组分甚至本发明组合物的组分可以在引入到挤出装置之前不进行混合,乃至所述组分可以不被添加到挤出装置的相同位置。因此,在一些实施方案中可以希望在挤出机中的第一位置引入发泡剂的一种或多种组分,所述第一位置在发泡剂的一种或多种其它组分的添加位置的上游,预期所述组分会在挤出机中会合和/或以这种方式操作更有效。然而,在一些实施方案中,将发泡剂的两种或多种组分预先混合并且直接地或者作为以后被进一步添加到可发泡组合物的其它部分中的一部分预混

合料而一起引入到可发泡组合物中。

[0063] 本发明也涉及由含有本发明组合物的聚合物泡沫配方制备的泡沫,且优选闭孔泡沫,在所述聚合物泡沫配方中本发明组合物优选作为一部分发泡剂。

[0064] 在一些优选的实施方案中,也可将分散剂、孔稳定剂、表面活性剂和其它添加剂合并到本发明的发泡剂组合物中。表面活性剂是任选的,但是优选添加以作为孔稳定剂。一些代表性材料以DC-193、B-8404和L-5340的名称出售,它们一般是聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物,如在美国专利No. 2,834,748、No. 2,917,480和No. 2,846,458中公开的那些,所述各专利均引入本文作为参考。用于所述发泡剂混合物的其它任选添加剂可以包括阻燃剂或抑燃剂,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、磷酸氢二铵、各种卤代芳族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯等。

[0065] 任何一种本技术领域中公知的方法如在“Polyurethanes Chemistry and Technology,” Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY(其并入本文作为参考)中描述的那些都可以用于或适用于本发明的泡沫实施方案。

[0066] 本发明的类共沸物组合物的其它用途包括用作溶剂、清洗剂等。本领域的技术人员不经过分试验就能容易地使本发明的组合物适用于这样的应用。

具体实施方式

实施例

[0067] 在下列实施例中进一步说明本发明,实施例旨在说明而不是以任何方式限制本发明。对于实施例1~4,使用Swietolski在他的著作“Ebulliometric Measurements”(Reinhold, 1945)中所描述的通用型沸点计。

[0068] 实施例1

使用由带有冷凝器、在顶部还配有石英温度计的套管构成的真空沸点计。将约21 g HFC-134a装到沸点计中,然后按小的、精确的增量添加HF0-1234ze。当将HF0-1234添加到HFC-134a中时,观察到温度降低,表示形成二元最低共沸物。从大于约0~约51重量% HF0-1234ze,该组合物的沸点变化约1.3°C或更小。研究了表1中示出的二元混合物,组合物的沸点变化小于约2°C。在此范围,组合物显示出共沸和/类共沸的性质。

[0069] 表1 HF0-1234/HFC-134a组合物,在14.41 psia

T(°C)	重量% 134a	重量% trans-1234ze
-25.288	100.0	0.00
-25.522	99.07	0.93
-25.581	95.01	4.99
-25.513	91.74	8.26
-25.444	86.21	13.79
-25.366	77.87	22.13
-24.926	67.47	32.53
-24.633	61.67	38.33
-24.291	55.23	44.77
-23.998	51.05	48.95

[0070] 实施例2

使用由带有冷凝器、在顶部还配有石英温度计的套管构成的真空沸点计。将约35 g HFC-125装到沸点计中,然后按小的、精确的增量添加HF0-1234ze。当将HF0-1234ze添加到HFC-125中时,观察到温度降低,表示形成二元最低共沸物。从大于约0~约24重量%HF0-1234ze,该组合物的沸点变化约2°C或更小。研究了表2中示出的二元混合物,组合物的沸点变化小于约6°C。在此范围,组合物显示出共沸和/类共沸的性质。

[0071] 表2 HF0-1234/HFC-125组合物,在14.40 psia

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

[0072] 实施例3

使用由带有冷凝器、在顶部还配有石英温度计的套管构成的真空沸点计。将约17g HFC-152a装到沸点计中,然后按小的、精确的增量添加HF0-1234。当将HF0-1234添加到HFC-152a中时,观察到温度降低,表示形成二元最低共沸物。从大于约0~约30重量%HF0-1234,该组合物的沸点变化约0.8°C或更小。研究了表3中示出的二元混合物,组合物的沸点变化小于约1°C。在此范围,组合物显示出共沸和/类共沸的性质。

[0073] 表3 HF0-1234/HFC-152a 组合物,在14.39 psia

T(°C)	重量% 152a	重量% trans-1234ze
-23.455	100.00	0.00
-23.504	99.34	0.66
-23.631	96.83	3.17
-23.778	94.99	5.01
-23.817	87.22	12.78
-24.160	81.49	18.51
-23.797	70.59	29.41

[0074] 实施例4

使用由带有冷凝器、在顶部还配有石英温度计的套管构成的真空沸点计。将约18g HF0-1234装到沸点计中,然后按小的、精确的增量添加HFC-227ea。当将HFC-227ea添加到HF0-1234中时,观察到温度降低,表示形成二元最低共沸物。从大于约0~约53重量%HFC-227ea,该组合物的沸点变化约0.7°C或更小。研究了表4中示出的二元混合物,组合物的沸点变化小于约1°C。在此范围,组合物显示出共沸和/类共沸的性质。

[0075] 表4 HF0-1234/HFC-227ea组合物,在14.44 psia

T(°C)	重量% trans-1234ze	重量% 227ea
-18.124	100.00	0.00
-18.310	98.87	1.13
-18.506	93.23	6.77
-18.653	86.62	13.38
-18.741	76.24	23.76
-18.555	66.40	33.60
-18.359	58.18	41.82
-18.114	52.63	47.37
-18.055	46.56	53.44