

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C08J 9/14

C11D 7/50 C09K 3/30

C23G 5/028



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02807085.2

[43] 公开日 2004 年 5 月 19 日

[11] 公开号 CN 1498241A

[22] 申请日 2002.3.21 [21] 申请号 02807085.2

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 21 [33] US [31] 09/813,495

[86] 国际申请 PCT/US2002/008868 2002. 3. 21

[87] 国际公布 WO02/077084 英 2002. 10. 3

[85] 进入国家阶段日期 2003. 9. 22

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 M·C·博丹 H·S·童

H·T·范

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

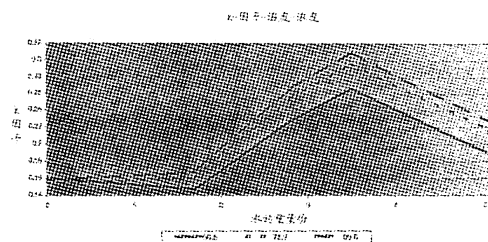
代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 五氟丁烷和水的类共沸组合物

[57] 摘要

本发明提供一种 1, 1, 1, 3, 3 - 五氟丁烷 ( “HFC - 365mfc” ) 和水的共沸或类共沸组合物, 其在环境上适宜用作发泡剂和溶剂。



ISSN 1008-4274

1. 一种类共沸组合物，基本上由约1-50重量%的水和约50-99重量%的1,1,1,3,3-五氟丁烷组成，该组合物的沸点在约为14.4磅/平方英寸的绝对压力下为约38°C±约1°C。

2. 权利要求1的类共沸组合物，基本上由约1-23重量%的水和约77-99重量%的1,1,1,3,3-五氟丁烷组成。

3. 权利要求1的类共沸组合物，基本上由约1-12重量%的水和约88-99重量%的1,1,1,3,3-五氟丁烷组成。

4. 权利要求1的类共沸组合物，基本上由约2重量%的水和约98重量%的1,1,1,3,3-五氟丁烷组成。

5. 一种发泡剂组合物，其包括权利要求3或4的共沸或类共沸组合物。

6. 一种聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫材料的制备方法，包括使如下组分的混合物反应和发泡，所述组分在包含权利要求3或4的共沸或类共沸组合物的挥发性发泡剂存在下反应形成聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫材料。

7. 一种闭孔泡沫组合物，它是通过在包含权利要求3或4的共沸或类共沸组合物的发泡剂存在下使聚异氰酸酯或聚异氰脲酯发泡来制备的。

8. 一种由多元醇和包含权利要求3或4的共沸或类共沸组合物的发泡剂的预混合物。

9. 一种从基质表面上溶解污染物或除去污染物的方法，包括使基质与权利要求2或4的共沸或类共沸组合物相接触的步骤。

## 五氟丁烷和水的类共沸组合物

## 5 发明领域

本发明涉及一种1,1,1,3,3-五氟丁烷 (“HFC-365mfc”) 和水的混合物。更特别的是, 本发明提供了在环境上适宜用作发泡剂, 溶剂和气溶胶推进剂的HFC-365mfc和水的组合物。

## 背景技术

10 已经发现基于氟烃的流体被广泛用于工业上的许多应用中, 包括如制冷剂、气溶胶推进剂、发泡剂、热传递介质和气体电介质。由于使用这些流体特别是氯氟烃 (“CFC’s”) 涉及可疑的环境问题, 所以希望使用臭氧消耗潜势更低的流体如氢氟烃, (“HFC’s”) 和/或氢氯氟烃 (“HCFC’s”)。

因而, 使用不含有CFC’s或者含有HCFC’s或HFC’s而非CFC’s的流体是理  
15 想的。另外, 众所周知, 使用单组分流体或者在沸腾和蒸发下不产生分馏的共沸混合物是优选的。然而, 由于难以预知共沸物的形成, 所以新的环保鉴定共沸混合物是复杂的。

技术上继续寻找新的基于氟烃的混合物, 该混合物可提供选择的余地, 并被认为是CFC’s和HCFC’s的更环保的替代品。特别关心的是含有氢氟烃和非氟  
20 烃的混合物, 两者均具有低的臭氧消耗潜势。这些混合物是本发明的主题。

## 概述

本发明提供了HFC-365mfc和水的类共沸组合物。由于HFC-365mfc和水具有零臭氧消耗性, 所以本发明的组合物提供合乎环境要求、目前使用的CFC’s和  
25 HCFC’s的替代品。本发明的组合物呈现的特性使该组合物成为比单独的HFC-365mfc或水更好的CFC和HCFC 替代品。

在一个实施方案中, 本发明提供了包含有效量的HFC-365mfc和水的共沸或类共沸组合物。“有效量” 是指与其它组分混合时每一种组分的用量导致共沸  
或类共沸组合物形成。本发明进一步提供了基本上由从50—99重量%的HFC-  
30 365mfc和约1—50重量%的水组成的类共沸组合物, 该组合物的沸点在约为14.4磅/平方英寸的绝对压力下为约38°C±约1°C。本发明优选的、更优选的和最优选

的组成列于表1。表1中的数值范围应理解成前面加“约”。

表1

组分	优选的 (wt%)	更优选的 (wt%)	最优选的 (wt%)
HFC-365mfc	50-99	77-99	88-99
水	1-50	1-23	1-12

在一特定的实施方案中，本发明进一步提供了基本上由约98重量%的1,1,1,3,3-五氟丁烷和约2重量%的水组成的共沸组合物，该组合物的沸点在14.4磅/平方英寸的绝对压力下为约38°C±约1°C。

在另一实施例中，本发明提供了发泡剂组合物，该组合物包括本发明的共沸或类共沸组合物、基本上由或由本发明的共沸或类共沸组合物组成。

在另外一实施方案中，本发明提供了一种聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫材料的制备方法，包括组分混合物的反应和发泡，所述组分在含有本发明共沸或类共沸组合物的挥发性发泡剂存在下反应形成聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫材料。

#### 附图描述

图1是作为配方中的B种组分中水浓度函数的k-因子图。

#### 发明详述

对本发明来说，类共沸组合物是其性能类似共沸混合物的组合物。根据基本原理，流体的热力学状态是用压力、温度、液体组成和蒸汽组成限定的。共沸混合物是在状态压力和温度下液体组成和蒸汽组成相同的双或多组分体系。实际上，这是指共沸混合物的组分是恒沸的并且在相变中不能析出。

类共沸组合物的性能类似共沸混合物，即恒沸或基本上恒沸。换句话说，对于类共沸组合物，在沸腾或蒸发过程中形成的蒸汽组成与原液体组成是相同的，或者大致相同的。这样，随着沸腾或蒸发，液体组成变化，如果存在，也仅仅是在最小限度或可忽略的范围内。将其与非类共沸组合物相对比，其中非类共沸组合物在沸腾或蒸发过程中，液体组成显著变化。在指定范围内的本发明所有类共沸组合物以及这些范围外的某些组合物是类共沸的。

本发明的类共沸组合物可以包括不形成新的共沸或类共沸体系的附加组分，或初始馏分中不存在的附加组分。初始馏分是在整个回流条件下蒸馏柱显示稳态运转后接受到的第一种馏分。确定加入的组分是形成新的共沸或类共沸体系以致是否超出本发明范围的一种方法是，将含有该组分的组合物的样品在

预计将非共沸混合物分离成其单独组分的条件下进行蒸馏。如果含有附加组分的混合物是非共沸或非类共沸混合物，则附加组分将从共沸或类共沸组分中蒸馏出来。如果该混合物是类共沸混合物，则将获得的一定量的初始馏分含恒沸或性能与单质一样的所有混合物组分。

- 5 从此可以推出：类共沸组合物的另外一特征是，是类共沸或恒沸的、按不同比例的不同组分有一定的组成范围。术语“类共沸”和“恒沸”用于覆盖所有这些组成。作为一个实施例，众所周知，在不同压力下，给定共沸物的组成至少发生轻微的变化，这与组合物的沸点一样。因此，A和B的共沸混合物代表唯一类型的关系，但是组成可依赖于温度和/或压力变化。由此可见，对于类共沸组合物，类共沸的、按不同比例的不同组分有一定的组成范围。本文中使用的术语“类共沸”用于覆盖所有这些组合物。

15 在一方法实施方案中，在制备聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫材料的方法中使用本发明的组合物。本领域众所周知的任何方法如在“Polyurethanes Chemistry and Technology,” 第I和II卷, Saunders和Frisch 1962年, John Wiley 和Sons, New York, NY.中描述的方法。一般而言，该方法包括通过混合异氰酸酯、多元醇或多元醇的混合物、发泡剂或发泡剂的混合物、和其它物质如催化剂、表面活性剂、和任选的阻燃剂、着色剂或其它添加剂，来制备聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫材料。所用的发泡剂应该是本发明的类共沸组合物的挥发性混合物。

20 在许多应用中，按预混合的配方提供聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫材料用组分是方便的。最具有代表性的，泡沫材料配方是预先混合成两组分。异氰酸酯和任选的某些表面活性剂和发泡剂构成第一组分，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、阻燃剂和其它异氰酸酯活性组分构成第二组分，通常称为“B”组分。因此，可以通过少量制备用的手工混合和，优选的是机器混合将“A”种组分和“B”种组分聚集到一起，而容易地制备聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫材料，从而形成块、板、压制品、灌注面板和其它物品，施加喷雾的泡沫材料 (spray applied foams)，泡沫等。任选地，其它组分如阻燃剂、着色剂、辅助发泡剂、甚至其它多元醇可作为第三流体加入到混合头馏分 (mix head) 中。然而，最方便的是将它们全部混入上述一种B组分中。

30 分散剂、微孔稳定剂和表面活性剂也可以混入发泡剂混合物中。表面活性

剂，众所周知的如有机硅油，可作为微孔稳定剂加入。一些有代表性的材料是以DC-193、B-8404和L-5340的名称销售的，它们一般是聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物，如美国专利号2,834,748，2,917,480和2,846,458中公开的。用于发泡剂混合物的其它任选添加剂可包括阻燃剂如磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-氯丙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯、磷酸二铵、各种卤代芳香化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯等。

一般来说，掺合混合物中发泡剂的量是由最终聚氨酯和聚异氰脲酯泡沫材料产品所需要的泡沫密度决定的。全部发泡剂或发泡剂掺合物比例，按重量份计，为每100份多元醇约1-60份发泡剂。优选的是每使用100重量份的多元醇约10-35重量份的HFC-365mfc。

本发明的组合物也可以用于从基质表面上溶解污染物或除去污染物的方法中，该方法包括、基本上由或由以下步骤组成，该基质与本发明的共沸或类共沸组合物相接触。

申请人已发现：HFC-365作为共沸物具有除去大量水的能力。由于HFC-365没有高的溶解度/与水互混，并且密度大于水，所以其可用于共沸干燥化合物，特别是那些对温度敏感的化合物如药和药的前体、生化药剂等。为进一步提高HFC-365的溶解度，在干燥过程中，加入少量的如约1-10重量%的相容剂来助溶是有利的。合适的相容剂可以选自醇、酮和醚。特别合适的相容剂是丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、甲基三丁基乙醚等。

通过下述非限制性实施例更充分地说明本发明。

#### 实施例

##### 实施例1

使用由在顶部具有冷凝器的真空套管组成的沸点测定计。将约20g HFC-365mfc（沸点在14.36磅/平方英寸下为40℃）加入该沸点测定计中，并加入少量的水（沸点在14.36磅/平方英寸下为100℃），测量增量。温度用铂电阻温度计测量。从约0-12重量%的水，仅仅相用1.6，组合物的沸点就变为约37.95℃的最小值。从约12-23重量%的水，温度变化小于0.1℃。

##### 实施例2

将40g本发明的共沸组合物加入到含有3gDow Styrene 685D的200cc密封容器中。该容器在250°F的烘箱里放置过夜。24小时后，从烘箱中取出容器并快速

减压。检验生成的泡沫材料，发现质量优良。

### 实施例3

5 将100g羟值为380的聚醚，向蔗糖溶液中加入氧化丙烯形成的产物、丙二醇和水与2g作为泡沫稳定剂的硅氧烷聚醚共聚物和3g二甲基环己胺混合。在搅拌下，100g该混合物充分地作为发泡剂的15g以本发明的类共沸组合物混合。用152g粗4'4'-二异氰酸二苯基甲烷使生成的混合物与发泡。检验生成的坚硬的泡沫材料，发现质量优良。

### 实施例4

10 在这个实施例中，利用作为显示出提高k-因子的泡沫材料发泡剂的本发明所述类共沸组合物来制备泡沫材料。用来制备这些泡沫材料的配方总汇于表3中。

表3

组分 (重量份)					
Terate2541 <sup>1</sup>	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Tegostab B8433 <sup>2</sup>	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Polycat 8 <sup>3</sup>	0.25	0.50	0.63	0.63	1.30
Dabco K-15 <sup>3</sup>	2.80	3.80	5.60	6.50	5.80
水	0.00	1.70	2.75	3.50	5.10
HFC-365mfc	38.00	25.50	20.50	17.30	0.00
Lupranate M70L <sup>4</sup>	150.10	215.60	258.70	307.00	342.70
Index	250	250	250	250	250

<sup>1</sup>从COSA得到多元醇；羟值=240

<sup>2</sup>由GoldschmidtChemical公司提供的表面活性剂

15 <sup>3</sup>由Air Products & Chemicals公司提供的催化剂

<sup>4</sup>聚亚甲基聚(异氰酸苯酯)混合物，含有40重量%的亚甲基二(异氰酸苯酯)，和余量为官能度大于2的聚亚甲基聚(异氰酸苯酯)，异氰酸酯当量(ic=socyanate)=约134；由BASF公司提供使用通常被称为“手工混合”的相同通用过程来制备所有泡沫材料。对每一种发泡剂或每一对发泡剂、多元醇、  
20 Terate2541、表面活性剂、Tegostab B8433和催化剂、Dabco K-15和Polycat 8的预混合物均用表3中所示的相同比例来制备。约2公斤混入以确保所有指定系

列的泡沫材料用大致相同的一批预混合物制备。预混合物在1加仑的涂料罐中混合，并且用Conn的2"直径的ITC混合器以大约1500转/分钟的速度进行搅拌直到获得均匀的掺合物。当混合完成后，将材料转移到1加仑的玻璃瓶中并密封。然后将该瓶放置在控制在50°F的冰箱中。泡沫发泡剂连同用作混合容器的32盎司锡罐单独放置在相同的冰箱中。A组分，异氰酸酯保存在70°F的密封容器中。

对各种泡沫材料的制备，按照配方中的重量称一定量B组分放入在50°F下预处理的32盎司锡罐中。所需量的各种发泡剂，也预处理至50°F，加到B组分中。用Conn直径为2"的ITC混合叶片以约1000转/分钟的速度搅拌该内容物2分钟。此后，重新称量混合容器和该内容物。如果有失重，加入沸点较低的发泡剂补足该失重。然后再额外搅拌该内容物30秒，并放置在冰箱中。

该内容物再次冷却到50°F后约10分钟，从冰箱中取出混合容器并转移到混合处。将预先称重的A组分，异氰酸酯，快速加入到B组分中，这些组分用Conn直径为2"的ITC混合叶片以约3000转/分钟的速度混合10秒，并浇注到8"×8"×4"的纸板饼盒中并让其上涨。记录各个聚氨酯泡沫材料样品的乳膏、引发、凝胶和消粘的时间。

在室温下使泡沫材料在盒中固化至少24小时。固化后，将块体修整成均一尺寸并测量其密度。丢弃不符合密度规格 $2.0 \pm 0.1 \text{ lb/ft}^3$ 的泡沫材料，利用调整配方中发泡剂的量来制备新的泡沫材料以便得到规定的密度。

确保所有泡沫材料符合密度规格后，根据ASTM C518测试泡沫材料的k-因子。k-因子结果见图1。

从图1中可以看出，作为泡沫发泡剂的HFC-365mfc和水的类共沸混合物，特别是含有2重量份水的类共沸混合物比常规含水量（大约0.5重量份）的类共沸混合物显示出明显提高的k-因子。意想不到的是这种提高是非线性的。还令人惊讶的是随着水含量增加，温度曲线交叉，这表明k-因子的提高随着温度进一步增强。



k-因子-温度-浓度

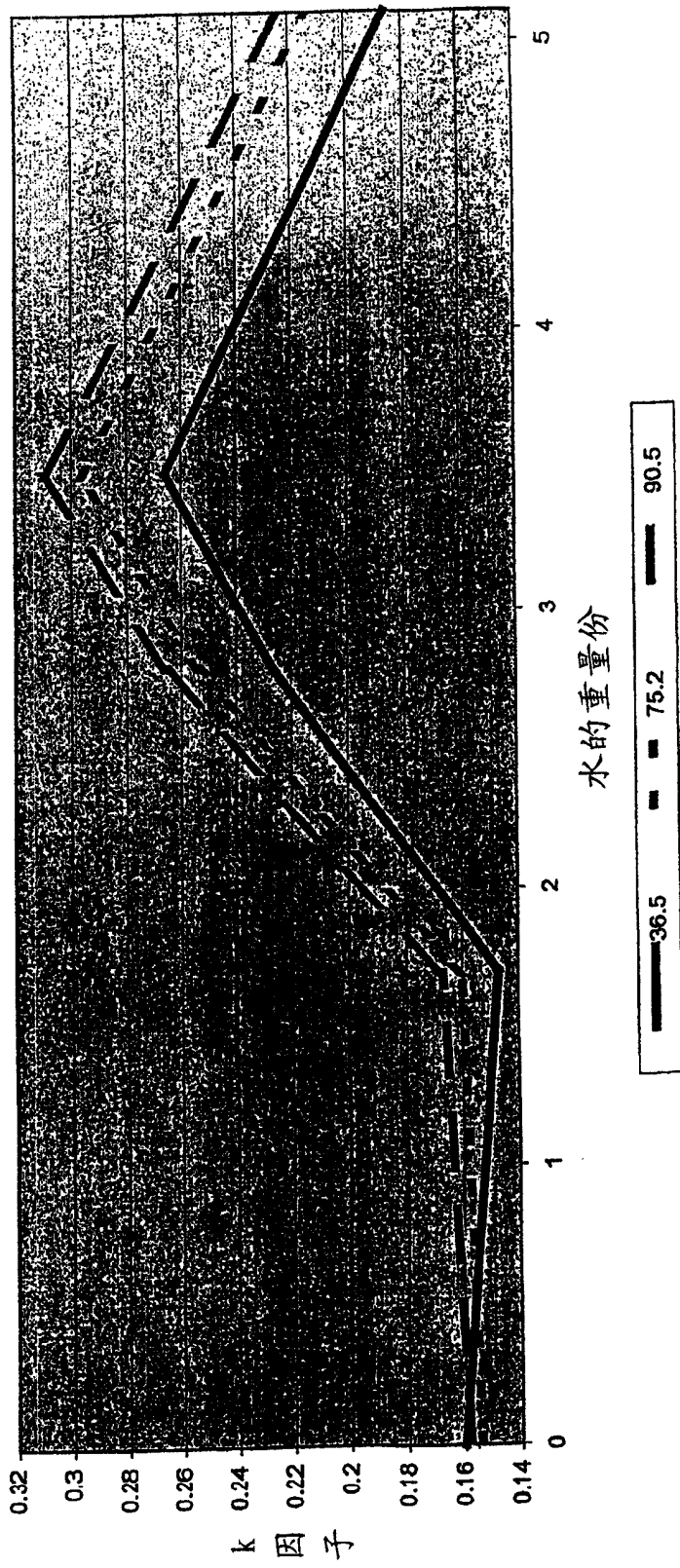


图 1