



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110088071 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201780078817.2

(22)申请日 2017.12.19

(30)优先权数据

62/437,183 2016.12.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2017/058133 2017.12.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/116159 EN 2018.06.28

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 迈克尔·J·布林斯基

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.

C07C 21/02(2006.01)

C07C 21/18(2006.01)

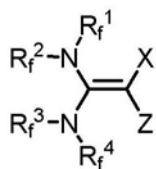
权利要求书2页 说明书25页

(54)发明名称

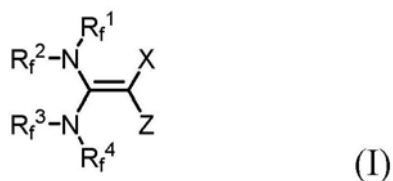
氢氟烯烃及其使用方法

(57)摘要

本公开涉及一种由以下通式(I)表示的氢氟烯烃化合物,其中 $R_f^1$ 和 $R_f^2$ 、以及 $R_f^3$ 和 $R_f^4$ (i)独立地为具有1-8个碳原子的直链或支链氟化烷基基团并且任选地包含至少一个选自O或N的链中杂原子;或者(ii)键合在一起以形成具有4-8个碳原子的环结构并且任选地包含一个或多个选自O或N的链中杂原子。 $X$ 为 $CF_3$ 、H、或F;并且 $Z$ 为F或H。



1. 一种由以下通式 (I) 表示的氢氟烯烃化合物：

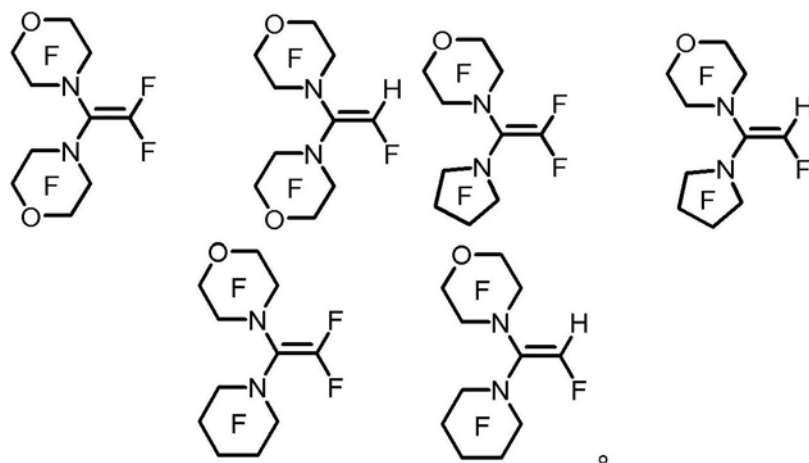


其中 $R_f^1$ 和 $R_f^2$ 、以及 $R_f^3$ 和 $R_f^4$  (i) 独立地为具有1-8个碳原子的直链或支链氟化烷基基团并且任选地包含至少一个选自O或N的链中杂原子；或者 (ii) 键合在一起以形成具有4-8个碳原子的环结构并且任选地包含一个或多个选自O或N的链中杂原子；X为 $CF_3$ 、H、或F；并且Z为F或H。

2. 根据权利要求1所述的氢氟烯烃化合物，其中 $R_f^1$ 和 $R_f^2$ 、以及 $R_f^3$ 和 $R_f^4$ 独立地为具有1-8个碳原子的直链或支链氟化烷基基团并且任选地包含至少一个选自O或N的链中杂原子。

3. 根据权利要求1所述的氢氟烯烃化合物，其中 $R_f^1$ 和 $R_f^2$ 、以及 $R_f^3$ 和 $R_f^4$ 键合在一起以形成具有4-8个碳原子的环结构并且任选地包含一个或多个链中杂原子。

4. 根据权利要求1所述的氢氟烯烃化合物，其中所述氢氟烯烃选自



5. 一种制备根据权利要求1所述的氢氟烯烃化合物的方法，所述方法包括：

在催化剂的存在下，使氟化亚胺与氟化丙烯胺或氟化乙烯胺接触。

6. 一种包含根据权利要求1所述的氢氟烯烃化合物的工作流体，其中所述氢氟烯烃化合物以基于所述工作流体的总重量计至少25重量%的量存在于所述工作流体中。

7. 一种用于热传递的设备，所述设备包括：

器件；以及

用于向所述器件或从所述器件传递热的机构，所述机构包含热传递流体，所述热传递流体包含根据权利要求1所述的氢氟烯烃化合物。

8. 根据权利要求7所述的用于热传递的设备，其中所述器件选自微处理器、用于制造半导体器件的半导体晶圆、功率控制半导体、电化学电池、配电开关齿轮、功率变压器、电路板、多芯片模块、封装的或未封装的半导体器件、燃料电池和激光器。

9. 根据权利要求8所述的用于热传递的设备，其中所述用于传递热的机构是系统中用于维持电子器件的温度或温度范围的部件。

10. 一种传递热的方法，所述方法包括：

提供器件；以及

使用热传递流体向所述器件或从所述器件传递热,所述热传递流体包含根据权利要求1所述的氢氟烯烃化合物。

## 氢氟烯烃及其使用方法

### 技术领域

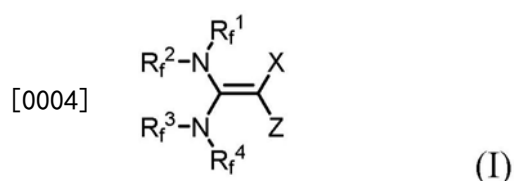
[0001] 本公开涉及氢氟烯烃及其制备和使用方法,并且涉及包括它们的工作流体。

### 背景技术

[0002] 各种氢氟烯烃化合物描述于例如PCT专利申请公布WO 2016196240和Freeear, J.; Tipping, A.E. J. Chem. Soc. C, 1968年, 1096-1103。

### 发明内容

[0003] 在一些实施方案中,提供了氢氟烯烃。氢氟烯烃化合物由以下通式(I)表示:



[0005]  $R_f^1$ 和 $R_f^2$ 、以及 $R_f^3$ 和 $R_f^4$  (i) 独立地为具有1-8个碳原子的直链或支链氟化烷基基团并且任选地包含至少一个选自O或N的链中 (catenated) 杂原子;或者 (ii) 键合在一起以形成具有4-8个碳原子的环结构并且任选地包含一个或多个选自O或N的链中杂原子。X为 $CF_3$ 、H、或F;并且Z为F或H。

[0006] 在一些实施方案中,提供了工作流体。工作流体包括上述氢氟烯烃化合物。上述氢氟烯烃化合物以基于工作流体的总重量计至少25重量%的量存在于工作流体中。

[0007] 在一些实施方案中,提供了用于热传递的设备。该设备包括器件以及用于向器件或从器件传递热的机构。传热机构包含热传递流体,所述热传递流体包括上述氢氟烯烃化合物或工作流体。

[0008] 在一些实施方案中,提供了传递热的方法。该方法包括提供器件并且使用包含上述氢氟烯烃化合物或工作流体的热传递流体向器件或从器件传递热。

[0009] 本公开的以上概述不旨在描述本公开的每个实施方案。本公开中的一个或多个实施方案的细节也阐述在以下说明中。依据说明书和权利要求书,本公开的其它特征、目标和优点将显而易见。

### 具体实施方式

[0010] 鉴于对环境友好和低毒性化合物不断增长的需求,已经认识到存在对新型工作流体的持续需要,该新型工作流体表现出进一步降低的环境影响和毒性,并且其能满足多种不同应用(例如热传递、溶剂清洁、沉积涂料溶剂、和电解质溶剂及添加剂)的性能要求(例如不易燃性、溶解能力、稳定性和操作温度范围)并且具有生产成本效益。

[0011] 一般来讲,本公开提供了一类可用作工作流体(或工作流体组分)的新型氟化合物。氟化合物为含氮氢氟烯烃(HFO),其提供与现有氟化流体类似的物理特性,但通常提供较低的大气寿命和全球变暖潜能以提供更可接受的环境特征。此外,氟化合物具有有

益的电特性,诸如低电介质常数和高电介质强度。此外,基于基于大鼠的4小时急性吸入毒性研究,本公开的氟化化合物表现出低的急性毒性。用于制备本公开的氟化化合物的全氟化亚胺可由以优异收率衍生自电化学氟化的材料制成。

[0012] 如本文所用,“链中杂原子”意指除了碳之外的原子(例如,氧、氮或硫),该原子键合至碳链(直链或支链或在环内)中的至少两个碳原子以便形成碳-杂原子-碳链。

[0013] 如本文所用,“氟-”(例如,涉及基团或部分,诸如“氟代亚烷基”或“氟代烷基”或“氟烃”)或“氟化的”意指(i)部分地氟化,使得存在至少一个键合碳的氢原子,或者(ii)全氟化的。

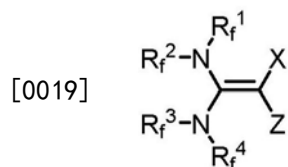
[0014] 如本文所用,“全氟-”(例如,涉及基团或部分,诸如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟烃”)或“全氟化的”意指完全地氟化,使得除非另外表明,否则不存在可被氟替换的键合碳的氢原子。

[0015] 如本文所用,单数形式“一个”、“一种”、和“所述”包括复数指代,除非内容清楚指示其它含义。如本说明书和所附实施方案中所用的,除非内容清楚指示其它含义,否则术语“或”通常以其包括“和/或”的含义使用。

[0016] 如本文所用,通过端点表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。

[0017] 除非另外指明,否则本说明书和实施方案中所使用的表达量或成分、性质测量等的所有数字在所有情况下均应理解成由术语“约”来修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附实施方案列表中示出的数值参数可根据本领域的技术人员利用本公开的教导内容寻求获得的期望属性而变化。最低程度上说,并且在不试图将等同原则的应用限制到受权利要求书保护的实施方案的范围内的情况下,每个数值参数应至少根据所报告的数值的有效数位的数量并通过应用惯常的四舍五入法来解释。

[0018] 在一些实施方案中,本发明涉及由以下通式(I)表示的氢氟烯烃化合物:



[0020] 其中 $\text{R}_f^1$ 和 $\text{R}_f^2$ 、以及 $\text{R}_f^3$ 和 $\text{R}_f^4$  (i) 独立地为具有1-8、2-6或3-5个碳原子的直链或支链氟化烷基基团并且任选地包含至少一个选自O或N的链中杂原子;或者(ii)键合在一起以形成具有4-8或4-6个碳原子的环结构并且任选地包含一个或多个选自O或N的链中杂原子。在一些实施方案中,X为 $\text{CF}_3$ 、H或F;并且

[0021] Z为F或H。

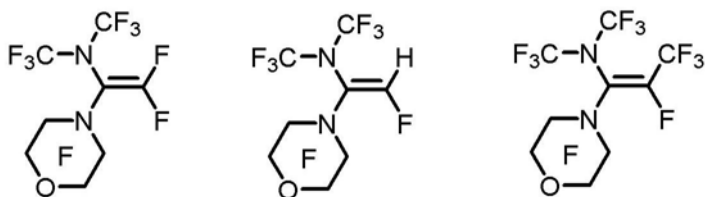
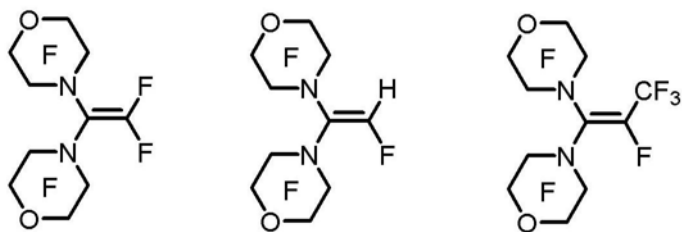
[0022] 对于本公开的目的,应当理解,氢氟烯烃化合物可包括E异构体、Z异构体或E异构体和Z异构体的混合物,而无论通式或化学结构中任一种所述为何种化合物。

[0023] 在一些实施方案中,任何上述链中杂原子均可作为仲O杂原子,其中O键合到两个碳原子上。在一些实施方案中,任何上述链中杂原子均可作为叔N杂原子,其中N键合到三个全氟化碳原子上。

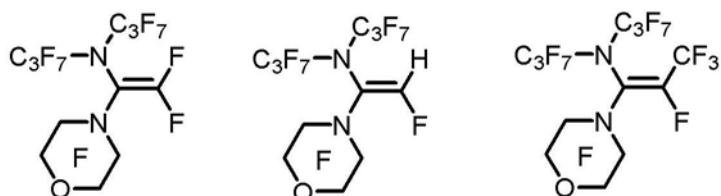
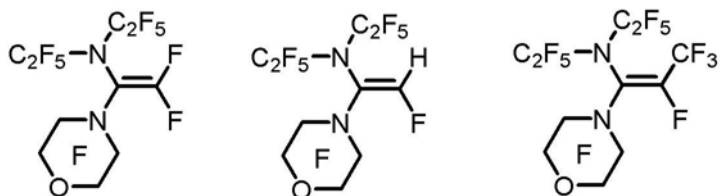
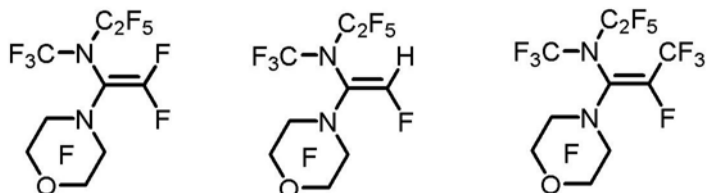
[0024] 在一些实施方案中,根据ASTM D-3278-96 e-1测试方法(“通过小型闭杯装置测定液体闪点(Flash Point of Liquids by Small Scale Closed Cup Apparatus)”),本公开

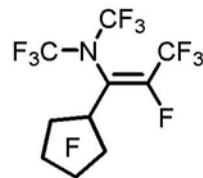
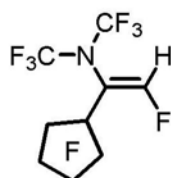
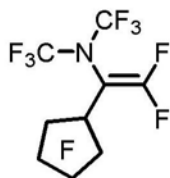
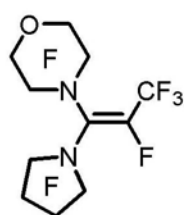
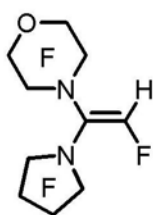
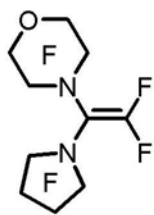
的氢氟烯烃化合物中的氟含量可足以使化合物不可燃。

[0025] 在各种实施方案中,通式 (I) 的化合物的代表性示例包括下列化合物:

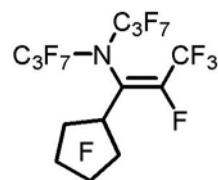
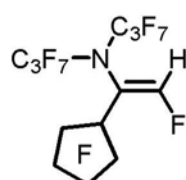
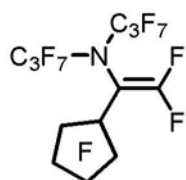
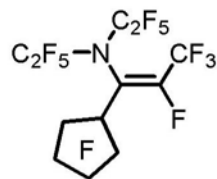
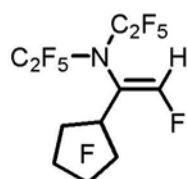
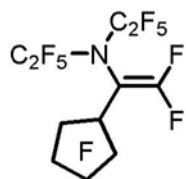
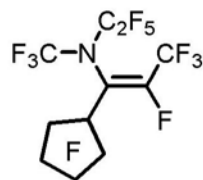
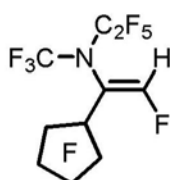
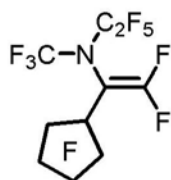


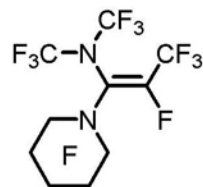
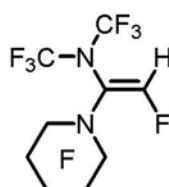
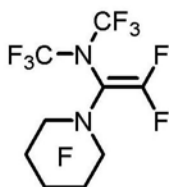
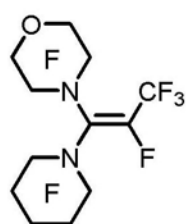
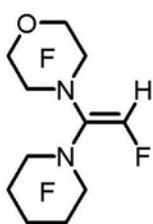
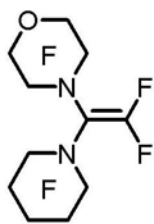
[0026]



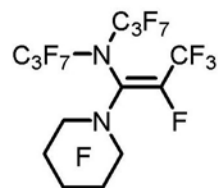
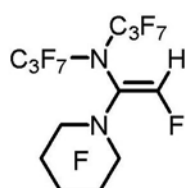
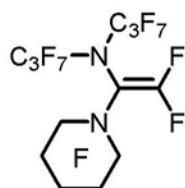
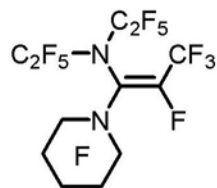
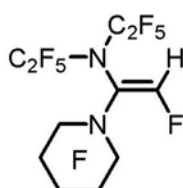
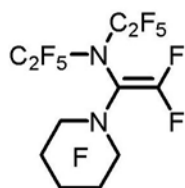
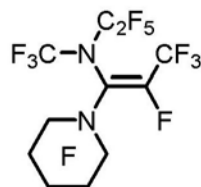
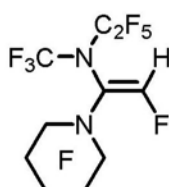
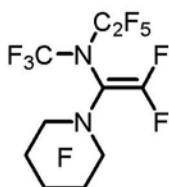


[0027]



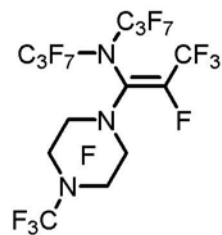
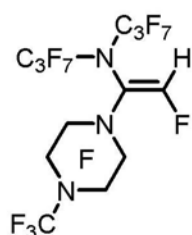
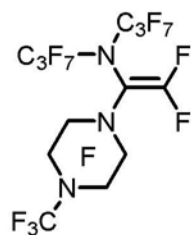
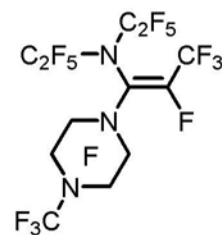
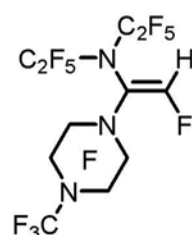
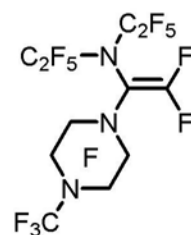
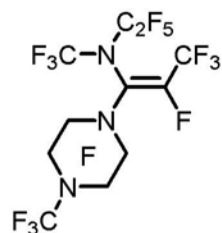
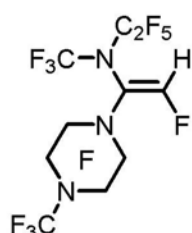
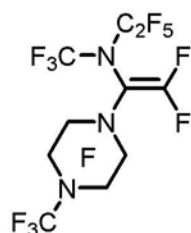
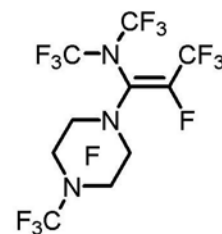
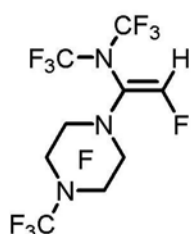
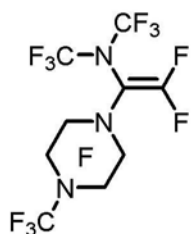
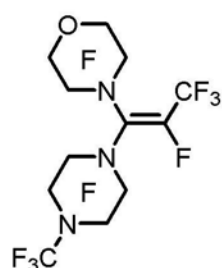
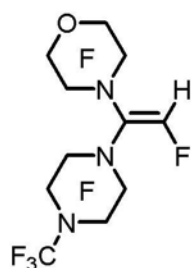
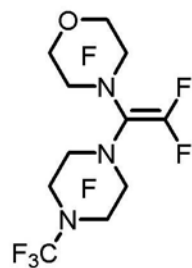


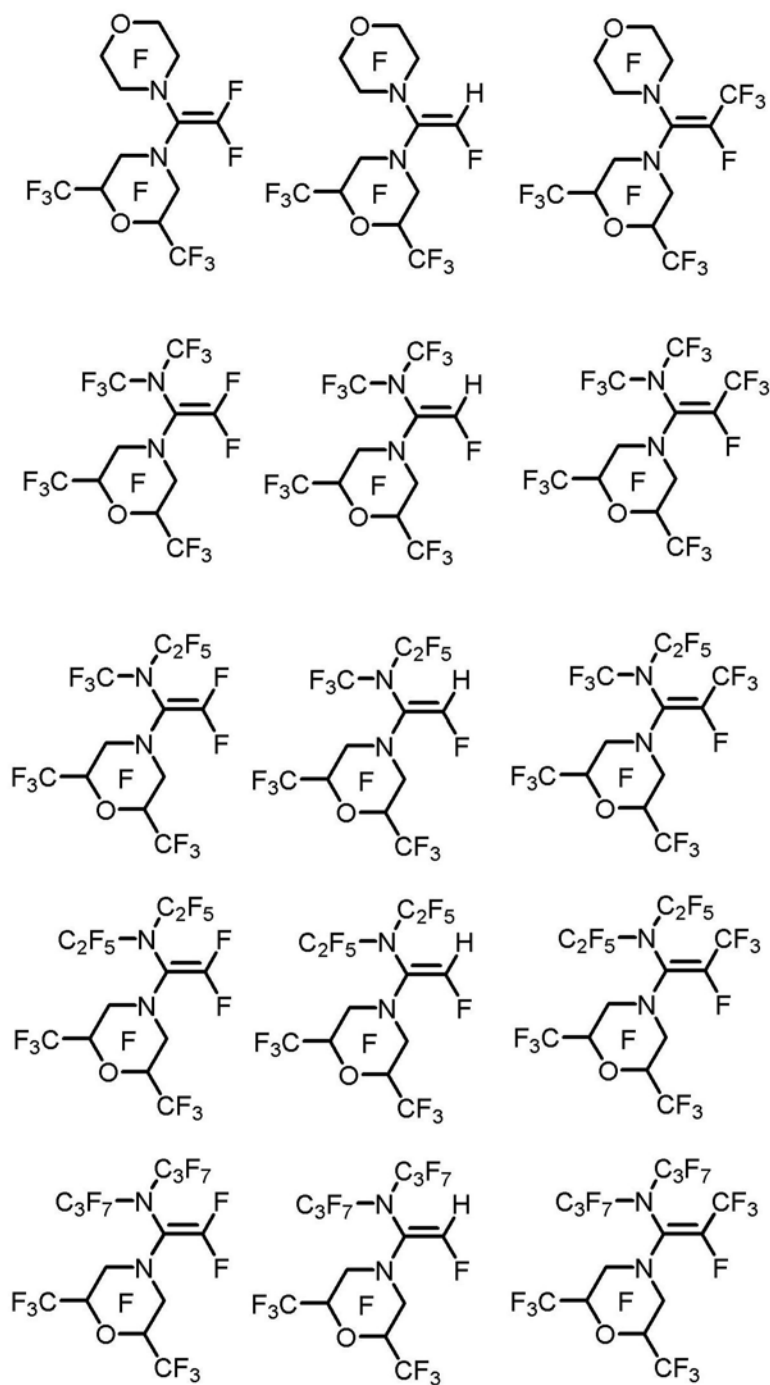
[0028]



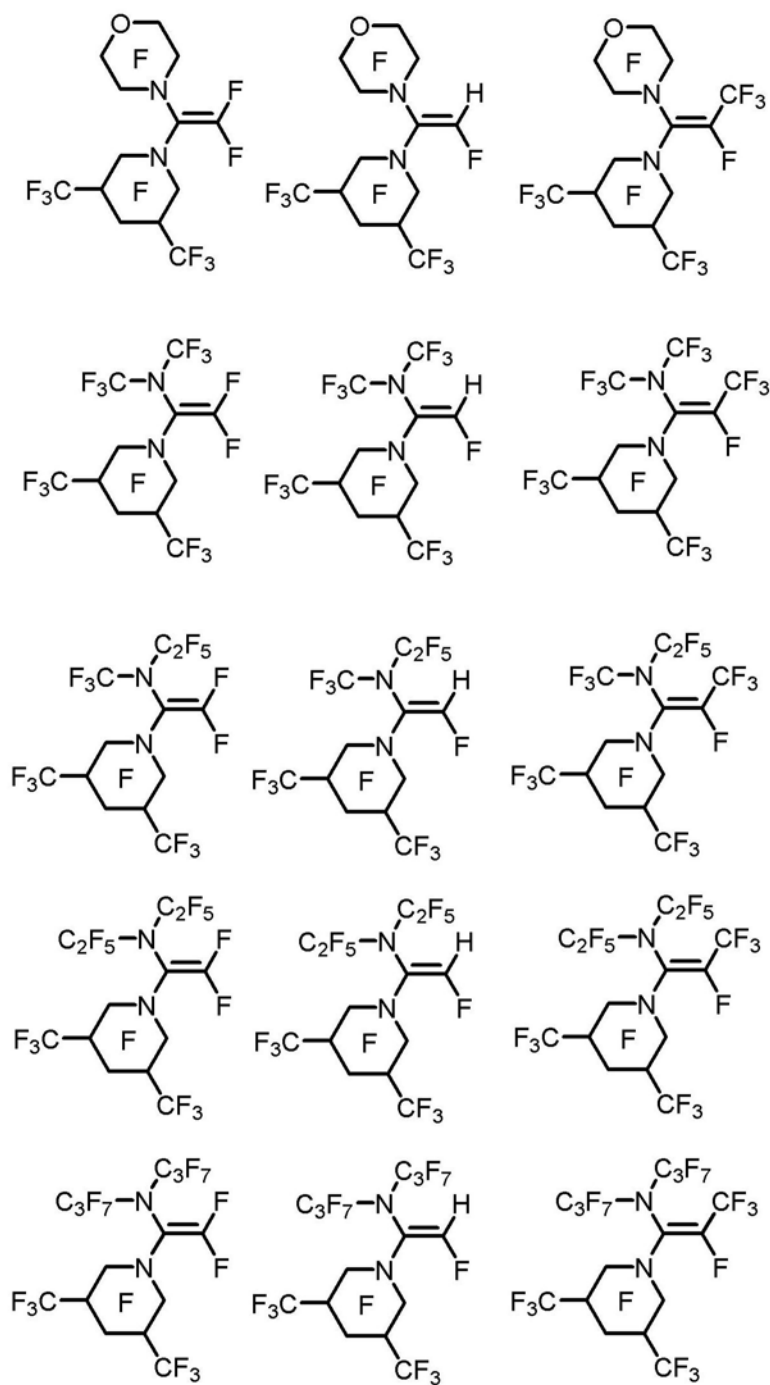


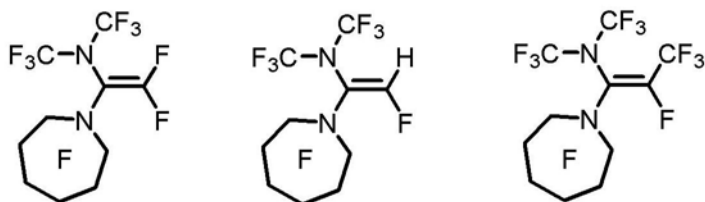
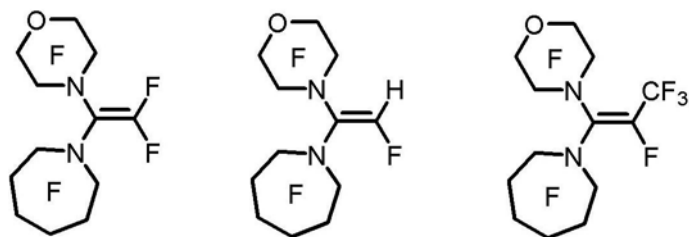
[0029]



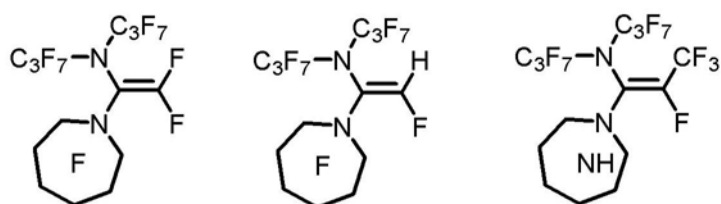
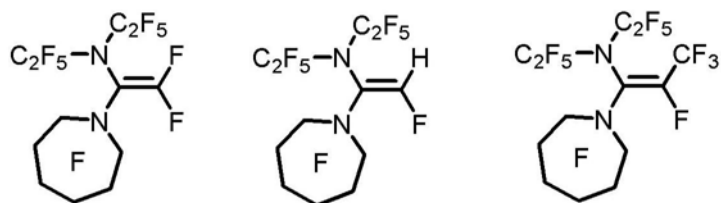
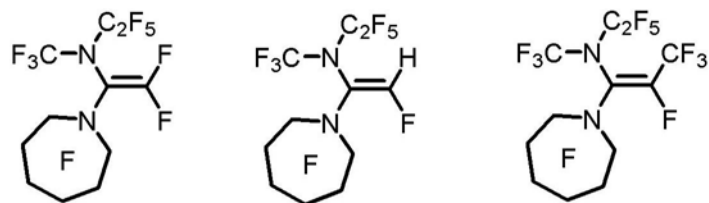


[0031]

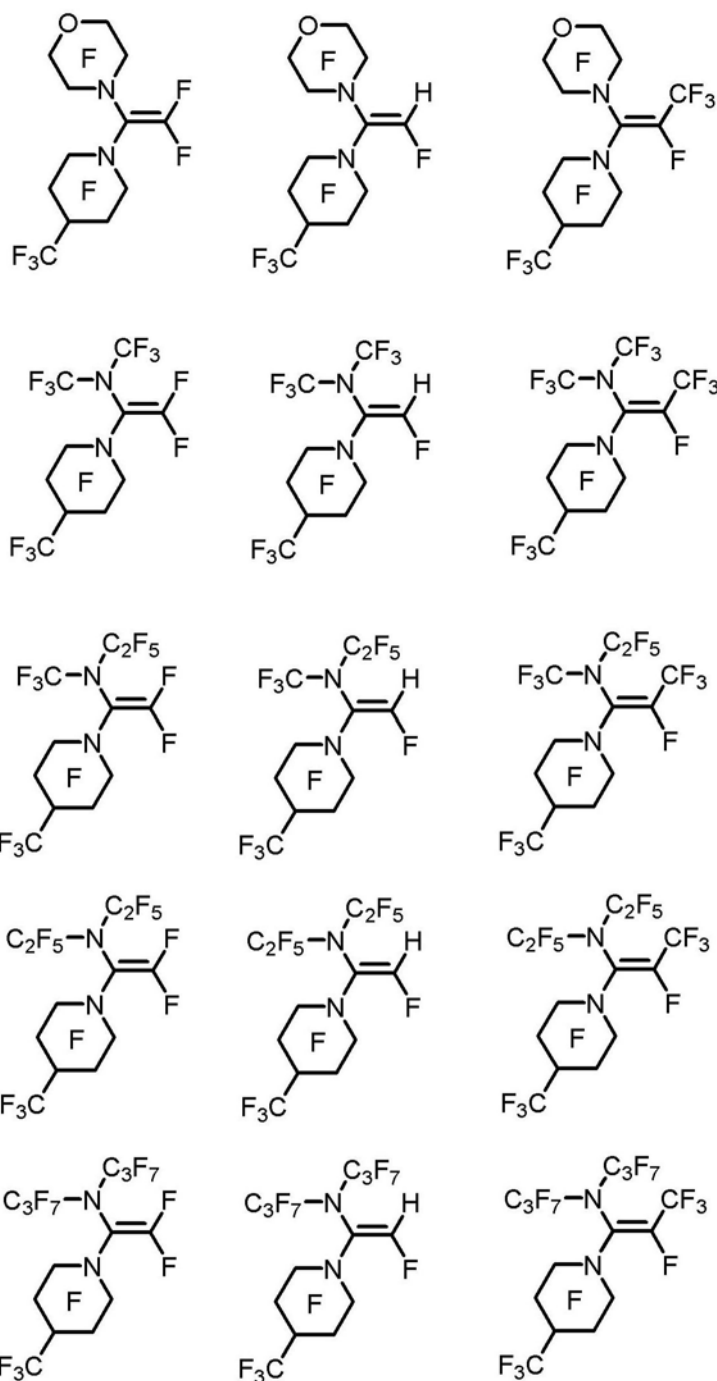




[0032]



[0033]

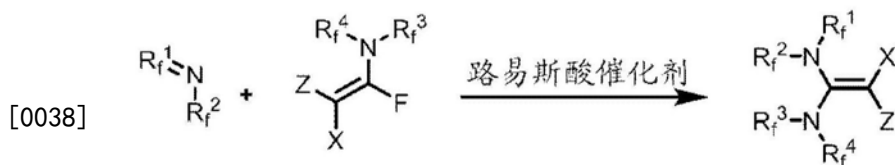


[0034] 在一些实施方案中,本公开的氢氟烯烃化合物可为疏水的、相对化学惰性的和热稳定的。这种氢氟烯烃化合物可具有较低的环境影响。就此而言,本公开的氢氟烯烃化合物可具有小于500、小于300、小于200、小于100、或小于10的全球变暖潜能(GWP)。如本文所用,GWP为基于化合物结构的化合物的全球变暖潜能的相对量度。由政府间气候变化委员会(IPCC)于1990年定义且于2007年更新的化合物的GWP计算为在指定积分时间范围(ITH)内,相对于释放1千克CO<sub>2</sub>引起的变暖,释放1千克化合物引起的变暖。

$$[0035] \quad GWP_i(t') = \frac{\int_0^{ITH} a_i [C(t)] dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt} = \frac{\int_0^{ITH} a_i C_{oi} e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt}$$

[0036] 在该公式中,  $a_i$  为大气中每单位质量的化合物增加的辐射强迫 (由于该化合物的 IR 吸收引起的穿过大气的辐射通量的改变),  $C$  为化合物的大气浓度,  $\tau$  为化合物的大气寿命,  $t$  为时间, 并且  $i$  为受关注的化合物。通常接受的 ITH 为 100 年, 这表示短期效应 (20 年) 和长期效应 (500 年或更长) 之间的折中。假定大气中有机化合物  $i$  的浓度遵循准一级动力学 (即, 指数式衰减)。相同时间间隔内的  $CO_2$  浓度采用从大气交换和除去  $CO_2$  的更复杂模型 (Bern 碳循环模型)。

[0037] 在一些实施方案中, 通式 (I) 表示的氢氟烯烃化合物可通过在催化剂的存在下使氟化亚胺与氟化丙烯胺或氟化乙烯胺接触来合成。在各种实施方案中, 通式 (I) 表示的氢氟烯烃化合物可使用方案 1 中所示的合成路线来合成:



#### 方案 1:

[0039] 其中  $R_f^1$ 、 $R_f^2$ 、 $R_f^3$ 、 $R_f^4$ 、 $X$  和  $Z$  如上文所定义。

[0040] 在一些实施方案中, 适用于本公开的方法的催化剂可包括路易斯酸金属氟化物或准金属氟化物, 其包括例如  $TiF_4$ 、 $ZrF_4$ 、 $NbF_5$ 、 $TaF_5$ 、 $BF_3$ 、 $SbF_5$  中的一种或两种或更多种的任意组合。在一些实施方案中, 基于含氟化合物反应物的总重量计, 催化剂可以在 5 重量% 和 50 重量% 之间、10 重量% 和 50 重量% 之间、25 重量% 和 50 重量% 之间或 10 重量% 和 25 重量% 之间的量存在于反应混合物中。

[0041] 在一些实施方案中, 方案 1 中所示的方法可作为无溶剂反应进行。如本文所用, “无溶剂反应” 是指在不存在 (或基本上不存在) 溶剂的情况下进行的反应。例如, 本公开的可无溶剂反应可包括基于含氟化合物反应物的总重量计, 小于 2 重量%、小于 1 重量%、小于 0.5 重量%、小于 0.2 重量%、或小于 0.1 重量% 的溶剂。与本公开的可无溶剂体系 (或几乎无溶剂的体系) 相关联的有益效果包括更大的体积效率、更低的制造成本和更少的废品。例如, 在使用本发明所公开的反应方案时, 所需产物可在反应后立即通过简单的分馏进行纯化, 从而消除耗时且昂贵的步骤如洗涤和过滤。

[0042] 在一些实施方案中, 本公开进一步涉及包含上述氢氟烯烃化合物作为主要组分的工作流体。例如, 工作流体可包含基于工作流体的总重量至少 25 重量%、至少 50 重量%、至少 70 重量%、至少 80 重量%、至少 90 重量%、至少 95 重量% 或至少 99 重量% 的上述氢氟烯烃化合物。除了氢氟烯烃化合物, 基于工作流体的总重量计, 工作流体还可包含总计至多 75 重量%、至多 50 重量%、至多 30 重量%、至多 20 重量%、至多 10 重量% 或至多 5 重量% 的以下组分中的一种或多种: 醇类、醚类、烷烃、烯烃、卤代烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯类、酮类、环氧乙烷类、芳族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟烯烃、氢

氯烯烃、氢氯氟烯烃、氢氟醚、或它们的混合物。可选择此类附加组分以改变或增强用于特定用途的组合物的特性。

[0043] 在一些实施方案中,本发明还涉及用于热传递的设备,该设备包括器件以及用于向器件或从器件传递热的机构。用于传递热的机构可包括包含本公开的氢氟烯烃化合物的热传递工作流体。

[0044] 所提供的用于热传递的设备可包括器件。器件可为待冷却、加热或维持在预定温度或温度范围内的部件、工件、组件等。此类器件包括电子部件、机械部件和光学部件。本公开的器件的示例包括但不限于微处理器、用于制造半导体器件的晶圆、功率控制半导体、配电开关齿轮、功率变压器、电路板、多芯片模块、封装和未封装的半导体器件、激光器、化学反应器、燃料电池、热交换器以及电化学电池。在一些实施方案中,器件可包括冷却器、加热器、或它们的组合。

[0045] 在其它实施方案中,器件可包括电子器件,诸如处理器(包括微处理器)。由于这些电子器件的功率变得越来越大,因此每单位时间产生的热的量增多。因此,热传递机构在处理器性能中起重要作用。热传递流体通常具有良好的热传递性能、良好的电相容性(甚至用于“间接接触”应用中,诸如那些使用冷却板的应用),以及低毒性、低(或非)易燃性和低环境影响。良好的电相容性表明候选热传递流体表现出高电介质强度、高体积电阻率,以及对极性物质的低溶解力。此外,热传递流体应表现出良好的机械相容性,即,其不应以不利方式影响典型的构造材料。

[0046] 所提供的设备可包括用于传递热的机构。机构可包括热传递流体。热传递流体可包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物。可通过将热传递机构放置成与器件热接触来传递热。当将热传递机构放置成与器件热接触时,热传递机构从器件除去热或向器件提供热,或将器件维持在选定温度或温度范围。热流的方向(从器件流出或流向器件)由器件和热传递机构之间的相对温差决定。

[0047] 热传递机构可包括用于管理热传递流体的设施,包括但不限于泵、阀门、流体约束系统、压力控制系统、冷凝器、换热器、热源、散热器、制冷系统、主动温度控制系统和被动温度控制系统。合适的热传递机构的示例包括但不限于:等离子体增强化学气相沉积(PECVD)工具中的温控晶圆承载器、用于模具性能测试的温控测试头、半导体处理设备内的温控工作区、热冲击测试浴贮液器和恒温浴。在一些系统中,诸如蚀刻器、灰化器、PECVD室、蒸汽相焊接器件和热冲击测试仪,所期望的操作温度上限可以为高达170°C、高达200°C或甚至高达230°C。

[0048] 可通过将热传递机构放置成与器件热接触来传递热。当将热传递机构放置成与器件热接触时,热传递机构从器件除去热或向器件提供热,或将器件维持在选定温度或温度范围。热流的方向(从器件流出或流向器件)由器件和热传递机构之间的相对温差决定。所提供的设备还可包括制冷系统、冷却系统、测试设备以及加工设备。在一些实施方案中,所提供的设备可为恒温浴或热冲击测试浴。

[0049] 在一些实施方案中,本发明涉及灭火组合物。该组合物可包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物和一种或多种共灭火剂。

[0050] 在示例性实施方案中,共灭火剂可包括氢氟烃、氢氯氟烃、全氟化碳、全氟聚醚、氢氟醚、氢氟聚醚、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、氢溴烃、碘氟烃、氟化酮、氢氟烃、氢氯氟烃、全

氟化碳、氢氟醚、全氟聚醚、氢氟醚、氯氟聚醚、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、碘氟烃、氢溴氟烃、氟化酮、氢溴烃、氟化烯烃、氢氟烯烃、氟化砷、氟化乙烯基醚、不饱和氟代醚、溴氟烯烃、氯氟烯烃、碘氟烯烃、氟化乙烯基胺、氟化氨基丙烯以及它们的混合物。

[0051] 可选择此类共灭火剂以提高灭火能力或改变用于特定类型(或大小或位置)的火的灭火组合物的物理性质(例如通过充当推进剂而改变引入速率),并且可优选以使得所得组合物不在空气中形成易燃混合物(共灭火剂与氢氟烯烃化合物)的比例来使用此类共灭火剂。

[0052] 在一些实施方案中,氢氟烯烃化合物和共灭火剂可以足以抑制火或灭火的量存在于灭火组合物中。氢氟烯烃化合物和共灭火剂的重量比可为约9:1至约1:9。

[0053] 在一些实施方案中,本发明涉及在朗肯循环中将热能转换为机械能的设备。该设备可包括包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物的工作流体。该设备还可包括:热源,用于气化工作流体并且形成气化的工作流体;涡轮,气化的工作流体经其通过,从而将热能转换为机械能;冷凝器,用于在气化的工作流体通过涡轮之后将其冷却;以及泵,用于再循环工作流体。

[0054] 在一些实施方案中,本发明涉及在朗肯循环中将热能转换为机械能的工艺。该工艺可包括使用热源气化包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物的工作流体以形成气化的工作流体。在一些实施方案中,将热从热源传递到在蒸发器或锅炉中的工作流体。气化的工作流体受到压力并且可以用于通过膨胀做功。热源可以为任何形式,例如来自化石燃料,如油、煤或天然气。另外,在一些实施方案中,热源可以来自核能、太阳能、或燃料电池。在其它实施方案中,热可以为将以其它方式损失到大气环境的来自其它热传递系统的“废热”。在一些实施方案中,“废热”可以是第二朗肯循环系统中的冷凝器或第二朗肯循环中的其它冷却器件中回收的热。

[0055] “废热”的另外来源可在甲烷气闪燃的填埋处发现。为防止甲烷气进入环境并因此促进全球变暖,填埋产生的甲烷气可以通过“闪燃”燃烧,从而产生二氧化碳和水,它们就全球变暖潜能而言均比甲烷对环境较少危害。可用于所提供工艺的“废热”的其它源为地热源和来自其它类型发动机如燃气轮机的热,所述燃气轮机在其排出气体中释放大量热并且冷却液体,例如水和润滑剂。

[0056] 在所提供的工艺中,通过可以将受压工作流体转换为机械能的器件,膨胀气化的工作流体。在一些实施方案中,气化的工作流体通过涡轮膨胀,该涡轮可以通过气化的工作流体膨胀的压力使轴转动。该涡轮随后可以用于做机械功,例如在一些实施方案中,操作发电机,从而产生电。在其它实施方案中,涡轮可以用于驱动皮带、轮、齿轮,或可以传递用于附接或连接器件中的机械功或能量的其它器件。

[0057] 在气化的工作流体已被转换为机械能之后,气化的(和现已膨胀的)工作流体可以使用冷却源来冷凝以液化用于再使用。由冷凝器释放的热可用于其它目的,包括被再循环到相同或另一朗肯循环系统,从而节约能量。最终,冷凝的工作流体可以通过泵被泵送回到锅炉或蒸发器中以便在封闭系统中再使用。

[0058] 有机朗肯循环工作流体所需的热力学特征对普通技术人员是熟知的,并且论述于例如美国专利申请公布2010/0139274(Zyhowski等人)。在冷凝之后,热源的温度和冷凝液体或所提供的散热器的温度之间的差异越大,则朗肯循环热力学效率越高。通过使工作流



体匹配热源温度,影响热力学效率。工作流体的蒸发温度越接近源温度,则系统的效率越高。甲苯可以用于例如79℃至约260℃的温度范围,但甲苯具有毒理学和易燃性问题。流体如1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷和1,1,1,3,3-五氟丙烷可以作为替代形式用于此温度范围。但1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷可以在300℃以下形成毒性化合物并且需要被限制为约93℃至约121℃的蒸发温度。因此,需要其它具有较高临界温度的环境友好朗肯循环工作流体,使得源温度例如燃气轮机和内燃机废气可以更好地匹配工作流体。

[0059] 在一些实施方案中,本公开涉及本公开的氢氟烯烃化合物作为成核剂在聚合物型泡沫的制备中,具体地在聚氨酯泡沫和酚醛泡沫的制备中的使用。就这一点而言,在一些实施方案中,本公开涉及可发泡组合物,该组合物包含一种或多种发泡剂、一种或多种可发泡聚合物或其前体组合物,以及一种或多种包含本公开的氢氟烯烃化合物的成核剂。

[0060] 在一些实施方案中,所提供的可发泡组合物中可使用多种发泡剂,包括蒸发使聚合物发泡的液体或气体发泡剂,或者原位产生使聚合物发泡的气体发泡剂。发泡剂的示例性示例包括氢氯氟烃(HCFC)、氢氟烃(HFC)、氢氯烃(HCC)、碘氟烃(IFC)、烃类、氢氟烯烃(HFO)和氢氟醚(HFE)。在所提供的可发泡组合物中使用的发泡剂可以在大气压下具有约-45℃至约100℃的沸点。通常,在大气压下,发泡剂的沸点为至少约15℃,更通常地,介于约20℃和约80℃之间。发泡剂可以具有介于约30℃和约65℃之间的沸点。可使用的发泡剂的其他示例性示例包括:具有约5至约7个碳原子的脂族烃和脂环族烃,诸如正戊烷和环戊烷;酯类,诸如甲酸甲酯;HFC,诸如 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{H}$ (HFC-152a)、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ ;HCFC,诸如 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$ 和 $\text{CF}_2\text{HCl}$ ;HCC,诸如2-氯丙烷;IFC,诸如 $\text{CF}_3\text{I}$ ;HFE,诸如 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ ;以及HFO,诸如 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 。在某些制剂中,可使用通过水与泡沫前体如异氰酸酯的反应生成的 $\text{CO}_2$ 作为发泡剂。

[0061] 在多种实施方案中,所提供的可发泡组合物还可包含一种或多种可发泡聚合物或其前体组合物。适合于在所提供的可发泡组合物中使用的可发泡聚合物包括例如聚烯烃,如聚苯乙烯、聚(氯乙烯)和聚乙烯。可以使用常规挤出方法由苯乙烯聚合物制备泡沫。可以将发泡剂组合物注入到挤出机内的热塑化苯乙烯聚物流中并在挤出形成泡沫前与之混合。合适的苯乙烯聚合物的代表性示例包括例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、环烷基化苯乙烯和环卤化苯乙烯的固体均聚物,以及这些单体与少量其他易于共聚的烯烃单体(例如,甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、马来酸酐、柠康酐、衣康酸酐、丙烯酸、N-乙烯基吡啶、丁二烯和二乙烯基苯)的共聚物。合适的氯乙烯聚合物包括例如氯乙烯均聚物和氯乙烯与其它乙烯基单体的共聚物。乙烯均聚物以及乙烯与(例如)2-丁烯、丙烯酸、丙烯或丁二烯的共聚物也是可用的。可以使用不同类型的聚合物的混合物。

[0062] 在多种实施方案中,本公开的可发泡组合物中可具有的成核剂和发泡剂的摩尔比不超过1:50、1:25、1:9、1:7、1:3或1:2。

[0063] 泡沫制剂的其它常规组分可以任选地存在于本公开的可发泡组合物中。例如,可以使用交联剂或链延伸剂、泡沫稳定剂或表面活性剂、催化剂和阻燃剂。其它可能的组分包括填充剂(例如炭黑)、着色剂、杀真菌剂、杀菌剂、抗氧化剂、增强剂、防静电剂和其它添加剂或加工助剂。

[0064] 在一些实施方案中,聚合物泡沫可以在如上所述至少一种可发泡聚合物或其前体

组合物和成核剂存在的情况下,通过气化至少一种液体或气体发泡剂或生成至少一种气体发泡剂来制备。在另外的实施方案中,可以使用所提供的可发泡组合物通过在存在如上所述的成核剂、至少一种有机多异氰酸酯和至少一种含有至少两个反应性氢原子的化合物的情况下通过蒸发(例如,通过利用前体反应的热)至少一种发泡剂来制备聚合物型泡沫。在制备多异氰酸酯基泡沫时,通常可以将多异氰酸酯、含有反应性氢的化合物和发泡剂组合物合并,彻底混合(例如,使用任何多种已知类型的混合头和喷洒设备)并允许膨胀和固化为蜂窝聚合物。在多异氰酸酯和含有反应性氢的化合物反应之前将可发泡组合物的某些组分预混合通常是方便的,但不是必需的。例如,通常可用的是首先将除了多异氰酸酯之外的含有反应性氢的化合物、发泡剂组合物和任何其它组分(例如,表面活性剂)共混,然后将所得的混合物与多异氰酸酯合并。另选地,可以分别引入可发泡组合物的所有组分。还可能将含有反应性氢的化合物的全部或部分与多异氰酸酯预反应以形成预聚物。

[0065] 在一些实施方案中,本公开涉及包含本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物的电介质流体,以及涉及包括此类电介质流体的电子器件(例如,电容器、开关设备、变压器、电缆或总线)。就本申请的目的而言,术语“电介质流体”包括液体电介质和气体电介质。在使用电子器件的温度和压力的操作条件下确定流体、气体或液体的物理状态。

[0066] 在一些实施方案中,电介质流体包含本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物以及任选的一种或多种第二电介质流体。合适的第二电介质流体包括例如空气、氮气、氦气、氩气和二氧化碳或它们的组合。第二电介质流体可为非冷凝气体或为惰性气体。通常,第二电介质流体可以使得蒸气压在25℃下或在电子器件的操作温度下为至少70kPa的量使用。

[0067] 本申请的电介质流体可用于电绝缘以及在电能的传输和分配中所用的电弧猝熄及电流中断装置。一般,存在可使用本公开的流体的三种主要类型的电气装置:(1)气体绝缘电路断路器和电流中断设备,(2)气体绝缘传输线以及(3)气体绝缘变压器。这种气体绝缘装置是功率传输和分配系统的主要部件。

[0068] 在一些实施方案中,本公开提供了电子器件,如电容器,其包括彼此间隔的金属电极,使得气体电介质填充电极之间的空间。电子器件的内部空间也可包括与气体电介质流体平衡的液体电介质流体的贮存器。因此,贮存器可补充电介质流体的任何损失。

[0069] 在一些实施方案中,本公开涉及包括溶剂组合物(包含本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物)以及一种或多种可溶于或分散在溶剂组合物中的涂覆材料的涂料组合物。

[0070] 在多种实施方案中,所述涂料组合物的涂覆材料可包括颜料、润滑剂、稳定剂、粘合剂、抗氧化剂、染料、聚合物、药物、剥离剂、无机氧化物等等,以及它们的组合。例如,涂覆材料可包括全氟聚醚、烃和硅氧烷润滑剂;四氟乙烯的无定形共聚物;聚四氟乙烯;或它们的组合。合适涂覆材料的另外示例包括:二氧化钛、氧化铁、氧化镁、全氟聚醚、聚硅氧烷、硬脂酸、丙烯酸类粘合剂、聚四氟乙烯、四氟乙烯的无定形共聚物,或者它们的组合。

[0071] 在一些实施方案中,上述涂料组合物可用于涂层沉积,其中氢氟烯烃化合物用作涂覆材料的载体,以使材料能够沉积在基底的表面上。就这一点而言,本公开还涉及使用涂料组合物在基底表面上沉积涂层的工艺。该方法包括如下步骤:向基底的至少一个表面的至少一部分施加液态涂料组合物的涂层,液态涂料组合物包含(a)包含一种或多种氢氟烯烃化合物的溶剂组合物;以及(b)可溶于或分散于溶剂组合物中的一种或多种涂覆材料。溶剂组合物还可包含一种或多种分散助剂或共溶剂和/或一种或多种添加剂(例如,表面活性

剂、着色剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等)。优选地,该工艺还包括如下步骤:通过例如蒸发法(可借助于施加例如热或真空)从涂层中移除溶剂组合物。

[0072] 在多种实施方案中,为形成涂料组合物,涂料组合物的组分(即氢氟烯烃化合物、涂覆材料和使用的任何分散助剂或共溶剂)可用任何常规混合技术进行混合以便溶解、分散或乳化涂覆材料,例如通过机械搅拌、超声搅拌、人工搅拌等等。溶剂组合物和涂覆材料可按任何比例混合,这取决于所需的涂层厚度。例如,该涂覆材料可占涂料组合物的约0.1重量%至约10重量%。

[0073] 在示出的实施方案中,本发明的沉积工艺可以通过用任何常规技术将该涂料组合物施加至基底上来进行。例如,可将该组合物刷涂或喷涂(例如以气溶胶形式)至基底上,或者可旋涂基底。在一些实施方案中,通过将基底浸入组合物中进行涂覆。浸渍可在任何合适的温度下进行并可保持任何适宜的时长。如果基底是管材例如导管,则希望确保该组合物涂覆在导管的管腔壁上,可通过施加减压将组合物吸到管腔内。

[0074] 在多种实施方案中,在将涂层施加至基底上后,可通过例如蒸发将溶剂组合物从涂层中去除。如果需要,可以通过施加减压或温热来加快蒸发速率。该涂层可具有任何常规厚度,并且该厚度实际上将取决于诸如涂覆材料的粘度、施加涂层的温度和撤回速率(如果采用浸渍法的话)之类的因素。

[0075] 可通过本公开的工艺涂覆有机基底和无机基底两者。基底的代表性示例包括金属、陶瓷、玻璃、聚碳酸酯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、天然纤维(以及由此衍生的织物)如棉、丝、毛皮、山羊皮、皮革、亚麻和羊毛,合成纤维(和织物)如涤纶、人造丝、丙烯酸类树脂、尼龙或它们的共混物,包括天然纤维和合成纤维的共混物的织物,以及上述材料的复合材料。在一些实施方案中,可被涂覆的基底包括例如,带有全氟聚醚润滑剂的磁硬盘或电连接器,或带有硅酮润滑剂的医疗设备。

[0076] 在一些实施方案中,本公开涉及包含本公开的一种或多种氢氟烯烃化合物以及一种或多种共溶剂的清洁组合物。

[0077] 在一些实施方案中,基于氢氟烯烃化合物和共溶剂的总重量计,氢氟烯烃化合物能够以大于50重量%、大于60重量%、大于70重量%或大于80重量%的量存在。

[0078] 在多种实施方案中,清洁组合物还可包含表面活性剂。合适的表面活性剂包括那些在氟化烯烃中充分可溶,并且可通过溶解、分散或取代污物的方式促进去污的表面活性剂。一类可用的表面活性剂是那些具有小于约14的亲水-亲脂平衡(HLB)值的非离子表面活性剂。示例包括乙氧基化醇、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪酸、烷基芳基磺酸盐、甘油酯、乙氧基化氟代醇和氟化磺酰胺。可使用具有互补特性的表面活性剂混合物,其中将一种表面活性剂加入到清洁组合物中以促进去除油性污渍,将另一种加入到清洁组合物中以促进去除水溶性污渍。表面活性剂,如果使用的话,可添加足够的量以促进污渍去除。通常,表面活性剂以清洁组合物的约0.1重量%至5.0重量%的量,优选约0.2重量%至2.0重量%的量添加。

[0079] 在示例性实施方案中,共溶剂可包括醇类、醚类、烷烃、烯烃、卤代烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯类、酮类、环氧化物、芳族化合物、卤代芳族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烯烃、氢氟醚、或它们的混合物。可用于清洁组合物的共溶剂的代表性示例包括甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、甲基叔丁基醚、甲

基叔戊基醚、1,2-二甲氧基乙烷、环己烷、2,2,4-三甲基戊烷、正癸烷、萘烯(例如,  $\alpha$ -蒎烯、蒎烯和柠檬烯)、反式-1,2-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、甲基环戊烷、萘烷、癸酸甲酯、乙酸叔丁酯、乙酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、2-丁酮、甲基异丁基酮、萘、甲苯、p-氯三氟甲苯、三氟甲苯、二(三氟甲基)苯、六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、全氟己烷、全氟庚烷、全氟辛烷、全氟三丁胺、全氟-N-甲基吗啉、全氟-2-丁基氧杂环戊烷、二氯甲烷、氯环己烷、1-氯丁烷、1,1-二氯-1-氟代乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1,2,2-五氟-3,3-二氯丙烷、1,1,2,2,3-五氟-1,3-二氯丙烷、2,3-二氢全氟戊烷、1,1,1,2,2,4-六氟丁烷、1-三氟甲基-1,2,2-三氟环丁烷、3-甲基-1,1,2,2-四氟环丁烷、1-氢十五氟庚烷、或它们的混合物。

[0080] 在一些实施方案中,本公开涉及用于清洁基底的工艺。清洁工艺可通过使受污染的基底与如上所述的清洁组合物接触来进行。氢氟烯烃化合物可单独使用或彼此混合使用或与其他常用的清洁溶剂(例如醇类、醚类、烷烃、烯烃、卤代烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯类、酮类、环氧化物、芳族化合物、卤代芳香烃、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烯烃、氢氟醚、或它们的混合物)混合使用。可选择此类共溶剂以针对具体用途改变或增强清洁组合物的溶解特性,并且可按使得所得组合物不具有闪点的比率(共溶剂与氢氟烯烃化合物的比率)来使用此类共溶剂。如果对于某些应用而言是理想的,则清洁组合物还可包含一种或多种溶解的或分散的气体、液体或固体添加剂(例如,二氧化碳气体、表面活性剂、稳定剂、抗氧化剂、或活性碳)。

[0081] 在一些实施方案中,本公开涉及包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物以及任选地一种或多种表面活性剂的清洁组合物。合适的表面活性剂包括那些在氢氟烯烃化合物中充分可溶,并且可通过溶解、分散或取代污物的方式促进去污的表面活性剂。一类可用的表面活性剂是那些具有小于约14的亲水-亲脂平衡(HLB)值的非离子表面活性剂。示例包括乙氧基化醇、乙氧基烷基酚、乙氧基化脂肪酸、烷基芳基磺酸盐、甘油酯、乙氧基化氟代醇和氟化磺酰胺。可使用具有互补特性的表面活性剂的混合物,其中将一种表面活性剂加入到清洁组合物中以促进去除油性污渍,并将另一种加入到清洁组合物中以促进去除水溶性污渍。表面活性剂,如果使用的话,可添加足够的量以促进污渍去除。通常,表面活性剂以清洁组合物的0.1重量%至5.0重量%,或0.2重量%至2.0重量%的量添加。

[0082] 本发明的清洁工艺也可用于从基底表面溶解或去除大部分污染物。例如,可移除诸如轻质烃类污染物;较高分子量的烃类污染物如矿物油和油脂;碳氟化合物类污染物,例如全氟聚醚类、溴三氟乙烯低聚体(回转仪用流体)和三氟氯乙烯低聚体(液压流体、润滑剂);硅油和硅脂;助焊剂;颗粒;水;以及在精密装置、电子装置、金属装置和医疗装置清洁过程中遇到的其他污染物之类的物质。

[0083] 清洁组合物可以气态或液态(或两者)的形式使用,以及可使用任何已知或未来的“接触”基底的技术。例如,可将液态的清洁组合物喷洒或刷涂到基底上,可将气态的清洁组合物吹过基底,或可将基底浸在气态或液态的组合物中。高温、超声能量和/或搅拌可有利于清洁。各种不同的溶剂清洁技术已在B.N.Ellis in Cleanmg and Contammation of Electronics Components and Assemblies, Electrochemical Publications Limited, Avr, Scotland, pages 182-94 (1986) (B.N.Ellis, “电子元件和组件的清洁和污染”, 电化学出版有限公司, 苏格兰艾尔, 第182-194页, 1986年)中有所描述。

[0084] 有机基底和无机基底均可通过本发明的工艺进行清洁。基底的代表性示例包括各

种金属;陶瓷;玻璃;聚碳酸酯;聚苯乙烯;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;天然纤维(和由其衍生的织物),诸如棉、丝绸、毛皮、绒面、皮革、亚麻布和羊毛;合成纤维(和织物),诸如聚酯、人造丝、丙烯酸类树脂、尼龙、或它们的共混物;包含天然和合成纤维的共混物的织物;以及上述材料的复合物。在一些实施方案中,本工艺可用于精确清洁电子元件(如电路板)、光学或磁介质、或医疗设备。

[0085] 在一些实施方案中,本公开还涉及包含一种或多种本公开的氢氟烯烃化合物的电解质组合物。电解质组合物可包含(a)包含一种或多种氢氟烯烃化合物的溶剂组合物;以及(b)至少一种电解质盐。本公开的电解质组合物表现出优异的氧化稳定性,并且当用于高压电化学电池(诸如可充电锂离子电池)时提供较长的循环寿命和使用寿命。例如,当这类电解质化合物用于配备石墨电极的电化学电池时,电解质提供稳定的循环,以达到至少4.5V且最高6.0V(相对于 $\text{Li/Li}^+$ )的最大充电电压。

[0086] 适用于制备本公开的电解质组合物的电解质盐包括包含至少一种阳离子和至少一种弱配位阴离子的那些盐(阴离子的共轭酸,其酸度大于或等于氢磺酸的酸度)(例如,双(全氟烷基磺酰基)酰亚胺阴离子);至少部分地溶解于选定氢氟烯烃化合物(或其与一种或多种其他氢氟烯烃化合物或一种或多种常规电解质溶剂的共混物)中;并且至少部分地解离以形成导电电解质组合物。所述盐可为在工作电压范围内保持稳定,是非腐蚀性的,并且是热稳定和水解稳定的。适用的阳离子包括碱金属、碱土金属、IIB族金属、IIIB族金属、过渡金属、稀土金属、和铵(例如,四烷基铵或三烷基铵)阳离子、以及质子。在一些实施方案中,用于电池的阳离子包括碱金属和碱土金属阳离子。适合的阴离子包括含氟无机阴离子如 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 和 $\text{SbF}_6^-$ ;  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{HSO}_4^-$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; 有机阴离子,如烷烃、芳基和烷芳基磺酸盐;含氟和非氟化四芳基硼酸盐;碳硼烷和卤素-、烷基-或卤代烷基取代的碳硼烷阴离子,包括茂金属硼烷阴离子;和含氟有机阴离子,例如氟化芳基磺酸根、全氟链烷磺酸根、氰基全氟链烷磺酰胺、双(氰基)全氟链烷磺酰甲基、双(全氟链烷磺酰)酰亚胺、双(全氟链烷磺酰)甲基和三(全氟链烷磺酰)甲基;等等。优选的用于电池的阴离子包括含氟无机阴离子(例如, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 和 $\text{AsF}_6^-$ )和含氟有机阴离子(例如,全氟烷基磺酸根、二(全氟烷基磺酰)亚胺和三(全氟烷基磺酰)甲基化物)。含氟有机阴离子可完全氟化,即全氟化,或者(在其有机部分中)部分氟化。在一些实施方案中,含氟有机阴离子为至少约80%氟化的(即,至少约80%阴离子的碳键合取代基为氟原子)。在一些实施方案中,阴离子为全氟化的(即完全氟化的,其中所有碳键合取代基均为氟原子)。阴离子,包括全氟化阴离子,可包含一个或多个悬链杂原子,诸如例如氮、氧或硫。在一些实施方案中,含氟有机阴离子包括全氟烷基磺酸根、二(全氟烷基磺酰)亚胺和三(全氟烷基磺酰)甲基化物。

[0087] 在一些实施方案中,电解质盐可包括锂盐。合适的锂盐包括例如六氟磷酸锂、二(三氟甲磺酰)亚胺锂、二(全氟乙磺酰)亚胺锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、三氟甲磺酸锂、三(三氟甲磺酰)甲基锂、双(氟代磺酰)亚胺锂( $\text{Li-FSI}$ )以及它们中两种或更多种的混合物。

[0088] 制备本公开的电解质组合物的方法是使至少一种电解质盐与包含本公开的至少一种氢氟烯烃化合物的溶剂组合物混合,从而使得电解质盐在期望的工作温度下至少部分溶解于溶剂组合物中。氢氟烯烃化合物(或包括、由或基本上由其组成的正常液体组合物)可用于上述制备。

[0089] 在一些实施方案中,电解质盐以一定浓度用于电解质组合物,使得电解质组合物的电导性处于或接近其最大值(例如,锂电池电解质中Li的摩尔浓度通常为约0.1-4.0M或1.0-2.0M),然而也可采用广泛的其它浓度范围。

[0090] 在一些实施方案中,将一种或多种传统电解质溶剂与(一种或多种)氢氟烯烃化合物混合(例如,使所述(一种或多种)氢氟烯烃占所得溶剂组合物的约1%至约80%或90%)。可用的常规电解质溶剂包括例如有机和含氟电解质溶剂(例如,碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二甲氧基乙烷、7-丁内酯、二甘醇二甲醚(即二乙二醇二甲醚)、四甘醇二甲醚(即四乙二醇二甲醚)、碳酸亚单氟乙酯、碳酸亚乙烯酯、乙酸乙酯、丁酸甲酯、四氢呋喃、烷基取代的四氢呋喃、1,3-二氧戊环、烷基取代的1,3-二氧戊环、四氢吡喃、烷基取代的四氢吡喃等、以及它们的混合物)。如果需要,也可存在其它常规电解质添加剂(例如,表面活性剂)。

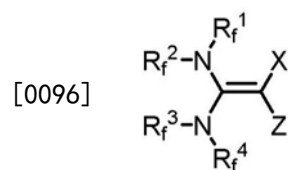
[0091] 本公开还涉及包括上述电解质组合物的电化学电池(例如,燃料电池、蓄电池、电容器、电致变色光窗)。此类电化学电池可包括正极、负极、分隔体和上述电解质组合物。

[0092] 在电化学电池中可使用多种负极和正极。代表性的负电极包括石墨碳,例如具有 $3.45\text{\AA} > d_{002} > 3.354\text{\AA}$ 的(002)结晶学平面之间的间隔 $d_{002}$ 的并且以如粉末、薄片、纤维或球体(例如,中碳微珠)的形式存在的那些;锂合金组合物 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 描述于美国专利6,203,944 (Tumer'944),标题为“锂电池的电极(ELECTRODE FOR A LITHIUM BATTERY)”,并且描述于PCT公布的专利申请WO 00103444 (Turner PCT),标题为“电极材料和组合物(ELECTRODE MATERIAL AND COMPOSITIONS)”;以及它们的组合。代表性的正极包括 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、以及它们的组合。负极或正极可包含添加剂,诸如本领域内的技术人员熟知的那些添加剂,例如用于负极的碳黑,以及用于正极的碳黑、片状石墨等。

[0093] 本公开的电化学装置可用于多种电子制品,诸如计算机、电动工具、汽车、电信装置等。

#### [0094] 实施方案

[0095] 1. 一种由以下通式(I)表示的氢氟烯烃化合物:

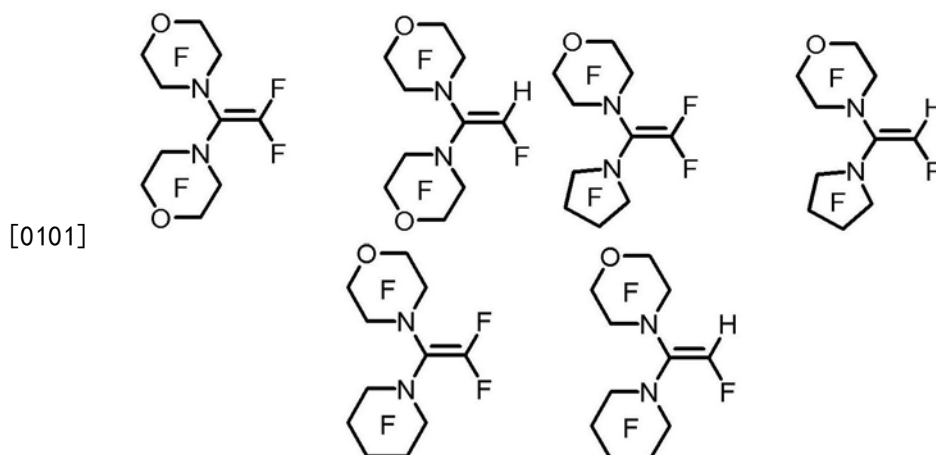


[0097] 其中 $\text{R}_f^1$ 和 $\text{R}_f^2$ 、以及 $\text{R}_f^3$ 和 $\text{R}_f^4$ (i)独立地为具有1-8个碳原子的直链或支链氟化烷基基团并且任选地包含至少一个选自O或N的链中杂原子;或者(ii)键合在一起以形成具有4-8个碳原子的环结构并且任选地包含一个或多个选自O或N的链中杂原子;X为 $\text{CF}_3$ 、H、或F;并且Z为F或H。

[0098] 2. 根据实施方案1所述的氢氟烯烃化合物,其中 $\text{R}_f^1$ 和 $\text{R}_f^2$ 、以及 $\text{R}_f^3$ 和 $\text{R}_f^4$ 独立地为具有1-8个碳原子的直链或支链氟化烷基基团并且任选地包含至少一个选自O或N的链中杂原子。

[0099] 3. 根据实施方案1所述的氢氟烯烃化合物,其中 $\text{R}_f^1$ 和 $\text{R}_f^2$ 、以及 $\text{R}_f^3$ 和 $\text{R}_f^4$ 键合在一起以形成具有4-8个碳原子的环结构并且任选地包含一个或多个链中杂原子。

[0100] 4. 根据实施方案1所述的氢氟烯烃化合物,其中所述氢氟烯烃选自



[0102] 5. 一种制备根据前述实施方案中任一项所述的氢氟烯烃化合物的方法,所述方法包括:

[0103] 在催化剂的存在下,使氟化亚胺与氟化丙烯胺或氟化乙烯胺接触。

[0104] 6. 一种包含根据前述实施方案中任一项所述的氢氟烯烃化合物的工作流体,其中所述氢氟烯烃化合物以基于所述工作流体的总重量计至少25重量%的量存在于所述工作流体中。

[0105] 7. 一种用于热传递的设备,所述设备包括:

[0106] 器件;以及

[0107] 用于向所述器件或从所述器件传递热的机构,所述机构包含热传递流体,所述热传递流体包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体。

[0108] 8. 根据实施方案7所述的用于热传递的设备,其中所述器件选自微处理器、用于制造半导体器件的半导体晶圆、功率控制半导体、电化学电池、配电开关齿轮、功率变压器、电路板、多芯片模块、封装的或未封装的半导体器件、燃料电池和激光器。

[0109] 9. 根据实施方案7-8中任一项所述的用于热传递的设备,其中所述用于传递热的机构是系统中用于维持电子器件的温度或温度范围的部件。

[0110] 10. 一种传递热的方法,所述方法包括:

[0111] 提供器件;以及

[0112] 使用热传递流体向所述器件或从所述器件传递热,所述热传递流体包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体。

[0113] 11. 一种灭火组合物,其包含:

[0114] (a) 根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;

[0115] (b) 至少一种共灭火剂,其包含一种或多种氢氟烃、氢氯氟烃、全氟化碳、全氟聚醚、氢氟醚、氢氟聚醚、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、碘氟烃、氢溴氟烃、氟化酮、氢溴烃、氟化烯烃、氢氟烯烃、氟化砷、氟化乙烯基醚以及它们的混合物,

[0116] 其中(a)和(b)以足以抑制火或灭火的量存在。

[0117] 12. 根据实施方案11所述的灭火组合物,其中(a)和(b)的重量比为约9:1至约1:9。

[0118] 13. 一种灭火的方法,所述方法包括:

[0119] 向火施加包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体的灭火组合物;以及

[0120] 抑制火。

[0121] 14. 根据实施方案11所述的灭火的方法,其中所述灭火组合物还包含至少一种共灭火剂,所述共灭火剂包含一种或多种氢氟烃、氢氯氟烃、全氟化碳、全氟聚醚、氢氟醚、氢氟聚醚、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、碘氟烃、氢溴氟烃、氟化酮、氢溴烃、氟化烯烃、氢氟烯烃、氟化砷、氟化乙烯基醚以及它们的混合物。

[0122] 15. 一种用于在朗肯循环中将热能转换为机械能的设备,所述设备包括:

[0123] 工作流体;

[0124] 热源,所述热源用于将所述工作流体气化并形成气化的工作流体;

[0125] 涡轮,气化的工作流体流过所述涡轮从而将热能转换为机械能;

[0126] 冷凝器,用于在所述汽化的工作流体通过所述涡轮之后将其冷却;以及

[0127] 泵,所述泵用于再循环所述工作流体;

[0128] 其中所述工作流体包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物。

[0129] 16. 一种用于在朗肯循环中将热能转换为机械能的工艺,所述工艺包括:

[0130] 用热源气化工作流体以形成气化的工作流体;

[0131] 通过涡轮膨胀气化的工作流体;

[0132] 使用冷却源冷却所述汽化的工作流体以形成冷凝工作流体;以及

[0133] 泵送冷凝的工作流体;

[0134] 其中所述工作流体包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物。

[0135] 17. 一种用于回收废热的工艺,所述工艺包括:

[0136] 使液体工作流体通过与产生废热的工艺连通的换热器从而产生气化的工作流体;

[0137] 从换热器中去除气化的工作流体;

[0138] 使所述汽化的工作流体通过膨胀器,其中所述废热转换为机械能;以及

[0139] 在所述气化的工作流体通过所述膨胀器之后将其冷却;

[0140] 其中所述工作流体包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物。

[0141] 18. 一种可发泡组合物,所述可发泡组合物包含:

[0142] 发泡剂;

[0143] 可发泡聚合物或其前体组合物;以及

[0144] 成核剂,其中所述成核剂包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体。

[0145] 19. 根据实施方案18所述的可发泡组合物,其中所述成核剂和所述发泡剂的摩尔比小于1:2。

[0146] 20. 根据实施方案18-19中任一项所述的可发泡组合物,其中所述发泡剂包含具有约5至约7个碳原子的脂族烃、具有约5至约7个碳原子的脂环族烃、烃酯、水或它们的组合。

[0147] 21. 一种用于制备聚合物泡沫的工艺,所述工艺包括:

[0148] 在存在至少一种可发泡聚合物或其前体组合物和成核剂的情况下蒸发至少一种液体或气体发泡剂或生成至少一种气体发泡剂,其中所述成核剂包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体。

[0149] 22. 一种由根据实施方案19所述的可发泡组合物制成的泡沫。

[0150] 23. 一种器件,所述器件包括:



- [0151] 电介质流体,其包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;
- [0152] 其中所述器件为电子器件。
- [0153] 24.根据实施方案23所述的器件,其中所述电子器件包括气体绝缘断路器、电流中断装置、气体绝缘传输线、气体绝缘变压器或气体绝缘变电站。
- [0154] 25.根据实施方案23-24中任一项所述的器件,其中所述电介质流体还包含第二电介质气体。
- [0155] 26.根据实施方案23所述的器件,其中所述第二电介质气体包含惰性气体。
- [0156] 27.根据实施方案26所述的器件,其中所述第二电介质气体包含氮气、氦气、氙气或二氧化碳。
- [0157] 28.一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:
- [0158] 溶剂组合物,其包含根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;以及
- [0159] 可溶于或分散在所述溶剂组合物中的涂覆材料。
- [0160] 29.根据实施方案28所述的涂料组合物,其中所述涂覆材料包含颜料、润滑剂、稳定剂、粘合剂、抗氧化剂、染料、聚合物、药物、剥离剂、无机氧化物。
- [0161] 30.根据实施方案28所述的组合物,其中所述涂覆材料包含全氟聚醚、烃、有机硅润滑剂、四氟乙烯的共聚物或聚四氟乙烯。
- [0162] 31.一种清洁组合物,所述清洁组合物包含:
- [0163] 根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;以及
- [0164] 共溶剂。
- [0165] 32.根据实施方案31所述的组合物,其中基于所述氟化烯烃化合物和所述共溶剂的总重量计,所述氢氟烯烃化合物或工作流体大于所述组合物的重量的50%。
- [0166] 33.根据实施方案31-32中任一项所述的组合物,其中所述共溶剂包括醇类、醚类、烷烃、烯烃、卤代烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯类、酮类、环氧化物、芳族化合物、卤代芳族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烯烃、氢氟醚、或它们的混合物。
- [0167] 34.一种清洁组合物,所述清洁组合物包含:
- [0168] 根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;以及
- [0169] 表面活性剂。
- [0170] 35.根据实施方案34所述的组合物,其中所述清洁组合物包含0.1重量%至5重量%的表面活性剂。
- [0171] 36.根据实施方案34-35中任一项所述的组合物,其中所述表面活性剂包括非离子表面活性剂,所述非离子表面活性剂包含乙氧基化醇、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪酸、烷基芳基磺酸盐、甘油酯、乙氧基化氟代醇、氟化磺酰胺、或它们的混合物。
- [0172] 37.一种用于从基底除去污染物的工艺,所述工艺包括以下步骤:
- [0173] 使基底与包含以下组分的组合物接触:
- [0174] 根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体;以及
- [0175] 共溶剂。

[0176] 38.一种电解质组合物,所述电解质组合物包含:

[0177] 包含根据实施方案1-6中任一项所述的至少一种氢氟烯烃化合物或工作流体的溶剂组合物;以及

[0178] 电解质盐。

[0179] 39.一种用于制造根据实施方案1-6中任一项所述的氢氟烯烃化合物或工作流体的工艺,所述工艺包括用能够将全氟化乙烯基团或丙烯基团中的一个或多个F原子置换为H的还原剂还原全氟化乙烯胺或丙烯胺。

[0180] 40.根据实施方案39所述的工艺,其中所述还原剂为氢化物还原剂。

[0181] 本公开的操作将参照以下详述的实施例另外描述。提供这些实施例以进一步说明多种实施方案和技术。然而,应当理解,可做出许多变型和修改而仍落在本公开的范围。

[0182] 实施例

[0183] 如下获得或制备用于制备以下实施例的材料。

[0184]

名称	说明	来源
硼氢化钠	$\text{NaBH}_4$	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
二甘醇二甲醚(无水)	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
磷酸	$\text{H}_3\text{PO}_4$	美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
硫酸镁	$\text{MgSO}_4$	美国的 EMD 密理博 (EMD Millipore, USA)

[0185] 2,2,3,3,5,6,6-七氟-1,4-噁嗪可通过在文献例如Grinevskaja V.K., Del'tsova D.P., Gervits L.L.J. Fluorine Notes, 2009年, 第63卷中已知的方法制备。

[0186] 2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(1,2,2-三氟乙烯基)吗啉可经由以下文献中提及的方法制备:

[0187] 1) T. Abe, E. Hayashi, H. Baba, H. Fukaya J. Fluorine Chem. 1990, 48, 257.

[0188] 2) T. Abe, E. Hayashi, H. Fukaya, H. Baba J. Fluorine Chem. 1990, 50, 173.

[0189] 3) T. Abe, E. Hayashi, T. Shimizu Chem. Lett. 1989, 905.

[0190] 4) T. Abe, 美国专利4,782,148.

[0191] 5) T. Abe, E. Hayashi Chem. Lett. 1988, 1887.

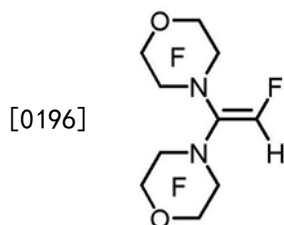
[0192] 6) T. Abe, JP 01070444A

[0193] 7) T. Abe, JP 0107445A

[0194] 如下制备4-[1,2-二氟乙烯基]-2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-吗啉:在装有顶置式搅拌、冷水冷凝器、干燥氮气起泡器和加料漏斗的夹套式1000mL3-颈圆底烧瓶中混合硼氢化钠(10.4g, 0.265摩尔)和二甘醇二甲醚(180g)。使用冷却器上-10℃的设定将混合物冷却,以使溶液温度降至约0℃。然后将2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(1,2,2-三氟乙烯基)吗啉(165g, 0.530摩尔)滴加到反应混合物中,同时调节冷却器温度,以使烧瓶内的反应温度保持在约0℃。在加入2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(1,2,2-三氟乙烯基)吗啉后,将反应搅拌30

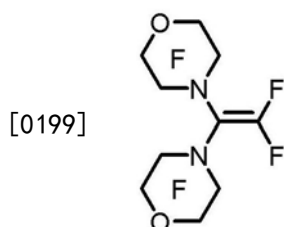
分钟,然后用水淬灭。用水淬灭后,加入35% (w/w) 磷酸以将pH调节至大约3并溶解任何固体。将含氟化合物下相与水相分离,并且用水洗涤,然后用无水硫酸镁干燥。通过分馏纯化该材料。

[0195] 实施例1:2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-[2-氟-1-(2,2,3,3,5,5,6,6-八氟吗啉-4-基) 乙烯]吗啉的合成



[0197] 在100mL帕尔反应器(哈氏合金C)中,混合4-[1,2-二氟乙烯基]-2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-吗啉(30g,102.37毫摩尔)与五氟化锑(20g,92.272毫摩尔)。将反应器密封,然后在干冰中冷却。真空和氮气在最终施加真空至1毫米汞柱之前循环到顶部空间中。将2,2,3,3,5,6,6-七氟-1,4-噁嗪(29g,137.41毫摩尔)从圆筒中作为液体加入到反应器顶部空间中。然后将反应器置于底座并搅拌以回温到室温。然后加热升温至70℃。保持四小时,然后冷却至室温。然后将反应混合物倒空至包含水冰的PFA分液漏斗中。然后通过用硅藻土预填充的一次性过滤漏斗过滤分液漏斗中的液体。总共回收51.5g粗物质,代表89%的粗收率。材料利用同心管柱通过分馏法进行纯化。纯化材料在大气压下的沸点为152℃。通过GC/MS和<sup>1</sup>H及<sup>19</sup>F NMR确定材料结构。

[0198] 实施例2:4-[2,2-二氟-1-(2,2,3,3,5,5,6,6-八氟吗啉-4-基) 乙烯]1-2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-吗啉的合成



[0200] 在100mL哈氏合金C帕尔反应器中,混合2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(1,2,2-五氟乙烯基)吗啉(40g,128.60毫摩尔)与五氟化锑(20g,92.272毫摩尔)。将反应器密封,并且在干冰中冷却。然后将真空施加到顶部空间至1毫米汞柱,然后将2,2,3,3,5,6,6-七氟-1,4-噁嗪(35.3g,167.18毫摩尔)作为液体从圆筒添加到反应器顶部空间中。将反应器置于底座并搅拌且加热至70℃。在70℃下保持过夜后,将反应器冷却、排气、并且将内容物倾注在PFA分液漏斗中的冰上。过滤液体内容物并将FC用水洗涤两次。收集总计62g的粗材料,其代表基于GC面积百分比83.1%的收率。材料利用同心管柱通过分馏法进行纯化。纯化产物在大气压下具有162℃的沸点。通过GC/MS和<sup>1</sup>H及<sup>19</sup>F NMR确定材料结构。

[0201] 在不脱离本公开的范围和实质的情况下,对本公开进行的各种变型和更改对于本领域的技术人员而言将变得显而易见。应当理解,本公开并非旨在受本文中示出的例示性实施方案和实施例的不当限制,并且此类实施例和实施方案仅以举例的方式呈现,本公开的范围旨在仅受本文中如下示出的权利要求书的限制。在本公开中引用的所有参考文献都

以引用的方式全文并入本申请。