

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880019944.6

[51] Int. Cl.

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

A62D 1/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月24日

[11] 公开号 CN 101679841A

[22] 申请日 2008.6.12

[21] 申请号 200880019944.6

[30] 优先权

[32] 2007.6.12 [33] US [31] 60/934,199

[32] 2007.6.12 [33] US [31] 60/934,209

[32] 2007.6.18 [33] US [31] 60/936,082

[32] 2007.6.28 [33] US [31] 60/937,590

[86] 国际申请 PCT/US2008/066621 2008.6.12

[87] 国际公布 WO2008/154612 英 2008.12.18

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.11

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 M·L·罗宾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 李炳爱

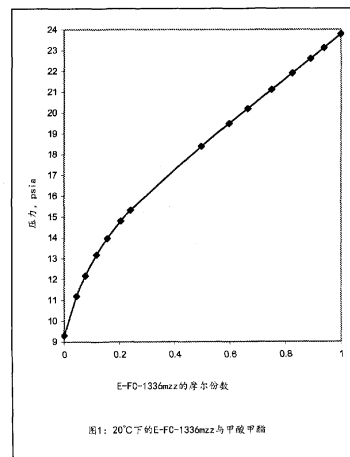
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 7 页

[54] 发明名称

E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的共沸和类共沸组合物

[57] 摘要

本发明公开了共沸或类共沸组合物。所述共沸或类共沸组合物是 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯与甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1,2-二氯乙烯、1,1,1,3,3-五氟丙烷、正丁烷或异丁烷的混合物。还公开了通过使用此类共沸或类共沸组合物作为发泡剂来制备热塑性或热固性泡沫的方法。还公开了通过使用此类共沸或类共沸组合物来制冷的方法。还公开了使用此类共沸或类共沸组合物作为溶剂的方法。还公开了通过使用此类共沸或类共沸组合物来制备气溶胶产品的方法。还公开了使用此类共沸或类共沸组合物作为热传递介质的方法。还公开了通过使用此类共沸或类共沸组合物来灭火或阻燃的方法。还公开了使用此类共沸或类共沸组合物作为电介质的方法。



1. 组合物，所述组合物基本上由下列组成：
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯；和
 - (b) 甲酸甲酯；其中所述甲酸甲酯以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成类共沸组合的有效量存在。
2. 组合物，所述组合物基本上由下列组成：
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯；和
 - (b) 正戊烷；其中所述正戊烷以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成共沸组合的有效量存在。
3. 组合物，所述组合物基本上由下列组成：
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯；和
 - (b) 正戊烷；其中所述正戊烷以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成类共沸组合的有效量存在。
4. 组合物，所述组合物基本上由下列组成：
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯；和
 - (b) 2-甲基丁烷；其中所述 2-甲基丁烷以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成共沸组合的有效量存在。
5. 组合物，所述组合物基本上由下列组成：
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯；和
 - (b) 2-甲基丁烷；其中所述 2-甲基丁烷以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成类共沸组合的有效量存在。
6. 组合物，所述组合物基本上由下列组成：
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯；和
 - (b) 反式-1, 2-二氯乙烯；其中所述反式-1, 2-二氯乙烯以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成类共沸组合的有效量存在。
7. 组合物，所述组合物基本上由下列组成：
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯；和
 - (b) 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷；其中所述 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成类共沸组合的有效量存在。

8. 组合物, 所述组合物基本上由下列组成:
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯; 和
 - (b) 正丁烷; 其中所述正丁烷以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成共沸组合的有效量存在。
9. 组合物, 所述组合物基本上由下列组成:
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯; 和
 - (b) 正丁烷; 其中所述正丁烷以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成类共沸组合的有效量存在。
10. 组合物, 所述组合物基本上由下列组成:
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯; 和
 - (b) 异丁烷; 其中所述异丁烷以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成共沸组合的有效量存在。
11. 组合物, 所述组合物基本上由下列组成:
 - (a) E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯; 和
 - (b) 异丁烷; 其中所述异丁烷以与所述 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯形成类共沸组合的有效量存在。
12. 用于制备热塑性或热固性泡沫的方法, 所述方法包括使用共沸或类共沸组合物作为发泡剂, 其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1, 2-二氯乙烯、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。
13. 用于制冷的的方法, 所述方法包括冷凝共沸或类共沸组合物, 然后在待冷却的主体附近蒸发所述共沸或类共沸组合物, 其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1, 2-二氯乙烯、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。
14. 包括使用共沸或类共沸组合物作为溶剂的方法, 其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1, 2-二氯乙烯、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。

15. 用于制备气溶胶产品的方法，所述方法包括使用共沸或类共沸组合物作为推进剂，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1, 2-二氯乙烯、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。
16. 包括使用共沸或类共沸组合物作为热传递介质的方法，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1, 2-二氯乙烯、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。
17. 用于灭火或阻燃的方法，所述方法包括使用共沸或类共沸组合物作为灭火剂或阻燃剂，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1, 2-二氯乙烯、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。
18. 包括使用共沸或类共沸组合物作为电介质的方法，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1, 2-二氯乙烯、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。

E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯的共沸和类共沸组合物

本专利申请要求下列专利申请的优先权：2007年6月12日提交的美国专利申请 60/934199 和 60/934209，2007年6月18日提交的美国专利申请 60/936082，2007年6月28日提交的美国专利申请 60/937590，2007年9月6日提交的美国专利申请 60/970387 和 60/970384，以及2007年9月11日提交的美国专利申请 60/993241。

发明背景

公开领域

本公开涉及 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯的共沸或类共沸组合物。

相关技术的描述

在过去的几十年中，许多产业致力于寻找损耗臭氧的氯氟烃（CFC）和氢氯氟烃（HCFC）的替代物。CFC 和 HCFC 已被用于范围广泛的应用中，包括用作气溶胶推进剂、制冷剂、清洁剂、热塑性和热固性泡沫的膨胀剂、热传递介质、气体电介质、灭火剂和阻燃剂、动力循环工作流体、聚合反应介质、颗粒移除流体、载液、抛光研磨剂、以及置换干燥剂。在寻求这些多功能化合物的替代物过程中，许多产业转向使用氢氟烃（HFC）。

HFC 对同温层臭氧不具有破坏性，但是由于它们促进“温室效应”而受到关注，即它们促进全球变暖。由于它们会促进全球变暖，因此 HFC 已受到详细审查，并且它们的广泛应用将来也会受到限制。因此，需要对同温层臭氧不具有破坏性并且还具低全球变暖潜势（GWP）的组合物。据信某些氢氟烯烃诸如 1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯（ $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ，FC-1336mzz）满足这两个要求。

发明概述

本专利申请包括七种不同类型的共沸或类共沸混合物。

本公开提供了基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 甲酸甲酯组成的组合物；其中所述甲酸甲酯以与 E-FC-1336mzz 形成类共沸混合物的有效量存在。

本公开还提供了基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 正戊烷组成的组合物；其中所述正戊烷以与 E-FC-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物的有效量存在。

本公开还提供了基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 2-甲基丁烷 (异戊烷) 组成的组合物；其中所述异戊烷以与 E-FC-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物的有效量存在。

本公开还提供了基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 反式-1,2-二氯乙烯组成的组合物；其中所述反式-1,2-二氯乙烯以与 E-FC-1336mzz 形成类共沸混合物的有效量存在。

本公开还提供了基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (CF₃CH₂CF₂H, HFC-245fa) 组成的组合物；其中所述 HFC-245fa 以与 E-FC-1336mzz 形成类共沸混合物的有效量存在。

本公开还提供了基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 正丁烷组成的组合物；其中所述正丁烷以与 E-FC-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物的有效量存在。

本公开还提供了基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 2-甲基丙烷 (异丁烷) 组成的组合物；其中所述 2-甲基丙烷以与 E-FC-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物的有效量存在。

附图简述

图 1 - 图 1 为在约 20.0°C 温度下基本上由 E-FC-1336mzz 与甲酸甲酯组成的类共沸组合物的图示。

图 2 - 图 2 为在约 20.0°C 温度下基本上由 E-FC-1336mzz 与正戊烷组成的共沸和类共沸组合物的图示。

图 3 - 图 3 为在约 20.0°C 温度下基本上由 E-FC-1336mzz 与异戊烷组成的共沸和类共沸组合物的图示。

图 4 - 图 4 为在约 20.0°C 温度下基本上由 E-FC-1336mzz 与反式-1,2-二氯乙烯组成的类共沸组合物的图示。

图 5 - 图 5 为在约 20.0°C 温度下基本上由 E-FC-1336mzz 与 HFC-245fa 组成的类共沸组合物的图示。

图 6 - 图 6 为在约 20.0°C 温度下基本上由 E-FC-1336mzz 与正丁烷组成的共沸和类共沸组合物的图示。

图 7 - 图 7 为在约 20.0°C 温度下基本上由 E-FC-1336mzz 与异丁烷组成的共沸和类共沸组合物的图示。

发明详述

在许多应用中，期望使用单一的纯组分或共沸或类共沸混合物。例如，当发泡剂组合物（还被称为泡沫膨胀剂或泡沫膨胀组合物）不是单一的纯组分或共沸或类共沸混合物时，所述组合物在其应用于成泡过程期间会发生变化。这种组成变化会不利地影响处理，或者在应用中导致性能变差。同样，在制冷应用中，制冷剂通常在操作期间经由轴密封件、软管连接、焊接接头和接折线中的裂缝而流失。此外，所述制冷剂可在制冷设备的维护过程期间被释放到大气中。如果所述制冷剂不是单一的纯组分或共沸或类共沸组合物，则当从制冷设备渗漏或排放到大气中时，所述制冷剂组成会变化。制冷剂组成的变化会导致制冷剂变得易燃，或导致具有较差的制冷性能。因此，需要在这些以及其他应用中使用共沸或类共沸混合物，例如包含 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯（E-CF₃CH=CHCF₃，E-FC-1336mzz）的共沸或类共沸混合物。

在提出下述实施方案详情之前，先定义或阐明一些术语。

FC-1336mzz 可作为两种构型异构体 E 或 Z 中的一种存在。如本文所用，FC-1336mzz 是指异构体 Z-FC-1336mzz 或 E-FC-1336mzz，以及此类异构体的任何组合或混合物。

如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如，包括要素列表的工艺、方法、制

品或设备不必仅限于那些要素，而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外，除非有相反的确切说明，“或”是指包含性的“或”，而不是指排他性的“或”。例如，以下任何一种情况均满足条件 A 或 B: A 是真实的（或存在的）且 B 是虚假的（或不存在的），A 是虚假的（或不存在的）且 B 是真实的（或存在的），以及 A 和 B 都是真实的（或存在的）。

同样，使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便，并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个，并且该单数也包括复数，除非很明显地另指他意。

除非另行定义，本文所用的所有科技术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明的实施方案的实施或测试中，但是下文描述了合适的方法和材料。本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均以全文引用方式并入本文，除非引用具体段落。如发生矛盾，以本说明书所包括的定义为准。此外，材料、方法和实施例仅是例示性的并且不旨在进行限制。

E-FC-1336mzz 是已知化合物，并且其制备方法已公开于例如 Dawoodi 等人的“Journal of the Chemical Society, Chemical Communications”（1982），（12）第 696-8 页中，所述文献全文以引用方式并入。

本专利申请包括包含 E-FC-1336mzz 的共沸或类共沸组合物。

在本发明的一些实施方案中，所述组合物基本上由（a）E-FC-1336mzz 与（b）甲酸甲酯组成；其中所述甲酸甲酯以与 E-FC-1336mzz 形成类共沸混合物的有效量存在。

在本发明的一些实施方案中，所述组合物基本上由（a）E-FC-1336mzz 与（b）正戊烷组成；其中所述正戊烷以与 E-FC-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物的有效量存在。

在本发明的一些实施方案中，所述组合物基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 异戊烷组成；其中所述异戊烷以与 E-FC-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物的有效量存在。

在本发明的一些实施方案中，所述组合物基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 反式-1,2-二氯乙烯组成；其中所述反式-1,2-二氯乙烯以与 E-FC-1336mzz 形成类共沸混合物的有效量存在。

在本发明的一些实施方案中，所述组合物基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) HFC-245fa 组成；其中所述 HFC-245fa 以与 E-FC-1336mzz 形成类共沸混合物的有效量存在。

在本发明的一些实施方案中，所述组合物基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 正丁烷组成；其中所述正丁烷以与 E-FC-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物的有效量存在。

在本发明的一些实施方案中，所述组合物基本上由 (a) E-FC-1336mzz 与 (b) 2-甲基丙烷 (异丁烷) 组成；其中所述 2-甲基丙烷以与 E-FC-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物的有效量存在。

所谓有效量是指当与 E-FC-1336mzz 组合时导致形成共沸或类共沸混合物的量。该定义包括每种组分的量，所述量可根据施加在所述组合物上的压力而变化，前提条件是所述共沸或类共沸组合物在不同的压力下持续存在，但却具有可能不同的沸点。因此，有效量包括在不同于本文所述的温度或压力下形成共沸或类共沸组合物的本发明的组合物中每种组分的量，诸如以重量百分比或摩尔百分比表示的量。

如本领域所认识到的，共沸组合物是两种或更多种不同组分的混合物，当在给定压力下为液体形式时，所述混合物将在基本上恒定的温度下沸腾，所述温度可以高于或低于单独组分的沸腾温度，并且将提供基本上与经历沸腾的整个液体组成相同的蒸汽组成。(参见例如 M. F. Doherty 和 M. F. Malone 的“Conceptual Design of Distillation Systems”，McGraw-Hill (New York)，2001年，第185-186页，第351-359页)。

因此，共沸组合物的基本特征是：在给定压力下，液体组合物的沸点是固定的，并且沸腾组合物上方的蒸汽组成基本上就是整个沸腾液体组合物的组成(即，未发生液体组合物组分的分馏)。本领域还认识到，当共

沸组合物在不同压力下经历沸腾时，共沸组合物中每种组分的沸点和重量百分比均可变化。因此，特征在于在特定压力下具有固定的沸点的共沸组合物可从以下几方面进行定义：存在于组分之间的独特关系、或所述组分的组成范围、或所述组合物中每种组分的精确重量百分比。

对于本发明的目的而言，类共沸组合物是指行为类似共沸组合物的组合物（即沸腾或蒸发时具有恒沸特性或无分馏趋势）。因此，在沸腾或蒸发期间，如果蒸汽和液体组成发生一些变化，则也仅发生最小程度或可忽略程度的变化。这与非类共沸组合物形成对比，在所述非类共沸组合物中，蒸汽和液体组成在沸腾或蒸发期间发生显著程度的变化。

此外，类共沸组合物表现出几乎无压差的露点压和泡点压。也就是说，在给定温度下，露点压和泡点压的差值是很小的值。在本发明中，露点压和泡点压的差值小于或等于 5%（基于泡点压）的组合物被认为是类共沸的。

本领域认识到，当体系的相对挥发度接近 1.0 时，所述体系被定义为形成共沸或类共沸组合物。相对挥发度是组分 1 的挥发度与组分 2 的挥发度的比率。蒸汽态的组分与液态的组分的摩尔份数的比率为所述组分的挥发度。

可使用被称为 PTx 方法的方法来测定任何两种化合物的相对挥发度。在该方法中，测定两种化合物的不同组合物在恒定的温度下在已知体积的单元中的总绝对压力。PTx 方法的应用更详细地描述于由 Harold R. Null 撰写的“Phase Equilibrium in Process Design”（Wiley-Interscience Publisher, 1970 年）第 124 至 126 页中，所述文献以引用方式并入本文。

通过使用活度系数方程模型诸如非随机两液体（Non-Random, Two-Liquid）（NRTL）方程来表示液相非理想因素，可将这些量度转换成 PTx 单元中平衡蒸汽和液体组成。活度系数方程诸如 NRTL 方程的应用更详细地描述于由 Reid、Prausnitz 和 Poling 撰写、由 McGraw Hill 公布的“The Properties of Gases and Liquids”第 4 版第 241 至 387 页，以及由 Stanley M. Walas 撰写、由 Butterworth Publishers 公布的“Phase Equilibria in Chemical Engineering”（1985 年）第 165 至

244 页中。上述两篇文献均以引用方式并入本文。不受任何理论或解释的束缚，据信 NRTL 方程与 PTx 单元数据一起可足以预测包含 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯的本发明的组合物的相对挥发度，因而可预测这些混合物在多级分离设备诸如蒸馏塔中的行为。

通过实验发现，E-FC-1336mzz 与正戊烷形成共沸或类共沸混合物。

使用上述的 PTx 方法来测定该二元对的相对挥发度。测定各种二元组合物在恒定的温度下在已知体积的 PTx 单元中的总绝对压力。然后使用 NRTL 方程将这些量度还原成所述单元中的平衡蒸汽和液体组成。

E-FC-1336mzz/正戊烷混合物在 PTx 单元中的所测的蒸汽压对组成的关系示于图 2 中，该图示出了基本上由 E-FC-1336mzz 与正戊烷组成的共沸和类共沸组合物的形成，如在该温度下在组成范围内具有最高压力的约 84.6 摩尔% E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与 15.4 摩尔% 正戊烷的混合物所示。基于这些发现，已计算出，E-FC-1336mzz 与正戊烷形成在约 82.2 摩尔% 至约 95.3 摩尔% E-FC-1336mzz 与约 17.8 摩尔% 至约 4.7 摩尔% 正戊烷范围内的共沸组合物（其形成在约 -20°C 至约 80°C 的温度下以及在约 4.5psia (31kPa) 至约 139psia (951kPa) 压力下沸腾的共沸组合物）。共沸组合物的一些实施方案列于表 1 中。

表 1: 共沸组合物

| 共沸温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 共沸压力 (psia) | E-FC-1336mzz (摩尔%) | 正戊烷 (摩尔%) |
|-----------------------------|-------------|--------------------|-----------|
| -20.0 | 4.55 | 82.2 | 17.8 |
| -10.0 | 7.36 | 82.5 | 17.5 |
| 0.0 | 11.4 | 83.0 | 17.0 |
| 10.0 | 17.0 | 83.7 | 16.3 |
| 20.0 | 24.6 | 84.6 | 15.4 |
| 30.0 | 34.6 | 85.7 | 14.3 |
| 40.0 | 47.5 | 87.0 | 13.0 |
| 50.0 | 63.8 | 88.6 | 11.4 |
| 60.0 | 83.9 | 90.5 | 9.5 |
| 70.0 | 108.6 | 92.7 | 7.3 |
| 80.0 | 138.6 | 95.3 | 4.7 |

此外，还可形成包含 E-FC-1336mzz 与正戊烷的类共沸组合物。这样的类共沸组合物存在于共沸组合物附近。类共沸组合物的一些实施方案列于表 2 中。类共沸组合物的另外的实施方案列于表 3 中。

表 2: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|------------------|--------|------------|
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | -40 | 88-99/1-12 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 0 | 86-99/1-14 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 20 | 86-99/1-14 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 40 | 85-99/1-15 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 80 | 84-99/1-16 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 120 | 83-99/1-17 |

表 3: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|------------------|--------|------------------------|
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | -40 | 88-95/5-12 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 0 | 86-95/5-14 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 20 | 86-95/5-14 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 40 | 85-95/5-15 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 80 | 10-90/10-90和84-95/5-16 |
| E-FC-1336mzz/正戊烷 | 120 | 83-95/5-17 |

通过实验发现，E-FC-1336mzz 与甲酸甲酯形成类共沸组合物。使用上述的 PT_x 方法来测定该二元对的相对挥发度。测定各种二元组合物在恒定

的温度下在已知体积的 PTx 单元中的总绝对压力。然后使用 NRTL 方程将这些量度还原成所述单元中的平衡蒸汽和液体组成。

E-FC-1336mzz/甲酸甲酯混合物在 PTx 单元中的所测的蒸汽压对组成的关系示于图 1 中, 该图示出了在 20.0°C 下基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与甲酸甲酯组成的共沸和类共沸组合物的形成, 如约 83 摩尔% 至约 99 摩尔% E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与约 17 摩尔% 至约 1 摩尔% 甲酸甲酯的混合物所示。

类共沸组合物的一些实施方案列于表 4 中。类共沸组合物的另外的实施方案列于表 5 中。

表 4: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|-------------------|--------|-------------|
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | -40 | 96-99/1-4 |
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | 0 | 95-99/1-5 |
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | 40 | 92-99/1-8 |
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | 80 | 86-99/1-14 |
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | 120 | 73-100/1-27 |

表 5: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|-------------------|--------|------------|
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | -40 | 98-99/1-2 |
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | 0 | 97-99/1-3 |
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | 40 | 95-99/1-5 |
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | 80 | 92-99/1-8 |
| E-FC-1336mzz/甲酸甲酯 | 120 | 87-99/1-13 |

通过实验发现, E-FC-1336mzz 与异戊烷形成共沸或类共沸组合物。使用上述的 PTx 方法来测定该二元对的相对挥发度。测定各种二元组合物在恒定的温度下在已知体积的 PTx 单元中的总绝对压力。然后使用 NRTL 方程将这些量度还原成所述单元中的平衡蒸汽和液体组成。

E-FC-1336mzz/异戊烷混合物在 PTx 单元中的所测的蒸汽压对组成的关系示于图 3 中, 该图示出了在 20.0°C 下基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与异戊烷组成的共沸和类共沸组合物的形成, 如在该温度下在组成

范围内具有最高压力的约 77.2 摩尔% E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与 22.8 摩尔% 异戊烷的混合物所示。

基于这些发现, 已计算出, E-FC-1336mzz 与异戊烷形成在约 75.1 摩尔% 至约 95.4 摩尔% E-FC-1336mzz 与约 24.9 摩尔% 至约 4.6 摩尔% 异戊烷范围内的共沸组合物 (其形成在约 -40°C 至约 100°C 的温度下以及在约 1.6psia (11kPa) 至约 218psia (1503kPa) 压力下沸腾的共沸组合物)。共沸组合物的一些实施方案列于表 6 中。

表 6: 共沸组合物

| 共沸温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 共沸压力 (psia) | E-FC-1336mzz (摩尔%) | 异戊烷 (摩尔%) |
|--------------------------------|-------------|--------------------|-----------|
| -20.0 | 4.8 | 75.0 | 25.0 |
| -10.0 | 7.7 | 75.3 | 24.7 |
| 0.0 | 12.0 | 75.7 | 24.3 |
| 10.0 | 17.8 | 76.4 | 23.6 |
| 20.0 | 25.6 | 77.2 | 22.8 |
| 30.0 | 35.9 | 78.3 | 21.7 |
| 40.0 | 49.0 | 79.5 | 20.5 |
| 50.0 | 65.4 | 81.1 | 18.9 |
| 60.0 | 85.6 | 83.0 | 17.0 |
| 70.0 | 110.3 | 85.2 | 14.8 |
| 80.0 | 140.0 | 88.0 | 12.0 |
| 90.0 | 175.6 | 91.3 | 8.7 |
| 100.0 | 217.9 | 95.4 | 4.6 |

此外, 还可形成包含 E-FC-1336mzz 与异戊烷的类共沸组合物。这样的类共沸组合物存在于共沸组合物附近。类共沸组合物的一些实施方案列于表 7 中。类共沸组合物的另外的实施方案列于表 8 中。

表 7: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|------------------|--------|------------|
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | -40 | 81-94/6-19 |
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | 0 | 80-99/1-20 |
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | 40 | 80-99/1-20 |
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | 80 | 79-99/1-21 |
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | 100 | 77-99/1-23 |

表 8: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|------------------|--------|------------|
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | -40 | 81-95/5-19 |
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | 0 | 80-95/5-20 |
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | 40 | 80-95/5-20 |
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | 80 | 79-95/5-21 |
| E-FC-1336mzz/异戊烷 | 100 | 77-95/5-23 |

通过实验发现, E-FC-1336mzz 与反式-1, 2-二氯乙烯形成类共沸组合物。使用上述的 PTx 方法来测定该二元对的相对挥发度。测定各种二元组合物在恒定的温度下在已知体积的 PTx 单元中的总绝对压力。然后使用 NRTL 方程将这些量度还原成所述单元中的平衡蒸汽和液体组成。

E-FC-1336mzz/反式-1, 2-二氯乙烯混合物在 PTx 单元中的所测的蒸汽压对组成的关系示于图 4 中, 该图示出了在 20.0°C 下由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与反式-1, 2-二氯乙烯组成的类共沸组合物的形成, 如由约 84 摩尔% 至约 99 摩尔% E-1336mzz 与约 16 摩尔% 至约 1 摩尔% 反式-1, 2-二氯乙烯组成的混合物所示。

类共沸组合物的一些实施方案列于表 9 中。类共沸组合物的另外的实施方案列于表 10 中。

表 9: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|--------------------------|--------|------------|
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | -40 | 92-99/1-8 |
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | 0 | 90-99/1-10 |
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | 40 | 90-99/1-10 |
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | 80 | 89-99/1-11 |
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | 120 | 88-99/1-12 |

表 10: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围, |
|--------------------------|--------|-----------|
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | -40 | 94-99/1-6 |
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | 0 | 93-99/1-7 |
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | 40 | 92-99/1-8 |
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | 80 | 92-99/1-8 |
| E-FC-1336mzz/反式-1,2-二氯乙烯 | 120 | 93-99/1-7 |

通过实验发现, E-FC-1336mzz 与 HFC-245fa 形成类共沸组合物。使用上述的 PTx 方法来测定该二元对的相对挥发度。测定各种二元组合物在恒定的温度下在已知体积的 PTx 单元中的总绝对压力。然后使用 NRTL 方程将这些量度还原成所述单元中的平衡蒸汽和液体组成。

E-FC-1336mzz/HFC-245fa 混合物在 PTx 单元中的所测的蒸汽压对组成的关系示于图 5 中, 该图示出了在 20.0°C 下由 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯与 HFC-245fa 组成的类共沸组合物的形成, 如约 1 摩尔% 至 99 摩尔% E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯与约 99 摩尔% 至 1 摩尔% HFC-245fa 的混合物所示。

类共沸组合物的一些实施方案列于表 11 中。类共沸组合物的另外的实施方案列于表 12 中。

表 11: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|------------------------|--------|-----------|
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | -40 | 1-99/1-99 |
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | 0 | 1-99/1-99 |
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | 40 | 1-99/1-99 |
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | 80 | 1-99/1-99 |
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | 120 | 1-99/1-99 |

表 12: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|------------------------|--------|-------------|
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | -40 | 10-90/10-90 |
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | 0 | 10-90/10-90 |
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | 40 | 10-90/10-90 |
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | 80 | 10-90/10-90 |
| E-FC-1336mzz/HFC-245fa | 120 | 10-90/10-90 |

通过实验发现, E-FC-1336mzz 与正丁烷形成共沸或类共沸组合物。使用上述的 PTx 方法来测定该二元对的相对挥发度。测定各种二元组合物在恒定的温度下在已知体积的 PTx 单元中的总绝对压力。然后使用 NRTL 方程将这些量度还原成所述单元中的平衡蒸汽和液体组成。

E-FC-1336mzz/正丁烷混合物在 PTx 单元中的所测的蒸汽压对组成的关系示于图 6 中, 该图示出了在 20.0°C 下由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与环戊烷组成的共沸组合物的形成, 如在该温度下在组成范围内具有最高压力的约 38.1 摩尔% E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与 61.9 摩尔% 正丁烷的混合物所示。

基于这些发现, 已计算出, E-FC-1336mzz 与正丁烷形成在约 29.5 摩尔% 至约 47.2 摩尔% E-FC-1336mzz 与约 70.5 摩尔% 至约 52.8 摩尔% 正丁烷范围内的共沸组合物 (其形成在约 -40°C 至约 100°C 的温度下以及在约 3.0psia (21kPa) 至约 277psia (1910kPa) 压力下沸腾的共沸组合物)。共沸组合物的一些实施方案列于表 13 中。

表 13: 共沸组合物

| 共沸温度 (°C) | 共沸压力 (psia) | E-FC-1336mzz (摩尔%) | 正丁烷 (摩尔%) |
|-----------|-------------|-----------------------|--------------|
| -40 | 3.0 | 29.5% | 70.5% |
| -30 | 5.1 | 31.3% | 68.7% |
| -20 | 8.2 | 33.0% | 67.0% |
| -10 | 12.7 | 34.5% | 65.5% |
| 0 | 19.0 | 35.8% | 64.2% |
| 10 | 27.4 | 37.0% | 63.0% |
| 20 | 38.3 | 38.1% | 61.9% |
| 30 | 52.3 | 39.2% | 60.8% |
| 40 | 69.7 | 40.2% | 59.8% |
| 50 | 91.1 | 41.2% | 58.8% |
| 60 | 116.8 | 42.2% | 57.8% |
| 70 | 147.6 | 43.3% | 56.7% |
| 80 | 183.9 | 44.4% | 55.6% |
| 90 | 226.5 | 45.7% | 54.3% |
| 100 | 276.6 | 47.2% | 52.8% |

此外, 还可形成包含 E-FC-1336mzz 与正丁烷的类共沸组合物。这样的类共沸组合物存在于共沸组合物附近。类共沸组合物的一些实施方案列于表 14 中。类共沸组合物另外的实施方案列于表 15 中。

表 14: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|------------------|--------|---------------------------------------|
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | -40 | 38-64/36-62 |
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | 0 | 44-72/28-56 |
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | 40 | 1-13/87-99和43-80/20-57 以及98-99/1-2 |
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | 80 | 1-91/9-99和94-99/1-6 |
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | 100 | 1-99/1-99 |

表 15: 类共沸组合物

| 组分 | T (°C) | 重量百分比范围 |
|------------------|--------|---------------------------|
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | -40 | 50-64/36-50 |
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | 0 | 50-72/28-50 |
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | 40 | 10-13/87-90 和 43-80/20-57 |
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | 80 | 10-90/10-90 |
| E-FC-1336mzz/正丁烷 | 100 | 10-90/10-90 |

通过实验发现，E-FC-1336mzz 与异丁烷形成共沸或类共沸组合物。使用上述的 PTx 方法来测定该二元对的相对挥发度。测定各种二元组合物在恒定的温度下在已知体积的 PTx 单元中的总绝对压力。然后使用 NRTL 方程将这些量度还原成所述单元中的平衡蒸汽和液体组成。

E-FC-1336mzz/异丁烷混合物在 PTx 单元中的所测的蒸汽压对组成的关系示于图 7 中，该图示出了在 20.0°C 下由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与环戊烷组成的共沸组合物的形成，如在该温度下在组成范围内具有最高压力的约 24.9 摩尔% E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与 75.1 摩尔% 异丁烷的混合物所示。

基于这些发现，已计算出，E-FC-1336mzz 与异丁烷形成在约 19.4 摩尔% 至约 32.4 摩尔% E-FC-1336mzz 与约 80.6 摩尔% 至约 67.6 摩尔% 异丁烷范围内的共沸组合物（其形成在约 -40°C 至约 80°C 的温度下以及在约 4.5psia (31kPa) 至约 218psia (1503kPa) 压力下沸腾的共沸组合物）。共沸组合物的一些实施方案列于表 16 中。

表 16: 共沸组合物

| 共沸温度 (°C) | 共沸压力 (psia) | E-FC-1336mzz (摩尔%) | 异丁烷 (摩尔%) |
|-----------|----------------|-----------------------|--------------|
| -40 | 4.5 | 19.4% | 80.6% |
| -30 | 7.3 | 20.3% | 79.7% |
| -20 | 11.5 | 21.2% | 78.8% |
| -10 | 17.2 | 22.1% | 77.9% |
| 0 | 25.0 | 23.0% | 77.0% |
| 10 | 35.2 | 24.0% | 76.0% |
| 20 | 48.4 | 24.9% | 75.1% |
| 30 | 64.9 | 25.9% | 74.1% |
| 40 | 85.3 | 27.0% | 73.0% |
| 50 | 110.1 | 28.1% | 71.9% |
| 60 | 140.0 | 29.3% | 70.7% |
| 70 | 175.7 | 30.7% | 69.3% |
| 80 | 218.2 | 32.4% | 67.6% |

此外，还可形成包含 E-FC-1336mzz 与异丁烷的类共沸组合物。这样的类共沸组合物存在于共沸组合物附近。类共沸组合物的一些实施方案列于表 17 中。类共沸组合物的另外的实施方案列于表 18 中。

表 17: 类共沸组合物

| 组分 | T(°C) | 重量百分比范围 |
|------------------|-------|--------------------|
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | -40 | 1 - 48.8/51.2 - 99 |
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | 0 | 1 - 59.3/40.7 - 99 |
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | 40 | 1 - 68.8/31.2 - 99 |
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | 80 | 1 - 78.7/21.3 - 99 |
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | 95 | 1 - 82.6/17.4 - 99 |

表 18: 类共沸组合物

| 组分 | T(°C) | 优选的重量百分比范围 |
|------------------|-------|---------------------|
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | -40 | 10 - 47.4/52.6 - 90 |
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | 0 | 10 - 56.9/43.1 - 90 |
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | 40 | 10 - 65.3/34.7 - 90 |
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | 80 | 10 - 74.3/25.7 - 90 |
| E-FC-1336mzz/异丁烷 | 95 | 10- 77.7/22.3 - 90 |

本发明的共沸或类共沸组合物可由任何便利的方法来制成，包括混合或组合所需的量。在本发明的一个实施方案中，通过称量所需的组分量，然后将它们合并适当的容器中来制备共沸或类共沸组合物。

本发明的共沸或类共沸组合物可用于范围广泛的应用中，包括将它们用作气溶胶推进剂、制冷剂、溶剂、清洁剂、热塑性和热固性泡沫的发泡剂（泡沫膨胀剂）、热传递介质、气体电介质、灭火剂和阻燃剂、动力循环工作流体、聚合反应介质、颗粒移除流体、载液、抛光研磨剂、以及置换干燥剂。

本发明的一个实施方案提供了用于制备热塑性或热固性泡沫的方法，所述方法包括使用共沸或类共沸组合物作为发泡剂，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1, 2-二氯乙烯、1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。

本发明的另一个实施方案提供了用于制冷的方法。所述方法包括冷凝共沸或类共沸组合物，然后在待冷却的主体附近蒸发所述共沸或类共沸组合物，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁

烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1,2-二氯乙烯、1,1,1,3,3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。

本发明的另一个实施方案提供了使用共沸或类共沸组合物作为溶剂的方法，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1,2-二氯乙烯、1,1,1,3,3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。

本发明的另一个实施方案提供了制备气溶胶产品的方法。所述方法包括使用共沸或类共沸组合物作为推进剂，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1,2-二氯乙烯、1,1,1,3,3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。

本发明的另一个实施方案提供了使用共沸或类共沸组合物作为热传递介质的方法，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1,2-二氯乙烯、1,1,1,3,3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。

本发明的另一个实施方案提供了用于灭火或阻燃的方法。所述方法包括使用共沸或类共沸组合物作为灭火剂或阻燃剂，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1,2-二氯乙烯、1,1,1,3,3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。

本发明的另一个实施方案提供了使用共沸或类共沸组合物作为电介质的方法，其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯与选自甲酸甲酯、正戊烷、2-甲基丁烷、反式-1,2-二氯乙烯、1,1,1,3,3-五氟丙烷、正丁烷和异丁烷的组分组成。

