



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103003226 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201180033831. 3

C09K 5/10(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 08

C07C 41/01(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/362833 2010. 07. 09 US

(56) 对比文件

CN 101553551 A, 2009. 10. 07,

CN 101346450 A, 2009. 01. 14,

CN 1894186 A, 2007. 01. 10,

WO 9937598 A1, 1999. 07. 29,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/043301 2011. 07. 08

审查员 滕锦林

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/006493 EN 2012. 01. 12

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 J. E. 巴特尔特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 43/17(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

新型烷基全氟链烯醚及其用途

(57) 摘要

本发明公开了传递热的方法,包括提供装置,使用热传递流体以将热量传递到所述装置或将热量从所述装置中传递出来,其中所述热传递流体组合物包含至少一种不饱和氟代醚,所述氟代醚具有式  $CF_3(CF_2)_xCF = CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 、 $CF_3(CF_2)_xC(OR) = CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 、 $CF_3CF = CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 、 $CF_3(CF_2)_xCF = C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 、或它们的混合物,其中 R 可以为  $CH_3$ 、 $C_2H_5$  或它们的混合物,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x+y = 0、1、2$  或 3。

1. 传递热的方法,包括:

a. 提供装置;以及

b. 使用热传递流体将热量传递到所述装置或将热量从所述装置中传递出来,其中所述热传递流体包含至少一种不饱和氟代醚,所述氟代醚具有式  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF}=\text{CF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{C}(\text{OR})=\text{CF}(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF}=\text{C}(\text{OR})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、或它们的混合物,其中 R 为  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 或它们的组合,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x + y = 0、1、2$  或 3。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述不饱和氟代醚包含具有式  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF}=\text{CF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 的化合物,其中 R 为  $\text{CH}_3$ 或  $\text{C}_2\text{H}_5$ 或它们的组合,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x + y = 0、1、2$  或 3。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,还包括具有式  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{C}(\text{OR})=\text{CF}(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 的化合物,其中 R 为  $\text{CH}_3$ 或  $\text{C}_2\text{H}_5$ 或它们的组合,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x + y = 0、1、2$  或 3。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述不饱和氟代醚包含具有式  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{C}(\text{OR})=\text{CF}(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 的化合物,其中 R 为  $\text{CH}_3$ 或  $\text{C}_2\text{H}_5$ 或它们的组合,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x + y = 0、1、2$  或 3。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述不饱和氟代醚包含具有式  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 的化合物,其中 R 为  $\text{CH}_3$ 或  $\text{C}_2\text{H}_5$ 或它们的组合,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x + y = 0、1、2$  或 3。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述不饱和氟代醚包含具有式  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF}=\text{C}(\text{OR})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 的化合物,其中 R 为  $\text{CH}_3$ 或  $\text{C}_2\text{H}_5$ 或它们的组合,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x + y = 0、1、2$  或 3。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述不饱和氟代醚在  $-31^\circ\text{C}$ 下具有小于 100 厘沱的粘度。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述不饱和氟代醚在  $-31^\circ\text{C}$ 下具有小于 20 厘沱的粘度。

9. 需要热传递的设备,包括:

a. 装置;和

b. 用于将热量传递到所述装置或将热量从所述装置中传递出来的机构;包括使用热传递流体,其中所述热传递流体包含至少一种不饱和氟代醚,所述氟代醚具有式  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF}=\text{CF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{C}(\text{OR})=\text{CF}(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF}=\text{C}(\text{OR})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、或它们的混合物,其中 R 为  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 或它们的组合,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x + y = 0、1、2$  或 3。

10. 根据权利要求 9 所述的设备,其中所述装置被加热。

11. 根据权利要求 9 所述的设备,其中所述装置被冷却。

12. 根据权利要求 9 所述的设备,其中所述装置保持在选定的温度下。

13. 根据权利要求 9 所述的设备,其中所述装置为微处理器、用于制造半导体装置的晶片、功率控制半导体、配电开关装置、电力变压器、电路板、多芯片模块、封装和未封装的半导体装置、化学反应器、核反应器、燃料电池、激光器、或导弹部件。

## 新型烷基全氟链烯醚及其用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2010 年 7 月 9 日提交的美国临时申请 61/362, 833 的优先权。

### 背景技术

#### 技术领域

[0003] 本发明涉及包含不饱和碳氟醚的组合物以及它们作为热传递组合物的用途。

[0004] 相关领域说明

[0005] 本发明提供了包含不饱和氟碳醚的新型组合物以及制造此类不饱和氟碳醚的方法。这些组合物在许多先前由 CFC 化合物所担任的应用中具有实用性。本发明的组合物具有一些或所有的下列理想特性：对环境几乎没有或没有影响，溶解油、油脂或润滑剂（具体地为含氟润滑剂）的能力，非易燃，以及溶解用于干燥或脱水方法中的表面活性剂化合物的能力。

[0006] 目前，许多流体用于热传递。热传递流体的适宜性取决于应用过程。例如，一些电子应用需要惰性、具有高介电强度、具有低毒性、良好的环境特性、以及广泛温度范围内良好的热传递特性的热传递流体。其它应用需要精确温控，并且因此需要热传递流体在整个工艺温度范围内为单相，并且需要热传递流体特性是可预测的，即组成保持相对恒定，使得粘度、沸点等可预测，使得可保持精确的温度并且使得可适当地进行设备设计。

[0007] 在半导体工业中，有许多装置或工艺需要具有所选特性的热传递流体。热传递流体可用于除热，加热，或保持温度。

[0008] 下文所述的每种半导体工艺包括需要从其移除热量或向其加入热量的装置或工件。与除热或加热相关的热传递可在广泛的温度范围内发生。因此，在每种情况下，优选使用具有使得它“对操作者友好”的其它属性的热传递流体。为了使热传递流体认为是“对操作者友好的”，热传递流体优选表现出低毒性和低易燃性。

[0009] 就自动化测试设备（ATE）而言，使用设备测试半导体模块的性能。所述模块为从半导体基底的晶片上切下的单独“芯片”。所述模块来自半导体铸造厂，并且必须检查以确保它们满足功能要求和处理器速度要求。使用测试以将“已知好的模块”（KGD）与不满足性能要求的模块分类。该测试一般在范围为约  $-80^{\circ}\text{C}$  至约  $100^{\circ}\text{C}$  的温度下进行。

[0010] 在一些情况下，逐一测试模块，并且将单独的模块保留于卡盘中。该卡盘部分由于其设计，提供用于冷却模块的设施。在其它情况下，多个模块保留于卡盘中，并且连续或平行测试。在该情况下，在测试过程期间，卡盘为多个模块提供冷却。

[0011] 在高温下测试模块以确定它们在高温条件下的性能特性也是有利的。在该情况下，在远远高于室温下具有良好热传递特性的冷却剂是有利的。

[0012] 在一些情况下，在非常低的温度下测试模块。例如，互补金属氧化物半导体（“CMOS”）装置具体地在更低的温度下运作更快。

[0013] 如果一件 ATE 设备使用“板上”CMOS 装置作为其固定逻辑硬件的一部分，则将所述

逻辑硬件保持在低温下可能是有利的。

[0014] 因此,为向 ATE 提供最大灵活性,热传递流体优选在低温和高温下均表现良好(即优选在广泛的温度范围内具有良好的热传递特性),是惰性的(即是非易燃的,低毒性的,非化学反应性的),具有高介电强度,具有低环境影响,并且在整个操作温度范围内具有可预测的热传递特性。

[0015] 目前用于这些半导体应用中的热传递流体包括全氟化碳(PFC)、全氟聚醚(PFPE)、全氟胺(PFA)、全氟醚(PFE)、水/二醇混合物、去离子水、硅油和烃油。然而,这些热传递流体中的每一种均具有一些缺点。PFC、PFPE、PFA 和 PFE 可表现出大于 500 年并且至多 5,000 年的大气寿命值。此外,这些材料可表现出高全球变暖潜势(“GWP”)。GWP 是在指定的整合时间范围内与因一(1) 千克 CO<sub>2</sub> 导致的变暖相关的因释放一(1) 千克样品化合物而导致的整合变暖潜势。水/二醇混合物受限于温度,即此类混合物的典型温度下限为 -40℃。在低温下,水/二醇混合物还表现出相对高的粘度。在低温下的高粘度造成高的泵送功率。去离子水具有 0℃ 的温度下限。硅油和烃油通常是易燃的。

[0016] 从电子装置除热已变为进一步改善处理器性能的最重要障碍之一。由于这些装置变得更加强力,每单位时间产生的热量增加。因此,热传递机构在处理器性能方面起到重要的作用。热传递流体优选具有良好的热传递性能,良好的电相容性(即使用于“非直接接触”应用中,如使用冷却台的那些),以及低毒性,低(或非)易燃性,和低环境影响。良好的电相容性需要热传递流体候选物表现出高介电强度、高体积电阻率、以及对极性材料不良的溶解力。此外,热传递流体候选物必须表现出良好的机械相容性,即它必须不以不利地方式影响典型的构造材料。在本专利申请中,如果热传递流体候选物的物理特性随时间的推移是不稳定的,则它们是不合格的。

[0017] 当前用作热传递流体来冷却电子器件或电气设备的材料包括 PFC、PFPE、硅油和烃油。这些热传递流体中的每一种均具有一些缺点。PFC 和 PFPE 可能在环境中保持过久。硅油和烃油通常是易燃的。

[0018] 热冲击测试一般在范围为约 -65℃ 至约 150℃ 的温度下进行。可能需要部件或装置中的短温度周期以模拟例如发射导弹导致的热变化。除其它之外,用于军事导弹的电子器件需要热冲击测试。存在与许多电子部件和组件的热冲击测试相关的多个军用规格。该测试采用多种在部件或电子装置内赋予快速变温的装置。一种此类装置采用一种或多种液体热传递流体,所述流体保存于保持温度极限的单独贮存器中,其中将部分轮流浸没以引起对测试部分的热冲击。通常,操作者将部件或组件加载到热冲击设备上以及从热冲击设备上卸载。因此,重要的是,用于此类应用中的热传递流体表现出低毒性、低易燃性和低环境影响。在广泛温度范围内为液体并且具有低毒性、低易燃性和低环境影响的热传递流体理想地用于热冲击测试。

[0019] 当前用作热传递流体以用于液/液热冲击测试浴的材料包括液氮、PFC 和 PFPE。这些热传递流体中的每一种均具有一些缺点。液氮体系在低温端提供有限的温度选择性。PFC 和 PFPE 可能在环境中保持过久。

[0020] 恒温浴通常在广泛的温度范围内运行。因此,适宜的热传递流体优选具有广泛的液态范围和良好的低温热传递特性。具有此类特性的热传递流体允许恒温浴具有非常广的运行范围。通常,大多数测试流体要求流体在宽的极端温度下无变化。此外,良好的温控对

于精确预测热传递流体的物理特性是必要的。

[0021] 当前用于该应用中的热传递流体包括：全氟化碳 (PFC)、全氟聚醚 (PFPE)、水 / 二醇混合物、去离子水、硅油、烃油和炔醇。这些热传递流体中的每一种均具有一些缺点。PFC 和 PFPE 可能在环境中保持过久。水 / 二醇混合物受限于温度，即此类混合物的典型温度下限为  $-40^{\circ}\text{C}$ 。在低温下，水 / 二醇混合物还表现出相对高的粘度。去离子水具有  $0^{\circ}\text{C}$  的温度下限。硅油、烃油和炔醇通常是易燃的。

[0022] 对于需要惰性流体的热传递操作，通常使用氟化材料。氟化材料通常具有低毒性、对皮肤是基本上非刺激性的、非化学反应性的、非易燃的，并且具有高介电强度。氟化材料如全氟化碳、全氟聚醚和氢氟醚提供不耗尽同温层中的臭氧层的附加的优点。

[0023] 如上所述，全氟化碳、全氟聚醚和一些氢氟醚已被用于热传递。

[0024] 全氟化碳 (PFC) 表现出多个有利于上述应用的特性。PFC 具有高介电强度和高体积电阻率。PFC 是非易燃的并且一般与构造材料机械相容，同时表现出有限的溶解力。此外，PFC 一般表现出低毒性和良好的操作者友好性。以此方式制造 PFC 以获得具有窄分子量分布的产物。然而，它们确实表现出一个重要的缺点，即较长的环境持久性。

[0025] 全氟聚醚 (PFPE) 表现出许多与对 PFC 的描述相同的有利属性。它们也具有相同的主要缺点，即较长的环境持久性。此外，为制造这些材料而开发的方法获得分子量不一致的产物，并且因此具有性能变化的倾向。

[0026] 氢氟聚醚 (HFPE)、一类氢氟醚 (HFE) 表现出一些与 PFC 相同的有利属性，但是在两方面上大不相同。值得称赞的是，它们表现出显著更低的环境持久性，获得大约几十年而不是上千年的大气寿命。然而，提出作为热传递流体的一些 HFPE 是分子量不相同的组分的混合物。因此，它们的物理特性可随着时间的推移而变化，这使得难以预测性能。

[0027] 一些氢氟醚已被公开作为热传递流体。然而，存在对热传递流体的需要，所述流体是惰性的，具有高介电强度、低电导率、化学惰性、热稳定性和有效的热传递，在广泛温度范围内为液体，在广泛温度范围内具有良好的热传递特性，并且还比现有的热传递流体更短的大气寿命，并且因此具有更低的全球变暖潜势。

## 发明内容

[0028] 在一个实施方案中，本文公开了使用包含至少一种不饱和氟代醚的组合物来传递热的新型方法，所述不饱和氟代醚具有式  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF} = \text{CFCF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{C}(\text{OR}) = \text{CFCF}_2(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF} = \text{C}(\text{OR})\text{CF}_2(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、或它们的混合物，其中 R 可以为  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  或它们的混合物，并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3，并且其中  $x+y = 0、1、2$  或 3。在一个实施方案中，描述了提供装置、提供包含热传递流体的传热机构、以及使用热传递流体以将热量传递到所述装置或将热量从所述装置中传递出来的方法。

[0029] 以上综述和以下发明详述仅为示例性和说明性的，而不是对本发明进行限制，本发明受所附权利要求的限定。

## 具体实施方式

[0030] 在一个实施方案中，本文公开了使用包含至少一种不饱和氟代醚的组合物作为热

传递组合物的新型方法以及用于传递热的包含上述热传递组合物的机构和装置,所述氟代醚具有式  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF} = \text{CFCF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_xC(\text{OR}) = \text{CFCF}_2(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_xC\text{F} = \text{C}(\text{OR})\text{CF}_2(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、或它们的混合物,其中 R 可以为  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  或它们的混合物,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x+y = 0、1、2$  或 3。所述不饱和氟代醚化合物是惰性的、非易燃的和环境可接受的。所述不饱和氟代醚化合物在液态范围内表现出低粘度,并且在广泛的温度范围内具有良好的热传递特性。

[0031] 上文已描述了许多方面和实施方案,并仅为示例性的而非限制性的。在阅读完本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其他方面和实施方案也是可能的。

[0032] 根据以下发明详述和权利要求,任何一个或多个实施方案的其他特征和有益效果将显而易见。

[0033] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0034] 上述不饱和氟代醚组合物一般是惰性的。此外,本文所述组合物具有高介电强度和低电导率。此外,所述组合物是热稳定的。

[0035] 在一个实施方案中,本发明的不饱和氟代醚表示具有至少一种不饱和氟代醚的化合物,所述不饱和氟代醚具有式  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{CF} = \text{CFCF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_xC(\text{OR}) = \text{CFCF}_2(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}(\text{OR})(\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_xC\text{F} = \text{C}(\text{OR})\text{CF}_2(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ 、或它们混合物,其中 R 可以为  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  或它们的混合物,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x+y = 0、1、2$  或 3。

[0036] 设备

[0037] 在某些实施方案中,本发明包括需要热传递的设备。所述设备包括装置和使用热传递流体以将热量传递到所述装置或将热量从所述装置中传递出来的机构。此类设备包括制冷系统、冷却系统、测试设备和机加工设备。

[0038] 本发明设备的实例包括但不限于用于测试半导体模块性能的自动化测试设备中使用的测试头;用于在灰化机、步进式光刻机、蚀刻机、PECVD 设备中固定硅片的晶片卡盘;恒温浴和热冲击测试浴。

[0039] 装置

[0040] 在某些实施方案中,本发明包括装置。所述装置在本文中定义为待冷却、加热至或保持在选定温度下的部件、工件、组件等。此类装置包括电子部件、机械部件和光学部件。本发明装置的实例包括但不限于微处理器、用于制造半导体装置的晶片、功率控制半导体、配电开关装置、电力变压器、电路板、多芯片模块、封装和未封装的半导体装置、化学反应器、核反应器、燃料电池、激光器和导弹部件。

[0041] 热传递机构

[0042] 在某些实施方案中,本发明包括传热机构。通过使热传递机构与装置热接触放置来传热。当与装置热接触放置时,热传递机构从所述装置移除热量,或向所述装置提供热量,或将所述装置保持在选定温度下。通过装置与热传递机构之间的相对温差确定热量流动的方向(从装置或至装置)。

[0043] 热传递机构包含本发明的热传递流体。

[0044] 此外,热传递机构可包括管理热传递流体的设施,包括但不限于:泵、阀门、流体容

纳系统、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。在一些实施方案中,散热器包括蒸气压缩冷却器系统。

[0045] 适宜的热传递机构的实例包括但不限于 PECVD 设备中的温控晶片卡盘、用于模头性能测试的温控测试头、半导体加工设备内的温控工作区、热冲击测试浴贮液器和恒温浴。

[0046] 在一些体系如蚀刻机、灰化机、PECVD 室、热冲击测试机中,所需的操作温度上限可高达 150°C。

[0047] 方法

[0048] 本发明另外包括传递热的方法,包括以下步骤:提供装置,提供用于传递热的包含热传递流体的机构,并且使用所述热传递流体以将热量传递到所述装置或将热量从所述装置中传递出来,其中所述热传递流体包含至少一种不饱和氟代醚,所述氟代醚具有式  $CF_3(CF_2)_xCF = CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 、 $CF_3(CF_2)_xC(OR) = CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 、 $CF_3CF = CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 、 $CF_3(CF_2)_xCF = C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 、或它们的混合物,其中 R 可以为  $CH_3$ 、 $C_2H_5$  或它们的混合物,并且其中 x 和 y 独立地为 0、1、2 或 3,并且其中  $x+y = 0、1、2$  或 3。

[0049] 在一个实施方案中,本文所公开的组合物可通过在强碱的存在下,使全氟烯如全氟-3-庚烯、全氟-2-庚烯、全氟-2-己烯、全氟-3-己烯或全氟-2-戊烯与醇接触来制得。例如,全氟-3-庚烯可在强碱含水溶液的存在下与醇如甲醇或乙醇或它们的混合物反应制得不饱和氟代醚。下文中醇或“一种醇”应被认为是指如甲醇或乙醇的醇或是指它们的混合物。

[0050] 在一个实施方案中,得自全氟-3-庚烯与甲醇反应的产物包含 5-甲氧基全氟-3-庚烯、3-甲氧基全氟-3-庚烯、4-甲氧基全氟-2-庚烯和 3-甲氧基全氟-2-庚烯。

[0051] 在一个实施方案中,得自全氟-2-戊烯与甲醇反应的产物包含 4-甲氧基全氟-2-戊烯、2-甲氧基全氟-2-戊烯、3-甲氧基全氟-2-戊烯和 2-甲氧基全氟-3-戊烯。

[0052] 在一个实施方案中,得自全氟-2-辛烯与甲醇反应的产物包含顺式-和反式-2-甲氧基全氟-2-辛烯和 2-甲氧基全氟-3-辛烯。

[0053] 在一个实施方案中,强碱为碱与所述醇合并时将与醇反应制得醇盐的碱。可用于形成此类醇盐的碱包括但不限于碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾。

[0054] 在一个实施方案中,所述强碱以含水溶液形式存在,所述含水溶液具有 10 重量%至 45 重量%的碱金属氢氧化物浓度。在一个实施方案中,每摩尔醇使用一摩尔碱金属氢氧化物以制得醇盐。在另一个实施方案中,每摩尔醇使用 1.1 摩尔碱金属氢氧化物。在另一个实施方案中,每摩尔醇使用约 0.9 摩尔碱金属氢氧化物。

[0055] 在一个实施方案中,每摩尔全氟烯使用一摩尔碱金属氢氧化物。在另一个实施方案中,每摩尔全氟烯使用约 1.1 摩尔碱金属氢氧化物。在另一个实施方案中,每摩尔全氟烯使用约 1.05 摩尔碱金属氢氧化物。

[0056] 在一个实施方案中,使碱金属氢氧化物与全氟烯合并,然后将醇和水加入全氟烯和碱的混合物中,立刻导致放热反应。在另一个实施方案中,使碱金属氢氧化物溶于水中,并且与全氟烯混合。加入醇立刻导致放热反应,生成不饱和氟代醚。

[0057] 在一个实施方案中,将醇一次性加入全氟烯、碱金属氢氧化物和水中。在另一个实施方案中,将醇在一段时间内缓慢加入。在一个实施方案中,将醇在一小时内加入。在另一个实施方案中,将醇在两小时内加入。在另一个实施方案中,将全氟烯、碱金属氢氧化物和

醇一起加入,而将水随时间推移缓慢加入。

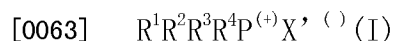
[0058] 在一个实施方案中,全氟烯、碱金属氢氧化物、醇和水均在约室温下加入。在另一个实施方案中,将全氟烯和碱金属氢氧化物的含水溶液加热至约 50°C,并且将醇在一段时间内缓慢加入。

[0059] 在一个实施方案中,将相转移催化剂加入全氟烯、碱金属氢氧化物、醇和水的混合物中。在一个实施方案中,相转移催化剂为季铵盐。在一个实施方案中,相转移催化剂为 Aliquat 336。在一个实施方案中,相转移催化剂的量按所述碱金属氢氧化物的重量计为约 1 重量%至约 10 重量%。

[0060] 所述相转移催化剂可为离子性或中性,并且选自冠醚、~~磷~~盐、穴醚和聚亚烷基二醇及其衍生物、以及它们的混合物。应使用有效量的相转移催化剂以实现所期望的反应;一旦选择反应物、加工条件和相转移催化剂后,该量可通过有限的实验来确定。

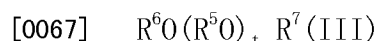
[0061] 冠醚是其中醚基通过二亚甲基键连接的环状分子;所述化合物形成分子结构,据信所述结构能够“接纳”或容纳氢氧化物的碱金属离子,从而有利于反应。尤其可用的冠醚包括 18-冠-6,尤其是其与氢氧化钾的组合;15-冠-5,尤其是其与氢氧化钠的组合;12-冠-4,尤其是其与氢氧化锂的组合。上述冠醚的衍生物也是可用的,例如二苯并-18-冠-6、二环己烷并-18-冠-6 和二苯并-24-冠-8 以及 12-冠-4。尤其可用于碱金属化合物(尤其是锂)的其它聚醚描述于美国专利 No. 4,560,759 中,所述文献以所允许的程度以引用方式并入本文。与冠醚类似并且可用于相同用途的其它化合物是不同之处在于由其它类型供电子原子(尤其是 N 或 S)替代一个或多个氧原子的化合物,如六甲基-[14]-4,11-二烯 N<sub>4</sub>。

[0062] ~~磷~~盐包括在本发明方法中可用作相转移催化剂的季~~磷~~盐和季铵盐;此类化合物可由下式 I 和 II 表示:



[0065] 其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和 R<sub>4</sub>可相同或不同,各自为烷基、芳基或芳烷基,并且 X' 为卤素原子。这些化合物的具体实例包括四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、苄基三乙基氯化铵、氯化甲基三辛基铵(可以商品名 Aliquat 336 和 Adogen 464 商购获得)、四正丁基氯化铵、四正丁基溴化铵、四正丁基硫酸氢铵、四正丁基氯化~~磷~~、四苯基溴化~~磷~~、四苯基氯化~~磷~~、三苯基甲基溴化~~磷~~和三苯基甲基氯化~~磷~~。其中,在强碱性条件下优选使用苄基三乙基氯化铵。该类化合物中的其它可用化合物包括表现出高温稳定性的那些(例如至多约 200 摄氏度)并且包括 4-二烷基氨基吡啶盐,如四苯基氯化砷、双[三(二甲基氨基)磷]氯化亚铵和四[三(二甲基氨基)磷亚胺基]氯化~~磷~~;据报导,后两种化合物在热的浓氢氧化钠存在下也是稳定的,因此是尤其有用的。

[0066] 可用作相转移催化剂的聚亚烷基二醇化合物可由下式表示:



[0068] 其中 R<sub>5</sub>为亚烷基, R<sub>6</sub>和 R<sub>7</sub>可相同或不同,各自为氢原子、烷基、芳基、或芳烷基,并且 t 为至少 2 的整数。此类化合物包括例如二醇(如二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇、六甘醇、一缩二丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇和四亚甲基二醇)和单烷基醚(如此类二

醇的一甲基醚、一乙基醚、一丙基醚和一丁基醚)、二烷基醚(如四甘醇二甲基醚和五甘醇二甲基醚)、苯基醚、苄基醚和聚亚烷基二醇(如聚乙二醇(平均分子量为约 300)二甲基醚、聚乙二醇(平均分子量为约 300)二丁基醚和聚乙二醇(平均分子量为约 400)二甲基醚)。其中,优选其中  $R_6$  和  $R_7$  均为烷基、芳基或芳烷基的化合物。

[0069] 穴醚是本发明中可用作相转移催化剂的另一类化合物。这些是用包含适当间隔的供电子原子的链连接桥头结构而形成的三维聚合大环螯合剂。例如,用  $(-OCH_2CH_2-)$  基团链连接氮桥头而形成的二环分子,如 2,2,2-穴醚(4,7,13,16,21,24-六氧杂-1,10-二氮杂二环-(8.8.8)二十六烷;以商品名 cryptand 222 和 Kryptofix 222 获得)。桥中的供电子原子可均为 O、N 或 S,或者所述化合物可为混杂的供电子大环,其中桥链包含此类供电子原子的组合。

[0070] 还可使用选自上述类别其中之一的相转移催化剂组合,以及选自一种类别以上的相转移催化剂组合或混合物例如冠醚和磷,或选自两种类别以上的相转移催化剂组合或混合物例如季磷盐和季铵盐、以及冠醚和聚亚烷基二醇。

[0071] 在一个实施方案中,使反应混合物在若干小时后冷却至环境温度,并且倒入分液漏斗中。将下部有机层与包含无机盐的含水层分离。然后将有机层干燥,接着通过蒸馏进一步纯化。在一个实施方案中,使有机层在无水硫酸镁上干燥。在另一个实施方案中,使有机层在无水硫酸钠上干燥。在制备全氟庚烯醚的一个实施方案中,通过主要在介于  $108^\circ\text{C}$  和  $122^\circ\text{C}$  之间的蒸馏收集馏分,这取决于制备甲基醚还是乙基醚,所述馏分包含烯丙基和乙烯基全氟烯烷基醚的混合物。

[0072] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它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它要素。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,以下任何一个均表示满足条件 A 或 B:A 是真的(或存在的)且 B 是假的(或不存在的)、A 是假的(或不存在的)且 B 是真的(或存在的)、以及 A 和 B 都是真的(或存在的)。

[0073] 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。该描述应理解为包括一个或至少一个,并且除非明显地另有所指,单数也包括复数。

[0074] 对应于元素周期表内列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版(2000-2001)中所述的“新命名法”公约。

[0075] 除非另外定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所述的那些方法和材料的类似者或等同者均可用于本发明实施方案的实践或检验,但合适的方法和材料是如下文所述的那些。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献全文均以引用方式并入本文。如发生矛盾,则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证性的,并且不旨在进行限制。

[0076] 实施例

[0077] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

[0078] 实施例 1

[0079] 实施例 1 展示了甲醇与全氟庚-3-烯的反应。

[0080] 250mL 的 3 颈 RB 烧瓶设有顶置式机械搅拌器、回流冷凝器、加热套、以及具有热电偶套管和 50mL 加料漏斗的 Claisen 转接器。将 200g(125mL, ~ 0.57mol) 全氟庚-3-烯和 37.7g(0.67mol) 粉末状 KOH 加入烧瓶中。用加料漏斗缓慢加入 18.3g(0.57mol) 甲醇。存在微弱的放热反应。搅拌 30 分钟后,通过冷凝器加入少量水 (~ 20mL),并且存在显著的放热反应,使温度升至 60 和 70°C 之间。

[0081] 搅拌 2 小时后,将反应混合物真空 (100mmHg) 闪蒸到干冰冷却的烧瓶中。在 250mL 分离漏斗中使粗馏出液与水进一步分离,并且在硫酸镁上干燥。转带蒸馏获得 ~ 60mL 主要在 54 和 74°C 之间沸腾的初馏物。收集自 95°C 开始但是主要在 108 和 114°C 之间沸腾的第二产物馏分 (~ 40mL)。由 GC-MS 分析第二馏分,并且主要包含丙烯基甲基全氟庚烯醚和乙烯基甲基全氟庚烯醚的混合物。约 14% 的饱和甲基-氢氟庚烷醚产物也是混合物的一部分。残余的全氟庚-3-烯占蒸馏过的混合物的约 1%。

[0082] 实施例 2

[0083] 实施例 2 展示了甲醇与全氟庚-3-烯的反应。

[0084] 基本上与实施例 1 相同的方式完成甲醇与全氟庚-3-烯的第二反应。将 200g(125mL, ~ 0.57mol) 全氟庚-3-烯、35.3g(0.63mol) 粉末状 KOH、20mL 水和约 ~ 1g Aliquat®336 加入烧瓶中。加入甲醇立即发生显著的放热反应,这使温度升至 60 和 70°C 之间。加料后,搅拌并且持续加热 2 小时至 60 和 70°C 之间。冷却至接近环境温度后,将反应混合物倒入分液漏斗中。上层含水层中存在显著量的沉淀出的盐。分离出底层 (~ 120mL) 并且在硫酸镁上干燥。

[0085] 实施例 3

[0086] 甲醇与全氟庚-3-烯的反应

[0087] 基本上与实施例 1 相同的方式完成甲醇与全氟庚-3-烯的第三反应。将 200g(125mL, ~ 0.57mol) 全氟庚-3-烯、78.3g(0.63mol) 45% 的含水 KOH 和 1g Aliquat®336 加入 500mL 烧瓶中。加入甲醇立即发生显著的放热反应,这使温度升至 60 和 70°C 之间。加料后,搅拌并且持续加热 2 小时至 60 和 70°C 之间。冷却至接近环境温度后,将反应混合物倒入分液漏斗中。含水层中不存在沉淀出的盐。分离出底层 (~ 120mL) 并且在硫酸镁上干燥。

[0088] 实施例 4

[0089] 甲基全氟庚烯醚的蒸馏

[0090] 将得自实施例 2 和 3 的粗制甲基全氟庚烯醚产物合并、过滤并且转带蒸馏。收集 18mL 介于 54 至 74°C 之间的第一馏分。收集 4mL 介于 74°C 和 106°C 之间的中间馏分。收集 180mL 自 106°C 开始,主要在 108°C 和 114°C 之间蒸馏出的主馏分。稍后通过 GC-MS 辨识剩余的 35mL 蒸馏釜馏分,发现主要由高级甲醇加成产物构成。主馏分中存在小于 0.1% 的全氟庚烯。

[0091] 由简单的蒸馏再次蒸馏 25mL 样本。观察到的蒸汽温度范围为 107 至 112°C。观察到的蒸馏釜温度范围为 110 至 112°C。使用 Cannon-Fenske 粘度计测得, -31°C 下的粘度为 2.72 厘沲。

[0092] 实施例 5[0093] 甲醇与全氟戊-2-烯的反应

[0094] 1L 3 颈 RB 烧瓶安装有顶置式机械搅拌器、水-冰回流冷凝器、加热套、以及具有热电偶套管和 125mL 加料漏斗的 Claisen 转接器。将 382g (~ 240mL, ~ 1.53mol) 全氟戊-2-烯和 219g (1.76mol) 45% 含水 KOH、以及 ~ 1g Aliquat®336 加入烧瓶中。用加料漏斗缓慢加入 53.8g (1.68mol) 的甲醇中。存在引起反应混合物回流的放热反应。在甲醇加入期间,反应温度从约 24°C 逐渐升至 60°C。加入后,持续搅拌 2 小时。冷却至接近环境温度后,将反应混合物倒入分液漏斗中,并且两层在 0.5h 内缓慢分离。分离出底层 (~ 240mL) 并且在硫酸镁上干燥。

[0095] 实施例 6[0096] 甲基全氟戊烯醚的蒸馏

[0097] 将得自实施例 5 的甲基全氟戊烯醚粗产物过滤并且转带蒸馏。收集 6mL 介于 50 和 69°C 之间的第一馏分。收集 190mL 自 69°C 开始,主要在 71 和 78°C 之间蒸馏出的主馏分。剩余 38mL 蒸馏釜底馏分,稍后由 GC-MS 鉴定,其由少量饱和的甲基-氢氟戊烷醚和高级甲醇加成产物组成。由 GC-MS 分析主馏分,并且其主要包含丙烯基甲基全氟戊烯醚和乙烯基甲基全氟戊烯醚的混合物。约 8.4% 的饱和甲基-氢氟庚烷醚产物也是混合物的一部分。残余的全氟戊-2-烯占馏出混合物的约 0.03%。

[0098] 由简单的蒸馏再次蒸馏 25mL 样本。观察到的蒸汽温度范围为 72 至 77°C。观察到的蒸馏釜温度范围介于 73 和 77°C 之间。使用 Cannon-Fenske 粘度计测得,-31°C 下的粘度为 0.97 厘沱。甲基全氟戊烯醚和全氟庚烯醚的一些所选物理特性列于表 1 中。

[0099] 表 1

[0100]

醚	粘度 (cSt) (25°C)	比热 (J/kg-C)	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	热导率 (W/m-C)
MPPE	0.37		1480	
MPPE	0.74	1021	1593	0.075

[0101] 实施例 7[0102] 乙醇与全氟庚-3-烯的反应

[0103] 250mL 的 3 颈 RB 烧瓶安装有顶置式机械搅拌器、回流冷凝器、加热套、以及具有热电偶套管和 50mL 加料漏斗的 Claisen 转接器。将 40g (0.32mol) 含水 KOH 和 100g (0.29mol) 全氟庚-3-烯加入烧瓶中。搅拌下将所述混合物加热到至多 50°C。在该温度下,由加料漏斗将 16.4g (0.36 摩尔) 的乙醇缓慢加入烧瓶中。发生放热反应,致使反应混合物温度升至 ~ 70°C。加入乙醇后,将反应混合物进一步加热一小时以保持温度为或接近 70°C。1 小时后停止加热,然后在搅拌下使反应冷却至接近环境温度。

[0104] 将反应混合物倒入分液漏斗中。分离出底层 (~ 120mL) 并且在硫酸镁上干燥。

[0105] 实施例 8:[0106] 乙基全氟庚烯醚的蒸馏

[0107] 将得自实施例 7 的粗制乙基全氟庚烯醚产物过滤并且转带蒸馏。收集 7.5g 介于 ~

70 和 72°C 之间的第一馏分。收集 73.5g 自 110°C 开始, 主要在 120°C 和 122°C 之间蒸馏出的主馏分。剩余 5.2g 蒸馏釜馏分。主馏分的 GC-MS 分析表明, 它由 ~ 62.8% 的丙烯基乙基全氟庚烯醚、~ 29.7% 的乙烯基乙基全氟庚烯醚、7.2% 的乙基一氢全氟庚烷醚和 0.3% 的全氟庚-3-烯构成。

[0108] 实施例 9

[0109] 乙醇与全氟庚-3-烯的反应

[0110] 基本上与实施例 7 相同的方式进行乙醇与全氟庚-3-烯的第二反应, 不同的是使用 26.3g (0.57 摩尔) 的乙醇, 并且在加入乙醇前不加热所述反应。加入甲醇立即发生显著的放热反应, 这使温度升至 60 和 70°C 之间。加料后, 搅拌并且加热至 60 和 70°C 之间, 持续 2 小时。冷却至接近环境温度后, 将反应混合物倒入分液漏斗中。分离出底层并且在硫酸镁上干燥。

[0111] 实施例 10

[0112] 乙基全氟庚烯醚的蒸馏

[0113] 将得自实施例 9 的粗制乙基全氟庚烯醚产物和得自实施例 8 的蒸馏产物合并、过滤、并且转带蒸馏。收集自 118°C 开始, 最多至 123°C 的主馏分。GC-MS 分析表明, 它由 60.0% 的丙烯基乙基全氟庚烯醚、33.1% 的乙烯基乙基全氟庚烯醚、6.4% 的乙基一氢全氟庚烷醚、0.4% 的未知物和 0.05% 的全氟庚-3-烯构成。

[0114] 实施例 11

[0115] 甲醇与全氟辛-2-烯的反应

[0116] 250mL 的 3 颈 RB 烧瓶安装有顶置式机械搅拌、回流冷凝器、加热套、具有热电偶套管的 Claisen 转接器、以及连接 25cc 玻璃注射器和注射器泵的 PFA 含氟聚合物挠性针。将 64.6g (162mmol) 全氟辛-2-烯、5.18g (162mmol) 甲醇和 0.5g Aliquat®336 加入烧瓶中。以 400rpm 速率搅拌, 使用 0.5mL/min 速率的注射器泵缓慢加入 45% 的 KOH 含水溶液 (20.15g, 162mmol)。反应放热, 并且反应温度攀升至约 50°C。完成 KOH 的加入后, 外部施热 2 小时以将内容物加热并且保持在约 85°C。然后将反应冷却至接近环境温度, 并且在 50mL 漏斗中分离出粗产物 (底层, 64.7g)。粗产物的气相色谱结合质谱检测 (GC/MS) 表明, 所述组合物为 6.3% 的全氟辛-2-烯、92.3% 的不饱和醚和饱和醚和 1.4% 的高级甲醇加合物。

[0117] 实施例 12

[0118] 甲基全氟辛烯醚的蒸馏

[0119] 将得自实施例 11 的粗产物在硫酸镁上干燥, 并且使用聚丙烯滤布过滤到 250mL 蒸馏釜中。使用具有手动阀控制的小转带柱蒸馏所述粗产物。收集 ~ 5mL 介于 85°C 和 115°C 之间的第一馏分, 然后收集自 115°C 开始但快速升至 130°C 并且主要在 133°C 和 135°C 之间沸腾的主馏分 (48.7g)。GC/MS 显示, 主馏分为 98.2% 的主要为不饱和醚以及一些饱和醚的混合物。1.8% 为全氟辛-2-烯。<sup>1</sup>H NMR 表明, 饱和醚含量为 4.0%。<sup>19</sup>F NMR 表明, 不饱和醚是主要的, 反式-2-甲氧基全氟辛-2-烯 (44.8%)、2-甲氧基全氟辛-3-烯 (34.5%) 和顺式-2-甲氧基全氟辛-2-烯 (5.9%)。

[0120] 实施例 13

[0121] MPHE 作为热传递流体的用途

[0122] 通过采用 Risshi CS1500-UL-2K 冷却器, 证实 MPHE 的热传递特性。将流体放置

于冷却器中,并且测试  $-50^{\circ}\text{C}$ 、 $-30^{\circ}\text{C}$  和  $20^{\circ}\text{C}$  的温度。在每个设定点处平衡 30 分钟后,记录制冷剂 and 热传递流体的温度,如表 2 中所示。此外,获得可商购获得的热传递流体 Galden® HT-110 的数据。两种热传递流体具有相同的沸点。

[0123] 表 2:

[0124]

	制冷剂		热传递流体		$\Delta T_1$ °C	泵功率 W/hr
	入口 °C	出口 °C	出口 °C	入口 °C		
设定点 = $-50^{\circ}\text{C}$						
MPHE	-64	-53	-50	-44	3	210
HT-110	-63	-56	-48	-44	8	220
设定点 = $-30^{\circ}\text{C}$						
MPHE	-62	-30	-30	-26	0	193
HT-110	-62	-30	-30	-26	0	209
设定点 = $20^{\circ}\text{C}$						
MPHE	-60	16	18	20	2	194
HT-110	-60	16	18	20	2	200

[0125]  $\Delta T_1$  为制冷剂出口和热传递流体出口之间的温度差,它是将热量从制冷剂有效传递到热传递流体的能力的重要指示。优选更小的温差。MPHE 的表现被证实与可商购获得的流体一样好或更佳。

[0126] 记录的泵功率表明,MPHE 流体消耗比 HT-110 更小的功率,使得 MPHE 更加节能地循环流体。

[0127] 实施例 14

[0128] 粘度

[0129] 热传递流体的粘度是重要的,尤其是在粘稠流体循环成本变得更高昂的较低温度下。在  $-30^{\circ}\text{C}$  和  $+30^{\circ}\text{C}$  之间测量 MPHE 的粘度。使用用于  $20^{\circ}\text{C}$  以上温度的 Cannon-Fiske 粘度计 #25 和用于  $20^{\circ}\text{C}$  和更低温度的 Cannon-Fiske 粘度计 #50,测量 MPHE 粘度。开发模型以获得所测范围之外的粘度信息。数据示于表 3 中,其还示出与可商购获得的热传递流体 HT-110 的比较。HT-110 的粘度得自制造商的技术通报。

[0130] 表 3

温度 °C	MPHE 粘度	HT-110 粘度
	cp	cp
-50	8.7	10.3
-40	6.1	7.0
-30	4.5	4.8
-20	3.3	3.6
-10	2.5	2.8
0	2.0	2.2
10	1.6	1.7
20	1.3	1.4
30	1.0	1.2

[0131] 粘度数据表明,在相同温度下,MPHE 具有比 HT-110 更低的粘度,这是一项改善。

[0133] 应注意到的是,并不是所有的上文一般性描述或实施例中所描述的行为都是必须

的,一部分具体行为不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其他行为。此外,所列行为的顺序不必是它们实施的顺序。

[0134] 在上述说明书中,已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而,本领域的普通技术人员认识到在不脱离以下权利要求中所示出的本发明范围的情况下可作出多种修改和变型。因此,说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的,并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0135] 以上已针对具体的实施方案描述了有益效果、其它优点及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0136] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特征也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,范围内提出的相关数值包括所述范围内的每个值。