



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102869709 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201180005772. 9

代理人 邹雪梅 李炳爱

(22) 申请日 2011. 01. 10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*C08J 9/14* (2006. 01)

61/293, 768 2010. 01. 11 US

*C09K 5/04* (2006. 01)

*A62D 1/00* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

*H01B 3/00* (2006. 01)

2012. 07. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2011/020675 2011. 01. 10

W0 2009085857 A2, 2009. 07. 09, 说明书  
1-30 页.

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 张旋

W02011/085309 EN 2011. 07. 14

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·L·罗宾 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

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟-2- 丁烯、反式-1, 2- 二  
氯乙烯和 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丁烷的共沸和类共沸  
组合物

(57) 摘要

本发明公开了共沸或类共沸组合物。所述共  
沸或类共沸组合物为 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟-2- 丁  
烯、反式-1, 2- 二氯乙烯和 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丁烷  
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泡沫或热固性泡  
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产生气溶胶产品的  
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. 共沸组合物,所述共沸组合物由以下组成:
  - (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯;
  - (b) 反式 -1,2- 二氯乙烯;和
  - (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷;其中所述反式 -1,2- 二氯乙烯和所述 1,1,1,3,3- 五氟丁烷以有效量存在,以与所述 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸组合。
2. 权利要求 1 的共沸组合物,其由以下组成:
  - (a) 71 重量%的 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯;
  - (b) 27 重量%的反式 -1,2- 二氯乙烯;和
  - (c) 2 重量%的 1,1,1,3,3- 五氟丁烷。
3. 权利要求 2 的共沸组合物,在 14.7psia 的压力下,所述共沸组合物具有 30℃的沸点。
4. 类共沸组合物,所述类共沸组合物由以下组成:
  - (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯;
  - (b) 反式 -1,2- 二氯乙烯;和
  - (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷;其中所述反式 -1,2- 二氯乙烯和所述 1,1,1,3,3- 五氟丁烷以有效量存在,以与所述 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成类共沸组合。
5. 权利要求 4 的类共沸组合物,其由以下组成:
  - (a) 52 重量%至 72 重量%的 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯;
  - (b) 20 重量%至 28 重量%的反式 -1,2- 二氯乙烯;和
  - (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷,其量大于零并且上限是 27 重量%。
6. 权利要求 5 的类共沸组合物,在 14.7psia 的压力下,所述类共沸组合物具有 30℃至 32℃的沸点。
7. 用于制备热塑性泡沫或热固性泡沫的方法,包括使用权利要求 1 或权利要求 4 的共沸或类共沸组合物作为发泡剂。
8. 用于制冷的方法,包括将权利要求 1 或权利要求 4 的共沸或类共沸组合物冷凝,并且随后在待冷却主体的附近蒸发所述共沸或类共沸组合物。
9. 权利要求 1 或权利要求 4 的共沸或类共沸组合物作为溶剂的用途。
10. 用于产生气溶胶产品的方法,包括使用权利要求 1 或权利要求 4 的共沸或类共沸组合物作为推进剂。
11. 权利要求 1 或权利要求 4 的共沸或类共沸组合物作为热传递介质的用途。
12. 用于灭火或抑燃的方法,包括使用权利要求 1 或权利要求 4 的共沸或类共沸组合物作为灭火剂或抑燃剂。
13. 权利要求 1 或权利要求 4 的共沸或类共沸组合物作为电介质的用途。

**Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、反式-1,2-二氯乙烯和 1,  
1,1,3,3-五氟丁烷的共沸和类共沸组合物**

[0001] 本专利申请要求于 2010 年 1 月 11 日提交的美国专利申请 61/293,768 的优先权,该专利以引用方式并入本文。

[0002] 发明背景

[0003] 公开领域

[0004] 本公开涉及 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、反式-1,2-二氯乙烯和 1,1,1,3,3-五氟丁烷的共沸或类共沸组合物。

[0005] 相关领域描述

[0006] 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)。

[0007] HFC 对平流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有低全球变暖潜势 (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 ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ , -1336mzz) 满足这两个要求。

[0008] 发明概述

[0009] 该公开提供了基本上由 (a) Z-F0-1336mzz, (b) 反式-1,2-二氯乙烯 (E- $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ , 反式-1,2-DCE) 和 (c) 1,1,1,3,3-五氟丁烷 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ ) 组成的共沸或类共沸组合物;其中反式-1,2-二氯乙烯和 1,1,1,3,3-五氟丁烷以有效量存在,以与 Z-F0-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物。

[0010] 该公开还提供了使用这些共沸或类共沸组合物作为发泡剂、制冷剂、溶剂、气溶胶推进剂、热传递介质、灭火剂、抑燃剂或电介质的方法。

[0011] 发明详述

[0012] 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泡沫形成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,需要在这些应用以及其它应用中使用共沸或类共沸混合物,例如包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、Z-F0-1336mzz、顺式-F0-1336mzz) 的共沸或类共沸混合物。

[0013] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0014] F0-1336mzz 可作为两种构型异构体 E 或 Z 中的一种而存在。如本文所用, F0-1336mzz 是指异构体 Z-F0-1336mzz 或 E-F0-1336mzz, 以及此类异构体的任何组合或混合物。

[0015] 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,包括要素列表的方法、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方法、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外,除非另有相反的说明,“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)。

[0016] 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。

[0017] 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,以本说明书及其包括的定义为准。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。

[0018] Z-F0-1336mzz 是已知化合物,并且其制备方法已公开于例如美国专利公布 2008/0269532 中,据此所述文献全文以引用方式并入。

[0019] 本专利申请包括基本上由 (a) Z-F0-1336mzz、(b) 反式 -1,2- 二氯乙烯和 (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷组成的共沸或类共沸组合物;其中反式 -1,2- 二氯乙烯和 1,1,1,3,3- 五氟丁烷以有效量存在,以与 Z-F0-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物。

[0020] 所谓有效量是指当与 Z-F0-1336mzz 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。

[0021] 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将在基本上恒定的温度下沸腾,并且提供基本上与经历沸腾的整个液体组成相同的蒸气组成。(参见例如 M. F. Doherty 和 M. F. Malone 的“Conceptual Design of Distillation Systems”, McGraw-Hill (New York), 2001, 185-186, 351-359)。恒沸组合物的特征在于共沸,因为它们相对于纯的组分在常压下的沸点表现出最高或最低的混合物沸点,即,在给定压力下在组合物沸点的曲线图中观察到的最高或最低的沸点为在组合物中组分摩尔分数的函数。共沸组合物的特征还在于,相对于纯的组分在常温下的蒸气压,混合物的蒸气压具有最小或最大蒸气压,即,在给定的温度下,在组合物蒸气压的曲线图中观察到的最大或最小的蒸气压为在组合物中组分摩尔分数的函数。

[0022] 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气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。

[0023] 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，如果蒸气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，蒸气和液体组成在沸腾或蒸发期间发生显著程度的变化。

[0024] 类共沸组合物组合物的特征还在于，在给定的压力下，在组合物沸点的曲线图中邻近最大或最小沸点的区域为在组合物中组分摩尔分数的函数。因此，类共沸组合物的另一个特征在于存在以不同比例包含单独的组分的组合物的范围，其中在给定压力下，组合物的沸点基本上无变化。

[0025] 类共沸组合物的特征还在于，在给定温度下，组合物蒸气压曲线中邻近最大或最小蒸气压的区域为组合物中组分的摩尔份数的函数。因此，类共沸组合物的另一个特征在于存在以不同比例包含单独的组分的组合物的范围，其中在给定温度下，组合物的蒸气压基本上无变化。

[0026] 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。

[0027] 通过实例发现，Z-F0-1336mzz、反式-1,2-二氯乙烯和1,1,1,3,3-五氟丁烷形成三元共沸或类共沸组合物。共沸组合物基本上由约71重量%的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯，约27重量%的反式-1,2-二氯乙烯和约2重量%的1,1,1,3,3-五氟丁烷组成。在约大气压（14.7psia）下，其具有约30°C的沸点。类共沸组合物基本上由约52重量%至约72重量%的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯，约20重量%至约28重量%的反式-1,2-二氯乙烯和大于零至约27重量%的1,1,1,3,3-五氟丁烷组成。在约14.7psia的压力下，其具有约30°C至约32°C的沸点。

[0028] 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，然后将它们合并并在适当的容器中来制备共沸或类共沸组合物。

[0029] 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。

[0030] 本发明的一个实施方案提供了用于制备热塑性泡沫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（a）Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯，（b）反式-1,2-二氯乙烯和（c）1,1,1,3,3-五氟丁烷组成，其中反式-1,2-二氯乙烯和1,1,1,3,3-五氟丁烷以有效量存在，以与Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0031] 本发明的另一个实施方案提供了用于制冷的方法。所述方法包括将共沸或类共沸

组合物冷凝,并且随后在待冷却主体的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 (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯, (b) 反式 -1,2- 二氯乙烯和 (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷组成,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和 1,1,1,3,3- 五氟丁烷以有效量存在,以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0032] 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 (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯, (b) 反式 -1,2- 二氯乙烯和 (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷组成,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和 1,1,1,3,3- 五氟丁烷以有效量存在,以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0033] 本发明的另一个实施方案提供了产生气溶胶产品的方法。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 (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯, (b) 反式 -1,2- 二氯乙烯和 (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷组成,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和 1,1,1,3,3- 五氟丁烷以有效量存在,以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0034] 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 (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯, (b) 反式 -1,2- 二氯乙烯和 (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷组成,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和 1,1,1,3,3- 五氟丁烷以有效量存在,以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0035] 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抑燃剂,其中所述共沸或类共沸组合物基本上由 (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯, (b) 反式 -1,2- 二氯乙烯和 (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷组成,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和 1,1,1,3,3- 五氟丁烷以有效量存在,以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0036] 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 (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯, (b) 反式 -1,2- 二氯乙烯和 (c) 1,1,1,3,3- 五氟丁烷组成,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和 1,1,1,3,3- 五氟丁烷以有效量存在,以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0037] 上文已描述了许多方面和实施方案,并且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。

## 实施例

[0038] 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。除非另外说明,所有的百分比均是按重量计的。

### [0039] 实施例 1

[0040] 实施例 1 展示了由 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、反式 -1,2- 二氯乙烯和 1,1,1,3,3- 五氟丁烷形成的共沸或类共沸组合物的存在。配备有温度计的沸点测定器被充入 20.0 克的混合物 (72.1 重量%的 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯和 27.9 重量%的反式 -1,2- 二氯乙烯),然后以测量的递增加入 1,1,1,3,3- 五氟丁烷。测量并记录在约 14.7psia 下所得的三元混合物的沸点温度 (参见表 1)。当 1,1,1,3,3- 五氟丁烷被加入到

Z-F0-1336mzz/ 反式 -1,2-DCE 混合物中时,观察到温度降低,显示形成了三元最低沸腾共沸物。在约大气压下 (14.7psia),发现三元共沸组合物具有约 2 重量%的 1,1,1,3,3- 五氟丁烷,约 71 重量%的 Z-F0-1336mzz 和约 27 重量%的反式 -1,2-DCE,并具有约 30℃的沸点。大于零至约 27 重量%的 1,1,1,3,3- 五氟丁烷,所得的三元混合物的沸点以约 2℃或更低的温度变化。因此这些组合物在该范围内从头至尾表现出类共沸特性。

[0041] 表 1

[0042] 在 14.7psia 下 Z-F0-1336mzz/ 反式 -1,2-DCE/1,1,1,3,3- 五氟丁烷混合物的沸点

[0043]

| 1,1,1,3,3-五氟丁<br>烷的重量% | Z-F0-1336mzz<br>的重量% | 反式-1,2-DCE<br>的重量% | 温度 (℃) |
|------------------------|----------------------|--------------------|--------|
| 0.00                   | 72.00                | 28.00              | 30.6   |
| 1.85                   | 70.66                | 27.48              | 30.3   |
| 3.64                   | 69.38                | 26.98              | 30.4   |
| 5.37                   | 68.14                | 26.50              | 30.6   |
| 7.03                   | 66.94                | 26.03              | 30.8   |
| 8.63                   | 65.78                | 25.58              | 30.8   |
| 10.19                  | 64.67                | 25.15              | 30.9   |
| 11.68                  | 63.59                | 24.73              | 31.1   |
| 13.13                  | 62.54                | 24.32              | 31.2   |
| 15.90                  | 60.56                | 23.55              | 31.4   |
| 17.21                  | 59.61                | 23.18              | 31.6   |