

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 5/04
C11D 7/50 C23G 5/028
G03C 11/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99816139. X

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 2 日 [11] 授权公告号 CN 1191319C

[22] 申请日 1999. 12. 10 [21] 申请号 99816139. X
[30] 优先权
[32] 1998. 12. 12 [33] EP [31] PCT/EP98/08160
[32] 1999. 3. 12 [33] EP [31] 99200762. 5
[86] 国际申请 PCT/EP1999/009798 1999. 12. 10
[87] 国际公布 WO2000/036046 法 2000. 6. 22
[85] 进入国家阶段日期 2001. 8. 10
[71] 专利权人 索尔维公司
地址 比利时布鲁塞尔
[72] 发明人 P · 杜内尔 P · 巴特勒米
审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 含有 1,1,1,3,3 - 五氟丁烷的组合物及此种组合物的用途
[57] 摘要
含有 1, 1, 1, 3, 3 - 五氟丁烷和多于 5wt% 的至少一种不可燃含氟化合物的组合物及其用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 组合物, 含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和 5wt%-90wt%的至少一种选自含有至少 5 个碳原子的含氢氟烃、全氟化碳、氟代胺类和氟代醚类的不可燃含氟化合物, 该不可燃含氟化合物不具有按照标准 ISO-5 1523 测量的闪点。
2. 如权利要求 1 的组合物, 还含有至少一种不含氟有机溶剂。
3. 如权利要求 2 的组合物, 其中不含氟有机溶剂选自烃类、卤代烃类、脂肪族、脂环族或芳香族的酯或酮类、以及醇类或者醚类。
4. 如权利要求 2 或 3 的组合物, 其中不含氟有机溶剂是乙酸乙酯、10 1, 2-二氯乙烯、甲醇、乙醇、异丙醇或异丁醇。
5. 如权利要求 2 至 4 中任何一项的组合物, 含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和不含氟有机溶剂, 其比例是使其形成共沸物或假共沸物。
6. 如权利要求 1 至 5 中任何一项的组合物, 该组合物含有表面活性剂。
- 15 7. 如权利要求 6 的组合物, 其中所述表面活性剂是咪唑啉类或烷基苯磺酸盐类。
8. 如权利要求 1 至 7 中任何一项的组合物, 其中的不可燃含氟化合物是 2, 3-二氢十氟戊烷(HFC-43-10mee)、全氟三乙胺、全氟丁基甲基醚、全氟戊烷或全氟己烷。
- 20 9. 如权利要求 1 至 8 中任何一项的组合物, 该组合物含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和至少一种全氟化碳, 其比例是使得其形成共沸物或假共沸物。
10. 如权利要求 9 的组合物, 包括共沸混合物或假共沸混合物, 其主要由 40~80wt%的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和 20~60wt%的全氟己烷组成, 或者包括共沸混合物或假共沸混合物, 其主要由 13~50wt%的 25 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和 50~87 wt%的全氟戊烷组成。
11. 如权利要求 1 的组合物, 包含 30~60wt%的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷(HFC-365mfc)和 40~70wt%的 2, 3-二氢十氟戊烷(HFC-43-10mee)。
- 30 12. 如权利要求 1 的组合物, 包含 15~45wt%的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷(HFC-365mfc)和 55~85wt%的全氟丁基醚(HFE-7100)。
13. 如权利要求 1 的组合物, 包含 55~63wt%的 1, 1, 1, 3, 3-五

氟丁烷(HFC-365mfc)、35-45wt %的全氟己烷和 2-10wt %的乙酸乙酯。

14. 如权利要求 1 至 13 中任何一项的组合物, 其中所述组合物不可燃。

5 15. 如权利要求 1 至 14 中任何一项的组合物在作为溶剂、干燥剂、脱脂溶剂、调色定影剂、制冷剂或载热流体应用中的用途。

16. 如权利要求 15 的用途, 作为 CFC-11 (三氟甲烷) 的代用品或者作为 CFC-113 (1,1,2-三氟三氟乙烷) 的代用品。

含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷的组 合物及此种组合物的用途

5 本发明涉及含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷的组合物及其用途, 比如作为特别是干燥或脱脂的溶剂, 或者作为制冷剂。

旨在保护大气臭氧层的国际协议强制规定逐渐减少以至停止使用含氯氟烃 (CFC) 和含氢氯氟烃 (HCFC)。这些类的化合物特别用作溶剂或用作制冷剂。比如, CFC-113 就被用作脱脂或清洗表面的溶
10 剂。近来, HCFC-141b 就被用于这样的应用。后面这种化合物还与表面活性剂一起用于干燥剂中。CFC-11 和 HCFC-123 比如在涡轮压缩机中被用作制冷剂。

众所周知使用 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷 (HFC-365mfc) 在作为溶剂的应用里当作不妨害臭氧层的替代产品。但是, 使用 1, 1, 1, 3, 3-五氟
15 丁烷需要小心地考虑该产品的易燃特性。有人建议使用与特定的表面活性剂和五氟丙醇或十三氟辛醇呈组合物形式的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷 (EP-A-863194)。但这些组合物具有的缺点是在可能的混合物的极性方面受到限制。这就限制了其溶解表面活性剂的能力。另外, 使用五氟丙醇应该设想把溶解度扩大到某些应用不适用的半水性介
20 质。另外, 所使用的氟代醇的沸点很高, 这导致 HFC-365mfc 在气相中富集, 产生易燃的蒸汽。结果, 所建议的组合物不应该用在干燥机中。

本发明旨在解决这些问题。

因此, 本发明的目的是一种组合物, 该组合物含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷 (HFC-365mfc) 和多于 5wt% 的至少一种选自全氟化碳、含
25 有多于 3 个碳原子的含氢氟烃、氟代胺类和氟代醚类的不可燃含氟化合物。

更具体地, 本发明涉及一种组合物, 它含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和多于 5wt% 的至少一种选自含有至少 5 个碳原子的含氢氟烃、全氟化碳、氟代胺类和氟代醚类的不可燃含氟化合物, 该不可燃含氟化合物不具有按照标准 ISO-1523 测量的闪点。所述组合物还可以含有至
30 少一种不含氟有机溶剂。

已经出人意料地发现, 本发明组合物具有在其易燃性方面的良好性能以及在其广泛的应用范围方面有良好的技术性能。1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷具有的特别的优点是可以与不可燃的含氟化合物混溶, 以及
35 在前面所述的那些应用中经常使用的添加剂或溶剂相容。

术语“不可燃含氟化合物”或“不可燃组合物”, 指的是不具有

按照标准 ISO-1523 所测定的闪点的化合物或组合物。

在本发明组合物中使用的不可燃含氢氟烃 (HFC) 和全氟化碳可以是直链的、支链的或环状的, 一般含有 4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。在含氢氟烃中, 含有至少 5 个碳原子的那些是很合适的。特别优选 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-十氟戊烷 (HFC-43-10mee)。在全氟化碳中, 含有至少 5 个碳原子的那些是很合适的。优选全氟戊烷和全氟己烷。经常使用呈异构体工业混合物形式的全氟戊烷和全氟己烷, 如 3M 公司分别以商品名 PF5050 销售的全氟戊烷和以商品名 PF5060 销售的全氟己烷。

10 在本发明的组合物中可以使用的不可燃氟代醚类和氟代胺类可以是直链的、支链的或环状的, 一般含有 3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。在氟代醚类中, 含有至少 4 个碳原子的那些是很适合的。特别优选全氟丁基甲基醚。在氟代胺类中, 含有至少 4 个碳原子的那些是很合适的。特别优选全氟三乙胺。

15 在 101.3kPa 下不可燃的含氟化合物的沸点一般高于或等于 15℃。此沸点优选高于或等于 20℃。在 101.3kPa 下的沸点一般低于或等于 130℃。更经常此沸点低于或等于 100℃。此沸点优选低于或等于 85℃。

20 此不可燃含氟化合物的 F/H 数目比 (分子中氟原子的数目除以分子中氢原子的数目) 大于 2。F/H 数目比高于或等于 2.5 是很合适的。此 F/H 数目比优选大于或等于 3。

相对于由 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和不可燃含氟化合物组成的混合物的重量, 不可燃含氟化合物的量高于 5wt%。经常使用的量高于或等于 10wt%。优选高于或等于 20wt% 的量。高于或等于 25wt% 的量是非常合适的。高于或等于 30wt% 的量会给出良好的结果。按照一种特别优选的方式, 使用有效量的不可燃含氟化合物使组合物成为不可燃的, 即该组合物不具有由标准 ISO-1523 所测定的闪点。一般说来, 在本发明组合物中的不可燃含氟化合物的量最多为 90wt%。

30 作为不可燃的化合物, 优选的本发明组合物含有至少一种全氟戊烷、全氟己烷、全氟丁基甲基醚或它们的混合物。本发明组合物的优选变化方案涉及到含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和至少一种全氟化碳的组合物, 它们的比例要在其中形成共沸物或假共沸物。具体地, 本发明组合物包括共沸混合物或假共沸混合物, 其主要由 40~80wt% 的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和 20~60wt% 的全氟己烷组成, 或者包括共沸混合物或假共沸混合物, 其主要由 13~50wt% 的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和 50~87 wt% 的全氟戊烷组成。

一种流体的热力学状态基本上由 4 个相互依存的变量确定：这就是压力 (P)、温度 (T)、液相组成 (X) 和气相组成 (Y)。一种真共沸物是具有 2 个或多个组分的特定系统，对此系统，在给定的温度和给定的压力下，液相组成 X 精确地等于气相组成 Y。而假共沸物是
5 一种具有 2 个或多个组分的系统，对此系统，在给定的温度和给定的压力下，X 大致上等于 Y。在实践中，这意味着这样的共沸和假共沸系统的组分不能够借助于蒸馏简单地分离，因此也就不能够在气相中富集可燃的化合物。

作为本发明的目的，所谓“假共沸 (pseudo-azeotropic) 混合物”指的是一种双组分的混合物，其沸点 (在给定压力下) 与真共沸物的沸点最多相差 0.5℃。其沸点与真共沸物最多相差 0.2℃的混合物是优选的。其沸点与真共沸物最多相差 0.1℃的混合物是特别优选的。
10

当 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和全氟戊烷的混合物含有大约 50 ~ 87wt%的全氟戊烷时，它们就形成二元的共沸物或假共沸物。此二元组合物优选含有大约 50 ~ 70wt%的全氟戊烷。此二元组合物特别优选含有大约 50 ~ 60 wt%的全氟戊烷。含有大约 65 ~ 80wt%全氟戊烷的二元组合物也是优选的。含有大约 70 ~ 78wt%的二元组合物是特别优选的。在 100.1 ± 0.2 kPa 的压力下，基本含有大约 26wt%的
15 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和大约 74wt%的全氟戊烷的二元组合物就组成了真共沸物，其沸点大约为 24.4℃。

当 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和全氟己烷的混合物含有大约 20 ~ 60wt%的全氟己烷时，它们形成二元共沸物或假共沸物。含有大约 25 ~ 45 wt%全氟己烷的二元组合物是优选的。含有大约 32 ~ 42wt%全氟己烷的二元组合物是特别优选的。含有大约 35 ~ 40wt%全氟己烷的二元组合物更是特别优选的。在 101.2 ± 0.5 kPa 的压力下，基本上由大约 64wt%的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和大约 36wt%的全氟己烷构成的二元组合物构成真共沸物，其沸点为大约 36.4℃。此组合物是特别优选的。
20

本发明还涉及含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷、至少一种不可燃含氟化合物和至少一种不含氟的有机溶剂的组合物。作为不可燃的含氟化合物优选是上述的不可燃含氟化合物。
25
30

作为不含氟的有机溶剂，比如烃类、氯代烃类、醇类、酯类或酮类或醚类都是非常合适的。

卤代烃类、和脂族、脂环族或芳族酯类或酮类也适合作为不含氟的有机溶剂。

- 5 在本发明组合物中可以使用的烃类可以是直链的、支链的或环状的，一般含有 3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子。含有至少 5 个碳原子的烃类是非常合适的。该烃类优选含有至少 6 个碳原子。在烷烃或烯烃中，含有 5~12 个碳原子的化合物是优选的。正己烷或正庚烷或正辛烷都是非常合适的。在芳香族烃类中，优选的是在
10 苯环上含有至少一个烷基取代基的化合物。甲苯、1,2-二甲苯、1,3-二甲苯、1,4-二甲苯或它们的混合物都是特别优选的。

- 在本发明组合物中可以使用的氯代烃类可以是直链的、支链的或环状的，一般含有 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。含有 1、2、3 或 4 个碳原子的氯代烃类是非常合适的。氯代烃类优选含有
15 1 或 2 个碳原子。在氯代烷烃中，优选二氯甲烷、三氯甲烷和 1,2-二氯乙烷。在氯代烯烃中，全氯乙烯和 1,2-二氯乙烯是优选的，特别优选反式 1,2-二氯乙烯。

- 1,2-二氯乙烯具有和 1,1,1,3,3-五氟丁烷形成共沸混合物或假共沸混合物的性能，对于某些应用，这可能具有优势。在以本申请人的
20 的名义的专利 US-5,478,492 中叙述了这些共沸混合物或假共沸混合物以及还含有烷醇的三元共沸混合物或假共沸混合物，该专利的内容在本申请中引做参考。

- 在本发明组合物中可以使用的醇类可以是直链的、支链的或环状的，一般含有 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。含有 1、
25 2、3、4 或 5 个碳原子的醇类是非常合适的。醇类优选含有 1、2、3 或 4 个碳原子。在醇类中，优选甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇。甲醇、乙醇、异丙醇和异丁醇能够给出良好的结果。异丁醇是特别优选的。

- 甲醇具有和 1,1,1,3,3-五氟丁烷形成共沸混合物或假共沸混合物的性能，这在某些应用中可能具有优势。共沸混合物或假共沸混合物含有 93~99wt% 的 1,1,1,3,3-五氟丁烷和 1~7wt% 的甲醇。真共沸物含有大约 96.2wt% 的 1,1,1,3,3-五氟丁烷和大约 3.8wt% 的甲醇。

乙醇具有和 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷形成共沸混合物或假共沸混合物的性能, 对于某些应用, 这可能具有优势。在以申请人的名义的

专利 US-5,445,757 中叙述了这些共沸混合物或假共沸混合物, 该专利的内容在本申请中引做参考。

在本发明组合物中可以使用的酯类可以是直链的、支链的或环状的, 一般含有 2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。含有 4、5、
5 6、7、8 或 9 个碳原子的酯类是非常合适的。该酯类优选为含有至少 2 个碳原子的羧酸衍生物。优选的酯类为选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇的醇类衍生物。乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯是非常合适的。

在本发明组合物中可以使用的酮类可以是直链的、支链的或环状的
10 的, 一般含有 3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。含有 3、4、5、6、7 或 8 个碳原子的酮类是非常合适的。在酮类当中, 优选丙酮、2-丁酮、2-或 3-戊酮、甲基异丁基酮、二异丙基酮、环己酮和苯乙酮。特别优选甲基异丁基酮。

在本发明组合物中可以使用的醚类可以是直链的、支链的或环状的
15 的, 一般含有 2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。含有 4、5、6、7、8 或 9 个碳原子的醚类是非常合适的。在脂族醚或脂环族醚中, 优选二乙醚、甲基异丙基醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、四氢呋喃和 1,4-二噁烷。

已经发现, 含有至少一种不含氟有机溶剂的本发明组合物对于作
20 为干燥或脱脂用的溶剂的应用来说是非常合适的。所谓“干燥用溶剂”指的是这样一种应用, 在此应用中, 用本发明的组合物用来除去固体制品表面上存在的水。特别是在保持该组合物不可燃性优点的同时, 可以实现有各式各样极性的不同溶剂。这些组合物特别可以获得比如对于干燥用溶剂所需的表面活性剂的良好溶解性能。

25 能够使用可燃的或不可燃的溶剂。在使用可燃溶剂的情况下, 优选使用闪点高于或等于 0℃ 的溶剂。更特别地优选使用闪点高于或等于 10℃ 的溶剂。闪点高于或等于 20℃ 的溶剂是特别优选的。

在使用可燃不含氟有机溶剂的情况下, 优选使用有效量的不可燃含氟化合物, 以得到不可燃的本发明组合物。对于不可燃不含氟溶
30 剂, 在 101.3kPa 下的沸点并不是关键。一般说来, 在 101.3kPa 下不可燃溶剂的沸点高于或等于 15℃。此沸点优选高于或等于 20℃。一般说来, 在 101.3kPa 下的沸点低于或等于 250℃。最经常沸点低

于或等于 200℃。

在使用可燃的不含氟有机溶剂时，一般使用沸点高于或等于 30℃的溶剂。沸点经常高于或等于 40℃。沸点优选高于或等于 50℃。按照特别优选的方式，沸点高于或等于 60℃。其理由是，这样避免了可燃的不含氟有机溶剂在气相中的富集，从而避免形成可燃的气体混合物。

根据所实现应用的不同，可以使用能够与水混溶或不能与水混溶的不含氟有机溶剂。比如对于干燥的应用，与水基本上不能混溶的溶剂是很适合的。

在按照本发明包括 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷、至少一种不可燃含氟化合物和至少一种不含氟有机溶剂的组合物中，不含氟有机溶剂的含量可以根据该组合物所希望的极性和可燃性来选择。一般说来此含量最多为 20wt%。优选最多为 10wt%。当有不含氟有机溶剂存在时，其含量一般至少为 1wt%。优选为至少 2wt%。本发明组合物的特定例子包括 1, 1, 1, 3, 3, -五氟丁烷和一种不含氟有机溶剂，其比例为使其形成一共沸物或假共沸物。

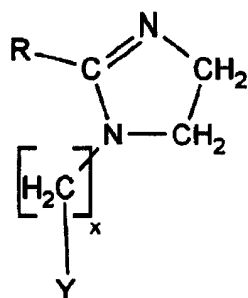
本发明的组合物任选地含有表面活性剂。可以使用其本身是已知的并与本发明组合物相容的任意表面活性剂。表面活性剂最好与含有至少一种如上所述的不含氟有机溶剂的本发明组合物一起使用。其理由是由这些组合物特别适合于在保持组合物具有良好的不可燃性的同时，达到表面活性剂的良好溶解度。

在《乌尔曼工业化学百科全书》(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry) 1987 年第 5 版，A8 卷，第 338~350 页中叙述了在本发明组合物中可以使用的许多表面活性剂。可以使用阳离子的、阴离子的、非离子的和两性的表面活性剂。可以使用比如脂肪酸、脂肪族酯、烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐、 α -磺化的脂肪酸酯 (SES)、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、季铵化合物、聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇苯基醚、脂肪酸的链烷醇酰胺、聚二醇脂肪烷基醚、环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物、烷基甜菜碱、烷基磺基甜菜碱、单烷基或二烷基磷酸的四烷基铵盐或含有至少一个咪唑啉基团的表面活性剂。也能够使用如前面所述的含有至少一个氟取代基的表面活性剂。更特定地能够使用含有至少一个多氟化烷基链或多氟

化芳香族取代基的表面活性剂。

在能够特别用作干燥剂的本发明组合物中，优选使用咪唑啉型表

面活性剂，按照特别优选的方式，此咪唑啉相当于如下通式：



其中 R 表示含有 2~25 个碳原子的烷基或烯基链，Y 表示羟基或氨基，x 是 1~20 的整数。x 优选为 1~12。R 链优选含有 10~20 个碳原子。式中 R 表示含有 11 或 17 个碳原子，而 x 等于 2 的咪唑啉是特别优选的。

咪唑啉可以呈游离碱的形式或呈盐的形式，优选是单羧酸或二羧酸的盐。羧酸根的部分优选来自含有 4~22 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸。优选使用呈游离形式或单羧酸盐形式的咪唑啉。

烷基苯磺酸盐类的表面活性剂也是特别优选的。这些表面活性剂经常含有 4~22 个碳原子，优选 10~14 个碳原子的烷基链。十二烷基苯磺酸盐，特别是季铵盐给出良好的结果。特别优选十二烷基苯磺酸异丙基铵。

当在本发明组合物中存在表面活性剂时，其含量一般至少为 100ppm (mg/kg)。其经常为至少 500ppm。优选为至少 1000ppm。一般说来，表面活性剂的含量最多为 5000ppm。经常最多为 4000ppm，优选为最多 3000ppm。当使用如上所述的咪唑啉类表面活性剂时，其特别优选的含量是大约 2000ppm。下面的表以非限定的方式给出了几种本发明的优选组合物。

表 1

序号	HFC-365mfc 含量 (wt%)	全氟己烷含量 (wt%)	HFC-43-10mee 含量 (wt%)	HFE-7100 含量 (wt%)	不含氟有机溶剂 (wt%)
1	30 ~ 60	—	40 ~ 70	—	—
2	15 ~ 45	—	—	55 ~ 85	—
3	30 ~ 49	49 ~ 60	—	—	乙酸乙酯 2 ~ 10
4	30 ~ 49	—	49 ~ 60	—	乙酸乙酯 2 ~ 10
5	25 ~ 38	—	—	60 ~ 68	异丙醇 2 ~ 5
6	55 ~ 63	35 ~ 45	—	—	乙酸乙酯 2 ~ 10
7	40 ~ 50	—	—	50 ~ 60	—

本发明的组合物可以用在比如溶剂的应用里，作为干燥剂、作为脱脂溶剂或者作为调色定影剂。还可以使用本发明的组合物作为制冷剂或载热流体（或热交换流体）。

- 5 干燥剂用在比如电子工业、电气工业或者任选地用在化妆品业里，希望除掉水处理后在物体的固态表面上吸附的水的时候。此水处理可能包括比如清洗操作，可以任选地在表面活性剂存在下进行。一般是将水处理后的物体浸入处于沸腾状态的含有表面活性剂的干燥剂中，然后在洗涤浴中除去粘附在物体表面上的表面活性剂。对于干燥操作，含有表面活性剂的本发明组合物是很合适的。对于用来除去表面活性剂的洗涤浴，不含表面活性剂的本发明组合物是很合适的。

- 10 脱脂溶剂用在比如电子工业或机电工业中，用来除去特别吸附在加工过程中接触油脂的金属零件上的油脂。一般是把待脱脂的零件浸入到处于沸腾状态的脱脂溶剂浴中。含有高极性不含氟有机溶剂的本发明组合物作为脱脂溶剂是特别合适的，这些溶剂比如是链烷醇，特别是甲醇或乙醇和/或含有氟代烃的那些。

15 调色定影剂用来将调色剂颗粒固定在基底上。调色剂颗粒一般含有聚合物和颜料。当进行电子照相印刷操作时，颗粒被静电力吸引在

印制于基底上的静电影象上。调色定影剂的作用就是使聚合物软化，由此保证颗粒和基底有恒久的附着力。调色定影剂以蒸汽形式使用，一般是在比如一块加热板上蒸发溶剂的液滴来产生蒸汽。对于这样的应用，具有良好的聚合物-溶剂能力的本发明不可燃组合物是非常合适的。

本发明的不可燃组合物可以有利地用作干燥机中的干燥剂或者用作工业激光印刷机上的调色定影剂。

本发明的组合物作为制冷剂，特别是作为 CFC-11 (三氟氯甲烷) 的代用品，或者作为 CFC-113 (1,1,2-三氟三氯乙烷) 的代用品，特别是用在涡轮压缩机上也是很合适的。特别是当希望为比如空调装置或者为加工工业进行大容量制冷时使用这类涡轮压缩机。涉及到制冷、载热流体和用涡轮压缩机制冷的信息包括在比如《乌尔曼工业化学百科全书》(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry) 1988 年第 5 版，B3 卷，19-2~19-39 页中。主要含有 1,1,1,3,3-五氟丁烷和选自全氟己烷、全氟戊烷和全氟丁基甲基醚的一种或多种不可燃含氟化合物的组合物特别适合于这样的应用，特别是当这些组合物是共沸物或假共沸物时更加适合。

对于在制冷剂或载热流体应用中作为 CFC-11 的代用品的应用，含有 1,1,1,3,3-五氟丁烷和全氟戊烷的本发明组合物是非常合适的，特别是含有或由 10~90wt% 的 HFC-365mfc 和 90~10wt% 的全氟戊烷组成的组合物。对于此种应用的优选组合物，由 25~30wt% 的 HFC-365mfc 和 75~70wt% 的全氟戊烷组成。含有 27.0~27.2wt% 的 1,1,1,3,3-五氟丁烷和 72.8~73.0wt% 的全氟戊烷的组合物是特别优选的。

作为在制冷剂或载热流体等应用中 CFC-113 的代用品，含有 1,1,1,3,3-五氟丁烷和全氟己烷的本发明组合物 (特别是含有或由 10~90wt% 的 HFC-365mfc 和 90~10wt% 的全氟己烷组成的组合物)、含有 1,1,1,3,3-五氟丁烷和全氟丁基甲基醚的本发明组合物 (特别是含有或由 10~90wt% 的 HFC-365mfc 和 90~10wt% 的全氟丁基甲基醚组成的组合物) 和含有 1,1,1,3,3-五氟丁烷、全氟己烷和全氟丁基甲基醚的本发明组合物都是非常合适的。对于此类应用，优选的组合物由 60~65wt% 的 HFC-365mfc 和 40~35wt% 的全氟己烷组成。对

于此类应用，含有 61.0 ~ 62.0wt% 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和 38.0 ~ 39.0wt% 的全氟己烷的组合物是特别合适的。对于此类应用的另一种优选组合物由 40 ~ 60wt% 的 HFC-365mfc 和 60 ~ 40wt% 的全氟丁基甲基醚组成。

5 下面给出的实施例旨在说明本发明而不对其构成限制。

实施例 1 和 2

HFC-365mfc/全氟己烷、HFC-365mfc/全氟戊烷共沸物。

为了证实在 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和全氟戊烷或全氟己烷之间有本发明的共沸组合物或假共沸组合物存在，使用由在上面装有回流冷凝器的 50mL 沸腾烧瓶组成的玻璃仪器。用伸到烧瓶中的温度计测量液体温度。

在已知的压力下加热精确测定量的纯 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷至其沸点，然后通过侧管用注射器向烧瓶中逐渐加入精确称量的少量全氟化碳。

15 记录混合物的沸点与其组成的变化关系来确定假共沸组合物。

对含有 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷和递增量的全氟己烷（实施例 1）或全氟戊烷（实施例 2）的混合物进行这些测定。

这里给出了进行测量的压力。在表 2 中是不同组合物的沸点与其全氟化碳含量（以 wt% 表示）的关系。

20

表 2**压力: $101.1 \pm 0.2 \text{ kPa}$**

HFC-365mfc (wt%)	全氟戊烷PF5050 (wt%)	温度℃
100.00%	0.00%	39.8
93.77%	6.23%	34
91.93%	8.07%	32.2
90.05%	9.95%	31
88.20%	11.80%	30
86.40%	13.60%	29.6
83.54%	16.46%	29
80.75%	19.25%	28.4
78.14%	21.86%	28
74.70%	25.30%	27.6
71.38%	28.62%	27.2
67.70%	32.30%	26.6

HFC-365mfc (wt%)	全氟戊烷PF5050 (wt%)	温度℃
62.95%	37.05%	26
57.25%	42.75%	25.6
52.57%	47.43%	25.2
50.63%	49.37%	25.2
45.07%	54.93%	25
40.19%	59.81%	24.8
38.46%	61.54%	24.6
31.07%	68.93%	24.4
25.99%	74.01%	24.4
22.92%	77.08%	24.4
20.18%	79.82%	24.4
17.61%	82.39%	24.8
15.44%	84.56%	24.8
13.28%	86.72%	24.8
11.31%	88.69%	25.2
9.41%	90.59%	25.8
7.31%	92.69%	26.4
5.28%	94.72%	27.4
3.49%	96.51%	28.4
2.45%	97.55%	29.2
0.00%	100.00%	29.6

表 3

压力: $101.2 \pm 0.5 \text{ kPa}$

HFC-365mfc (wt%)	全氟己烷PF5060 (wt%)	温度℃
100.00%	0.00%	40
94.61%	5.39%	38.8
93.31%	6.69%	38.6
91.81%	8.19%	38.4
90.23%	9.77%	38
88.33%	11.67%	37.8

HFC-365mfc (wt%)	全氟己烷PF5060 (wt%)	温度℃
86.06%	13.94%	37.6
83.69%	16.31%	37.4
80.81%	19.19%	37
76.52%	23.48%	36.8
71.60%	28.40%	36.6
66.96%	33.04%	36.4
60.88%	39.12%	36.4
53.48%	46.52%	36.4
47.09%	52.91%	36.6
43.65%	56.35%	37
42.05%	57.95%	36.8
36.42%	63.58%	37.6
29.55%	70.45%	38.2
26.12%	73.88%	38.8
23.01%	76.99%	39.2
20.59%	79.41%	39.8
18.56%	81.44%	40.4
16.61%	83.39%	41.2
14.77%	85.23%	42.4
13.09%	86.91%	43.6
11.43%	88.57%	44.4
9.80%	90.20%	45.6
8.43%	91.57%	46.8
7.18%	92.82%	48
5.90%	94.10%	49.6
4.63%	95.37%	51.2
3.44%	96.56%	53.2
2.32%	97.68%	54.4
1.16%	98.84%	56.4
0.00%	100.00%	57.2

HFC-365mfc/全氟己烷或 HFC-365mfc/全氟戊烷的共沸或伪共沸混合物都是不可燃的。

实施例 3

制备含有 50 重量份 HFC-365mfc、50 重量份全氟己烷 PF-5060 和 10 重量份乙酸乙酯的本发明组合物。该组合物是均相的。按照标准 ISO-1523 对其进行测定。该组合物不具有闪点。

实施例 4

- 5 按照标准 ISO-1523 对含有 40 重量份 HFC-365mfc、60 重量份全氟丁基醚 HFE-7100 和 5 重量份异丙醇的本发明组合物进行测定。该组合物不具有闪点。

实施例 5

- 10 表面活性剂咪唑啉 18NH (N-(2-氨基乙基)-2-正十八烷基咪唑啉) 在三元混合物中的溶解度

将 0.026g 的咪唑啉 18NH 溶解于 2g 二甲苯 (工业级异构体混合物) 中, 加入 20g 含有 13g HFC-365mfc 和 7g 全氟己烷的混合物。得到的均相溶液含有 1182ppm 的咪唑啉 18NH。在环境温度下用火柴对此溶液点火, 进行快速可燃性测试。该溶液不起火。

- 15 实施例 6

按照如实施例 5 的方法, 用同样量的甲苯替代二甲苯。得到的均相溶液含有 1182ppm 的咪唑啉 18NH。在如实施例 5 的测试中, 该溶液不起火。

实施例 7

- 20 将 0.022g 的咪唑啉 18NH 溶解于 1g 异丙醇中, 加入 20g 含有 13g HFC-365mfc 和 7g 全氟己烷的混合物。得到的均相溶液含有 1048ppm 的咪唑啉 18NH。在如实施例 5 的测试中该溶液不起火。

实施例 8

- 25 在一块长 10cm, 宽 2cm, 厚 1cm 的长方形 PVDF 板上, 沿厚度的方向上打 20 个直径 2mm 的孔, 将该板浸入到水中, 使所有的孔都被封住。

- 30 将此板在处于沸腾状态的由类似于实施例 5 的方法得到的含 65 重量份 HFC-365mfc、35 重量份全氟己烷 PF-5060、5 重量份异丙醇和 1610ppm 的咪唑啉 18NH 的干燥溶液中浸渍 15 秒。将此板取出并在空气中干燥 2 分钟。重复此浸渍/干燥操作 4 次, 相当于总浸渍时间 60 秒。在此处理结束时, 全部孔中都不再有水。

实施例 9

使用含有 40 重量份 HFC-365mfc、60 重量份全氟丁基醚 HFE-7100、5 重量份异丙醇和 2000ppm 咪唑啉 18NH 的干燥溶液如实施例 8 进行操作，在总浸渍时间 60 秒后，20 个孔中有 19 个不再有水。

实施例 10

- 5 用含有 36.4 重量份 HFC-365mfc、54.5 重量份全氟丁基醚 HFE-7100、9.1 重量份异丙醇和 2500ppm 十二烷基苯磺酸异丙基铵的溶液如实施例 8 进行操作。在总浸渍时间 60 秒后，所有的孔都不再有水。