



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112135811 A

(43) 申请公布日 2020.12.25

(21) 申请号 201980032107.5

(22) 申请日 2019.05.10

(30) 优先权数据

62/671,500 2018.05.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/053893 2019.05.10

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2019/220293 EN 2019.11.21

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 肖恩·M·史密斯

迈克尔·J·布林斯基

迈克尔·G·科斯特洛

克劳斯·亨特泽

马库斯·E·希尔施贝格

威廉·M·拉曼纳

(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 211/24 (2006.01)

C07C 211/40 (2006.01)

C07D 207/10 (2006.01)

C07D 211/38 (2006.01)

C07D 223/04 (2006.01)

C07D 265/30 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

F01K 25/00 (2006.01)

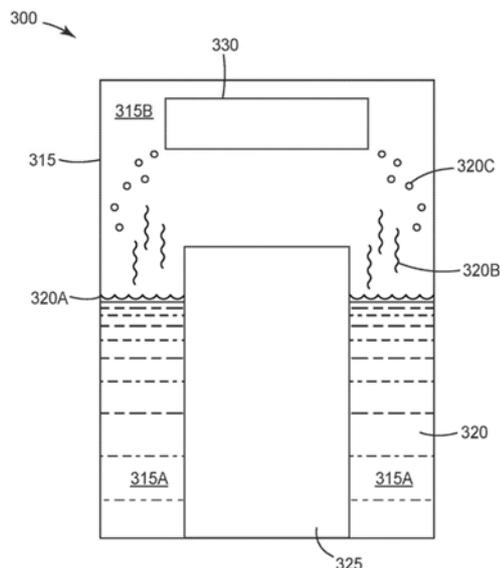
权利要求书6页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

全氟氨基烯烃及其制备和使用方法

(57) 摘要

本文描述了通式(I)的全氟氨基烯烃化合物:CFY=CXN(R<sub>f</sub>)CF<sub>2</sub>R<sub>f</sub>' 其中:(a) R<sub>f</sub>和R<sub>f</sub>' (i) 独立地选自具有1-8个碳原子、任选地包含至少一个链中O原子或N原子的直链或支链的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有4-8个环碳原子、任选地包含至少一个链中O原子的全氟环结构;并且(b) X和Y (i) 独立地选自具有1-4个碳原子的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有5-6个环碳原子的全氟环结构。此类化合物可用于热传递、发泡或浸没冷却应用,或者用作朗肯循环中的工作流体、涂层或润滑剂,或者用作电介质流体。本文还公开了制备此类化合物的方法。



1. 一种全氟氨基烯烃化合物,所述全氟氨基烯烃化合物由以下通式(I)表示:



其中:

(a)  $\text{R}_f$ 和 $\text{R}_f'$  (i) 独立地选自具有1-8个碳原子、任选地包含至少一个链中O原子或N原子的直链或支链的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有4-8个环碳原子、任选地包含至少一个链中O原子的全氟环结构;并且

(b) X和Y (i) 独立地选自具有1-4个碳原子的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有5-6个环碳原子的全氟环结构。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其中 $\text{R}_f$ 和 $\text{R}_f'$ 键合在一起以形成五元环或六元环。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物,其中所述具有4-8个环碳原子的全氟环结构还包含至少一个全氟烷基取代基。

4. 根据权利要求1所述的化合物,其中 $\text{R}_f$ 和 $\text{R}_f'$ 独立地选自 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、或 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

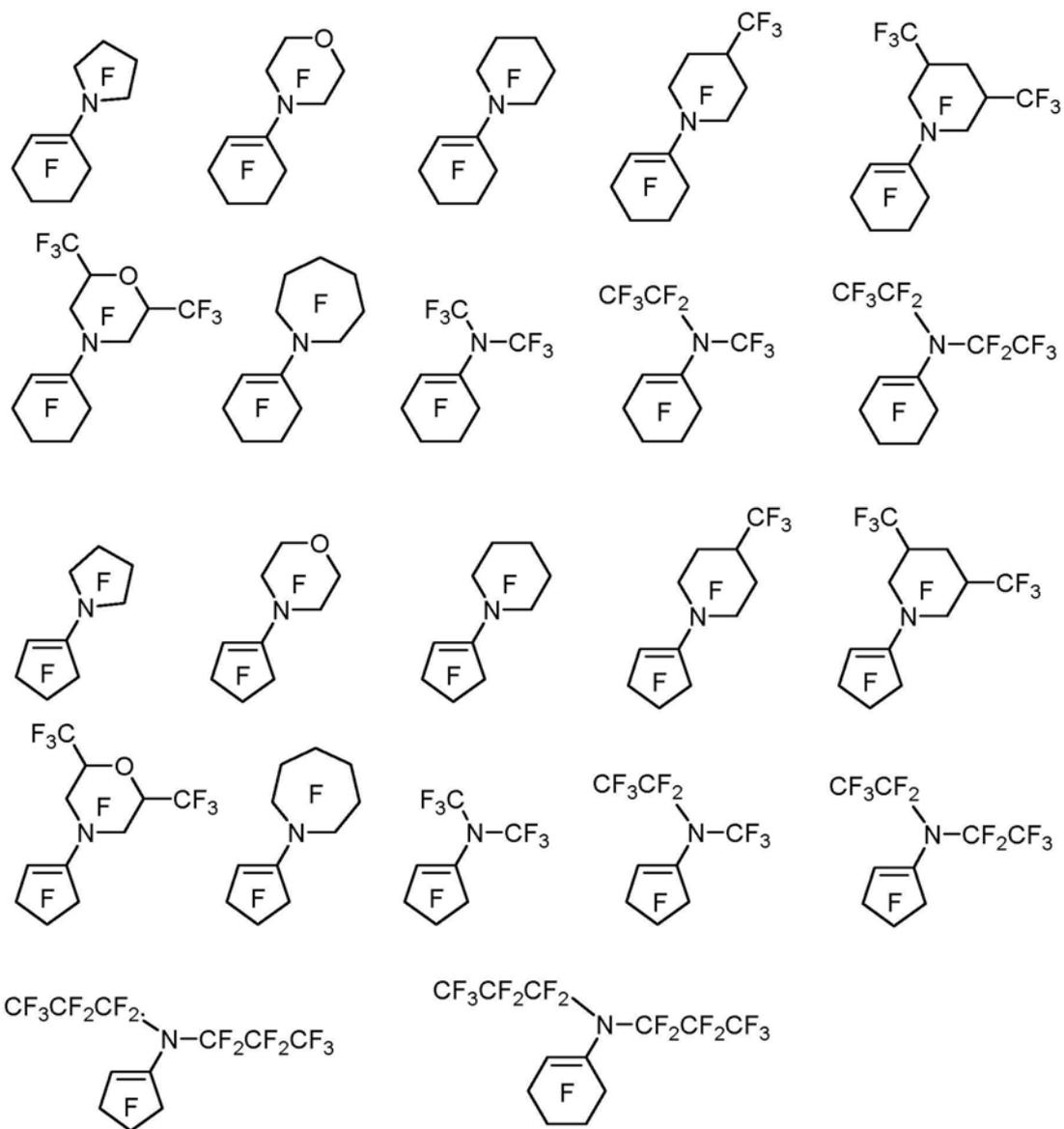
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的化合物,其中X和Y键合在一起以形成5元环。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物,其中所述具有5-6个环碳原子的全氟环结构还包含至少一个全氟烷基取代基。

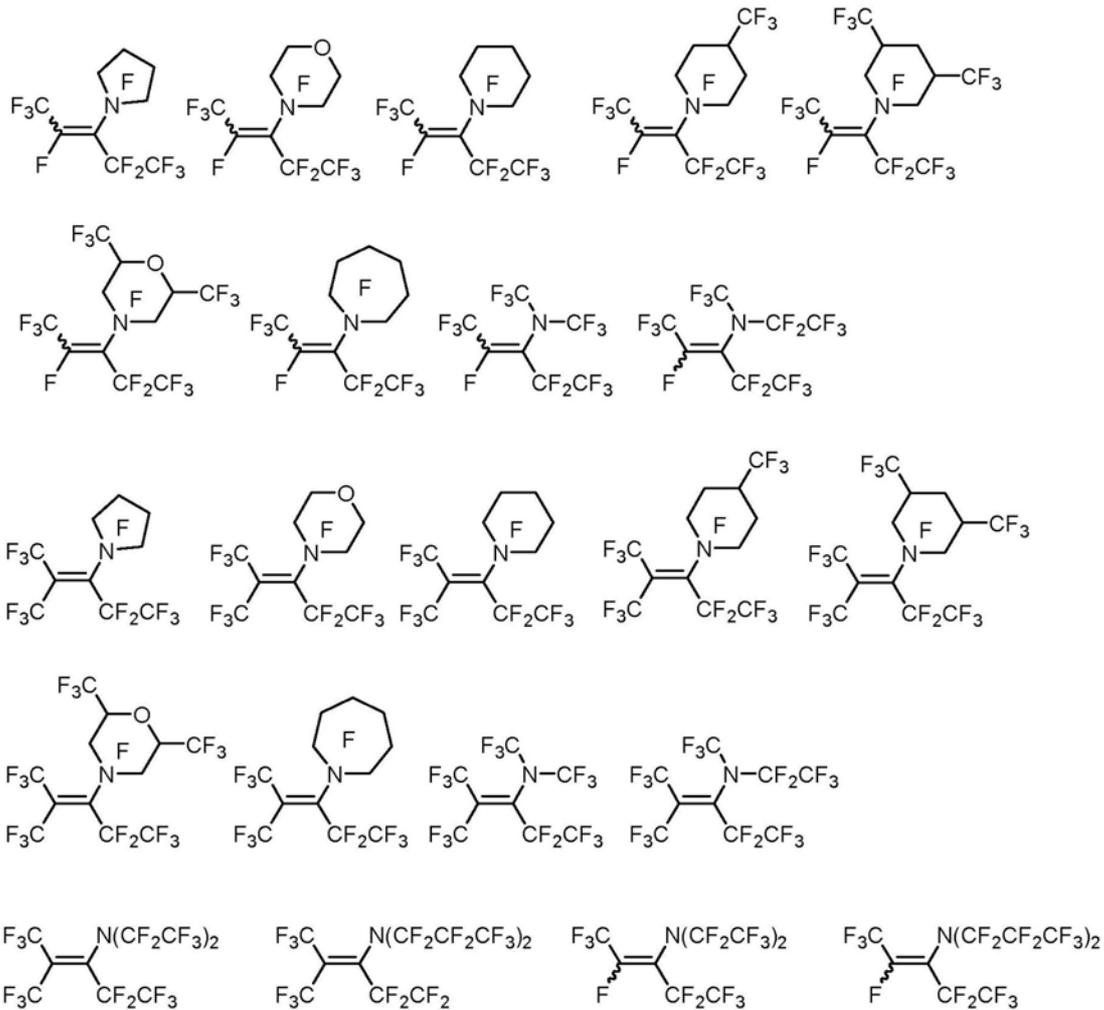
7. 根据权利要求1-4中任一项所述的化合物,其中X和Y为 $-\text{CF}_3$ 。

8. 根据权利要求1-4中任一项所述的化合物,其中(i) X为 $-\text{CF}_3$ 并且Y为 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,或(ii) X为 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 并且Y为 $-\text{CF}_3$ 。

9. 根据权利要求1所述的化合物,其中所述全氟氨基烯烃化合物为以下中的至少一者:



10. 根据权利要求1所述的化合物,其中所述全氟氨基烯烃化合物为以下中的至少一者:



11. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物,其中所述全氟氨基烯烃化合物具有小于2.3的介电常数。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物,其中所述全氟氨基烯烃化合物具有小于-30℃的倾点。

13. 一种可发泡组合物,所述可发泡组合物包含:

发泡剂;

可发泡聚合物或其前体组合物;以及

成核剂,其中所述成核剂包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。

14. 根据权利要求13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。

15. 根据权利要求13-14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。

16. 一种用于制备聚合物泡沫的方法,所述方法包括:

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权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。

17. 一种由根据权利要求16所述的可发泡组合物制成的泡沫。
18. 一种器件,所述器件包括:  
包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物的电介质流体,  
其中所述器件为电气器件。
19. 根据权利要求18所述的器件,其中所述电气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。
20. 根据权利要求18-19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流体。
21. 根据权利要求20所述的器件,其中所述第二电介质流体包含惰性气体。
22. 根据权利要求20所述的器件,其中所述第二电介质流体包括空气、氮气、一氧化二氮、氧气、氦气、氩气、二氧化碳、七氟异丁腈、2,3,3,3-四氟-2-(三氟甲氧基)丙腈、1,1,1,3,4,4,4-七氟-3-(三氟甲基)丁-2-酮、SF<sub>6</sub>、或它们的组合。
23. 一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:  
包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物的溶剂组合物;以及  
可溶于或分散在所述溶剂组合物中的涂覆材料。
24. 根据权利要求23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。
25. 根据权利要求23-24中任一项所述的组合物,其中所述涂覆材料包含全氟聚醚、烃、硅氧烷润滑剂、四氟乙烯的共聚物、或聚四氟乙烯。
26. 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:  
工作流体;  
热源,所述热源用于将所述工作流体汽化并形成汽化的工作流体;  
涡轮,汽化的工作流体流过所述涡轮从而将热能转换为机械能;  
冷凝器,用于在所述汽化的工作流体通过所述涡轮之后将所述汽化的工作流体冷却;  
以及  
泵,所述泵用于再循环所述工作流体,  
其中所述工作流体包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。
27. 根据权利要求26所述的设备,其中所述全氟氨基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。
28. 一种用于在朗肯循环中将热能转换为机械能的方法,所述方法包括:  
用热源汽化工作流体以形成汽化的工作流体;  
通过涡轮膨胀汽化的工作流体;  
使用冷却源冷却所述汽化的工作流体以形成冷凝的工作流体;以及  
泵送所述冷凝的工作流体;  
其中所述工作流体包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。
29. 一种用于回收废热的方法,所述方法包括:  
使液体工作流体通过与产生废热的工艺连通的热交换器从而产生汽化的工作流体;  
从热交换器中去除汽化的工作流体;  
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

在所述汽化的工作流体通过所述膨胀器之后将所述汽化的工作流体冷却；  
其中所述工作流体包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。

30. 一种浸没冷却系统，所述浸没冷却系统包括：

具有内部空间的壳体；

发热部件，所述发热部件设置在所述内部空间内；以及

工作流体液体，所述工作流体液体设置在所述内部空间内，使得所述发热部件与所述工作流体液体接触；

其中所述工作流体包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。

31. 根据权利要求30所述的系统，其中所述全氟氨基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。

32. 根据权利要求30-31中任一项所述的系统，其中所述发热部件包括电子器件。

33. 根据权利要求32所述的系统，其中所述电子器件包括计算机服务器。

34. 根据权利要求30-33中任一项所述的系统，其中所述浸没冷却系统还包括热交换器，所述热交换器设置在所述系统内，使得在所述工作流体液体汽化时，工作流体蒸汽接触所述热交换器。

35. 根据权利要求30-34中任一项所述的系统，其中所述浸没冷却系统包括两相浸没冷却系统。

36. 根据权利要求30-34中任一项所述的系统，其中所述浸没冷却系统包括单相浸没冷却系统。

37. 根据权利要求30-36中任一项所述的系统，其中所述浸没冷却系统还包括泵，所述泵被构造为使所述工作流体向热交换器移动并且从热交换器移动。

38. 一种用于冷却发热部件的方法，所述方法包括：

将发热部件至少部分地浸没在工作流体中；以及

使用所述工作流体从所述发热部件传递热；

其中所述工作流体包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。

39. 一种用于锂离子电池组的热管理系统，所述热管理系统包括：

锂离子电池组；以及

与所述锂离子电池组热连通的工作流体；

其中所述工作流体包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。

40. 根据权利要求39所述的系统，其中所述全氟氨基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。

41. 一种用于电子器件的热管理系统，所述系统包括：

电子器件，所述电子器件选自微处理器、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、燃料电池或激光器；以及

与所述电子器件热连通的工作流体；

其中所述工作流体包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。

42. 根据权利要求41所述的热管理系统，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、电路板、多芯片模块、或者封装的或未封装的半导体

器件。

43. 根据权利要求41-42中任一项所述的热管理系统,其中所述电子器件至少部分地浸没在所述工作流体中。

44. 一种工作流体,所述工作流体包含根据权利要求1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物,其中所述饱和氟化化合物以基于所述工作流体的总重量计至少5重量%的量存在于所述工作流体中。

45. 根据权利要求44所述的工作流体,其中所述工作流体还包含共溶剂。

46. 一种用于热传递的设备,所述设备包括:

器件;以及

用于向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1-12中任一项所述的全氟氨基烯烃化合物。

47. 根据权利要求46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。

48. 一种制备根据权利要求1所述的全氟氨基烯烃的方法,所述方法包括:

在金属氟化物催化剂的存在下使通式(II)  $RfN=CFRf'$  的全氟亚胺与通式(III)  $CXF=CFY$  的全氟烯烃接触,其中  $Rf$  和  $Rf'$  (i) 独立地选自具有1-8个碳原子、任选地包含至少一个链中O原子或N原子的直链或支链的全氟烷基基团,或(ii) 键合在一起以形成具有4-8个环碳原子、任选地包含至少一个链中O原子的全氟环结构,其中X和Y (i) 独立地选自具有1-4个碳原子的全氟烷基基团,或(ii) 键合在一起以形成具有5-6个环碳原子的全氟环结构。

## 全氟氨基烯烃及其制备和使用方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及全氟氨基烯烃及其制备和使用方法。

### 发明内容

[0002] 仍然需要惰性氟化流体,其具有低全球变暖潜能,同时提供高热稳定性、不易燃性、良好的溶剂能力、以及满足各种应用要求的宽操作温度范围。那些应用包括但不限于热传递、浸没冷却、涂层/润滑剂、电介质流体和泡沫。

[0003] 在一个方面,提供了一种全氟氨基烯烃化合物。全氟氨基烯烃化合物由以下通式(I)表示: $CFY=CXN(R_f)CF_2R_f'$

[0004] 其中:

[0005] (a)  $R_f$ 和 $R_f'$  (i) 独立地选自具有1-8个碳原子、任选地包含至少一个链中O原子或N原子的直链或支链的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有4-8个环碳原子、任选地包含至少一个链中O原子的全氟环结构;并且

[0006] (b) X和Y (i) 独立地选自具有1-4个碳原子的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有5-6个环碳原子的全氟环结构。

[0007] 在一个方面,提供了一种浸没冷却系统。该系统包括:(A)具有内部空间的壳体;(B)设置在内部空间内的发热部件;和(C)工作流体液体,该工作流体液体设置在内部空间内,使得发热部件与工作流体液体接触;其中工作流体包含上文通式(I)的全氟氨基烯烃。

[0008] 在另一方面,提供了一种用于锂离子电池组的热管理系统,该系统包括:(A)锂离子电池组;和(B)与锂离子电池组热连通的工作流体,其中工作流体包含根据上文通式(I)的全氟氨基烯烃化合物。

[0009] 在一个方面,提供了制备全氟氨基烯烃的方法。该方法包括:在金属氟化物催化剂的存在下使全氟亚胺与全氟烯烃接触,其中全氟亚胺具有通式(II)  $R_fN=CFR_f'$ ,其中 $R_f$ 和 $R_f'$  (i) 独立地选自具有1-8个碳原子、任选地包含至少一个链中O原子或N原子的直链或支链的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有4-8个环碳原子、任选地包含至少一个链中O原子的全氟环结构,并且全氟烯烃具有通式(III)  $CXF=CFY$ ,其中X和Y (i) 独立地选自具有1-4个碳原子的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有5-6个环碳原子的全氟环结构。

[0010] 以上发明内容并非旨在描述每个实施方案。在下面的具体实施方式中还列出了本发明的一个或多个实施方案的细节。根据本说明书和权利要求书,其它特征、目标和优点将显而易见。

### 附图说明

[0011] 图1为用于在朗肯循环中将热能转换为机械能的设备的示意图。

[0012] 图2为包括换热器的朗肯循环设备的示意图。

[0013] 图3为根据本公开的一些实施方案的两相浸没冷却系统的示意图。

## 具体实施方式

[0014] 如本文所用,术语

[0015] “一个”、“一种”和“所述”可互换使用并指一个或多个;以及

[0016] “和/或”用于表示一种或两种所述的情况可以发生,例如,A和/或B包括(A和B)以及(A或B);

[0017] “烷基”是指作为烷烃基团的一价基团,该烷烃为饱和烃。烷基基团可为直链、支链、环状或它们的组合。

[0018] “链中”意指除了碳之外的原子(例如,氧或氮),该原子键合至碳链中(直链或支链或者环内)的至少两个碳原子以便形成碳-杂原子-碳键;以及

[0019] “全氟”是指其中C-H键中的所有氢原子均已被C-F键替代的基团或化合物。

[0020] 而且,在本文中,由端点表述的范围包括该范围内包含的所有数字(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0021] 而且,在本文中,表述“至少一个”包括一个及大于一的所有数字(例如,至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0022] 如本文所用,“包含A、B、和C中的至少一者”是指只包含元素A、只包含元素B、只包含元素C、包含A和B、包含A和C、包含B和C、以及包含所有这三者的组合。

[0023] 对于本公开的目的,应当理解,本文所公开的不饱和氟化化合物可包括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。

[0024] 特种材料,例如全氟化碳(PFC)、全氟化叔胺(PFA)、全氟聚醚(PFPE)和氢氟烃(HFC),具有多种特性的组合,使得它们可用于多种用途,例如发电和输电、反应性金属浇铸、用于电子器件和电池中的热管理的热传递、电池的热失控保护、半导体制造中的热传递、半导体清洁、以及用作发泡添加剂。这些特种材料一般具有低易燃性或者是不易燃的,具有非常好的热稳定性和化学稳定性,不消耗臭氧,此外还具有应用所需的特性,例如低电导率、高介电强度、高热容量、高蒸发热、高挥发性、干燥后极低的残留、无腐蚀性和/或在有机物中的低相互溶解度。

[0025] PFC、PFPE和HFC的良好热稳定性和化学稳定性也转化为长的大气寿命和高全球变暖潜能(GWP)。因此,温室气体清单包括这些材料中的一些,它们受到京都议定书(Kyoto Protocol)和后续法规的约束以控制排放。这些法规的目的是减少温室气体从使用温室气体的过程中的排放,并且减小或最小化它们对气候变化的影响。已证明在排放之前捕集排放气体和/或破坏它们既困难又昂贵。这些应用需要具有更高的环境可接受特性的替代材料。

[0026] 两类先进材料(氢氟醚(HFE)和氟代酮(FK))已显示出在一些应用(例如灭火剂和精密清洗、浸没冷却和电子器件涂层)以及用于制造它们的方法中令人满意地替代高GWP材料。然而,由于化学稳定性限制,这些材料不能在所有应用中用作替代物。在一些应用中,HFE和FK的化学组成是不合适的。例如,HFE的碳主链在用作电力输送装置中的介电绝缘气体时,可能形成导电的含碳沉积物并导致装置故障。并且,对于用作聚氨酯泡沫发泡添加剂的用途而言,HFE和FK通常与泡沫制剂的多元醇/胺组分具有过强的反应性而无法使用。

[0027] 因此,期望在某些应用中将令人满意地且安全地起作用的其他替代材料。与这些

新型替代材料相比,它们还应具有更短的大气寿命和更低的GWP,从而成为环境可接受的材料。

[0028] 本文所公开的全氟氨基烯烃具有多种特性,它们是以下应用所期望的:例如用于发电和输电的绝缘介电气体、用于反应性熔融金属浇铸的保护性覆盖剂、直接接触浸没冷却和热传递、半导体清洁、用于有机朗肯循环装置的工作流体、以及用作发泡添加剂。

[0029] 本公开的全氟氨基烯烃(本文中可互换地称为本公开的化合物)具有通式(I)

[0030]  $CFY=CXN(Rf)CF_2Rf'$  (I)

[0031] 其中:

[0032]  $Rf$ 和 $Rf'$  (i) 独立地选自具有1-8个碳原子、任选地包含至少一个链中O原子或N原子的直链或支链的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有4-8个环碳原子、任选地包含至少一个醚键的全氟环结构;并且

[0033]  $X$ 和 $Y$  (i) 独立地选自具有1-4个碳原子的全氟烷基基团,或(ii)键合在一起以形成具有5-6个环碳原子的全氟环结构。

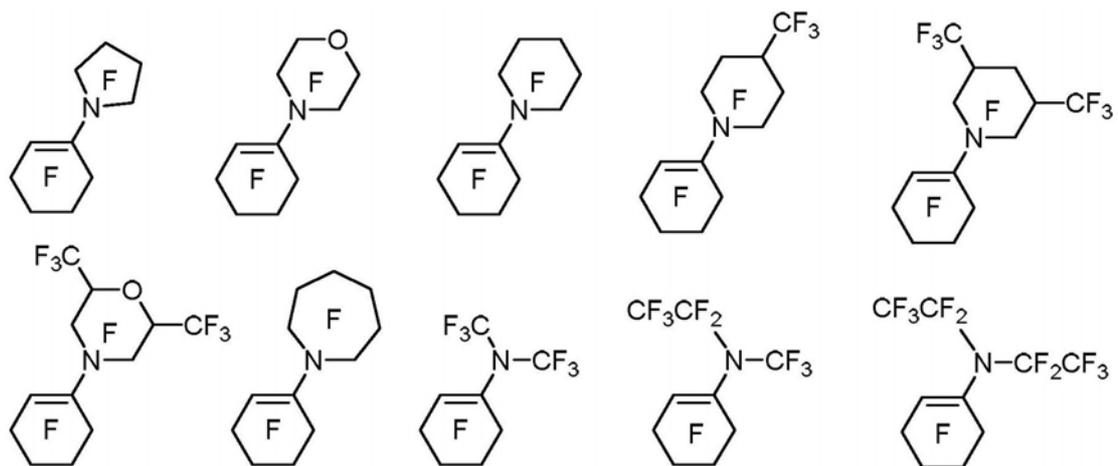
[0034] 在一个实施方案中, $Rf$ 和 $Rf'$  独立地选自具有1-8个碳原子、2-6个碳原子或甚至2-4个碳原子、任选地包含至少一个链中氧原子(或醚键)的直链或支链的全氟烷基基团。示例性 $Rf$ 和 $Rf'$  基团包括: $-CF_3$ ;  $-(CF_2)_nCF_3$ ,其中 $n$ 是1、2、3、4、5或6; $C(CF_3)_2CF_3$ 和 $-CF(CF_3)CF_3$ 。

[0035] 在另一个实施方案中, $Rf$ 和 $Rf'$  连接形成环结构部分,除了任选的链中杂原子诸如氧或氮之外,该环结构部分还包含总共4至8个碳原子。环结构部分可包括4元环、5元环或6元环。由甲亚胺酸酯的氮原子组成的环也可在环中包含氧原子(醚键)。此外或另选地,环可包含侧全氟烷基基团,所述侧全氟烷基基团侧基可任选地包含选自氧、氮或它们的组合的至少一个链中原子。示例性环结构包括:5元环(诸如吡咯)、和6元环(诸如吡啶)以及包含链中氧(诸如1,4-噁嗪)的6元环。

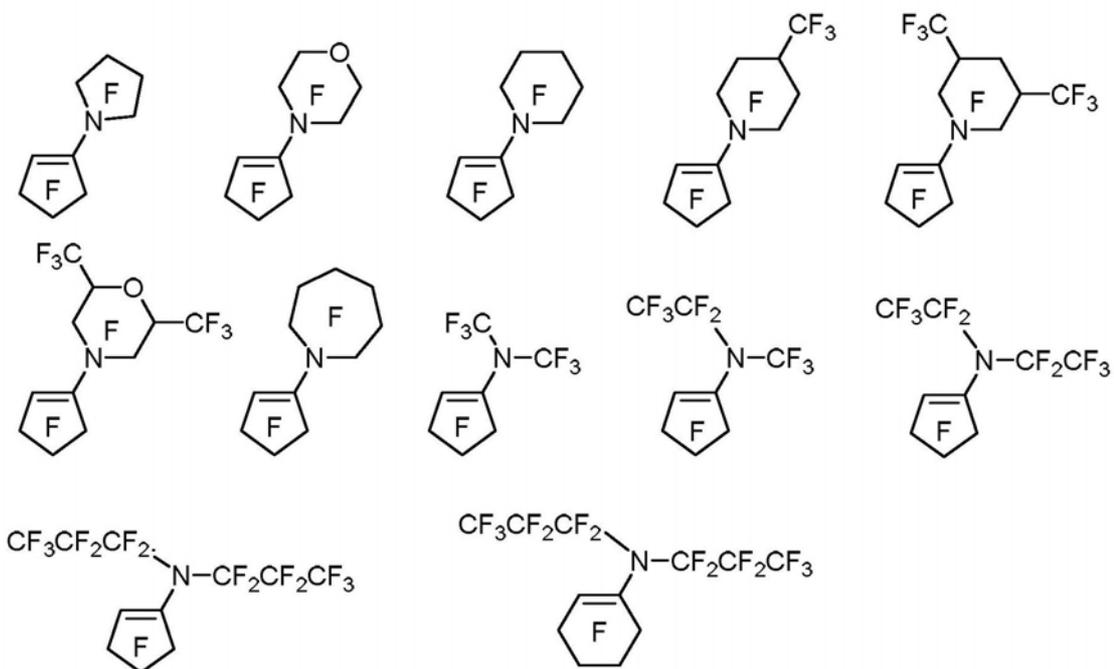
[0036] 在一个实施方案中, $X$ 和 $Y$ 独立地选自具有1-4个碳原子的直链或支链的全氟烷基基团。示例性的 $X$ 基团和 $Y$ 基团包括: $-CF_3$ ;  $-(CF_2)_nCF_3$ ,其中 $n$ 为1、2、或3; $C(CF_3)_2CF_3$ 和 $-CF(CF_3)CF_3$ 。

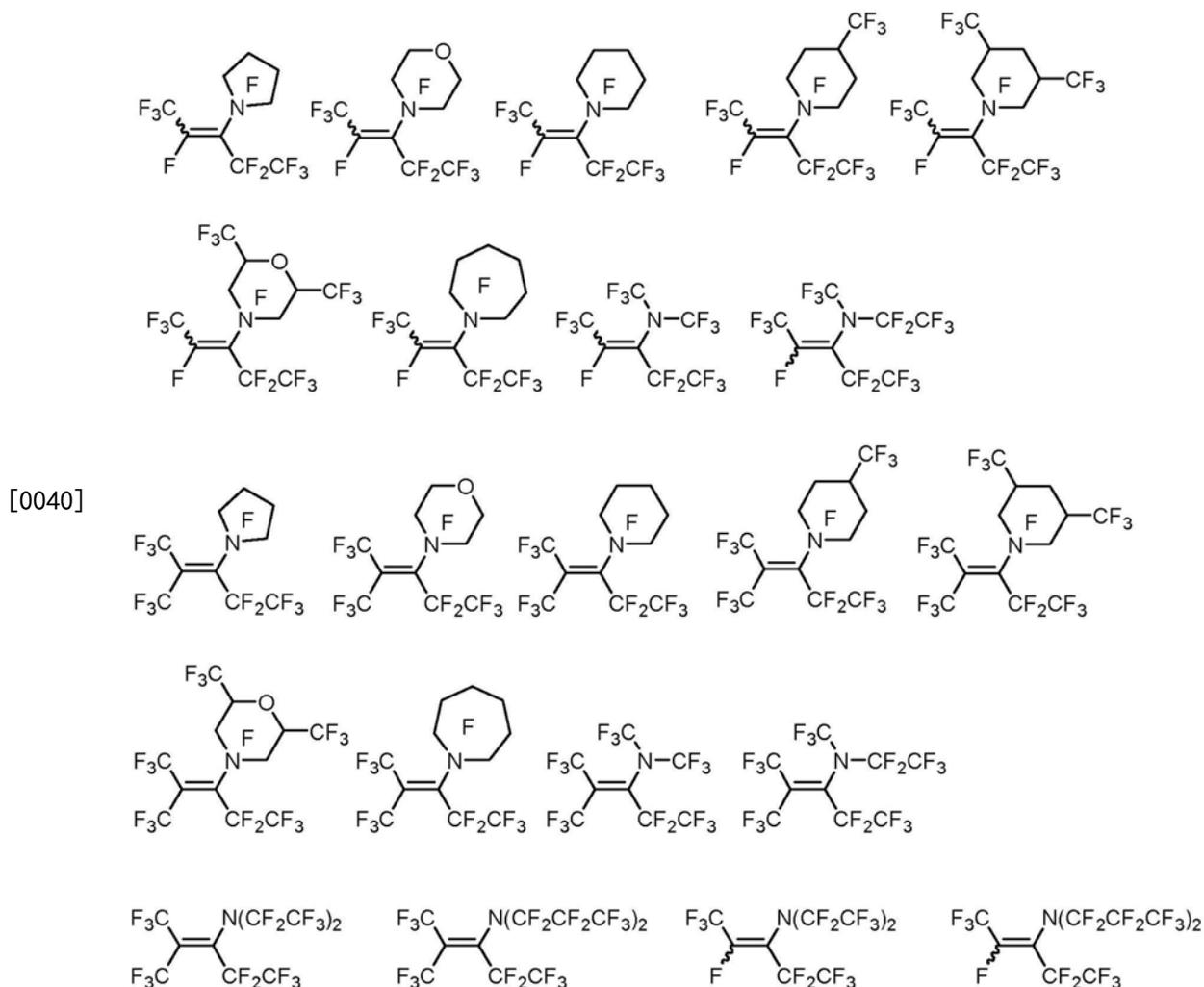
[0037] 在另一个实施方案中, $X$ 和 $Y$ 连接形成5元或6元全氟环结构。

[0038] 本公开的示例性化合物包括:



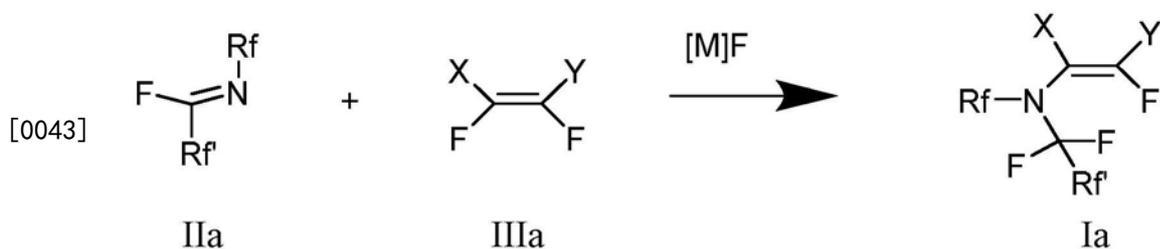
[0039]





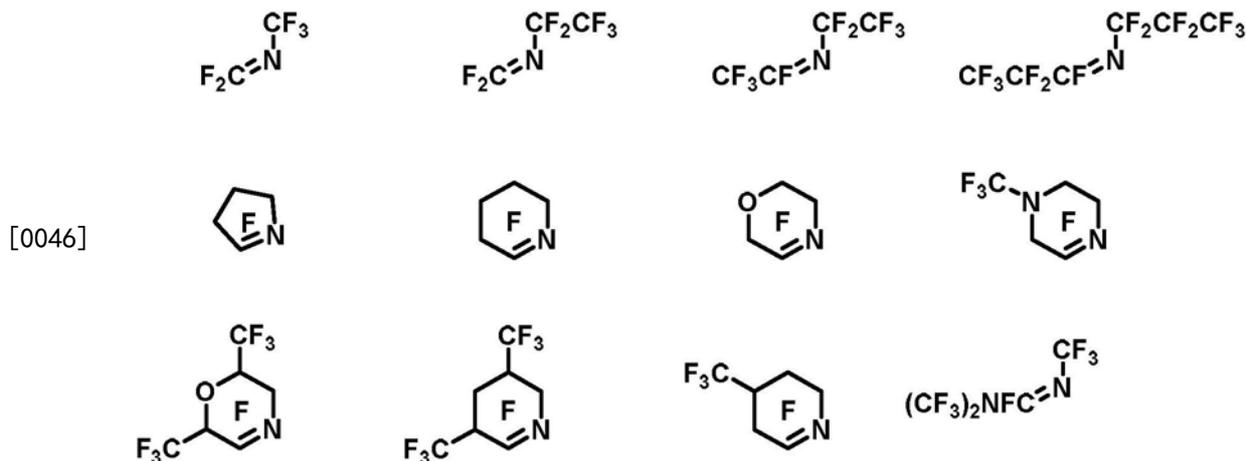
[0041] 如本文所用,环结构内的“F”是指环结构内的每个碳是氟化的,并且上文的同分异构结构中的波形线表示该结构本质上可为顺式或反式。

[0042] 在一个实施方案中,本公开的化合物可通过使通式II ( $\text{CFR}_f' = \text{NR}_f$ ) 的全氟亚胺与通式III的全氟烯烃 ( $\text{CFX} = \text{CFY}$ ) 在金属氟化物催化剂 ( $[\text{M}]\text{F}$ ) 的存在下接触来制备;其中X、Y、 $\text{R}_f$ 和 $\text{R}_f'$  如上文所定义。示例性的反应如下所示:



[0044] 在一个实施方案中,全氟亚胺选自全氟亚胺酰氟、全氟噁嗪或全氟吡咯化合物。此类化合物是可商购获得的,或者可使用诸如在下列中所公开的方法来合成:H.V.Rasika Dias等人,Dalton Transactions,2011年,第40卷,第8569-8580页;T.Abe等人,《氟化学杂志》(J.Fluorine Chem.),1989,第45卷,第293-311页,以及A.F.Gontar等人,Izvestiya Akademii Nauk SSSR,Seriya Khimicheskaya,1984年,第33卷,第8期,第1711-1714页。

[0045] 示例性全氟亚胺包括:



[0047] 在一个实施方案中,全氟烯烃具有通式III ( $\text{CFX}=\text{CFY}$ ),其中X和Y如上文所定义。此类全氟烯烃可商购获得,或者使用本领域已知的技术合成。

[0048] 示例性全氟烯烃包括:



[0050] 金属氟化物催化剂是本领域已知的,并且可包括CsF、KF、AlF<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、以及它们的组合。因为金属氟化物催化剂在反应期间再生,所以通常使用少量(例如,相对于全氟烯烃小于50摩尔%、40摩尔%、30摩尔%或甚至20摩尔%)的金属氟化物催化剂。

[0051] 使式III的全氟烯烃和式II的全氟亚胺在金属氟化物催化剂的存在下混合并加热,无论是加热至环境温度还是更高的温度,诸如大于40℃、50℃或70℃的温度。

[0052] 式III的全氟烯烃与式II的全氟亚胺的比率通常为小于0.85至1,或甚至小于0.70至1。

[0053] 溶剂可用于溶解反应物以发生反应。可用的溶剂包括有机溶剂,诸如极性非质子溶剂。极性非质子溶剂包括醚(诸如双(2-甲氧基乙基)醚和四甘醇二甲醚)、腈(诸如乙腈、己二腈和苯基腈)、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢噻吩-1,1-二氧化物(环丁砜),它们可单独使用或作为混合物使用。

[0054] 在一个实施方案中,可纯化反应所得的氟化合物以分离所需的全氟氨基烯烃。可通过常规方法包括蒸馏、吸收、萃取、色谱法和再结晶进行纯化。可进行纯化,以将本公开的化合物(全部其立体异构形式)与杂质(诸如原料、副产物等)分离。如本文所用,术语“纯化形式”是指本公开的化合物为至少75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、98重量%或甚至99重量%的纯度。

[0055] 本公开的化合物具有良好的环境特性,并且具有良好的性能属性,诸如不易燃性、化学惰性、高热稳定性、良好的溶解力等。

[0056] 在一个实施方案中,本公开的化合物可具有较低的环境影响。就这一点而言,本公开的化合物可具有小于1000、小于700、或甚至小于500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。

$$[0057] \quad GWP_i(t') = \frac{\int_0^{ITH} a_i [C(t)] dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt} = \frac{\int_0^{ITH} a_i C_{0i} e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt}$$

[0058] 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<sub>2</sub> 浓度采用从大气交换和除去 CO<sub>2</sub> 的更复杂模型 (Bern 碳循环模型)。

[0059] 在一个实施方案中, 当按照实施例部分中所公开的大气寿命测试方法 (Atmospheric Lifetime Test Method) 进行测试时, 本公开的化合物具有少于 10 年、或甚至少于 5 年的大气寿命。

[0060] 非易燃性可通过使用标准方法诸如 ASTM D-3278-96 e-1 “Standard Test Method for Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus (通过小号闭杯设备测试流体闪点的标准方法)” 进行评估。在一个实施方案中, 基于遵循 ASTM D-3278-96 e-1 的闭杯闪点测试, 本公开的化合物为不易燃的。

[0061] 在一个实施方案中, 本公开的化合物在动物组织中是非生物累积性的。例如, 本公开的一些化合物可提供低  $\log K_{ow}$  值, 表明在动物组织中生物累积性降低的趋势, 其中  $K_{ow}$  为辛醇/水分配系数, 其定义为在包含辛醇相和水相的两相体系中给定化合物的浓度的比率。在一个实施方案中,  $\log K_{ow}$  值小于 7、6、5 或甚至 4。

[0062] 在一个实施方案中, 本公开的化合物是热稳定的, 这意味着当加热该化合物时, 存在最小限度的纯度损失。例如, 如果全氟氨基烯烃在 60°C 下加热 24 小时, 则损失小于 5%、3% 或甚至 1%。在一个实施方案中, 如果全氟氨基烯烃在 100、120 或甚至 150°C 下加热 24 小时, 则损失小于 5%、3% 或甚至 1%。

[0063] 在一个实施方案中, 本公开的化合物具有较宽的操作范围。本公开的化合物的可用液体范围介于其倾点与其沸点之间。倾点是在其温度下化合物仍能够倾倒的最低温度。倾点可例如通过 ASTM D 97-16 “用于石油产品的倾点的标准测试方法” 来确定。在一个实施方案中, 本公开的化合物具有小于 0°C、-20°C、-30°C、-40°C 或甚至 -60°C 的倾点。在一个实施方案中, 本公开的化合物具有在大气压下至少 100°C、150°C 或甚至 200°C 的沸点。在一些实施方案中, 本公开的化合物具有约 50°C 至约 200°C、约 100°C 至约 150°C、或甚至约 110°C 至约 130°C 的沸点。

[0064] 在一个实施方案中, 本公开的化合物具有如通过 ASTM D 150 在 1kHz (千赫兹) 下测得的小于 2.3、2.2、2.1、或甚至 2.0 的介电常数。

#### [0065] 热传递

[0066] 在一些实施方案中, 本公开的化合物可用于热传递的设备, 该设备用于向或从器件传递热。

[0067] 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。此类器件包括电气部件、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片、功率控制半导体、配电开关齿轮、电力变压器、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。

[0068] 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。热传递流体可包括一种或多种式(I)的全氟氨基烯烃化合物。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。

[0069] 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、热交换器、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、半导体处理装置内的温控工作区、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。

[0070] 所提供的设备还可包括制冷系统、冷却系统、测试装置和加工装置。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。

[0071] 在其它方面，提供了传递热的方法，包括提供器件和使用机构向或从该器件传递热。该机构可包括热传递流体，例如式(I)的全氟氨基烯烃化合物。

#### [0072] 有机朗肯循环工作流体

[0073] 在一些实施方案中，本公开的化合物可用作在朗肯循环中将热能转换为机械能的工作流体。该设备还可包括：热源，用于汽化工作流体并且形成汽化的工作流体；涡轮，汽化的工作流体经其通过，从而将热能转换为机械能；冷凝器，用于在汽化的工作流体通过涡轮之后将该汽化的工作流体冷却；以及泵，用于再循环工作流体。

[0074] 提供了一种在朗肯循环中将热能转换为机械能的方法，该方法包括工作流体，该工作流体包括式(I)的一种或多种全氟氨基烯烃化合物。参见图1，示出典型的朗肯循环系统100，其包括接收来自外部源的热量的蒸发器/锅炉120。蒸发器/锅炉120汽化封闭系统100中所含的有机朗肯工作流体。朗肯循环系统100还包括涡轮160，其在该系统中通过汽化的工作流体驱动并且用于转动发电机180，从而产生电能。汽化的工作流体随后被引导通过冷凝器140，移除过量热并将液体工作流体再液化。电动泵130增加离开冷凝器140的液体的压力并且还将其泵送回到蒸发器/锅炉120中以便在循环中进一步使用。冷凝器140释放的热量随后可以用于其它目的，包括驱动二级朗肯系统(未示出)。

[0075] 通常期望流体具有为等熵的或在温熵图上具有正比降的饱和蒸气曲线。在饱和蒸气曲线具有正比降的情况下，通过使用额外热交换器(或换热器)以从离开膨胀器的蒸气回收热和使用回收的热量预热从泵出来的液体，可以改善朗肯循环效率。图2为包括换热器的朗肯循环系统的图示。

[0076] 参见图2，示出典型朗肯循环系统200，其包括接收来自外部源的热量的蒸发器/锅炉

220。蒸发器/锅炉220汽化封闭系统200中所含的有机朗肯工作流体。朗肯循环系统200还包括涡轮260,其在该系统通过汽化的工作流体驱动并且用于转动发电机270,从而产生电能。汽化的工作流体随后被引导通过移除一些过量热的换热器280,并且从该换热器到冷凝器250,其中工作流体冷凝回液体。电动泵240增加离开冷凝器250的液体的压力并且还将其泵送回换热器280,其中所述液体在回蒸发器/锅炉220以用于在该循环中进一步使用之前被预热。冷凝器250释放的热随后可以用于其他目的,包括驱动二级朗肯系统(未示出)。

[0077] 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方法。该方法可包括使用热源以汽化包含一种或多种式(I)的全氟氨基烯烃化合物的工作流体以形成汽化的工作流体。在一些实施方案中,将热从热源传递至在蒸发器或锅炉中的工作流体。汽化的工作流体可受压并且可用于通过膨胀做功。热源可具有任何形式,诸如来自化石燃料,例如油、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。在其他实施方案中,热可以为将以其他方式损失到大气环境的来自其他热传递系统的“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他冷却器件中回收的热。

[0078] “废热”的另外来源可在甲烷气闪燃(flared off)的填埋场处发现。可用于所提供工艺的“废热”的其他源为地热源和来自其他类型发动机诸如燃气涡轮发动机的热,该燃气轮机在其排出气体中释放大量的热并且冷却液体,诸如水和润滑剂。

[0079] 在所提供的方法中,可通过能将受压工作流体转换为机械能的器件来使汽化的工作流体膨胀。在一些实施方案中,汽化的工作流体通过涡轮膨胀,该涡轮可以通过汽化的工作流体膨胀的压力使轴转动。该涡轮然后可以用于做机械功,诸如在一些实施方案中,操作发电机,从而产生电。在其他实施方案中,涡轮可以用于驱动皮带、轮、齿轮、或者可以传递用于附接或连接器件中的机械功或能量的其他器件。

[0080] 在汽化的工作流体已被转换为机械能之后,汽化的(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他目的,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。

#### [0081] 发泡

[0082] 在一个实施方案中,本文所公开的全氟氨基烯烃可作为成核剂用于聚合物型泡沫的制备,并且具体地用于聚氨酯泡沫和酚醛泡沫的制备。就这一点而言,在一些实施方案中,本发明涉及可发泡组合物,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式(I)的全氟氨基烯烃化合物的成核剂。

[0083] 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)、氢氟烯烃(HFO)、烃类、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°C至约100°C的沸点。通常,在大气压下,发泡剂的沸点为至少约15°C,更通常地,介于约20°C和约80°C之间。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如正戊烷和环戊烷;酯类如甲酸甲酯;HFO如 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ;HFC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

CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F; HCFC如CH<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>F、CF<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub>、和CF<sub>2</sub>HCl; HCC如2-氯丙烷; 和IFC如CF<sub>3</sub>I; 以及HFE如C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>。在某些制剂中,从水与发泡前体(如异氰酸酯)的反应产生的CO<sub>2</sub>可以用作发泡剂。

[0084] 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。

[0085] 适合在所提供的可发泡组合物中使用的可发泡聚合物的前体可包括例如酚醛聚合物、硅氧烷聚合物和异氰酸酯基聚合物(例如,聚氨酯、聚异氰脲酸酯、聚脲、聚碳二亚胺和聚酰亚胺)的前体。通常,使用异氰酸酯基聚合物的前体作为制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的发泡剂。

[0086] 适合在所提供的可发泡组合物中使用的多异氰酸酯包括脂族、脂环族、芳基脂族、芳香族或杂环多异氰酸酯或它们的组合。可以使用适合在聚合物型泡沫的制备中使用的任何多异氰酸酯。例如,可采用芳香族二异氰酸酯,如处于纯化、修饰或粗产品形式的甲苯和二苯甲烷二异氰酸酯。MDI变体(通过引入氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、脲、缩二脲、碳二亚胺、脲酮亚胺或异氰脲酸酯残基修饰的二苯甲烷二异氰酸酯)和二苯甲烷二异氰酸酯与本领域中已知作为粗产品的其寡聚物或聚合物型MDI(聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯)的混合物可为有用的。合适的多异氰酸酯的代表性示例包括,例如,乙烯二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯(以及这些异构体的混合物)、二异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷、2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(以及这些异构体的混合物)、二苯甲烷-2,4'-和/或-4,4'-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、4当量上述含有异氰酸酯的化合物与含有两个异氰酸酯反应性基团的化合物的反应产物、三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯、间和对异氰酸基苯基磺酰基异氰酸酯、全氯化芳基多异氰酸酯、含有碳二亚胺基团的多异氰酸酯、降苄烷二异氰酸酯、含有脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯、含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯、含有氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯、含有丙烯酸酯改性的脲基团的多异氰酸酯、含有缩二脲基团的多异氰酸酯、通过调聚反应产生的多异氰酸酯、含有酯基基团的多异氰酸酯、上述二异氰酸酯与乙缩醛的反应产物、含有聚合物型脂肪酸酯的多异氰酸酯、以及它们的混合物。还可以单独使用或在上述多异氰酸酯的一种或多种的溶液中使用具有异氰酸酯基团的蒸馏残余物(在异氰酸酯的商业生产中获得)。

[0087] 适合在本公开的可发泡组合物中使用的含有反应性氢的化合物为具有至少两个异氰酸酯反应性氢原子的那些,例如,为羟基、伯胺或仲胺、羧酸或硫醇基团或它们的组合的形式。可采用多羟基化合物,即由于它们与多异氰酸酯的所需反应性而在每个分子中有

至少两个羟基的化合物。这些多羟基化合物可以是(例如)聚酯、聚醚、聚硫醚、聚缩醛、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯酰胺或这些化合物与小于化学计量量的多异氰酸酯的含羟基预聚物。

[0088] 可用的多羟基化合物包括乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,4-和2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双(羟甲基)环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、二溴丁烯二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇、山梨醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、高级聚乙二醇类、双丙甘醇、高级聚丙二醇类、二丁烯二醇、高级聚丁烯二醇、4,4'-二羟基二苯基丙烷和二羟甲基对苯二酚。其他适合的多羟基化合物包括多元酸和多羟基化合物的缩合产物,如聚己二酸乙二醇酯和聚己酸内酯基多羟基化合物,以及羟基醛和羟基酮的混合物(“甲醛聚糖”)和通过还原获得的多元醇(“甲醛糖醇”),它是在存在金属化合物作为催化剂和能够形成烯二醇的化合物作为助催化剂的情况下在甲醛水合物的自缩合中形成的,这是本领域已知的。还可以使用低分子量多元醇中的多异氰酸酯加聚产物溶液,具体地,含有离子基团的聚氨酯脲溶液和/或聚亚胍基二碳酰胺(polyhydrazodicarbonamide)溶液(参见DE2,638,759)。

[0089] 含有异氰酸酯反应性氢原子的多种其它化合物在本发明优选的可发泡组合物中是可用的,这对聚氨酯科学和技术领域的那些技术人员将是显而易见的。

[0090] 适合在所提供的可发泡组合物中使用的酚醛聚合物前体包括在存在催化剂的情况下酚和醛的反应产物。本公开的酚醛泡沫的示例性用途包括用于屋顶绝缘、作为建筑物外墙绝缘的覆盖产品、和用于工业应用的成形部件(如管和块)的绝缘。

[0091] 所提供的可发泡组合物可包含成核剂,该成核剂包括如上文结合式(I)所述的全氟氨基烯烃化合物。“聚合物型泡沫和泡沫技术手册(Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology)”,Daniel Klempner和Kurt C.Frisch主编(Oxford University Press, 1991)公开可以通过使用“成核物(nucleazites)”(也称为成核剂)获得均一、细小的微孔结构的形成。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

#### [0095] 电介质

[0096] 在一些实施方案中,本发明涉及电介质流体,该电介质流体包括一种或多种式(I)的全氟氨基烯烃化合物、以及包括这些电介质流体的电气器件(如,电容器、开关设备、变压器、或电缆或总线)。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。在使用电气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。

[0097] 在一些实施方案中,电介质流体包含一种或多种式(I)的全氟氨基烯烃化合物以及任选地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、一氧化二氮、氧气、氦气、氙气、二氧化碳、七氟异丁腈、2,3,3,3-四氟-2-(三氟甲氧基)丙腈、1,1,1,3,4,4,4-七氟-3-(三氟甲基)丁-2-酮、SF<sub>6</sub>、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℃下或在电气器件的操作温度下为至少70kPa的量使用。

[0098] 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电介质流体的三种主要类型的电气器件:(1)气体绝缘电路断路器和电流中断装置,(2)气体绝缘传输线,以及(3)气体绝缘变压器,或(4)气体绝缘变电站。这种气体绝缘装置是功率传输和分配系统的主要部件。

[0099] 在一些实施方案中,本发明提供了电气器件,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。电气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。

#### [0100] 涂层/润滑剂

[0101] 在一些实施方案中,本发明涉及涂料组合物,该涂料组合物包括溶剂组合物,该溶剂组合物包含一种或多种式(I)的全氟氨基烯烃化合物、以及一种或多种溶解或分散在溶剂组合物中的涂覆材料。

[0102] 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;或它们的组合物。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。

[0103] 在一些实施方案中,上述的涂料组合物可用于涂层沉积中,其中全氟氨基烯烃化合物用作涂覆材料的载体,使该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方法。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)包含如上文结合式(I)所述的一种或多种全氟氨基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,该方法还包括如下步骤: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。

[0104] 在各种实施方案中,为形成涂料组合物,该涂料组合物的组分(即,全氟氨基烯烃化合物、涂覆材料和使用的任何分散助剂或共溶剂)可以用任何常规的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%。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 可通过本公开的工艺涂覆有机基底和无机基底。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器件。

[0108] 直接接触电子浸没冷却

[0109] 在一些实施方案中,本公开的化合物可用于高价值的电子冷却应用。示例包括军用电子器件和超级计算机应用、以及现代功率半导体如场效应晶体管(FET)和绝缘栅双极型晶体管(IGBT)。主流电子器件如服务器和台式计算机在历史上已使用过气冷法,但由于液体冷却具有改善的效率,最近对更强的计算能力的需求已导致芯片功率上升到液体冷却已开始高性能机器中出现的水平。

[0110] 单独或组合的式(I)的全氟氨基烯烃化合物可用作流体,其用于通过直接接触从各种电子部件传递热量,从而提供热管理并在极端工作条件下保持最佳的部件性能。

[0111] 在一些实施方案中,本公开描述了全氟氨基烯烃化合物作为两相浸没冷却流体用于电子器件(包括计算机服务器)的用途。

[0112] 大型计算机服务器系统可在其操作期间执行显著的工作负载并生成大量的热。热的很大一部分是通过这些服务器的操作产生的。部分地由于生成大量的热,这些服务器通常安装在机架上,并且经由内部风扇和/或附接到机架背面或服务器生态系统内的其他地方的风扇来进行空气冷却。随着对越来越多的处理和存储资源进行访问的需求继续扩大,服务器系统的密度(即,放置在单个服务器上的处理能力和/或存储装置的量、放置在单个机架中的服务器的数目、和/或部署在单个服务器群(server farm)中的服务器和/或机架的数目)继续增大。随着对增加这些服务器系统中的处理或存储密度的期望而产生的热挑战仍然是显著的障碍。常规气冷系统(例如,基于风扇的冷却系统)需要大量的功率,并且驱动此类系统所需的功率成本随着服务器密度的增加而指数增加。因此,存在对用于冷却服

务器,同时允许现代服务器系统的期望的增加了的处理和/或存储密度的有效的低功率使用系统的需要。

[0113] 在另一个实施方案中,本发明描述了本公开的化合物用作电子器件的单相浸没冷却流体的用途。单相浸没冷却在计算机服务器冷却中具有悠久的历史。在单相浸没中不存在相变。相反,液体在其分别流动或泵送通过计算机硬件和热交换器时变暖和冷却,从而将热从服务器传递出去。用于服务器单相浸没冷却的流体通常具有超过约75°C的较高沸腾温度以限制蒸发损失。

[0114] 在一些实施方案中,本公开可涉及包括上述含全氟氨基烯烃的工作流体的浸没冷却系统。一般来讲,浸没冷却系统可作为用于冷却一个或多个发热部件的两相蒸发-冷凝冷却容器来工作。如图3所示,在一些实施方案中,两相浸没冷却系统300可包括具有内部空间315的壳体。在内部空间315的下部体积315A内,可设置具有上部液体表面320A(即,液相320的最顶部水平面)的含全氟氨基烯烃的工作流体的液相320。内部空间315还可包括从上部液体表面320A向上延伸到壳体的上部部分的上部体积315B。

[0115] 在一些实施方案中,可将发热部件325设置在内部空间315内,使得该发热部件至少部分地浸入(并且至多完全浸入)在工作流体的液相320中。也就是说,虽然发热部件325被示出为仅部分地浸没在上部液体表面320A以下,但是在一些实施方案中,发热部件325可完全浸没在上部液体表面320A以下。在一些实施方案中,发热部件可包括一个或多个电子器件,诸如计算机服务器。

[0116] 在各种实施方案中,热交换器330(例如,冷凝器)可设置在上部体积315B内。一般来讲,热交换器330可被构造为使得其能够使工作流体的蒸汽相320B冷凝,该热传递流体的蒸汽相是由发热元件325产生的热而生成的。例如,热交换器330可具有维持在低于工作流体的蒸汽相的冷凝温度的温度下的外表面。就这一点而言,在热交换器330处,当上升的蒸汽相320B与热交换器330接触时,该工作流体的上升的蒸汽相320B可通过将潜热释放到热交换器330而冷凝回液相或冷凝物320C。然后可使所得冷凝物320C返回至设置在315A的下部体积中的液相320。

[0117] 在一些实施方案中,本公开可涉及通过单相浸没冷却运行的浸没冷却系统。一般来讲,单相浸没冷却系统与两相系统的相似之处在于,该单相浸没冷却系统可包括设置在壳体的内部空间内的发热部件,使得该发热部件至少部分地浸没(并且至多完全浸没)在工作流体的液相中。单相系统还可包括泵和热交换器,该泵操作以将工作流体移至发热部件和热交换器以及从该发热部件和该热交换器移出,并且该热交换器操作以冷却工作流体。热交换器可设置在壳体内或壳体外部。

[0118] 虽然本公开描述了图3中适宜的两相浸没冷却系统的具体示例,但是应当理解,本公开的包含全氟氨基烯烃的工作流体的有益效果和优点可在任何已知的两相或单相浸没冷却系统中实现。

[0119] 在一些实施方案中,本公开可涉及用于冷却电子部件的方法。一般来讲,该方法可包括将发热电子部件(例如计算机服务器)至少部分地浸没在包含全氟氨基烯烃或工作流体的液体中。该方法还可包括使用本公开的化合物或包含本公开的化合物的工作流体从发热电子部件传递热。

[0120] 直接接触浸没电池热管理

[0121] 在一些实施方案中,本公开的化合物可用作电化学电池(例如锂离子电池)中的热管理系统,用以防止在某些状况下称为热失控的灾难性故障。热失控是由热触发的一系列内部放热反应。过量热的产生可来自过度充电、过度加热、或来自内部电短路。内部短路通常由制造缺陷或杂质、锂枝晶形成及机械损坏引起。虽然在充电器件和电池组中通常存在将在过度充电或过热的情况下禁用电池的保护电路,但其不能保护电池免受由内部缺陷或机械损坏引起的内部短路。

[0122] 电池的直接接触流体浸没可减轻低概率但灾难性的热失控事件,同时还为锂离子电池组的有效正常工作提供必要的持续热管理。当流体与热交换系统一起使用以保持期望的操作温度范围时,这种类型的应用提供热管理。然而,在任何锂离子电池发生机械损坏或内部短路的情况下,流体还将防止热失控事件经由蒸发冷却传递或级联到电池组中的相邻电池,从而显著降低涉及多个电池的灾难性热失控事件的风险。与上述电子器件的浸没冷却一样,电池的浸没冷却和热管理可使用设计用于单相或两相浸没冷却的系统来实现,并且用于电池冷却的流体要求类似于上述用于电子器件的那些要求。在任一种情况下,流体被设置成与电池热连通以保持、升高或降低电池的温度(即,热量可经由流体传递至电池或从电池中传递)。

[0123] 其他应用模块

[0124] 本公开的化合物可用于其他应用。在一个实施方案中,本公开的化合物可用作聚合反应中的单体。

[0125] 实施例

[0126] 除非另外指明,否则在实施例和说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计,并且实施例中使用的所有试剂均得自或购自普通化学品供应商,诸如例如密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri),或者可以通过常规方法合成。

[0127] 本节使用以下缩写:L=升,mL=毫升,sec=秒,min=分钟,h=小时,g=克,mol=摩尔,mmol=毫摩尔,°C=摄氏度。

[0128] 表1:材料列表

名称	说明和来源
KF	氟化钾, 美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)
CsF	氟化铯, 美国马萨诸塞州黑弗里尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA)
饱和的 NaHCO <sub>3</sub>	通过在水中饱和碳酸氢钠 (得自阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)) 制备
活性炭	碳, -20+40 目, 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	碳酸钾, 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
分子筛	4 埃分子筛, 西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich)
SiO <sub>2</sub>	硅胶, 西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich)
碱性氧化铝	碱性氧化铝, 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
二甘醇二甲醚	二乙二醇二甲醚, 西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich)
四甘醇二甲醚	四甘醇二甲醚, 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
NMP	N-甲基-2-吡咯烷酮, 西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich)
2,2,3,3,5,6,6-七氟-1,4-噁嗪	材料可按照以下文献中所述的方法来制备: Dalton Transactions, 2011 年, 第 40 卷, 第 8569-8580 页; V. K. Grinevskaja 等人, Fluorine Notes, 2009 年, 第 63 卷; 或 Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1984 年, 第 33 卷, 第 1711-1714 页。
2,2,3,3,4,4,5-七氟吡咯	
二甲基氨基亚胺	材料可按照以下文献中所述的方法来制备: Inorg. Chem. 1990 年, 第 29 卷, 第 571-572 页。
全氟环己烯	全氟环己烯, 美国佛罗里达州阿拉楚阿的 SynQuest 实验室公司 (SynQuest Laboratories, Inc., Alachua, FL, USA)
全氟环戊烯	全氟环戊烯, 德国卡尔斯鲁厄的 abcr 有限公司 (abcr GmbH, Karlsruhe, Germany)
全氟-2-丁烯	全氟-2-丁烯, SynQuest 实验室公司 (SynQuest Laboratories, Inc.)
全氟-2-戊烯	材料可按照前文所述的方法来制备。参见: 《氟化学杂志》(Journal of Fluorine Chem.) 1985 年, 第 417-423 页。
FC-43	以商品名 “3M FLUORINERT ELECTRONIC LIQUID FC-43” 获取自美国明尼苏达州梅普尔伍德的 3M 公司 (3M Company, Maplewood, MN, USA) 的工程流体。
FC-70	以商品名 “3M FLUORINERT ELECTRONIC LIQUID FC-70” 获取自 3M 公司 (3M Company) 的工程流体
FC-71	以商品名 “3M FLUORINERT ELECTRONIC LIQUID FC-71” 购自 3M 公司 (3M Company) 的工程流体
Adogen 464	甲基三烷基 (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) 氯化铵, 西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich)

[0129]

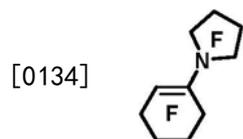
[0130] 测试方法

[0131] 带有火焰离子化检测器的气相色谱 (GC-FID) 测试方法

[0132] 在配备有 Restek RtX-200 气相色谱柱 (宾夕法尼亚州贝尔丰特 (Bellefonte, PA)) 和氮气载气的安捷伦科技有限公司 (Agilent Technologies) 7890B GC 系统 (加利福尼亚州圣克拉拉 (Santa Clara CA)) 上进行 GC-FID 分析。一旦将材料注入柱中, 就按顺序执行以下温度: 40°C 下保持 5 分钟, 以 10°C/分钟的升温速率经 21 分钟升温到 250°C 的最终温度, 然后

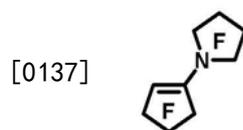
在250℃下保持15分钟。使用Agilent Open LAB CDSA ChemStation软件的数据分析来测定产物纯度和GC收率。

[0133] 制备实施例1 (PE-1) : 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环己-1-烯-1-基)吡咯烷的制备



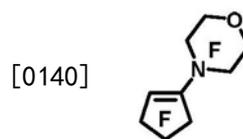
[0135] 向300mL Hastelloy反应容器中加入CsF (6.8g, 45mmol) 和二甘醇二甲醚 (80mL)。将所得混合物在室温 (25℃) 下搅拌, 并且经30分钟的时间加入全氟环己烯 (30.1g, 115mmol), 未观察到温度上升。然后向所得的混合物加入2,2,3,3,4,4,5-七氟吡咯 (27.1g, 139mmol)。搅拌30分钟后, 将反应混合物温度缓慢升温至65℃。搅拌2小时后, 将所得反应混合物加热至80℃, 并且使其在相同温度下搅拌过夜。然后使混合物冷却至室温 (25℃), 接着加入水和饱和NaHCO<sub>3</sub>。通过GC-FID分离、收集并分析含氟相, GC-FID指示2,2,3,3,4,4,5-七氟吡咯原料完全转化。通过同心管蒸馏法来蒸馏粗制含氟相, 得到2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环己-1-烯-1-基)吡咯烷 (139℃/740mmHg, 47g, 65%分离收率), 其为无色液体。气相色谱-质谱 (GC-MS) 和<sup>19</sup>F核磁共振 (NMR) 分析证实: 分离出的化合物是所期望的2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环己-1-烯-1-基)吡咯烷的化合物。

[0136] 制备实施例2 (PE-2) : 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环戊-1-烯-1-基)吡咯烷的制备



[0138] 向300mL Hastelloy反应容器中加入CsF (7.2g, 47mmol) 和二甘醇二甲醚 (66mL)。然后在搅拌下向所得混合物中加入全氟环戊烯 (32.2g, 152mmol)。未观察到温度上升。经30分钟的时间向所得的混合物中加入2,2,3,3,4,4,5-七氟吡咯 (30.6g, 157mmol)。在完全加入后, 再搅拌30分钟, 反应温度缓慢升至60℃。在相同温度下搅拌2天后, 搅拌反应混合物使之冷却至室温 (25℃), 之后添加水 (100mL)。通过GC-FID分离、收集并分析含氟相, GC-FID指示2,2,3,3,4,4,5-七氟吡咯原料完全转化。通过单板蒸馏纯化含氟相, 得到2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环戊-1-烯-1-基)吡咯烷 (114℃/740mmHg, 50.2g, 71%分离收率), 其为无色液体。GC-MS和<sup>19</sup>F NMR分析证实: 分离出的化合物是所期望的2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环己-1-烯-1-基)吡咯烷的化合物。

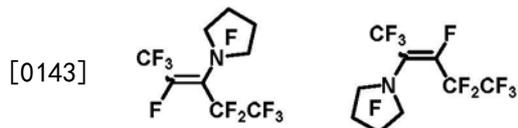
[0139] 制备实施例3 (PE-3) : 2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(全氟环戊-1-烯-1-基)吗啉的制备



[0141] 向600mL不锈钢反应容器中加入CsF (25.8g, 170mmol) 和二甘醇二甲醚 (159mL)。将反应器密封, 然后减压排空。然后向排空的反应容器中加入全氟环戊烯 (90.1g, 425mmol)。

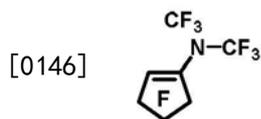
经30分钟的时间向所得保持搅拌的反应混合物中加入2,2,3,3,5,6,6-七氟-1,4-噁嗪(107.8g,511mmol),观察到内部温度上升至38°C。然后将所得反应混合物缓慢加热至80°C,接着在相同温度下搅拌16h。向所得反应混合物中加入水(250mL)。通过GC-FID分离、收集并分析含氟相,GC-FID指示2,2,3,3,4,4,5-七氟吡咯原料完全转化。通过同心管蒸馏法来纯化含氟相,得到2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(全氟环戊-1-烯-1-基)吗啉(129°C/740mmHg,141.3g,79%分离收率),其为无色液体。<sup>19</sup>F NMR分析证实:分离的化合物是所期望的2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(全氟环戊-1-烯-1-基)吗啉的化合物。

[0142] 制备实施例4(PE-4):2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟戊-2-烯-3-基)吡咯烷和2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟戊-2-烯-2-基)吡咯烷的制备



[0144] 向300mL Hastelloy反应容器中加入CsF(7.8g,51mmol)和二甘醇二甲醚(69g,514mmol)。将所得混合物减压排空,然后在搅拌下加入全氟戊-2-烯(32g,128mmol),未观察到任何温度上升。将2,2,3,3,4,4,5-七氟吡咯(25.0g,128mmol)加入到所得混合物中。在完全加入后,反应温度缓慢升至60°C。在相同温度下搅拌过夜后,使反应混合物冷却至室温(25°C),之后添加水(100mL)。通过GC-FID分析含氟层,并且显示2,2,3,3,4,4,5-七氟吡咯原料完全转化。通过单板蒸馏纯化含氟相,得到2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟戊-2-烯-2-基)吡咯烷(125°C/740mmHg,9.9g,18%分离收率),其为无色液体。GC-MS分析证实:分离的化合物是所期望的2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟戊-2-烯-2-基)吡咯烷的化合物。

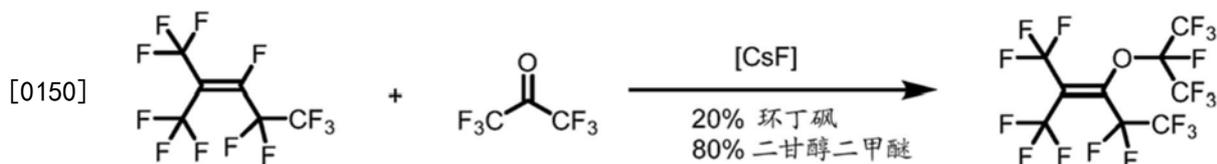
[0145] 制备实施例5(PE-5):2,3,3,4,4,5,5-七氟-N,N-双(三氟甲基)环戊-1-烯-1-胺的制备



[0147] 向300mL Hastelloy反应容器中加入CsF(7.23g,47.6mmol)和二甘醇二甲醚(42.5mL)。然后将反应容器密封、减压排空、并且在搅拌下缓慢加热至70°C。经2小时的时间向所得的混合物中分批加入1g 1,1-二氟-N-(三氟甲基)甲亚胺(16.0g,120mmol)。使所得反应混合物在相同温度下搅拌16h。然后使反应混合物冷却至室温(25°C),接着加入水(50mL)。通过GC-FID分析含氟层,并且显示所期望的2,3,3,4,4,5,5-七氟-N,N-双(三氟甲基)环戊-1-烯-1-胺的指示峰(按未修正的GC-FID收率为3%纯度)。结构通过GC-MS分析证实为所期望的2,3,3,4,4,5,5-七氟-N,N-双(三氟甲基)环戊-1-烯-1-胺的结构。

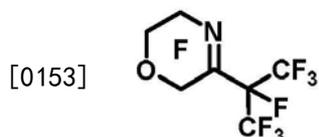
[0148] 制备实施例反例1(PCE-1):尝试通过1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-(三氟甲基)戊-2-烯与六氟丙酮的CsF催化反应来制备1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-3-((全氟丙-2-基)氧)-2-(三氟甲基)戊-2-烯

[0149] 在这一合成中,尝试使用CsF作为催化剂,在六氟丙酮的C=O双键上加成1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-(三氟甲基)戊-2-烯的烯属C-F键,类似于在本公开的制备实施例中所描述的亚胺的C=N双键上加成烯属C-F键。



[0151] 向300mL Hastelloy Parr反应容器中加入无水CsF (3.104g, 20.4mmol)、无水二甘醇二甲醚 (80.8g)、无水环丁砜 (21.0g) 和1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-(三氟甲基)戊-2-烯 (54.63g, 182.1mmol)。立即密封反应器,并且将所得混合物在干冰浴中冷却至低于-50°C,使用真空泵抽真空至低于1托 (Torr),然后从气阀瓶中分批加入六氟丙酮 (34.40g, 207.2mmol)。一旦添加完成,就将Parr反应器安装在配备有机械顶置式搅拌器和加热套的反应器底座中。以1000转/分钟开始搅拌,并且经3小时的时间将反应温度缓慢升至70°C,然后在70°C下保持1.5小时,之后使反应混合物冷却至室温 (28°C) 过夜。次日早晨,在室温下将残压从反应器中排出,将反应器在干冰浴中冷却至低于-40°C并短暂排空,然后通过抽吸加入100mL水以淬灭反应混合物。升温至室温并搅拌后,将反应器拆开,并且将反应混合物转移至分液漏斗中,并且分离出含氟下层 (42.95g) 并通过GC-FID分析。GC分析显示,存在未反应的1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-(三氟甲基)戊-2-烯 (85.6面积%) 和1,1,1,2,2,3,3,5,5,5-十氟-4-(三氟甲基)戊烷 (11.73%) 作为分离的含氟相中仅有的显著组分。GC-FID未检测到含有六氟丙酮的期望加成产物的证据。结果表明,与本公开所述的全氟亚胺与全氟烯烃的令人惊奇的反应性相反,在这些反应条件下,在六氟丙酮的C=O双键上不发生1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-(三氟甲基)戊-2-烯的烯属C-F键的加成。

[0152] 制备实施例反例2 (PCE-2) : 2,2,3,3,6,6-六氟-5-[1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基]-1,4-噁嗪的制备



[0154] 在该实验中,尝试使用KF作为催化剂,在2,2,3,3,5,6,6-七氟-1,4-噁嗪的C=N双键上加成1,1,2,3,3,3-六氟丙烯的烯属C-F键,类似于在本公开的制备实施例中所述的亚胺的C=N双键上加成其他烯属C-F键。

[0155] 向600mL不锈钢反应容器中加入KF (6.0g, 103mmol)、二甘醇二甲醚 (130g)、Adogen 464 (1g, 2.1mmol) 和2,2,3,3,5,6,6-七氟-1,4-噁嗪 (51.3g, 243.3mmol)。密封该反应器并加热至70°C。经约2小时的时间加入六氟丙烯 (54.7g, 365mmol)。将反应混合物保持在70°C下16小时,然后冷却至室温。倒空反应容器,并且使用KF (8.0g, 138mmol)、二甘醇二甲醚 (150g)、Adogen 464 (1g, 2.1mmol)、2,2,3,3,5,6,6-七氟-1,4-噁嗪 (150g, 711mmol) 和六氟丙烯 (160g, 1066mmol) 重复该反应。混合两次的反应混合物,并且加入到分液漏斗中。下层相用水洗涤、用硫酸镁干燥并过滤以提供300克物质,该物质通过使用15-塔板真空套 Oldershaw塔分馏纯化以提供132.6克2,2,3,3,6,6-六氟-5-[1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基]-1,4-噁嗪,其纯度为>98.5%,沸点为约80°C。通过GC-MS和<sup>19</sup>F NMR分析进行结构确认。结果表明,与本公开所述的全氟亚胺的C=N上的全氟环戊烯和全氟环己烯烯属C-F键的加成相反,在这些反应条件下,在六氟丙酮的C=N双键上不发生某些烯属C-F键的加成,诸如1,1,2,3,3,3-六氟丙烯。

[0156] 物理特性:

[0157] PE-1的热稳定性

[0158] 通过将1.0g PE-1装入到玻璃小瓶中并且然后加入一定称重量的吸收剂,测量热稳定性。将样品在60℃下搅拌24小时,使其冷却,然后通过GC-FID来分析分解和纯度变化。使用各种吸收剂的热稳定性测试结果示于表2中。

[0159] 表2:PE-1的热稳定性。

[0160]		无吸收剂	活性炭	4埃分子筛	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	碱性氧化铝	硅胶
	纯度,%	97.7	97.7	97.3	97.6	97.6	97.7

[0161] PE-1、PE-2、PE-3和PE-4的倾点数据

[0162] PE-1、PE-2、PE-3和PE-4的倾点是目测确定的,并且被定义为观察到样品在被水平地保持时在5秒内流动所处的最低温度。将102mL样品置于小瓶中并在液氮冷却的戊烷浴中冷却,直至其固化。然后通过移除液氮冷却源使样品在戊烷浴中缓慢升温(通常升高1-2℃/分钟),并且每3-5℃观察一次。每个样品的倾点汇总于表3中。

[0163] 表3:倾点数据。

[0164]	PE-1	PE-2	PE-3	PE-4
	-34℃	-33℃	-49℃	-90℃

[0165] PE-1的大气寿命和全球变暖潜能(GWP)

[0166] PE-1的大气寿命由其与羟基基团的反应速率确定。在相对于参照化合物诸如氯甲烷和乙烷的一系列实验中测量气态PE-1与羟基自由基反应的准一级速率。测量在5.7L、加热的傅里叶变换红外(Fourier-transform infrared, FTIR)气室中进行,该气室配备有抛光的半导体级石英窗。使用配备有480W汞-氙灯泡的ORIEL Instruments紫外灯,型号66921(美国加利福尼亚州尔湾市的理波公司(Newport Corporation, Irvine, CA, USA))以通过在水蒸气存在下光解臭氧产生羟基自由基。使用来自美国马萨诸塞州韦斯特菲尔德的米达克公司(Midac Corporation (Westfield, MA, USA))的I-系列FTIR测量PE-1和参照化合物的浓度,其作为反应时间的函数。如下所示,由PE-1相对于参照化合物的反应速率以及参照化合物的记录的寿命来计算大气寿命:

$$[0167] \quad \tau_x = \tau_r \cdot \frac{k_r}{k_x}$$

[0168] 其中 $\tau_x$ 是PE-1的大气寿命, $\tau_r$ 是参照化合物的大气寿命,并且 $k_x$ 和 $k_r$ 分别是羟基自由基与PE-1和参照化合物的反应速率常数。发现PE-1的大气寿命为5.0年。

[0169] 使用大气寿命估计PE-1的全球变暖潜能(GWP)。GWP根据政府间气候变化专门委员会(IPCC)2013年方法使用100年积分时间范围(ITH)计算。这个计算中使用的辐射效率基于对PE-1测量的红外横截面。发现PE-1具有416的GWP。相比之下,对于饱和全氟化碳,饱和全氟化碳通常具有大于5000的GWP。

[0170] PE-1、FC-43(CE-1)、和FC-70(CE-2)、以及FC-71(CE-3)的介电常数

[0171] 测量PE-1的介电常数(根据ASTM D150-11进行测试)。测得1kHz下的介电常数为1.98。介电常数与FC-43(1.9)、FC-70(1.98)、和FC-71(1.97)相当。

[0172] 以上获得专利证书的申请中所有引用的参考文献、专利和专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本申请之间存在不一致或矛盾的情

况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给出的前述说明不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。

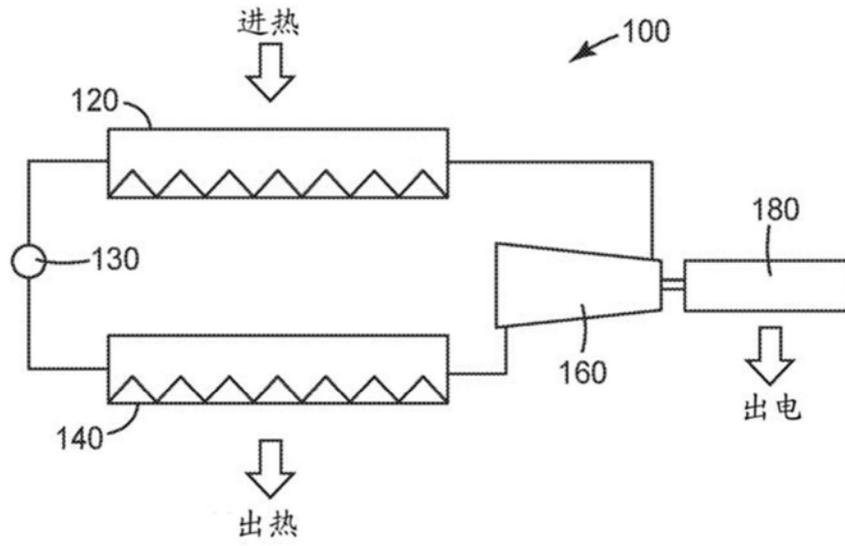


图1

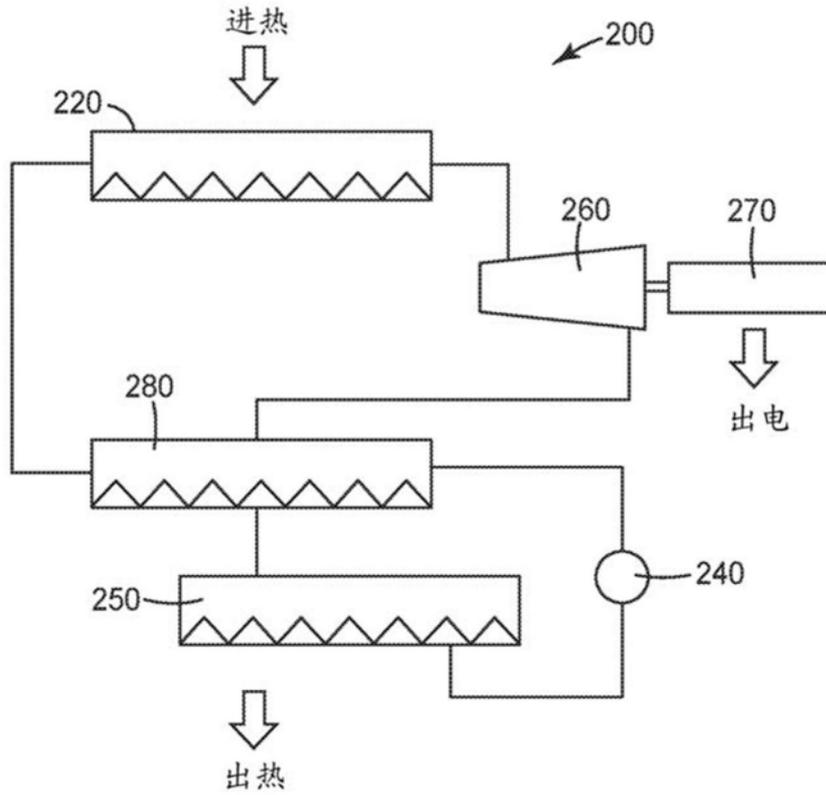


图2

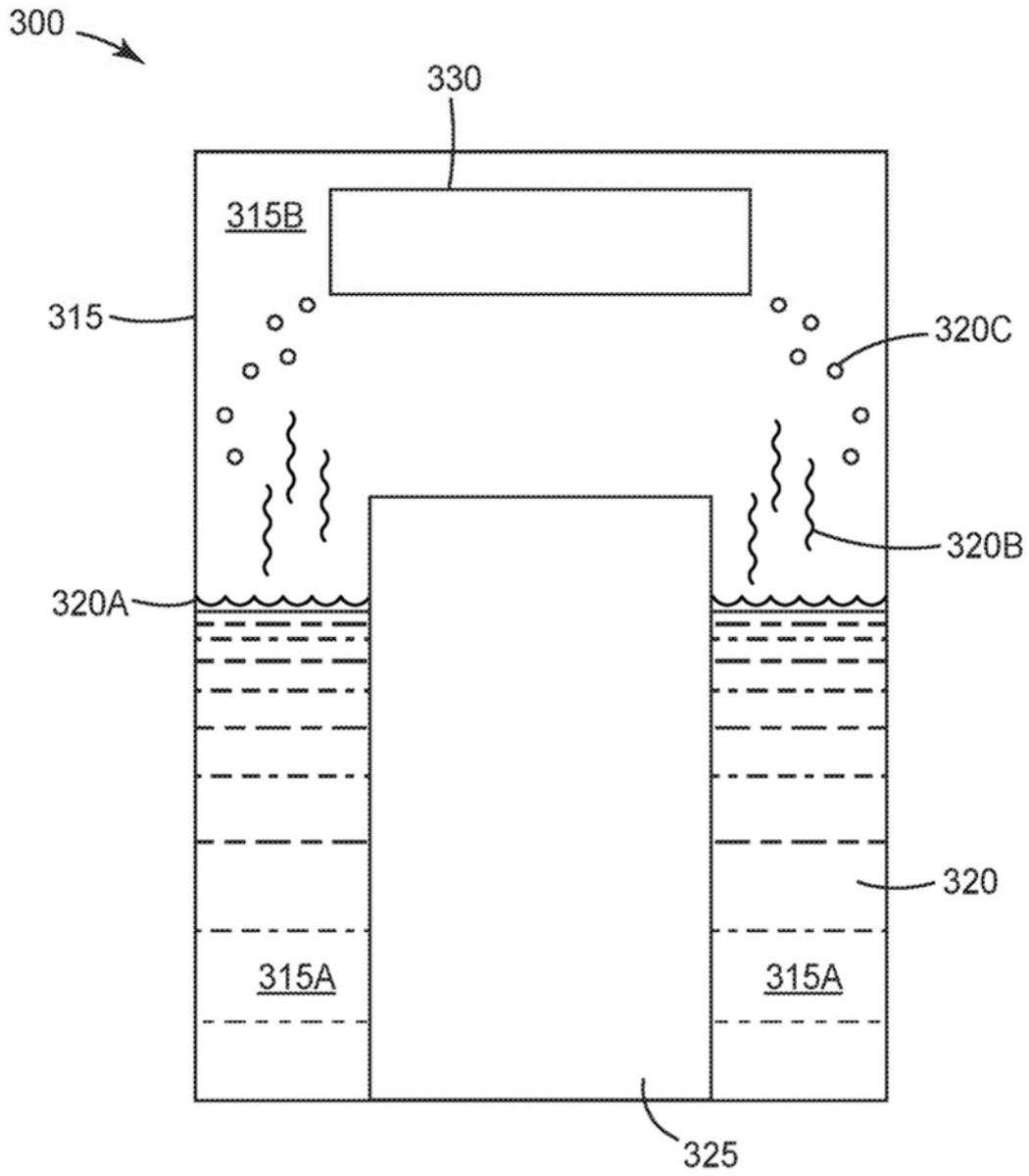


图3