

公 告 本

申請日期	97.8.22
案 號	9111P012
類 別	C11D 3/24, 1/28

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

568950

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	類共沸物組合物及其用途
	英 文	AZEOTROPE-LIKE COMPOSITIONS AND THEIR USE
二、發明 創 作 人	姓 名	1.約翰 格林 歐文 JOHN GLENN OWENS 2.迪恩 史丹佛 米爾布雷斯 DEAN STANFORD MILBRATH
	國 籍	均美國 U.S.A.
三、申請人	住、居所	均美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA U.S.A.
	姓 名 (名 稱)	美商3M新設資產公司 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55144-1000, U.S.A.
	代 表 人 名 姓	卡洛林 A. 貝提斯 CAROLYN A. BATES

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國	2001年09月07日	09/948,600	☒ 有 ☐ 無主張優先權
美國	2001年09月19日	09/955,789	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 ()

發明領域

本發明有關一種共沸物、類共沸組合物、及使用共沸物及類共沸組合物以清潔基材、沉積塗層、傳送熱能、潤滑操作且幫助發泡之方法。

發明背景

氟氯碳化物(CFCs)、氟氯碳氫化物(HCFCs)及氯碳氫化物(HCCs，例如1,1,1-三氯乙烷及四氯化碳)已用於廣泛之溶劑應用，諸如乾燥、清潔(例如自印刷電路板移除焊料殘留物)、及氣相脫脂。此等材料亦已使用於冰箱及熱傳方法中。雖然起初相信此等材料對環境極為溫和，但現在已發現其與臭氧消耗有關。根據蒙特利爾草案(Montreal Protocol)及其附帶修正條文，需中止CFCs之製造及使用(參照例如P.S.Zurer, "Looming Ban on Production of CFCs, Halons Spurs Switch to Substitutes, "Chemical & Engineering News,第12頁，1993年11月15日)。除了臭氧消耗潛在性低之外，在取代物中所尋找之特性一般包括適於各種溶劑清潔應用之沸點範圍、低可燃性、及低毒性。溶劑取代物亦應具有溶解以烴為主及以氟碳化物為主之兩種污垢的能力。溶劑取代物亦应具有低毒性、不具有閃燃點(藉ASTM D3278-98 e-1測量，"使用小型閉皿裝置測量液體之閃點(Flash Point of Liquid by Small Scale Closed-cup Apparatus)"，或稱為SETAFLASH)、具有可接受之安定性、具有短長氣壽命、且具有低地球溫化可能性。

特定全氟化(PFCs)及高氟化氟碳氫化物(HFCs)材料已於

五、發明說明(2)

溶劑應用中被評估為CFC及HCFC取代物。但PFCs及不可燃HCFs具有高度地球溫化可能性。雖然此等材料通常具有足可使用於溶劑應用中之化學安定性、無毒性、且不可燃，但PFC易於大氣中長期存在，PFC及HFC在溶解或分散碳氫化物時，通常較CFC及HCFC無效。部分HFCs亦可燃。

氫氟醚(HFE)或高氟化醚亦已被重視到可到作為CFCs及HCFCs之取代物。HFE亦具有化學安定性，具有低毒性，不可燃，且無臭氧消耗性。PFCs、HFCs、或HFEs與其他有機溶劑之混合物與PFC、HFCs或HFEs單獨使用時比較，係為較佳之溶劑及分散劑。

氟化酮特別可作為滅火劑及作為鎂覆蓋氣體。其極具有成本效益，且具有較低之地球溫化可能性。但其溶劑強度有限。

許多共沸物具有使其成為有用溶劑之性質。例如，共沸物具有固定沸點，避免在處理及使用期間之沸點漂移。此外，當使用共沸物作為溶劑時，溶劑性質保持固定，因為溶劑組成不會在沸騰或回流期間改變。作為溶劑之共沸物亦可簡便地藉蒸餾回收。

因此，需要一種具有良好溶劑強度、低可燃性、不消耗臭氧、且於大氣中具有相對短之壽命，而不會明顯地造成地球溫化(即使地球溫化之可能性低)的共沸物或類共沸組合物。

發明概述

五、發明說明 (3)

本發明提供一種氟碳氫化物與氟化酮之共沸物及類共沸組合物。此等組合物較佳係不可燃、具有良好之溶解能力、非臭氧消耗性、且具有相對短之大氣壽命。此等其具有成本效益。

於一態樣中，本發明提供一種包含氟碳氫化物及氟化酮及基本上由其組成之共沸物及類共沸組合物。該氟碳氫化物係 1,1,1,3,3-五氟丁烷。該氟化酮係由通式 $R_fC(O)CF(CF_3)_2$ 表示，其中 R_f 係為 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 或 $(CF_3)_2CF-$ 。

雖然包括於類共沸組合物中之氟碳氫化物及氟化酮之濃度可稍微偏離其間所形成之共沸物的濃度，但該類共沸組合物之沸點仍低於最低沸點成份之沸點。因此，本發明類共沸組合物係包括對應之共沸物。該類共沸組合物以不可燃為佳。

另一態樣中，本發明提供一種清潔物件之方法，其係使欲清潔之物件與一或多種本發明類共沸組合物或此等組合物之蒸汽接觸，直至不期望存在於該物件上之污染物或污垢溶解、分散、或置換，並沖洗。

本發明亦提供一種塗佈組合物，其包含類共沸組合物及可使用於塗佈方法中之塗佈材料。

另一態樣中，本發明提供一種使用類共沸組合物作為溶劑或供塗佈材料使用之載體，而將塗佈組合物沉積於基材上之方法。該方法包括在基材之至少一表面之至少一部分上施加塗佈組合物之步驟，該組合物係包含(a)類共沸組合物；及(b)至少一種塗佈材料，其可溶解或分散於該類共沸

五、發明說明 (4)

組合物中。該方法以另外包括自塗佈組合物移除類共沸組合物之步驟為佳，例如藉由蒸發。

本發明類共沸組合物亦可使用於充分揮發性操作流體。此等操作流體係用以潤滑供製造金屬、金屬陶瓷、及複合材料零件使用之裁切或成形方法，自表面完全蒸發，留下極少--若存在--之殘留物。

另一態樣中，本發明提供一種使用類共沸組合物作為熱傳流體以傳送熱能之方法。

圖式簡單說明

圖 1 係為沸點相對於 1,1,1,3,3- 五氟丁烷及 $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ 之濃度的圖。A 點及 B 點係表示類共沸組合物之終點。

圖 2 係為沸點相對於 1,1,1,3,3- 五氟丁烷及 $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 之濃度的圖。A 點及 B 點係表示類共沸組合物之終點。

圖 3 係為沸點相對於 1,1,1,3,3- 五氟丁烷及 $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ 之濃度的圖。A 點及 B 點係表示類共沸組合物之終點。

說明用具體實例之詳述

共沸組合物或共沸物係為兩種或多種物質之定沸點混合物，其性質類似單一物質，液體在其沸點部分蒸發所產生之蒸汽具有與液體相同之組成。共沸組合物係為定沸點混合物，與相同物質之其他組合物相比，具有最大或最小之沸點。

五、發明說明 (5)

類共沸組合物係包括對應之共沸物。本發明類共沸組合物係為氟碳氫化物與氟化酮之混合物，具有極強之熱力非理想性。熱力理想性或輕度非理想性混合物具有介於兩成份沸點之間的沸點。但本發明類共沸組合物在低於最低沸點成份之沸點的溫度下沸騰。該類共沸組合物以不可燃為佳。

特定類共沸組合物中之氟碳氫化物及氟化酮濃度可實質偏離對應之共沸組合物，而此容許偏差之大小係視氟化酮而定。該類共沸組合物基本上以含有與在環境壓力下形成共沸物者相同之濃度的氟碳氫化物及氟化酮為更佳。較佳組合物之溶劑能力不因時間而明顯變化。

共沸物保留許多個別成份溶劑之性質，因為組合之性質，而可促進個別成份之性能及有效性。

本發明類共沸組合物除了氟碳氫化物及氟化酮之外，亦可含有少量其他不干擾共沸物之形成的化合物。例如，本發明類共沸組合物可含有輔溶劑或少量界面活性劑，以改善材料諸如水、污垢、或塗佈材料(例如全氟聚醚潤滑劑及氟基聚合物)於類共沸組合物中之分散性或溶解性，或少量潤滑添加劑，用以促進類共沸組合物之潤滑性。

氟碳氫化物

本發明氟碳氫化物係為1,1,1,3,3-五氟丁烷。本發明氟碳氫化物係Solvay(Societe Anonyme, Brussels, Belgium)所售之SOLKANE™。

氟化酮

五、發明說明 (6)

可使用於本發明之氟化酮包括以下通式所表示者：



其中 R_f 係為 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 或 $(CF_3)_2CF-$ 。

本發明氟化酮(即全氟酮)可如例如美國專利第3,185,734號(Fawcett等人)及J. Am. Chem. Soc., v.84, pp.4285-88, 1962所述般地製備,藉由在無水環境(例如雙(乙二醇)二甲醚或"戴葛米(diglyme)")中於氟原子存在下在高溫下--一般約50至80℃--將六氟丙烯加成於全氟鹽基鹵(例如 CF_3CF_2COF)。該戴葛米/氟離子混合物可循環至後續氟化酮製備中,例如使曝露於濕氣之情況減至最少。採用此種反應流程時,分枝鏈全氟酮產物中殘留有少量六氟丙烯二聚物及/或三聚物副產物。二聚物及/或三聚物之量可藉著在長時間周期內--例如數小時--緩緩添加六氟丙烯於全氟鹽基鹵中而最少化。此等二聚物及/或三聚物雜質經常可藉著自全氟酮蒸餾而移除。若分餾時沸點太接近,則該二聚物及/或三聚物雜質可藉著於環境溫度或高溫下,較佳係於密閉容器中,使用鹼金屬高錳酸鹽於適當之有機溶劑諸如丙酮、乙酸、或其混合物中之混合物處理該反應產物,簡便地以氧化方式移除。乙酸對此目的而言,係為較佳溶劑。已發現乙酸傾向不降解酮,而在部分情況下,注意到在使用丙酮時,有部分之酮降解。該氧化反應較佳係於高溫下進行,以加速反應,即高於室溫,以約40℃或更高為佳。該反應可於壓力下進行,尤其是酮係低沸點時。該反應以於攪動下進行為佳,以使可能無法完全互相溶混

五、發明說明(7)

之兩相充分地混合。

包含1,1,1,3,3-五氟丁烷及氟化酮或基本上由其組成之類共沸組合物係包括下列者：

(i)基本上由約12.5至約99.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及約1.0至約87.5重量百分比之 $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ 所組成之組合物，其於約760托耳下之沸點低於約40°C；

(ii)基本上由約61.0至約99.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及約1.0至約39.0重量百分比之 $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ 所組成之組合物，其於約760托耳下之沸點低於約40°C；及

(iii)基本上由約73.5至約99.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及約1.0至約26.5重量百分比之 $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 所組成之組合物，其於約760托耳下之沸點低於約40°C。

該類共沸組合物以不可燃為佳。即，其不具有閉皿閃點。此等包含1,1,1,3,3-五氟丁烷及氟化酮或基本上由其組成之較佳類共沸組合物係包括下列者：

(i)基本上由約12.5至約95.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及約5.0至約87.5重量百分比之 $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ 所組成之組合物，其於約760托耳下之沸點低於約40°C；

(ii)基本上由約61.0至約95.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及約5.0至約39.0重量百分比之 $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ 所組成之組合物，其於約760托耳下之沸點低於約40°C；及

五、發明說明(8)

(iii)基本上由約73.5至約95.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及約5.0至約26.5重量百分比之 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 所組成之組合物，其於約760托耳下之沸點低於約 40°C 。

包含1,1,1,3,3-五氟丁烷及氟化酮之共沸組合物係包括下列者：

(i)基本上由約48.3重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及約51.7重量百分比之 $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 所組成之組合物，其於約760托耳下之沸點低於約 35.4°C ；

(ii)基本上由約79.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及約21.0重量百分比之 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 所組成之組合物，其於約760托耳下之沸點低於約 39.6°C ；及

(iii)基本上由約86.7至約99.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及約13.3重量百分比之 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 所組成之組合物，其於約760托耳下之沸點低於約 39.9°C 。

該類共沸組合物以均勻為佳，即其於環境條件下--即於室溫及大氣壓下形成單一相。

該類共沸組合物係藉著使用習用混合裝置混合所需量之氟碳氫化物、氟化酮、及任何其他次要成份諸如界面活性劑或潤滑添加劑而製備。

方法

本發明類共沸組合物尤其可使用於清潔方法、傳熱方法、作為冷凍劑、作為操作流體、作為發泡物發泡劑、作為塗佈液體及其類者。

五、發明說明(9)

清潔

本發明清潔方法可藉著使經污染之基材與本發明類共沸組合物中之一接觸，直至基材上之污染物被該類共沸組合物所溶解、分散或置換，之後自該基材移除(例如使用新鮮、未污染之類共沸組合物淋洗或自浸浴聚出浸漬於類共沸組合物中之基材，使經污染之類共沸組合物流動離開該基材)含有經溶解、分散或置換之污染物的類共沸組合物而進行。該類共沸組合物可於蒸汽或液體狀態(或兩者)下使用，且可採用任何已知用以"接觸"基材之技術。例如，可將液體類共沸組合物噴灑或刷塗於該基材上、可將氣相類共沸組合物吹過該基材、或可將該基材浸漬於氣相或液體類共沸組合物中。高溫、超音波能量、及/或攪動皆可用以幫助清潔。各種不同溶劑清潔技術係描述於B.N. Ellis, *Cleaning and Contamination of Electronics Components and Assemblies*, Electrochemical Publications Limited, Ayr, Scotland, 第182至94頁(1986)。

有機及無機基材皆可藉本發明方法清潔。基材之代表性實例係包括金屬；陶瓷；玻璃；矽晶圓；聚合物諸如聚碳酸酯、聚苯乙烯及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物；天然纖維(及自其衍生之織物)諸如棉、絲、亞麻、毛、苧麻；毛皮；毛革及小山羊皮(suede)；合成纖維(及自其衍生之織物)諸如聚酯、螺縈、丙烯酸系樹脂、耐綸(nylon)、聚烯烴、乙酸酯、三乙酸酯及其摻合物；包含天然及合成纖維之摻合物的織物；及前述材料之複合材料。該方法尤其可

五、發明說明 (10)

用以進行電子組件(例如電路板)、光學或磁性媒體、及醫藥裝置及醫藥物件諸如注射筒、手術設備、可植入裝置及修復物之精密清潔。

本發明清潔方法可用以自基材表面溶解或移除大部分污染物。例如，可移除諸如輕烴污染物；高分子量烴污染物諸如礦油、脂、裁切及模衝油及蠟；氟碳化物污染物諸如全氟聚醚、溴基三氟乙烯寡聚物(迴轉儀用流體)、及氟三氟乙烯寡聚物(水力流體、潤滑劑)；矽酮油及脂；助焊劑；微粒；及其他與精密、電子、金屬、及醫藥裝置清潔有關之污染物。該方法尤其可用於移除烴污染物(尤其是輕烴油)、氟碳化物污染物及微粒。

本發明類共沸組合物亦可用於萃取。此情況下，清潔係包括藉著自基材(例如天然物質、食品、化粧品、醫藥)溶解或置換此等物質而移除污染物(例如脂肪、蠟、油、或其他溶劑)。

塗佈方法

該類共沸組合物亦可使用於塗佈沉積應用，其中該類共沸組合物係作為供塗佈材料使用之載體，以使該材料沉積於該基材表面上。本發明因此亦提供一種包含該類共沸組合物之塗佈組合物，及一種使用該類共沸組合物於基材表面上沉積塗層之方法。該方法係包括在基材之至少一表面之至少一部分上施加液體塗佈組合物之步驟，該組合物係包含(a)類共沸組合物；及(b)至少一種塗佈材料，其可溶解或分散於該類共沸組合物中。該塗佈組合物可另外包含

五、發明說明 (11)

一或多種添加劑(例如界面活性劑、著色劑、安定劑、抗氧劑、阻燃劑及其類者)。該方法以另外包括藉著例如蒸發(其可借助例如熱或真空)而自所沉積之塗層移除該類共沸組合物之步驟。

可藉該方法沉積之塗佈材料係包括顏料、矽酮潤滑添加劑、安定劑、黏著劑、抗氧劑、染料、聚合物、醫藥、化粧品、脫模劑、無機氧化物及其類者，及其組合物。較佳材料係包括全氟聚醚、煙及矽酮潤滑添加劑；四氟乙烯之非晶形共聚物；聚四氟乙烯；及其組合物。適用於該方法之材料的代表性實例係包括二氧化鈦、氧化鐵、氧化鎂、全氟聚醚、聚矽氧烷、硬脂酸、丙烯酸系黏著劑、聚四氟乙烯、四氟乙烯之非晶形共聚物，及其組合物。任何前述物質(用於清潔)皆可經由本發明方法塗佈。該方法特別可使用於使用全氟聚醚潤滑劑塗佈硬式磁碟或電連器或使用矽酮潤滑添加劑塗佈醫藥裝置。

為形成塗佈組合物，該組合物之成份(即類共沸組合物、塗佈材料、及所使用之任何添加劑)可藉任何習用於溶解、分散或乳化塗佈材料之混合技術，例如機械攪動、超音波攪動、手動攪動及其類者而結合。該類共沸組合物及塗佈材料可於任何比例下結合，視所期望之塗層厚度而定，但對大部分塗佈應用而言，塗佈材料以佔有該塗佈組合物之約0.1至約10重量百分比為佳。

本發明沉積方法可藉著任何習用技術施加該塗佈組合物於基材上而進行。例如，該組合物可刷塗或噴灑(例如以氣

五、發明說明 (12)

溶膠形式)於基材上，或該基材可經旋塗。該基材以藉著浸漬於該組合物中而塗佈為佳。浸漬可於任何適當之溫度下進行，且可保持任何簡便之時間長度。若該基材係為管材，諸如導管，則期望確定該組合物塗佈內腔壁上，較佳情況係藉著施加減壓而將該組合物吸入該腔內。

在基材上施加塗層之後，可藉蒸發自所沉積之塗層移除該類共沸組合物。若需要，則蒸發速率可藉著施加減壓或溫和加熱而加速。該塗層可具有任何簡便之厚度，實際上，該厚度係由諸如塗佈材料之黏度、施加塗層之溫度、及取出之速率(若採用浸漬法)等因素而定。

熱傳方法

該類共沸組合物亦可於熱傳方法中作為熱傳流體，其中該熱傳流體可依直接或間接方式傳送熱能(即熱)。直接熱傳(有時稱為"直接接觸熱傳")意指其中熱傳流體藉著使該流體直接與受熱器或熱源接觸，而直接(即經由傳導及/或對流)將熱傳導至且/或傳導出受熱器或熱源之熱傳方法。直接熱傳之實例係包括電組件之浸漬冷卻及內燃機之冷卻。

間接熱傳意指其中熱傳流體(有時稱為"操作流體")未直接與受熱器或熱源接觸，而將熱傳導至且/或傳離受熱器或熱源之傳熱方法。間接熱傳之實例係包括冷凍、空調及/或加熱(例如使用熱泵)方法，諸如使用於建築、交通工具及固定式機械加工中。於一具體實例中，本發明提供一種熱傳方法，採用本發明共沸組合物作為二次迴路冷凍劑

五、發明說明 (13)

(secondary loop refrigerant)。此具體實例中，該二次迴路冷凍劑(即寬幅溫度範圍液流)提供在熱源(即欲冷卻之物件)及一次迴路冷凍劑(即低溫沸點流體，藉著膨脹成氣體而吸熱，藉冷凝成液體而放熱，一般係使用壓縮機)之間傳送熱之裝置。可使用本發明共沸組合物之設備實例係包括--但不限於--離心冷卻器、家用冰箱/冷凍器、自動空調、冷凍運輸交通工具、熱泵、超市食品冷卻器及顯示盒、及冷藏庫。

間接熱傳方法中，可於操作流體中摻入供熱傳使用之潤滑添加劑，包括移動部分，以確定該移動部分(例如泵及閥)於長時間內持續工作。此等潤滑添加劑應具有良好之熱及水解安定性，且應於該流體中具有至少部分溶解度。適當之潤滑添加劑實例係包括礦油、脂肪酯、高鹵化油諸如含有氯三氟乙烯之聚合物，及合成潤滑添加劑諸如烯化氧化聚合物。

加工操作

本發明類共沸組合物可用以調配包含本發明類共沸組合物及至少一種完全揮發性潤滑添加劑的操作流體或潤滑劑。供加工操作使用之潤滑添加劑於此定義為修飾工件與工具之間的摩擦係數之添加劑。含有潤滑添加劑之類共沸組合物形成供加工操作使用之操作流體。加工操作係包括金屬、金屬陶瓷、及複合材料工件。

金屬係包括：耐火性金屬諸如鈮、鈮、鉬、鈮、鎢、鈦、鎳、及鈦；貴金屬諸如銀、金、及鉑；高溫金屬諸如

五、發明說明 (14)

鎳、鈦合金、及鎳鉻；及其他金屬包括鎂、銅、鋁、銅(包括不銹鋼)、及其他合金諸如黃銅、及青銅。此等操作流體潤滑機械加工表面，形成光滑且實質無殘留物經機械加工之工件表面。本發明操作流體於此等操作中亦藉由移除熱及微粒物質，而冷卻該機械加工環境(即介於工件與機械工具之間的表面界面)。

金屬陶瓷係定義為半合成-產物，由陶瓷與金屬成份之混合物所組成，具有單獨成份所沒有的物性。實例包括--但不限於--金屬碳化物、氧化物、及矽化物。參照Hawley's Condensed Chemical Dictionary，第12版，Van Nostrand Reinhold Company, 1993。

複合材料於本發明中係描述為高溫纖維於聚合物基質中--例如玻璃或碳纖維於環氧樹脂中--之層積結構。

此操作流體係調配以潤滑該裁切及成形過程，而降低摩擦、工具或工件中所累積之熱，且防止材料自工件轉移至工具上。該操作流體充分潤溼該操作工具，而該類共沸組合物自操作工具及工件蒸發，使得潤滑添加劑以薄膜形式存在，降低工具及工件表面上之摩擦及熱累積，防止材料自該工件轉移至該工具上。該潤滑添加劑係選擇使其沸點高至足以潤滑該加工過程，而不會過早蒸發，且沸點低至足以自加工過程蒸發，而極少或完全不殘留。供加工操作使用之潤滑添加劑之實例係包括--但不限於-- C_8 至 C_{14} 脂肪酸之酯、烷二醇醚、煙蒸餾物、及乳酸之酯。

發泡物發泡

五、發明說明 (15)

本發明類共沸組合物亦可作為供可發泡熱塑性及熱固性聚合物使用之發泡物發泡劑，以形成聚合物發泡物。該類共沸組合物可於至少一種可發泡聚合物(即供熱塑性聚合物使用)或可發泡聚合物之前驅體(即供熱固性聚合物使用)存在下蒸發(與其他化合物諸如全氟碳化物結合並蒸發)。

適用於本發明熱塑性可發泡組合物之可發泡聚合物係包括聚合物諸如聚烯烴，例如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚聚乙烯。例如，發泡物可使用習用擠塑方法自苯乙烯聚合物製備。該發泡劑組合物可注射於擠塑器內之經熱塑化苯乙烯聚物流內，在擠塑形成發泡物之前與其摻合。適當之苯乙烯聚合物的代表性實例係包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、環-經烷基化苯乙烯、及環-經鹵化苯乙烯之固體均聚物，及此等單體與少量其他可輕易共聚之烯烴單體例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸腈、順丁烯二酸酐、檸檬酸酐、衣康酸酐、丙烯酸、N-乙烯基卡唑、丁二烯及二乙烯基苯之共聚物。適當之氯化乙烯聚合物係包括氯化乙烯均聚物及氯化乙烯與其他乙烯基單體之共聚物。乙烯均聚物及乙烯與例如2-丁烯、丙烯酸、丙烯或丁二烯之共聚物亦可使用。可採用不同類型聚合物之混合物。

用以製造適用於本發明可發泡組合物之熱固性聚合物的可發泡聚合物前驅體係包括酚聚合物、矽酮聚合物、及以異氰酸酯為主之聚合物例如聚胺基甲酸酯、聚異氰尿酸酯、聚脲、聚碳化二醯亞胺、及聚醯亞胺之前驅體。以異氰酸酯為主之聚合物的前驅體為佳，因為本發明發泡劑組

五、發明說明 (16)

合物特別可使用於製備聚胺基甲酸酯或聚異氰尿酸酯發泡物。

適用於本發明較佳組合物之多異氰酸酯係包括脂族、脂環族、芳基脂族、芳族、或雜環族多異氰酸酯、或其組合物。適用於製造聚合物發泡物之任何多異氰酸酯皆可使用。特別重要的是芳族二異氰酸酯諸如純、經修飾、或粗製形式之甲苯及二苯基甲烷二異氰酸酯。尤其可使用MDI變體(藉著導入胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、脲、縮二脲、碳化二醯亞胺、脲併亞胺、或異氰尿酸酯殘基而修飾之二苯基甲烷二異氰酸酯)及二苯基甲烷二異氰酸酯與其寡聚物--技藝界已知之粗製或聚合MDI(聚亞甲基聚伸苯基多異氰酸酯)。

適當之多異氰酸酯的代表性實例係包括伸乙基二異氰酸酯、1,4-四亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,12-十二烷二異氰酸酯、環丁烷-1,3-二異氰酸酯、環己烷-1,3-及1,4-二異氰酸酯(及此等異構物之混合物)、二異氰酸根絡-3,3,5-三甲基-5-異氰酸根絡甲基環己烷、2,4-及2,6-甲苯二異氰酸酯(及此等異構物之混合物)、二苯基甲烷-2,4'-及/或-4,4'-二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、四當量前述含異氰酸根之化合物與含兩個異氰酸根-反應性之基團的化合物之反應產物、三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、聚亞甲基聚伸苯基多異氰酸酯、鄰-及對-異氰酸根絡苯基磺醯基異氰酸酯、全氯芳基多異氰酸酯、含有碳化二醯亞胺基之聚異氰酸酯、萑烷

五、發明說明 (17)

二異氰酸酯、含有脲基甲酸根之多異氰酸酯、含有異氰尿酸根之多異氰酸酯、含有脲基之多異氰酸酯、含有經丙烯酸化脲基之多異氰酸酯含有縮二脲基之多異氰酸酯、藉著調聚反應製得之多異氰酸酯、含有酯基之多異氰酸酯、前述二多異氰酸酯與縮醛之反應產物、含有聚合脂肪酸酯之多異氰酸酯、及其混合物。亦可單獨使用蒸餾具有異氰酸根之殘基(異氰酸酯之工業生產中所製得)之方法，或使用在一或多種前述聚異氰酸酯中之溶液。

適用於本發明可發泡組合物中之反應性含氮化合物係為具有至少兩個異氰酸酯-反應性氮原子者，以羥基、一級或二級胺、羧酸、或硫醇基或其組合物形式為佳。多元醇，即每分子具有至少兩個羥基之化合物，因為具有令人期望之與聚異氰酸酯的反應性而特別適合。較佳多元醇係為具有2至50個羥基之多元醇，以2至約8個為佳，2至約4個更佳。該多元醇可為例如聚酯、聚醚、聚硫醚、聚縮醛、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯醯胺、或此等化合物含羥基之預聚物，及低於理想配比量之聚異氰酸酯。通常，使用於本發明較佳發泡組合物中含有反應性氮之化合物係具有約50至約50,000之重量平均分子量，以約500至約25,000為佳。

適當之含有反應性氮之化合物的代表例係描述於例如J.H. Saunders及K.C. Frisch, High Polymers, 第XVI冊, "聚胺基甲酸酯(Polyurethanes)" 第I部第32至54頁及65至88頁, Interscience, New York (1962)。亦可使用該等化合物之混

五、發明說明 (18)

合物，尤其是互相組合低熔點及高熔點含多羥基之化合物，如DE 2,706,297 (Bayer AG)所述。有效之多元醇係包括乙二醇、1,2-及1,3-丙二醇、1,4-及2,3-丁二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、1,8-辛烷二醇、新戊二醇、1,4-雙(羥基甲基)環己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、二溴丁烯二醇、甘油、三羥甲基丙烷、1,2,6-己烷三醇、三羥甲基乙烷、異戊四醇、對環己二醇、甘露糖醇、山梨糖醇、雙(乙二醇)、三(乙二醇)、四(乙二醇)、較高聚乙二醇、雙(丙二醇)、較高聚丙二醇、雙(丁二醇)、較高聚丁二醇、4,4'-二羥基二苯基丙烷、及二羥基甲基氫醌。

適用於本發明組合物之酚聚合物前驅體係包括酚與醛在觸媒存在下之反應產物。該製造方法稍同於製造聚胺基甲酸酯發泡物之方法，產生具有多於90百分比閉孔含量的產物。本發明酚發泡物之例證用途係包括使用於屋頂隔熱、建築外牆使用之隔熱產物、及成形零件諸如工業用之管材及區塊隔熱，如"隔熱(Thermal Insulation)", Encyclopedia of Chemical Technology第14冊第648至662頁(第4版，John Wiley & Sons, 1995)。

實施例

本發明類共沸組合物之製備、確認、及測試係進一步描述於以下實施例中。此等實施例所列出之特定材料及用量、及其他條件與細節應不對本發明構成不當之限制。除非另有陳述，否則所有百分比、比值及比例皆以重量計。

氟化酮之製備

五、發明說明 (19)

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ -1,1,1,2,4,4,5,5,5- 九 氟 -2- 三 氟
甲 基 - 丁 -3- 酮

在裝置有攪拌器、加熱器及熱偶之清潔乾燥600毫升帕爾(Parr)反應器中添加5.6克(0.10莫耳)無水氟化鉀及250克無水戴葛來米(diglyme)(無水雙(乙二醇)二甲醚, Sigma Aldrich Chemical Co.所售, 使用於所有後續合成中)。此合成及所有後續合成中所使用之無水氟化鉀經噴乾, 儲存於125°C, 使用前短暫研磨。攪拌反應器內容物, 同時將21.0克(0.13莫耳) $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ (約95.0百分比純度)添加於密閉反應器中。該反應器及其內容物經加熱, 當溫度達到70°C時, 使用3.0小時時間添加147.3克(0.98莫耳) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ (六氟丙烯)與163.3克(0.98莫耳) $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ 之混合物。添加六氟丙烯及 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ 混合物之期間, 壓力保持低於95磅每平方英吋錶壓(5670托耳絕對值)。六氟丙烯添加結束時之壓力係為30磅每平方英吋錶壓(2300托耳絕對值), 且在45分鐘保持期間不改變。使反應器內容物冷卻, 單板蒸餾以得到307.1克藉氣體層析測定含有90.6% 1,1,1,2,4,4,5,5,5- 九 氟 -2- 三 氟 甲 基 - 丁 -3- 酮 及 0.37% C_6F_{12} (六氟丙烯二聚物)之產物。粗製氟化酮經水洗、蒸餾、且與矽膠接觸而乾燥, 產生具有99%純度且含有0.4% 六氟丙烯二聚物之經分餾氟化酮。

使用與實施例1相同之方法製得之經分餾氟化酮使用以下方法純化去除二聚物。在裝置有攪拌器、加熱器及溫度計之清潔乾燥600毫升帕爾反應器中添加61克乙酸、1.7克

五、發明說明 (20)

高錳酸鉀、及301克前述經分餾1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-三氟甲基-丁-3-酮。將反應器密封，於攪拌下加熱至60℃，直至壓力為12磅每平方英吋錶壓(1400托耳絕對值)。在60℃下攪拌75分鐘之後，使用滴管取出液體試樣，將試樣分相，底層相以水洗滌。該試樣使用glc分析，顯示無法偵測之量的六氟丙烯二聚物及少量之六氟丙烯三聚物。60分鐘之後取出第二試樣，相同進行處理。該第二試樣之glc分析顯示未含有可偵測量之二聚物或三聚物。在3.5小時之後終止反應，經純化之酮自乙酸分相，底層相以水洗滌兩次。收集261克之酮，藉glc測量之純度高於99.6百分比，且不含有可偵測之六氟丙烯二聚物或三聚物。

$(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ -1,1,1,2,4,5,5,5-八氟-2,4-雙(三氟甲基)-戊-3-酮

將8.1克(0.14莫耳)無水氟化鉀、216克(0.50莫耳)全氟(異丁酸異丁酯)及200克無水戴葛米(diglyme)置入600毫升清潔無水帕爾加壓反應器中。反應器冷卻至<0℃之後，將165克(1.10莫耳)六氟丙烯添加於形成之混合物中。該反應器之內容物於70℃下攪拌反應隔夜，之後使反應器冷卻，反應器中之過量壓力係排放至大氣。反應器內容物分相以得到362.5克底層相。保留該底層相，且與自先前相同反應保存之底層相混合。在604克含有22百分比全氟異丁醯氟及197克(1.31莫耳)六氟丙烯之累積底層相中添加8克(0.1莫耳)無水氟化鉀及50克無水戴葛米(diglyme)，形成之混合物於帕爾反應器中依前述方式反應。此時形成847克底層

五、發明說明 (21)

相，含有54.4百分比所期望之材料及僅5.7百分比之全氟異丁醯氟。底層相以水洗滌，使用無水硫酸鎂乾燥，分餾產生359克1,1,1,2,4,5,5,5-八氟-2,4-雙(三氟甲基)-戊-3-酮，使用氣體層析及質譜("gcms")測量具有95.2百分比之純度(理論產率之47%)且沸點為73°C。

CF₃CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂-1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-十一氟-2-三氟甲基-己-3-酮

將5.8克(0.10莫耳)無水氟化鉀及108克無水戴葛米(diglyme)置入裝置有攪拌器、加熱器及熱偶之600毫升清潔無水帕爾反應器中。攪拌反應器內容物，使用乾冰冷卻，同時將232.5克(1.02莫耳)正-C₃F₇COF(約95.0百分比純度)添加於該密封反應器中。反應器及其內容物經加熱，溫度達到72°C時，於85磅每平方英吋錶壓(5150托耳絕對值)下使用3.25小時添加141克(0.94莫耳)CF₂=CFCF₃(六氟丙烯)。添加六氟丙烯之期間，反應器溫度緩緩增加至85°C，同時使壓力保持低於90磅每平方英吋錶壓(5400托耳絕對值)。六氟丙烯添加結束時的壓力係為40磅每平方英吋錶壓(2800托耳絕對值)，且在附加4小時之保持期間不改變。該底層相經分餾以產生243.5克1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-十一氟-2-三氟甲基-己-3-酮，沸點為72.5°C，使用氣體層析測定之純度為99.9百分比。結構係由gcms確認。

CF₃CH₂CF₂CH₃-1,1,1,3,3-五氟丁烷

此氟碳氫化物係Solvay (Societe Anonyme), Brussels, Belgium所售之SOLKANETM 365 mfc氟化流體。

五、發明說明 (22)

實施例1至3及對照例C1至C4

1,1,1,3,3-五氟丁烷與各種氟化酮之各種混合物於760托耳下蒸餾，以確認其是否形成二元共沸物，若是，則使用以下方法測定該共沸物之組成(重量百分比)及沸點(b.p.)。製備該混合物，於實驗室環境壓力(760±1托耳)下於心管蒸餾塔(Model 9333, Ace Glass, Vineland, NJ所售)蒸餾。每一種情況下，該蒸餾皆於整體回流下平衡至少60分鐘。就每次蒸餾而言，皆於20比對之液體回流比下開啟蒸餾塔時取出六個連續蒸餾試樣，各約整體液體進料之5體積百分比。蒸餾試樣之組成使用具有RTX-200毛細管(Restek Corporation, Bellefonte, PA所售)及熱導係數偵測器之HP-5890 Series II Plus Gas Chromatography分析。各餾出物之沸點係使用熱偶測量。根據此測試方法，以 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 及 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 確認1,1,1,3,3-五氟丁烷之共沸物。

亦測量各經確認之共沸物及親代溶劑之閉皿閃點，使用ASTM D-3278所描述之方法。

測試該共沸物及其親代純溶劑溶解具有增高分子量之正-煙的能力，使用與美國專利第5,275,669號(Van Der Puy等人)所描述者相同之測試方法。根據此種測試方法，將0.5至2毫升之測試類共沸組合物於管瓶中。之後添加等體積之正-己烷($\text{n-C}_6\text{H}_{14}$)於相同管瓶中。該管瓶藉著關上蓋子而密封，之後搖動該管瓶以混合該兩成份。若在靜置數分

五、發明說明 (23)

鐘後產生混濁或分相情況，則該類共沸組合物視為LSH("可溶解之最大烴")評級 <6 。若使用正己烷形成澄清溶液，則使用正庚烷($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$)取代正己烷重複測試，若使用正庚烷時產生混濁混合物或分相，則該類共沸組合物視為LSH評級6。使用更高同系正烷連續重複試驗，直至發現混濁混合物或分相。所給之LSH評級係對應於可溶解之最大正烷的碳鏈長度，其係於與試驗類共沸組合物相同體積的情況下形成均勻溶液。例如，若正壬烷($n\text{-C}_9\text{H}_{20}$)係為可溶解之最大正烷，而正癸烷($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$)導致分相，則該LSH評級係記錄為9。所有LSH評級皆於室溫下決定。

下表1中，個別列出實施例1至3及對照例C1至C4的三種共沸物及親代純溶劑的組成(重量百分比)、沸點(於760托耳下)、及閉皿閃點。表1中亦列出各共沸物及親代溶劑的LSH評級。

五、發明說明 (24)

表 1

Ex.	組成	b.p.	閉皿閃點	LSH
1	48.3%CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ 51.7%CF ₃ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	35.4	無閃點	9
2	79.0%CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ 21.0%(CF ₃) ₂ CFC(O)CF(CF ₃) ₂	39.6	無閃點	9
3	86.7%CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ 13.3%CF ₃ CF ₂ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	39.9	無閃點	9
C1	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	40.0	-22	9
C2	CF ₃ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	49	無閃點	6
C3	(CF ₃) ₂ CFC(O)CF(CF ₃) ₂	71.5	無閃點	6
C4	CF ₃ CF ₂ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	74	無閃點	6

表 1 中之數據顯示 1,1,1,3,3-五氟丁烷與 CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂、(CF₃)₂CFC(O)CF(CF₃)₂ 及 CF₃CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 之間各形成低沸點共沸物。該數據亦顯示此等共沸物不具有閉皿閃點，表示共沸物不可燃。而且，針對各共沸物測量之 LSH 值同等於針對純 1,1,1,3,3-五氟丁烷測量者，但兩親代溶劑於各共沸物中之溶解度較佳。

實施例 4 至 15

此系列實驗中，各針對 1,1,1,3,3-五氟丁烷與 CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂(C6 PFK)、(CF₃)₂CFC(O)CF(CF₃)₂(i,i-C7 PFK) 或 CF₃CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)₂(n,i-C7 PFK) 之各種摻合物測定閉皿 (ASTM D-3278) 閃點。

五、發明說明 (25)

結果列於表2中。

表 2

Ex.	重量百分比：				閉皿閃點 (°C)
	PFB	C6 PFK	i,i-C7 PFK	n,i-C7 PFK	
4	70	30	---	---	無閃點
5	80	20	---	---	無閃點
6	85	15	---	---	無閃點
7	90	10	---	---	無閃點
8	95	5	---	---	無閃點
9	60	---	40	---	無閃點
10	70	---	30	---	無閃點
11	80	---	20	---	無閃點
12	90	---	10	---	無閃點
13	95	---	5	---	無閃點
14	90	---	---	10	無閃點
15	95	---	---	5	無閃點

表2中之數據顯示含有1,1,1,3,3-五氟丁烷及所有三種氟化酮之類共沸組合物在至少95百分比之PFB濃度下皆不具有閉皿閃點。

實施例16至18

本發明類共沸組合物之百分比範圍係藉著使用沸點計或沸點裝置(尤其是Cal-Glass for Research, Inc., Costa Mesa,

裝
訂
線

五、發明說明 (26)

CA) 決定 1,1,1,3,3-五氟丁烷與 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (C6 PFK) 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (i,i-C7 PFK) 或 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (n,i-C7 PFK) 之試驗混合物的沸點而確認。進行此試驗時，該試驗組合物(一般約 25 至 30 毫升)之低沸點成份係添加於沸點裝置中，加熱且平衡至其沸點(一般約 30 分鐘)。平衡之後，記錄沸點，將約 1.0 毫升之高沸點成份添加於該裝置中，形成之新組合物平衡 15 分鐘，此時記錄沸點。該試驗基本上如前所述般地持續進行，每 15 分鐘在試驗混合物中添加約 1.0 毫升之高沸點成份，直至添加 25 至 30 毫升之高沸點成份。當該試驗混合物具有低於該低沸點成份(即 1,1,1,3,3-五氟丁烷)之沸點時，記錄類共沸組合物之存在。

形成之類共沸組合物範圍係出示於表 3 中。所有沸點測定值皆於 760 ± 1 托耳之壓力下進行。

表 3

Ex.	氟化酮	氟化酮濃度(wt%範圍)	PFB 濃度(wt%範圍)
16	C6 PFK	1.0-87.5	12.5-99.0
17	i,i-C7 PFK	1.0-39.0	61.0-99.0
18	n,i-C7 PFK	1.0-26.5	73.5-99.0

實施例 19 至 22

藉在配衡螺帽玻璃管瓶中將類共沸組合物或一種親代溶劑(即純 PFB 或 C6 PFK)之試樣稱重，決定各種氟化及非氟

五、發明說明 (27)

化油於 50/50 及 20/80 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (C6 PFK)/1,1,1,3,3-五氟丁烷(PFB)類共沸組合物(兩者分不可燃)中之溶解度。之後在該共沸混合物或親代溶劑中添加少量增量之試驗油，直至試驗油不再可溶。此不可溶之點係由混合物變成不均勻--即在劇烈攪拌之後形成兩相或混濁混合物--之點而目測決定。管瓶及其內容物隨之再次稱重，以決定產生不可溶之試驗油添加量，計算油於溶劑中之最高濃度。使用下列試驗油：

礦油 - 白色，輕石蠟油 (密度 = 0.838 克 / 厘米³)，Sigma Aldrich Chemical Company 所售。

矽酮油 - MED-361 矽酮油 (黏度 = 350 cps)，NuSil Silicone Technology, Santa Barbara, CA 所售。

PEPE 油 - BRAYCOTM 815Z 全氟聚醚油，Castrol Industrial, Irvine, CA 所售。

聚酯油 - ICEMATICTM SW-22 聚酯油，Castrol Industrial 所售。

溶解度結果係列於表 4 中。

五、發明說明 (28)

表 4

實施例	試驗油	於下列各物中之溶解度(%)			
		C6 PFK	PFB	50/50 C6 PFK/PFB	20/80 C6 PFK/PFB
19	礦油	0.2	0.3	0.1	0.1
20	矽酮油	0.1	0.1	0.1	0.3
21	PFPE油	可溶混	2.0	可溶混	5.3
22	聚酯油	0.8	可溶混	7.3	可溶混

表4中之數據顯示--除礦油外--本發明不可燃類共沸組合物提供至少等於任一種親代溶劑之整體油溶解性。

實施例23至24

使用本發明類共沸組合物作為發泡劑，使用以下試驗方法使聚胺基甲酸酯發泡物發泡。31.7克1,1,1,3,3-五氟丁烷與3.5克 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (C6 PFK)(實施例23)或 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (n,i-C7 PFK)(實施例24)之混合物與122克POLYOL 1832 A2(羥基當量520毫克KOH/克，水含量4.6 pbw，觸媒含量3.7克N,N-二甲基環己胺且在25°C之黏度約820 cps之聚醚多元醇，Bayer AG所售，商標BAYTHERM™ VP-PU 1751 A/2)使用3.5克矽酮界面活性劑B-8423(T.H. Goldschmidt)使用設定於每分鐘6000轉之Pendraulic LD-50高剪切混合機乳化。於該乳化物中添加

五、發明說明 (29)

199克 DESMODUR™ 44V-20(聚合異氰酸酯，異氰酸酯含量31.5重量百分比，而25℃之黏度為200±40 cps，Bayer AG所售)，同時在每分鐘6000轉下混合15秒。形成之混合物倒入預熱至50℃之350厘米x350厘米x60厘米鋁模中。測量固化發泡物試樣之密度、原始熱導係數及在50℃下老化2週之後的熱導係數。結果列於表5中。

表5

Ex.	氟化酮	密度(kg/m ³)	原始熱導係數 (mW/mK)	老化後之熱導 係數(mW/mK)
23	C6 PFK	28.4	21.1	23.6
24	(n,i-C7 PFK)	29.1	21.2	23.1

表5中所列之數據顯示本發明類共沸組合物作為發泡物發泡劑之性能良好。

實施例25至38

使用包含本發明類共沸組合物之操作流體調配物進行操作流體之評估。各調配物係由2百分比供加工操作使用之潤滑添加劑及餘量之類共沸組合物所組成，該組合物係為20/80 CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ (C6 PFK)/1,1,1,3,3-五氟丁烷(PFB)。於裁切條件下，使用裝置有9.5毫米直徑之440C鋼球及2024鋁盤(約6.25厘米直徑)之CETR微量摩擦計(Center for Tribology, Inc., Mountain View, CA所售)測試各調配物之摩擦係數(COF)。在測試之前，該盤使用裝置有400粗砂

五、發明說明 (30)

紙之Buehler金屬研磨/拋光單元(Buehler Ltd., Lake Bluff, IL所售)拋光。該盤裝置於摩擦計之轉檯上，該球裝置於夾具上，以使球固定。每個試驗皆於於球上及5牛頓之球上負載下，在125,600毫米/分鐘固定速度下進行。試驗之前5秒鐘施加負載，之後於後續15秒保持5牛頓。使用微量摩擦計之負載元件記錄隨時間變化之側向及向下力值，藉著將側向力除以向下力，而針對各個時間計算COF。每種操作流體調配物皆藉著在約20毫升/分鐘之速率下，使用注射器添加該調配物於轉盤之中心，而進行測試。固定之鋼球隨之移動至與該盤接觸，當該設備顯示向下力超過約1牛頓時，終止流體流動。之後，不再添加操作流體。每個連續之試驗皆於相同盤上之新位置上且於鋼球之新區域上進行。每種操作流體調配物皆測試三次，記錄平均之COF值。該COF值隨之以時間函數繪圖。"轉效時間"係定義為COF開始隨時間而巨幅增高之時間。良好之操作流體具有由約0.1至約0.2之COF值，而較差之操作流體具有約0.5或較高之COF值。顯然較不佳之操作流體原先會顯示良好之COF值，但隨時間而轉變成較差之COF值。期望良好操作流體之轉效時間至少20秒。無法產生低COF值之添加劑之轉效時間被定為零。在實驗過程中不具有COF轉效時間之操作流體界定為轉效時間 >20 。結果列於表6中。

五、發明說明 (31)

表 6

實施例	潤滑添加劑	COF	轉效時間(秒)
25	乙二醇正丁醚	0.110	>20
26	雙(乙二醇)正丁醚	0.116	>20
27	丙二醇第三丁醇	0.480	1.5
28	丙二醇正丁醇	0.161	18.9
29	雙(丙二醇)第三丁醇	0.105	>20
30	雙(丙二醇)正丁醇	0.104	>20
31	乳酸乙酯	0.615	0
32	乳酸乙基己酯	0.182	>20
33	ISOPAR™ G*	0.640	0
34	ISOPAR™ L*	0.224	16.0
35	己酸乙酯	0.552	0
36	辛酸乙酯	0.073	>20
37	癸酸乙酯	0.064	>20
38	月桂酸乙酯	0.064	>20

* EXXON Chemical, Houston, TX. 所售。所有其他潤滑添加劑皆為 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI 所售。

表 6 中之結果顯示本發明類共沸組合物可與潤滑添加劑組合而作為操作流體。

四、中文發明摘要(發明之名稱:類共沸物組合物及其用途)

本發明提供一種類共沸組合物，實質上係由1,1,1,3,3-五氟丁烷及氟化酮、 $R_fC(O)CF(CF_3)_2$ 所組成，其中 R_f 係為 CF_3CF_2 、 $CF_3CF_2CF_2$ 或 $(CF_3)_2CF$ 。

英文發明摘要(發明之名稱:AZEOTROPE-LIKE COMPOSITIONS AND THEIR USE)

The invention provides azeotrope-like compositions consisting essentially of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane and a fluorinated ketone, $R_fC(O)CF(CF_3)_2$, where R_f is CF_3CF_2 , $CF_3CF_2CF_2$, or $(CF_3)_2CF$.

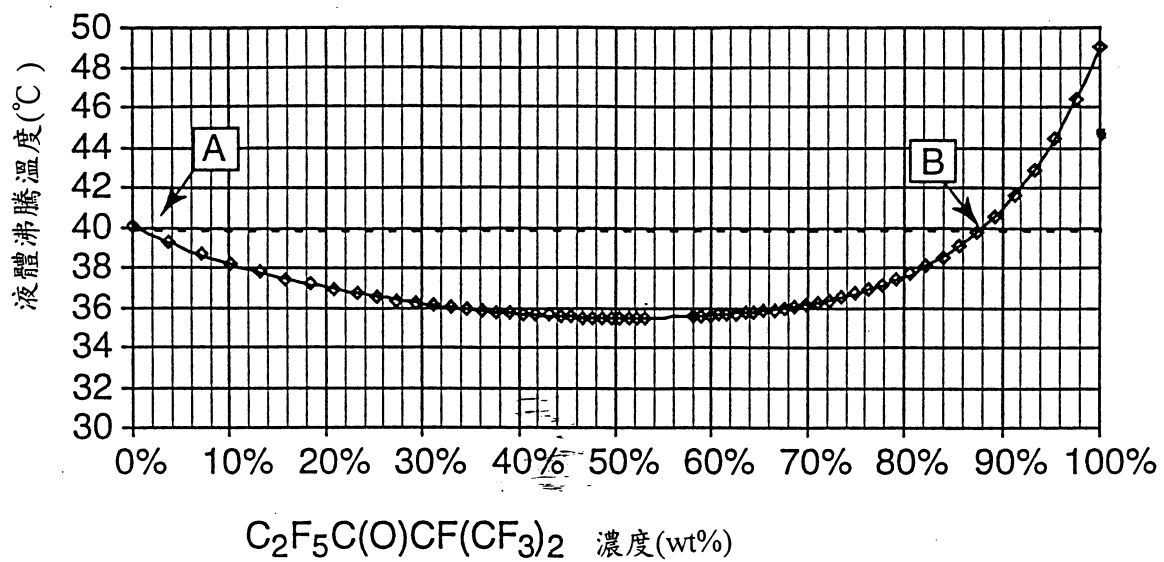


圖 1

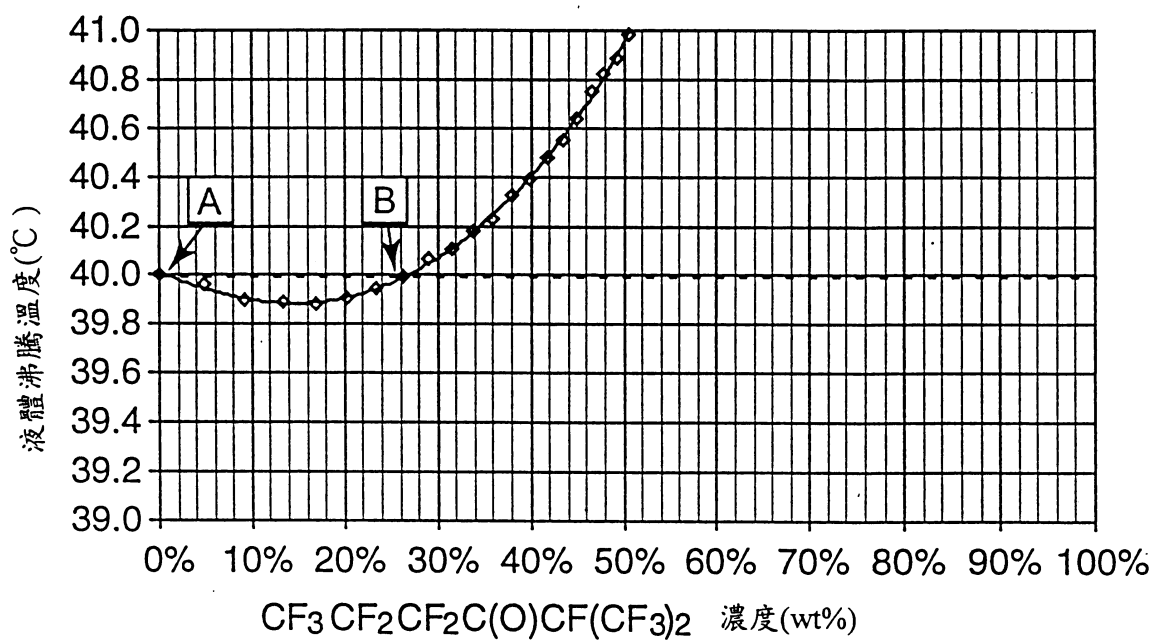


圖 2

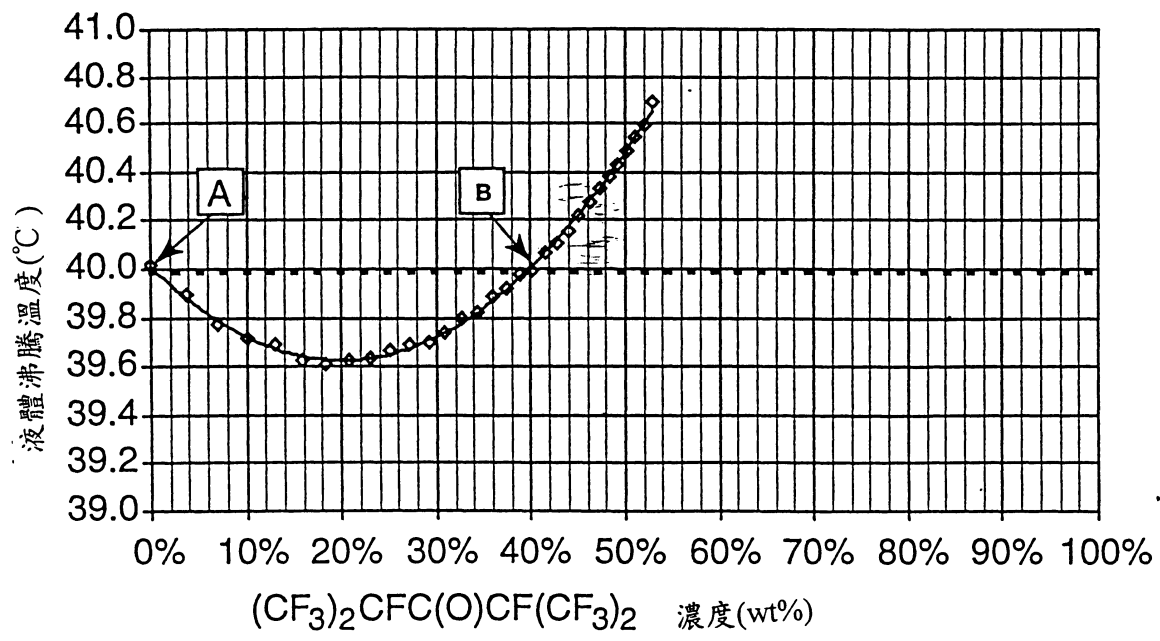


圖 3

六、申請專利範圍

1. 一種類共沸組合物，包含：

(a) 1,1,1,3,3-五氟丁烷；及

(b) 氟化酮；

其中該組合物係選自下列之群組：

(i) 實質上由12.5至99.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及1.0至87.5重量百分比之 $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ 所組成之組合物，其於760托耳下之沸點低於40°C；(ii) 實質上由61.0至99.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及1.0至39.0重量百分比之 $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ 所組成之組合物，其於760托耳下之沸點低於40°C；及(iii) 實質上由73.5至99.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及1.0至26.5重量百分比之 $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 所組成之組合物，其於760托耳下之沸點低於40°C。

2. 一種類共沸組合物，包含：

(a) 1,1,1,3,3-五氟丁烷；及

(b) 氟化酮；

其中該組合物係選自由下列者組成之群：

(i) 實質上由12.5至95.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及5.0至87.5重量百分比之 $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ 所組成之組合物，其於760托耳下之沸點低於40°C；

(ii) 實質上由61.0至95.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及5.0至39.0重量百分比之

六、申請專利範圍

$(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 所組成之組合物，其於760托耳下之沸點低於40°C；及

(iii) 實質上由73.5至95.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及5.0至26.5重量百分比之 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 所組成之組合物，其於760托耳下之沸點低於40°C。

3. 一種類共沸組合物，其基本上係由下列成份所組成：

(a) 1,1,1,3,3-五氟丁烷；及

(b) 氟化酮；

其中該組合物係選自由下列者組成之群：

(i) 實質上由48.3重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及51.7重量百分比之 $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 所組成之組合物，其於760托耳下之沸點低於35.4°C；

(ii) 實質上由79.0重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及21.0重量百分比之 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 所組成之組合物，其於760托耳下之沸點低於39.6°C；及

(iii) 實質上由86.7重量百分比之1,1,1,3,3-五氟丁烷及13.3重量百分比之 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 所組成之組合物，其於760托耳下之沸點低於39.9°C。

4. 一種於基材表面上沉積塗層之方法，包括在基材之至少一表面之至少一部分上施加一液體塗佈組合物之步驟，該組合物係包含：

(a) 如申請專利範圍第1項之類共沸組合物；及

(b) 至少一種塗佈材料，其可溶解或分散於該類共沸

六、申請專利範圍

組合物中。

5. 一種塗佈組合物，基本上係由如申請專利範圍第1項之類共沸組合物及一塗佈材料所組成。
6. 一種用於潤滑之操作流體，包含如申請專利範圍第1項之類共沸組合物及潤滑添加劑。
7. 如申請專利範圍第6項之操作流體，其中該潤滑添加劑係為揮發性。
8. 一種自基材表面移除污染物之方法，包括使該基材與一或多種申請專利範圍第1項之類共沸組合物接觸直至該污染物於該類共沸組合物中或被其溶解、分散或置換，且自該基材表面移除含有被溶解、分散或置換之污染物的類共沸組合物之步驟。
9. 一種熱傳方法，其中使用一或多種如申請專利範圍第1項之類共沸組合物作為熱傳流體。
10. 一種發泡物發泡之方法，其中使用一或多種如申請專利範圍第1項之類共沸組合物作為發泡物發泡劑。
11. 一種供金屬、金屬陶瓷、或複合材料操作流體使用之方法，其中該方法係使用如申請專利範圍第7項之操作流體潤滑。