



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102459499 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201080028785. 3

(22) 申请日 2010. 06. 28

(30) 优先权数据

61/220, 673 2009. 06. 26 US

61/220, 676 2009. 06. 26 US

61/220, 680 2009. 06. 26 US

61/225, 625 2009. 07. 15 US

61/225, 627 2009. 07. 15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/040154 2010. 06. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/151864 EN 2010. 12. 29

(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

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09K 5/04(2006. 01)

C08J 9/14(2006. 01)

A62D 1/00(2006. 01)

C09K 3/30(2006. 01)

C11D 7/50(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2008/134061 A2, 2008. 11. 06,

US 2007/0203046 A1, 2007. 08. 30,

审查员 许庆蕾

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

Z-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯、反式-1, 2-二氯乙烯和第三组分的共沸及类共沸组合物

(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是Z-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯、反式-1, 2-二氯乙烯和第三组分的混合物。还公开了这样的组合物, 其中所述第三组分为环戊烷、甲醇、二甲氧基甲烷、甲酸甲酯或全氟乙基异丙酮。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制备气溶胶产品的方法。还公开了使用此类共沸或类共沸组合物作为传热介质的方法。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,所述共沸组合物基本上由以下组成:

(a) Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯;

(b) 反式 -1, 2- 二氯乙烯;和

(c) 第三组分;其中所述反式 -1, 2- 二氯乙烯和所述第三组分以有效量存在以与所述 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸组合物,其中所述第三组分为:

(i) 环戊烷,并且所述组合物在 14.7psia 的压力下具有 29°C 的沸点;或

(ii) 全氟乙基异丙酮,并且所述组合物在 14.7psia 的压力下具有 30°C 的沸点。

2. 类共沸组合物,所述类共沸组合物基本上由以下组成:

(a) Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯;

(b) 反式 -1, 2- 二氯乙烯;和

(c) 第三组分,其中所述反式 -1, 2- 二氯乙烯和所述第三组分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物,其中所述第三组分为:

(i) 2 至 53 重量 % 的环戊烷,所述 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯为 34 至 70 重量 %, 并且所述反式 -1, 2- 二氯乙烯为 13 重量 % 至 27 重量 %;

(ii) 17 重量 % 至 64 重量 % 的甲酸甲酯,所述 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯为 18 至 60 重量 %, 并且所述反式 -1, 2- 二氯乙烯为 18 至 23 重量 %;

(iii) 1 至 50 重量 % 的全氟乙基异丙酮,所述 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯为 36 至 72 重量 %, 并且所述反式 -1, 2- 二氯乙烯为 14 至 28 重量 %;或

(iv) 35 至 99 重量 % 的二甲氧基甲烷,所述 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯为 1 至 47 重量 %, 并且所述反式 -1, 2- 二氯乙烯为 1 至 18 重量 %,

其中所述类共沸组合物中所有组分的百分含量之和为 100 重量 %。

3. 权利要求 2 的类共沸组合物,其中所述组合物为气溶胶推进剂、制冷剂、溶剂、清洁剂、热塑性或热固性泡沫的泡沫膨胀剂、传热介质、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、或置换干燥剂。

4. 权利要求 1 的共沸组合物,其中所述组合物为气溶胶推进剂、制冷剂、溶剂、清洁剂、热塑性或热固性泡沫的泡沫膨胀剂、传热介质、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、或置换干燥剂。

Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯、反式 -1, 2- 二氯乙烯和第三组分的共沸及类共沸组合物

[0001] 发明背景

[0002] 本专利申请要求以下专利申请的优先权：以引用方式并入本文的提交于 2009 年 6 月 26 日的美国专利申请 61/225, 625, 以引用方式并入本文的提交于 2009 年 6 月 26 日的美国专利申请 61/220, 673, 以引用方式并入本文的提交于 2009 年 6 月 26 日的美国专利申请 61/220, 676, 以引用方式并入本文的提交于 2009 年 7 月 15 日的美国专利申请 61/220, 680, 以及以引用方式并入本文的提交于 2009 年 7 月 15 日的美国专利申请 61/225, 627。

[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- 二氯乙烯和第三组分的共沸或类共沸组合物, 其中反式 -1, 2- 二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0005] 相关技术的描述

[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、传热介质、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的过程中, 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, 需要对平流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。据信某些氢氟烃例如 1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, FO-1336mzz) 满足这两个要求。

[0008] 发明概述

[0009] 本公开提供了一种共沸或类共沸组合物, 其基本上由以下组分组成: (a) Z-FO-1336mzz、(b) 反式 -1, 2- 二氯乙烯 (E- $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ 、反式 -1, 2-DCE) 以及 (c) 第三组分; 其中反式 -1, 2- 二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-FO-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物。

[0010] 在本发明的一个实施方案中, 该组合物的第三组分为环戊烷、甲醇、全氟乙基异丙酮、二甲氧基甲烷 (DMM)、或甲酸甲酯。

[0011] 本公开还提供了将这些共沸或类共沸组合物用作发泡剂、制冷剂、溶剂、气溶胶推进剂、传热介质、灭火剂、阻燃剂或电介质的方法。

[0012] 发明详述

[0013] 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 (也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成泡过程期间会发生变化。这种组成变化会不利地影响处理, 或导致应用中性能变差。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,需要在这些以及其他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-CF₃CH=CHCF₃,Z-F0-1336mzz,顺式-F0-1336mzz)的共沸或类共沸混合物。

[0014] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0015] F0-1336mzz 可以两种构型异构体 E 或 Z 中的一种存在。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。

[0016] 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他要素。此外,除非有相反的明确说明,“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)。

[0017] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所述的要素和组分。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。

[0018] 除非另有定义,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。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均以全文引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不旨在进行限制。

[0019] 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,据此将所述文献全文以引用方式并入本文。

[0020] 本专利申请包括三元共沸或类共沸组合物,其基本上由以下组成:(a) Z-F0-1336mzz、(b) 反式-1,2-二氯乙烯、以及(c) 第三组分;其中反式-1,2-二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-F0-1336mzz 形成共沸或类共沸混合物。实例包括这样的组合物,其中第三组分为环戊烷、甲醇、二甲氧基甲烷、甲酸甲酯或全氟乙基异丙酮。

[0021] 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,只要所述共沸或类共沸组合物在不同的压力下持续存在,然而可能具有不同的沸点。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合物之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。

[0022] 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,所述混合物将在基本上恒定的温度下沸腾,并且将提供基本上与经历沸腾的整个液体组成相同的蒸汽组成(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)。恒沸组合物特征在于共沸, 因为它们在恒定压力下具有相对于纯组分沸点的混合物最高或最低沸点, 即在给定压力下组合物沸点随组合物中组分摩尔份数而变化的曲线图中观察到了最高或最低沸点。共沸组合物特征还在于, 在恒定温度下具有相对于纯组分蒸汽压的混合物最低或最高蒸汽压, 即在给定温度下组合物蒸汽压随组合物中组分摩尔份数而变化的曲线图中观察到了最高或最低蒸汽压。

[0023] 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汽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。

[0024] 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, 如果蒸汽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, 蒸汽和液体组成在沸腾或蒸发期间发生显著程度的变化。

[0025] 类共沸组合物的特征还在于, 在给定压力下组合物沸点随组合物中组分摩尔份数而变化的曲线图中存在邻近最大或最小沸点的区域。因此, 类共沸组合物的另一特征是存在一系列各组分所占比例不同的组合物, 在这样的比例下, 该组合物的沸点在给定压力下基本上不变化。

[0026] 类共沸组合物的特征还在于, 在给定温度下, 组合物蒸汽压随组合物中组分的摩尔份数变化的曲线图中存在邻近最大或最小蒸汽压的区域。因此, 类共沸组合物的另一特征是存在一系列各组分所占比例不同的组合物, 在这样的比例下, 该组合物的蒸汽压在给定温度下基本上不变化。

[0027] 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。

[0028] 通过实验发现, Z-F0-1336mzz、反式 -1,2- 二氯乙烯和环戊烷形成了三元共沸或类共沸组合物。该共沸组合物基本上由以下组成: 约 58 重量%的 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、约 22 重量%的反式 -1,2- 二氯乙烯和约 20 重量%的环戊烷。该共沸组合物在约大气压 (14.7psia) 下的沸点为约 29°C。这类共沸组合物基本上由以下组成: 约 34 至约 70 重量%的 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、约 13 至约 27 重量%的反式 -1,2- 二氯乙烯和约 2 至约 53 重量%的环戊烷。这类共沸组合物在约 14.7psia 压力下的沸点为约 29°C 至约 30°C。

[0029] 通过实验发现, Z-F0-1336mzz、反式 -1,2- 二氯乙烯和全氟乙基异丙酮形成了三元共沸或类共沸组合物。该共沸组合物在约大气压 (14.7psia) 下的沸点为约 30°C。这类共沸组合物基本上由以下组成: 约 36 至约 72 重量%的 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、约 14 至约 28 重量%的反式 -1,2- 二氯乙烯和约 1 至约 50 重量%的全氟乙基异丙酮, 并且其在约 14.7psia 压力下的沸点为约 30°C。

[0030] 通过实验发现, Z-F0-1336mzz、反式 -1,2- 二氯乙烯和甲醇形成了三元共沸或类共沸组合物。该共沸组合物基本上由以下组成: 约 70 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 3 重量%的甲醇。该共沸组合在约大气压 (14.7psia) 下的沸点为约 29℃。这类共沸组合基本上由以下组成:约 60 至约 72 重量%的 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、约 23 至约 28 重量%的反式 -1,2- 二氯乙烯和约 1 至约 16 重量%的甲醇。这类共沸组合在约 14.7psia 压力下的沸点为约 29℃至约 31℃。

[0031] 通过实验发现, Z-F0-1336mzz、甲酸甲酯和反式 -1,2- 二氯乙烯形成了三元类共沸组合。这类共沸组合基本上由以下组成:约 18 至约 60 重量%的 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、约 17 至约 64 重量%的甲酸甲酯和约 18 至约 23 重量%的反式 -1,2- 二氯乙烯。这类共沸组合在约 14.7psia 压力下的沸点为约 31℃。

[0032] 通过实验发现, Z-F0-1336mzz、二甲氧基甲烷和反式 -1,2- 二氯乙烯形成了三元类共沸组合。这类共沸组合基本上由以下组成:约 1 至约 47 重量%的 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、约 35 至约 99 重量%的二甲氧基甲烷和约 1 至约 18 重量%的反式 -1,2- 二氯乙烯。这类共沸组合在约 14.7psia 压力下的沸点为约 41℃。

[0033] 本发明的共沸或类共沸组合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。

[0034] 本发明的共沸或类共沸组合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)、传热介质、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。

[0035] 本发明的一个实施方案提供了用于制备热塑性或热固性泡沫的方法。该方法包括将共沸或类共沸组合用作发泡剂,其中所述共沸或类共沸组合基本上由以下组成:(a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、(b) 反式 -1,2- 二氯乙烯、以及 (c) 第三组分,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合。

[0036] 本发明的另一个实施方案提供了用于制冷的方法。该方法包括使共沸或类共沸组合物冷凝,随后在待冷却的主体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、以及 (c) 第三组分,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0037] 本发明的另一个实施方案提供了将共沸或类共沸组合物用作溶剂的方法,其中所述共沸或类共沸组合物基本上由以下组成:(a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、(b) 反式 -1,2- 二氯乙烯、以及 c) 第三组分,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0038] 本发明的另一个实施方案提供了制备气溶胶产品的方法。该方法包括将共沸或类共沸组合物用作推进剂,其中所述共沸或类共沸组合物基本上由以下组成:(a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、(b) 反式 -1,2- 二氯乙烯、以及 (c) 第三组分,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0039] 本发明的另一个实施方案提供了将共沸或类共沸组合物用作传热介质的方法,其中所述共沸或类共沸组合物基本上由以下组成:(a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、(b) 反

式 -1,2- 二氯乙烯、以及 c) 第三组分,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0040] 本发明的另一个实施方案提供了用于灭火或阻燃的方法。该方法包括将共沸或类共沸组合物用作灭火剂或阻燃剂,其中所述共沸或类共沸组合物基本上由以下组成:(a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、(b) 反式 -1,2- 二氯乙烯、以及 (c) 第三组分,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0041] 本发明的另一个实施方案提供了将共沸或类共沸组合物用作电介质的方法,其中所述共沸或类共沸组合物基本上由以下组成:(a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、(b) 反式 -1,2- 二氯乙烯、以及 (c) 第三组分,其中反式 -1,2- 二氯乙烯和第三组分以有效量存在以与 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成共沸或类共沸组合物。

[0042] 许多方面和实施方案已在上文进行了描述,并且仅是示例性而非限制性的。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

[0043] 本文所描述的概念将在以下实施例中进一步描述,所述实施例不限制在权利要求中描述的本发明的范围。除非文中另有说明,所有百分比都按重量计。

[0044] 实施例 1- 环戊烷

[0045] 实施例 1 证实存在由 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、反式 -1,2- 二氯乙烯和环戊烷形成的共沸或类共沸组合物。在配有温度计的沸点计中加入 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),然后以计量好的增量加入环戊烷。测定并记录所得三元混合物在约 14.7psia 下的沸点温度 (参见表 1)。当将环戊烷加入到 Z-F0-1336mzz/ 反式 -1,2-DCE 混合物中时,观察到温度下降,表明形成了最低沸点的三元共沸物。已发现,在约大气压 (14.7psia) 下,该三元共沸组合物包含约 20 重量%的环戊烷、约 58 重量%的 Z-F0-1336mzz 和约 22 重量%的反式 -1,2-DCE,并且具有约 29°C 的沸点。当环戊烷含量从约 2 增加到约 53 重量%时,所得三元混合物的沸点变化约 1°C 或更小。因此这些组合物在该范围内表现出类共沸特性。

[0046] 表 1

[0047] Z-F0-1336mzz/ 反式 -1,2-DCE/ 环戊烷混合物在 14.7psia 下的沸点

[0048]

环戊烷的重量%	Z-FO-1336mzz 的重量%	反式-1,2-DCE 的重量%	温度(°C)
2.14	70.46	27.40	30.0
7.12	66.87	26.01	29.6
12.46	63.03	24.51	29.3
15.69	60.70	23.61	29.2
19.41	58.02	22.56	29.1
23.47	55.10	21.43	29.1
27.71	52.05	20.24	29.2
32.01	48.95	19.04	29.3
35.83	46.20	17.97	29.4
41.95	41.79	16.25	29.7
45.42	39.30	15.28	29.8
48.98	36.74	14.29	29.9
46.32	38.65	15.03	30.1
50.90	35.36	13.75	30.2
53.07	33.79	13.14	30.4

[0049] 实施例 2- 甲酸甲酯

[0050] 实施例 2 证实存在由 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、甲酸甲酯和反式 -1,2- 二氯乙烯形成的类共沸组合物。在配有温度计的沸点计中加入 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), 然后以计量好的增量加入甲酸甲酯。测定并记录所得三元混合物在约 14.7psia 下的沸点温度 (参见表 2)。当甲酸甲酯含量从约 17 重量% 增加到 约 64 重量% 时, 所得三元混合物的沸点未发生变化。因此这些组合物在该范围内表现出类共沸特性。

[0051] 表 2

[0052] Z-FO-1336mzz/ 反式 -1,2-DCE/ 甲酸甲酯混合物在 14.7psia 下的沸点

[0053]

甲酸甲酯的重量%	Z-FO-1336mzz 的重量%	反式-1,2-DCE 的重量%	温度(°C)
16.92	59.82	23.26	31.4
24.25	54.54	21.21	31.4
27.45	52.24	20.31	31.4
31.77	49.13	19.10	31.4
34.37	47.25	18.38	31.4
51.52	34.05	14.43	31.4
53.52	31.50	14.99	31.4
56.90	27.17	15.93	31.4
60.38	22.72	16.91	31.4
63.72	18.44	17.84	31.4

[0054] 实施例 3- 甲醇

[0055] 实施例 3 证实存在由 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、反式 -1,2- 二氯乙烯和甲醇形成的共沸或类共沸组合物。在配有温度计的沸点计中加入 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), 然后以计量好的增量加入甲醇。测定并记录所得三元混合物在约 14.7psia 下的沸点温度 (参见表 3)。当将甲醇加入到 Z-FO-1336mzz/ 反式 -1,2-DCE 混合物中时, 观察到温度下降, 表明形成了最低沸点的三元共沸物。已发现, 在约大气压 (14.7psia) 下, 该三元共沸组合物包含

约 3 重量%的甲醇、约 70 重量%的 Z-FO-1336mzz 和约 27 重量%的反式 -1,2-DCE,并且具有约 29℃的沸点。当甲醇含量从约 1 重量%增加到约 16 重量%时,所得三元混合物的沸点变化约 2℃或更小。因此这些组合物在该范围内表现出类共沸特性。

[0056] 表 3

[0057] Z-FO-1336mzz/ 反式 -1,2-DCE/ 甲醇混合物在 14.7psia 下的沸点

[0058]

甲醇的重量%	Z-FO-1336mzz 的重量%	反式-1,2-DCE 的重量%	温度℃
0.00%	72.00%	28.00%	30.00
1.17%	71.16%	27.67%	29.10
3.43%	69.53%	27.04%	29.10
4.53%	68.74%	26.73%	29.30
5.59%	67.97%	26.43%	29.50
6.64%	67.22%	26.14%	29.60
8.66%	65.77%	25.58%	29.60
9.64%	65.06%	25.30%	29.80
11.53%	63.70%	24.77%	30.20
13.35%	62.39%	24.26%	30.60
14.23%	61.75%	24.02%	30.80
15.09%	61.13%	23.77%	30.90
15.94%	60.52%	23.54%	31.00

[0059] 实施例 4- 全氟乙基异丙酮

[0060] 实施例 4 证实存在由 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯 (Z-FO-1336mzz)、反式 -1,2- 二氯乙烯 (反式 -1,2-DCE) 和全氟乙基异丙酮 (F- 乙基异丙酮) 形成的共沸或类共沸混合物。在配有温度计的沸点计中加入 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),然后以计量好的增量加入全氟乙基异丙酮。测定并记录所得三元混合物在约 14.7psia 下的沸点温度 (参见表 1)。当全氟乙基异丙酮含量从约 1 重量%增加到约 50 重量%时,所得三元混合物的沸点变化约 1℃或更小。因此这些组合物在该范围内表现出类共沸特性。

[0061] 表 4

[0062] Z-FO-1336mzz/ 反式 -1,2-DCE/F- 乙基异丙酮混合物在 14.7psia 下的沸点

[0063]

重量%	重量%	重量%	温度
F-乙基异丙酮	Z-FO-1336mzz	反式-1,2-DCE	(℃)
2.3	70.3	27.3	30.3
8.8	65.7	25.5	29.9
12.6	62.9	24.5	29.8
16.1	60.4	23.5	29.6
20.9	57.0	22.2	29.6
25.1	53.9	21.0	29.8
29.0	51.1	19.9	29.7
36.5	45.7	17.8	29.9
43.4	40.7	15.8	30.1
47.7	37.7	14.6	30.4
51.9	34.6	13.5	30.6

[0064] 实施例 5-DMM

[0065] 实施例 5 证实存在由 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (Z-FO-1336mzz)、二甲氧基甲烷 (DMM) 和反式-1,2-二氯乙烯 (反式-1,2-DCE) 形成的类共沸组合物。在配有温度计的沸点计中加入 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), 然后以计量好的增量加入二甲氧基甲烷。测定并记录所得三元混合物在约 14.7psia 下的沸点温度 (表 5)。当二甲氧基甲烷含量从约 35 重量%增加到约 99 重量%时, 所得三元混合物的沸点变化小于约 2°C。因此这些组合物在该范围内表现出类共沸特性。

[0066] 表 5

[0067] Z-FO-1336mzz/DMM/ 反式-1,2-DCE 混合物在 14.7psia 下的沸点

[0068]

DMM 的重量%	Z-FO-1336mzz 的重量%	反式-1,2-DCE 的重量%	温度(°C)
36.2	45.9	17.9	40.3
38.2	44.5	17.3	40.4
39.7	43.4	16.9	40.5
42.7	41.3	16.1	40.9
50.0	36.0	14.0	41.1
100.0	0.0	0.0	42.3