



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106893560 A

(43)申请公布日 2017.06.27

(21)申请号 201710126843.X

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2009.08.18

C09K 5/04(2006.01)

C08J 9/14(2006.01)

(30)优先权数据

C09K 3/30(2006.01)

61/089986 2008.08.19 US

C10M 171/00(2006.01)

12/542185 2009.08.17 US

(62)分案原申请数据

200980132434.4 2009.08.18

(71)申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 C.J.西顿 H.T.范 R.R.辛赫

R.赫尔斯 M.W.斯帕茨

D.P.威尔逊 S.F.亚纳 莫塔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐厚才 万雪松

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

1,1,1,2-四氟丙烯和1,1,1,2-四氟乙烷的  
类共沸组合物

(57)摘要

本申请涉及1,1,1,2-四氟丙烯和1,1,1,2-  
四氟乙烷的类共沸组合物。所提供的是基本上由  
1,1,1,2-四氟丙烯和1,1,1,2-四氟乙烷组成的  
类共沸组合物及其用途,包括用于制冷剂组合  
物、制冷系统、发泡剂组合物和气溶胶推进剂中。

1. 一种类共沸组合物,其基本上由有效量的1,1,1,2-四氟丙烯和1,1,1,2-四氟乙烷组成以形成类共沸组合物。

2. 一种可喷射组合物,包含待喷射材料和含有权利要求1的类共沸组合物的推进剂。

3. 根据权利要求2的可喷射组合物,其中所述待喷射材料包括药物、生物活性材料、除臭剂、芳香剂、喷发胶、清洁剂、蜡、助焊剂清除剂、抛光剂、室内清新剂、杀虫剂、食用油、或它们的组合。

4. 一种制冷剂组合物,包含权利要求1的类共沸组合物。

5. 一种冷却物品的方法,其包括冷凝权利要求4的制冷剂组合物,之后在待冷却物品附近蒸发所述制冷剂组合物。

6. 一种加热物品的方法,其包括在待加热物品附近冷凝权利要求4的制冷剂组合物,之后蒸发所述制冷剂组合物。

7. 一种发泡剂,包含权利要求1的类共沸组合物。

8. 一种泡沫预混合组合物,包含多元醇和权利要求7的发泡剂。

9. 一种可发泡组合物,包含权利要求1的类共沸组合物和至少一种热固性泡沫组分。

10. 权利要求9的可发泡组合物,其中所述的至少一种热固性组分包括能形成聚氨酯泡沫、酚醛泡沫或聚异氰脲酸酯泡沫的组合物。

11. 一种可发泡组合物,包含权利要求1的类共沸组合物和至少一种热塑性泡沫组分。

12. 权利要求11的可发泡组合物,其中所述热塑性泡沫组分包括聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、及这些的组合。

13. 一种再充装含有润滑剂和待替换的制冷剂的制冷剂系统的方法,包括以下步骤:  
(a) 从该制冷系统中除去所述待替换的制冷剂同时保留所述系统中的大部分所述润滑剂;  
和 (b) 将权利要求4的制冷剂组合物引入所述系统。

14. 一种改变制冷设备的方法,该制冷设备包括制冷剂和润滑剂,该制冷剂包括氯氟烃、氢氟烃、氢氯氟烃、氯氟烃、或它们的组合,该润滑剂包括矿物油、烷基苯、聚 $\alpha$ 烯烃、多元醇酯、聚亚烷基二醇、聚乙烯基醚、合成萘、氟化碳润滑剂或它们的组合,所述方法包括从该制冷设备中除去或泄漏至少一部分所述制冷剂并留下包含所述润滑剂的残余物,和将权利要求1的类共沸组合物加入所述残余物。

15. 一种溶剂,包含权利要求1所述的类共沸组合物。

## 1,1,1,2-四氟丙烯和1,1,1,2-四氟乙烷的类共沸组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是申请日为2009年8月18日、申请号为200980132434.4、名称为“1,1,1,2-四氟丙烯和1,1,1,2-四氟乙烷的类共沸组合物”的发明专利申请的分案申请。本申请要求于2008年8月19日提交的序列号为61/089,986的美国临时专利申请的权益。

### 技术领域

[0003] 本发明提供了1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)和1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)的类共沸组合物(azeotrope-like compositions)及其用途,包括用于制冷剂组合物、制冷系统、发泡剂组合物和气溶胶推进剂(propellants)中。

### 背景技术

[0004] 基于碳氟化合物(fluorocarbon)的流体已经发现在很多应用中广泛用于工业中,包括作为制冷剂、气溶胶推进剂、发泡剂、热传递介质和气体电介质。由于所怀疑的与这些流体中的一些的使用相关的环境问题,包括与其相关的相对高的全球变暖潜能,期望使用具有低或者甚至零臭氧消耗潜能的流体,例如氢氟烃(hydrofluorocarbons,“HFCs”),和具有低全球变暖潜能的流体。因此,期望使用不含氯氟烃(chlorofluorocarbons,“CFCs”)或氢氯氟烃(hydrochlorofluorocarbons,“HCFCs”)的流体。由于短大气寿命(这导致相对低的全球变暖潜能),因此烯烃类的使用也是期望的。另外,期望使用单组分流体或共沸混合物,其不会在沸腾和蒸发时分级。然而,由于共沸物形成不容易预测的事实,新型的、环境安全的、非分级混合物的识别是复杂的。工业上一直在寻求新的基于碳氟化合物的混合物,其提供替代选择并且被认为是CFCs和HCFCs的对环境更安全的替代物。特别令人感兴趣的是含有氢氟烃、氢氟烯烃(hydrofluorolefins,“HFOs”)和其它氟化化合物的混合物,其具有零臭氧消耗潜能和低全球变暖潜能。这种混合物是本发明的主题。

[0005] 本发明提供了有助于满足对CFCs和HCFCs替代品的持续需求的组合物。根据某些实施方案,本发明提供了含有1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)和1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)的类共沸组合物。本发明的优选组合物趋于表现出相对低的全球变暖潜能(“GWPs”)。相应地,这种组合物可以以极大的优势用在很多应用中,包括作为制冷剂、气溶胶、发泡剂和其它应用中CFCs、HCFCs和HFCs(例如HFC-134a)的替代物。这种类共沸组合物可以在已经利用HFC-134a而其中需要显著降低GWP的系统中作为替代物使用。另外,已经惊奇地发现可以形成HFO-1234yf和HFC-134a的类共沸组合物。由此,本发明提供了类共沸组合物的生产方法,包含合并足以产生类共沸组合物量的HFO-1234yf和HFC-134a。另外,已经发现本发明的类共沸组合物表现出使它们利于用作或用于制冷剂、气溶胶和发泡剂组合物的性能。由此,在其它的实施方案中,本发明提供了包含HFO-1234yf和HFC-134a的类共沸组合物的制冷剂组合物。

### 发明内容

[0006] 本发明提供了类共沸组合物,基本上由有效量的1,1,1,2-四氟丙烯和1,1,1,2-四氟乙烷组成以形成类共沸组合物。

[0007] 本发明还提供了一种再充装含有润滑剂和待替换的制冷剂的制冷剂系统的方法,包括以下步骤:(a)从制冷系统中除去所述待替换的制冷剂同时保留所述系统中的大部分润滑剂;和(b)将包含上述类共沸组合物的制冷剂组合物引入所述系统。

## 具体实施方式

[0008] 由此,本发明提供了含有1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)和1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)的类共沸组合物及其用途,包括用于制冷剂组合物、制冷系统、发泡剂组合物和气溶胶推进剂中。

[0009] 如在本文中使用的,术语“类共沸”意在以其广泛含义包括严格共沸的组合物和行为类似共沸混合物的组合物这两者。从基本原理来说,流体的热力学状态是通过压力、温度、液体组成和蒸汽组成来限定的。共沸混合物是具有两种或更多种组分的体系,其中所述液体组成和蒸汽组成在指定的压力和温度是相同的。实际上,这意味着共沸混合物的组分是恒沸的,在相变过程中不能被分开。本发明的类共沸组合物可以包括不形成新的类共沸体系的额外组分,或者不在第一蒸馏馏分中的额外组分。所述第一蒸馏馏分是蒸馏塔在全回流条件下显示稳态操作后所取的初馏分。确定组分的添加是否形成新的类共沸体系以在本发明之外的一种方式是在预期将把非共沸混合物分离成其独立组分的条件下蒸馏组合物的样品与所述组分。如果含有所述额外组分的混合物是非类共沸的,所述额外组分将从所述类共沸组分分馏。如果所述混合物是类共沸的,将获得一些有限量的含有所有混合物组分的第一蒸馏馏分,其是恒沸的或行为表现为单一物质。从此得出类共沸组合物的另一个特点是存在一系列的含有不同比例的相同组分的组合物,它们是类共沸的或者是恒沸的。术语“类共沸”和“恒沸”意在覆盖所有这类组合物。作为一个例子,众所周知,在不同压力下,给定共沸物的组成将至少轻微地变化,如同所述组合物的沸点。因此,A和B的共沸物代表独特的关系类型,但依赖于温度和/或压力具有可变的组成。因此,对于类共沸组合物,存在一系列的含有不同比例的相同组分的组合物,它们是类共沸的。所有这类组合物都意在被这里使用的术语类共沸所覆盖。本领域公认不可能预测共沸物的形成。(参见,例如美国专利No.5,648,017(第3栏,第64-65行)和美国专利No.5,182,040(第3栏,第62-63行),其都并入此处作为参考)。已经意外地发现了HFO-1234yf和HFC-134a形成类共沸组合物。

[0010] 根据某些优选实施方案,本发明的类共沸组合物包含有效量的HFO-1234yf和HFC-134a,并优选基本上由有效量的HFO-1234yf和HFC-134a组成。本文所用的术语“有效量”是指每种组分的量,其当与另一种组分结合时,导致形成本发明的类共沸组合物。本发明的类共沸组合物可以通过结合有效量的HFO-1234yf和HFC-134a来制备。本领域中已知的结合两种或更多种组分以形成组合物的各种方法中的任何一种都可以适用于本发明方法中以制备类共沸组合物。例如,HFO-1234yf和HFC-134a可以通过手工和/或机器进行混合、共混或接触,作为间歇或连续反应和/或工艺的一部分,或通过两个或更多个这样的步骤的结合。鉴于本文的公开,本领域技术人员根据本发明将能够容易地制备类共沸组合物而不需要进行过度的试验。

[0011] HFO-1234yf和HFC-134a以有效制备类共沸组合物的量存在。在一个实施方案中,

类共沸组合物中HF0-1234yf的存在量为约40重量%至少于100重量%，优选约50重量%至少于90重量%，并更优选约55重量%至约80重量%。在一个实施方案中，类共沸组合物中HFC-134a的存在量为大于0至约60重量%，优选约10重量%至约50重量%，并更优选约20重量%至约45重量%。通常本发明的类共沸组合物在约14.3psia压力下具有约-30.0℃至约-29.0℃的沸点。

[0012] 本发明的组合物在广泛的应用中具有实用性。例如，本发明的一个实施方案涉及发泡剂、作为可喷射(sprayable)组合物例如气溶胶组合物的一部分、作为清洁组合物和制冷剂组合物，所有这些都包含本发明的类共沸组合物。

[0013] 本发明的一个实施方案涉及包含一种或多种类共沸组合物的发泡剂。本发明的一个实施方案涉及形成热固性泡沫的方法，优选聚氨酯泡沫和聚异氰脲酸酯泡沫。正如本领域中众所周知的，所述方法一般包括提供本发明的发泡剂组合物，将所述发泡剂组合物(直接或间接地)加入可发泡组合物中，和在有效形成泡沫或多孔结构的条件下使该可发泡组合物反应。这些泡沫可以是开孔的或者闭孔的。根据本发明的泡沫实施方案，可以使用或者经调整而使用本领域中已知的任何方法，例如“Polyurethanes Chemistry and Technology”，Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY中描述的那些，其并入此处作为参考。一般地，这类优选的方法包括通过结合异氰酸酯、多元醇或多元醇混合物、包含一种或多种本发明组合物的发泡剂或发泡剂混合物、以及其它材料例如催化剂、表面活性剂和任选的阻燃剂、着色剂或其它添加剂来制备聚氨酯泡沫或聚异氰脲酸酯泡沫。

[0014] 在许多应用中方便的是以预混配方的方式提供聚氨酯或聚异氰脲酸酯的组分。最典型地，所述泡沫配方被预混成两种组分。异氰酸酯和任选的特定表面活性剂以及发泡剂组成第一组分，通常被称为“A”组分。多元醇或多元醇混合物、表面活性剂包括硅酮表面活性剂、催化剂包括胺催化剂、发泡剂、阻燃剂、和其它异氰酸酯反应性组分组成第二组分，通常被称为“B”组分。所述发泡剂含有本发明的类共沸组合物和任选的烃、卤代烃、产生CO<sub>2</sub>的材料、或它们的组合。优选地，所述卤代烃包含氯氟烃、氢氯氟烃、氢氟烃、或它们的组合。所述发泡剂组分在多元醇预混合组合物中的存在量通常为多元醇预混合组合物重量的约1wt.%至约30wt.%。所述多元醇组分可以是在制备聚氨酯泡沫或聚异氰脲酸酯泡沫时以已知的方式与异氰酸酯反应的任意多元醇。可用的多元醇包括以下一种或多种：含有蔗糖的多元醇；含有苯酚、酚醛树脂的多元醇；含有葡萄糖的多元醇；含有山梨醇的多元醇；含有甲基葡萄糖苷的多元醇；芳香聚酯多元醇；甘油；乙二醇；二乙二醇；丙二醇；聚醚多元醇与乙烯基聚合物的接枝共聚物；聚醚多元醇与聚脲的共聚物；或它们的组合。所述多元醇组分在多元醇预混合组合物中的存在量通常为多元醇预混合组合物重量的约60wt.%至约95wt.%。所述多元醇预混合组合物接下来包含表面活性剂组分，其为硅酮表面活性剂和任选的额外的非硅酮表面活性剂。所述表面活性剂在多元醇预混合组合物中的存在量通常为多元醇预混合组合物重量的约0.5wt.%至约5.0wt.%。所述多元醇预混合组合物接下来包含催化剂，其优选是胺。优选叔胺。优选的胺包括：N,N-二甲基环己基胺、二甲基乙醇胺、N,N,N',N',N"-五甲基二亚乙基三胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、以及三乙胺。所述催化剂在多元醇预混合组合物中的存在量通常为多元醇预混合组合物重量的约0.1wt.%至约3.5wt.%。

[0015] 通过有机多异氰酸酯和上述多元醇预混合组合物反应可以形成适合形成聚氨酯泡沫或聚异氰脲酸酯泡沫的可发泡组合物。任何有机多异氰酸酯都可以用于聚氨酯泡沫或聚异氰脲酸酯泡沫的合成中,包括脂肪族和芳香族多异氰酸酯。适合的有机多异氰酸酯包括聚氨酯化学领域公知的脂肪族、脂环族、芳脂族、芳香族和杂环异氰酸酯。这些在例如美国专利4,868,224、3,401,190、3,454,606、3,277,138、3,492,330、3,001,973、3,394,164、3,124,605和3,201,372中进行了描述。作为优选的一类是芳香族多异氰酸酯。代表性的有机多异氰酸酯对应于下式:

[0016]  $R(NCO)_z$

[0017] 其中R是多价的有机基团,其是脂肪族基、芳烷基、芳香族基或它们的组合,z是对应于R价态的整数并且至少为2。

[0018] 因此,聚氨酯泡沫或聚异氰脲酸酯泡沫被容易地通过将A和B方组分合并在一起而制备,通过手工混合(对于小制剂)并优选地采用机器混合技术来形成块、板、层压体、现场浇注板和其它物品、喷涂施加的泡沫、泡沫等等。任选地,其它成分例如防火剂、着色剂、辅助发泡剂、甚至其它的多元醇可以作为第三料流加入到混合头或反应位点。然而,最优选地,它们都加入上述的一个B组分中。也可以加入常规的阻燃剂,优选地以不超过反应物重量的约20%的量添加。

[0019] 本发明的方法和体系也包括形成含有根据本发明的发泡剂的单组分泡沫,优选聚氨酯泡沫。在某些优选实施方案中,一部分发泡剂包含在泡沫形成剂中,优选通过溶解于在容器内压力下是液体的泡沫形成剂中,第二部分发泡剂作为单独的气相存在。在这种体系中,所述包含的/溶解的发泡剂在很大程度上发挥作用以造成泡沫的膨胀,所述的单独气相运转以对所述泡沫形成剂施加推进力。这种单组分体系典型地并优选地包装在容器中,例如气溶胶型罐中,因此本发明的发泡剂优选提供泡沫的膨胀和/或能量以从所述包装传送泡沫/可发泡材料,并优选两者都有。在某些实施方案中,这种体系和方法包括将全配制的体系(优选异氰酸酯/多元醇体系)装入包装中并在该包装中加入根据本发明的气态发泡剂,该包装优选为气溶胶型罐。

[0020] 除了前述成分,在泡沫的制备中可以包括其它成分,例如染料、填料、颜料等等。在本发明的共混物中可以加入分散剂和泡孔稳定剂。本文中所用的常规填料包括,例如硅酸铝、硅酸钙、硅酸镁、碳酸钙、硫酸钡、硫酸钙、玻璃纤维、炭黑和二氧化硅。如果使用,所述填料的存在量按重量计通常为每100份多元醇约5份至100份。本文可用的颜料可以是任意常规颜料例如二氧化钛、氧化锌、氧化铁、氧化锑、铬绿、铬黄、铁蓝、富铁黄土(iron blue siennas)、钼铬红(molybdate oranges)和有机颜料如对位红、联苯胺黄、甲苯胺红、墨粉(toners)和酞菁类。所制备的聚氨酯泡沫或聚异氰脲酸酯泡沫的密度可以从每立方英尺约0.5磅至每立方英尺约60磅,优选每立方英尺约1.0-20.0磅,最优选每立方英尺约1.5-6.0磅变化。所获得的密度是以下的函数:多少本发明公开的发泡剂或发泡剂混合物加上辅助发泡剂例如水或其它助发泡剂的量,存在于A和/或B组分中,或可选择地在制备泡沫的时候加入。这些泡沫可以是硬质、软质或半硬质泡沫,并且可以具有闭孔结构、开孔结构或开孔和闭孔的混合物。这些泡沫被用于各种众所周知的应用,包括但不限于,绝热、缓冲、漂浮、包装、粘合剂、孔隙填充、工艺品和装饰、以及冲击吸收。

[0021] 使用本发明的组合物也可生产热塑性泡沫。例如,常规聚苯乙烯和聚乙烯配方可

以与所述组合物以常规方式结合以生产硬质泡沫。热塑性泡沫组分的实例包括聚烯烃,例如聚苯乙烯。热塑性树脂的其它实例包括聚乙烯、乙烯共聚物、聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。在某些实施方案中,热塑性可发泡组合物是一种可挤出的组合物。人通常还认识到所述热塑性可发泡组合物可以包括辅助剂,例如成核剂、阻燃或防火材料、泡孔调节剂、泡孔压力调节剂等。

[0022] 关于热塑性泡沫,优选的方法通常包括将根据本发明的发泡剂引入热塑性材料中,然后使所述热塑性材料经受有效引起发泡的条件。例如,将发泡剂引入热塑性材料的步骤可以包括将发泡剂引入含有热塑性聚合物的螺杆挤出机中,和引起发泡的步骤可以包括降低热塑性材料上的压力从而引起发泡剂的膨胀并促成材料的发泡。合适的热塑性聚合物非排它地包括,聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、及它们的组合。本领域技术人员通常将理解,特别是鉴于本文的公开,本发明发泡剂的形成和/或加入到可发泡组合物中的顺序和方式一般不会影响本发明热固性泡沫或热塑性泡沫的操作性。还考虑了在某些实施方案中,当在超临界状态或接近超临界状态时可能希望利用本发明组合物作为发泡剂。

[0023] 本发明的类共沸组合物也可以用作制冷剂组合物。本发明的制冷剂组合物可以用在任意的各种制冷系统中,包括空气调节、制冷、热泵系统等。在某些优选实施方案中,本发明的组合物可以用在最初设计使用HFC制冷剂例如HFC-134a的制冷系统中。本发明的优选组合物往往表现出许多HFC-134a和其它HFC制冷剂的合意性质,包括不易燃性或低易燃性,以及和常规HFC制冷剂一样低或更低的GWP。此外,本发明组合物的相对恒定沸腾的性质使它们甚至比在许多应用中用作制冷剂的某些常规HFCs更为合意。

[0024] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以用来翻新制冷系统,其含有制冷剂和通常与其一起使用的润滑剂,该制冷剂包含氯氟烃、氢氟烃、氢氯氟烃、氯氟烃或其组合。例如矿物油、烷基苯(AB)、聚 $\alpha$ 烯烃(PAO)、多元醇酯(POE)、聚亚烷基二醇(PAG)、聚乙烯基醚(PVE)、合成萘、氟化碳润滑剂(fluorolubricant)或它们的组合。该方法包括从制冷设备中除去或者泄漏至少部分所述制冷剂,并留下包含所述润滑剂的残余物,和将本发明的类共沸组合物加入所述残余物中。本发明的优选制冷组合物可以用在含有通常与CFC、HCFC和/或CFC制冷剂一起使用的润滑剂例如矿物油、硅油等的制冷系统中,或可以与其它传统上与这些制冷剂一起使用的润滑剂一起使用。优选地,本发明的方法包括再充装含有润滑剂和待替换的制冷剂的制冷系统,包括以下步骤:(a)从制冷系统中除去所述待替换的制冷剂同时保留所述系统中的大部分润滑剂;和(b)将本发明的组合物引入所述系统。此处所用的术语“大部分”一般指润滑剂的量,其至少是除去制冷剂之前制冷系统中含有的润滑剂量的约50%(按重量计)。优选地,根据本发明的系统中大部分润滑剂是制冷系统中原始含有的润滑剂的至少约60%的量,更优选至少约70%的量。此处所用的术语“制冷系统”一般指任意系统或设备、或这些系统或设备的任意部件或部分,其采用制冷剂为一个空间提供冷却从而加热另一个空间。这类制冷系统包括,例如空调器包括汽车空气调节、电冰箱、冷冻机、运输制冷系统、商业制冷系统等。制冷系统也可以包括热泵系统,其中作为合意的益处加热是通过冷凝制冷剂物流提供的和冷却部分或蒸发器从周围环境或其它能量流提取热量用于这种加热中。

[0025] 各种已知方法中的任一种都可以用来从制冷系统中除去待替换的制冷剂同时除

去少于主要部分的系统中含有的润滑剂。例如,因为制冷剂相对于常规的烃基润滑剂例如矿物油、烷基苯(AB)、聚 $\alpha$ 烯烃(PAO)、多元醇酯(POE)、聚亚烷基二醇(PAG)、氟化碳润滑剂等是相当易挥发的(制冷剂的沸点一般小于10℃,而润滑剂的沸点一般大于200℃)。在其中润滑剂是烃基润滑剂的实施方案中,除去步骤可以容易地通过将制冷剂以气体状态抽出含有液体润滑剂的制冷系统来进行。这种除去可以以本领域中已知的许多方式中的任一种来完成,包括使用制冷剂回收系统,例如由Robinair of Ohio制造的回收系统。或者,可以将经冷却的排空的制冷剂容器连接到制冷系统的低压侧使得气态制冷剂被吸入所述排空的容器中并除去。此外,可以将压缩机连接到制冷系统以将制冷剂从系统泵送到排空的容器。鉴于上述公开,本领域技术人员将能够容易地除去系统的制冷剂进料而不除去大部分润滑剂,并填充根据本发明的所公开的HFC-134a和HF0-1234yf的类共沸共混物。

[0026] 可以从系统中除去制冷剂的另一种方式是在泄漏、软管渗透或系统故障的情况下,其中操作员不在制冷剂除去中发挥主动作用,而是系统密封的性质、建造材料或操作条件引起制冷剂除去。如果是这种情况,操作员“打开(tops off)”还没有除去全部制冷剂装料的系统。这在汽车空调系统中是常规操作,其中用户体验到降低的性能,维修商或家庭用户自己再充装所述系统,使HF0-1234yf进入最初为HFC-134a设计的系统,或者使HFC-134a进入最初为HF0-1234yf设计的系统。这将构成部分充装,但将允许根据本发明的HFC-134a和HF0-1234yf的类共沸共混物。在本发明中可以使用将本发明的制冷剂组合物引入到制冷系统中的各种方法中的任一种。例如,一种方法包括将制冷剂容器连接到制冷系统的低压侧并打开制冷系统压缩机以将制冷剂引入系统中。在这种实施方案中,所述制冷剂容器可以放在秤上,从而可以监测进入系统的制冷剂组合物的量。当希望量的制冷剂组合物已经引入系统时,停止充装。可选择地,本领域技术人员已知的大量充装工具是可商购的。因此,鉴于上述公开,本领域技术人员能够容易地将本发明的制冷剂组合物引入根据本发明的制冷系统中而不需要进行过度试验。

[0027] 根据某些其它的实施方案,本发明提供了包含本发明制冷剂的制冷系统以及通过冷凝和/或蒸发本发明的组合物产生加热或冷却的方法。在某些优选的实施方案中,根据本发明冷却制品的方法包括冷凝包含本发明类共沸组合物的制冷剂组合物,之后在待冷却制品附近蒸发所述制冷剂组合物。某些优选的加热制品的方法包括在待加热制品附近冷凝包含本发明类共沸组合物的制冷剂组合物,之后蒸发所述制冷剂组合物。鉴于本文中的公开,本领域技术人员将能够容易地根据本发明加热和冷却制品而不需要进行过度试验。

[0028] 在另一个实施方案中,本发明的类共沸组合物可以用作可喷射组合物中的推进剂,单独使用或者与已知的推进剂结合使用。所述推进剂组合物包含本发明的类共沸组合物,更优选基本上由本发明的类共沸组合物组成,甚至更优选由本发明的类共沸组合物组成。待喷射的活性成分与惰性成分、溶剂和其它材料一起也可以存在于可喷射混合物中。优选地,所述可喷射组合物是气溶胶。合适的待喷射活性材料包括但不限于:化妆品材料如除臭剂、芳香剂和喷发胶;清洁剂、蜡、助焊剂清除剂(defluxing agent)、抛光剂、室内清新剂(room freshener)、杀虫剂、食用油、以及药物或其它生物活性物质,包括药材如抗哮喘和抗口臭药物,或任意上述物质的组合。本发明的类共沸组合物的其它用途包括用作溶剂、清洗剂等。本领域技术人员将能够容易地调整本发明组合物以用在这些应用中而不需要进行过度试验。

## [0029] 实施例

[0030] 下列非限定性实施例用于解释本发明。

## [0031] 实施例1

[0032] 使用由在上部带有冷凝器的真空夹套管组成的沸点计,该沸点计另装有石英温度计。在沸点计中装入约17.41gHF0-1234yf,然后以小的、经测定的增量加入HFC-134a。当HFC-134a加入到HF0-1234yf时观察到温度降低,表明形成了二元最低沸点共沸物。从大于约0至约60重量%HFC-134a,该组合物的沸点保持低于HF0-1234yf的沸点或在HF0-1234yf沸点的附近。HFC-134a的正常沸腾温度为约-26.3℃。表1中所示的二元混合物显示组合物沸点不高于HF0-1234yf的沸点。所述组合物在这个范围表现出共沸和/或类共沸性质。

## [0033] 表1

[0034] 在14.3psia HF0-1234yf/HFC-134a组合物

| T (°C)        | Wt.% HF0-1234yf | Wt.% HFC-134a |
|---------------|-----------------|---------------|
| -28.97        | 100.0           | 0.00          |
| -29.13        | 97.81           | 2.19          |
| -29.63        | 89.83           | 10.17         |
| -29.66        | 86.27           | 13.73         |
| -29.86        | 75.89           | 24.11         |
| [0035] -29.91 | 71.29           | 28.71         |
| -29.92        | 65.16           | 34.84         |
| -29.91        | 60.68           | 39.32         |
| -29.81        | 56.27           | 43.73         |
| -29.67        | 52.71           | 47.29         |
| -29.38        | 47.10           | 52.90         |
| -29.16        | 43.38           | 56.62         |

## [0036] 实施例2

[0037] 将HF0-1234yf和HFC-134a的类共沸组合物(按质量计50/50)装入仪表化的汽车空调系统,并在典型的正常操作条件下进行测试。所述条件作为机动车运行过程中经历的条件规定于Society of Automotive Engineers (SAE) Standard J2765中。为了排除压缩机循环和系统控制对结果的影响,对35℃、45℃和50℃环境温度在代表全负荷冷却的条件评估系统。表2示出了来自这些测试的结果。较低的排放温度和较高的抽吸压力使这种类共沸混合物在制冷和热泵运行中具有吸引力。较低的排放温度增加了系统润滑剂、材料和制冷剂本身在热稳定方面的鲁棒性(robustness)。较高的抽吸压力与混合物的较高的排放压力相抗衡;但是,这允许进一步的热交换器优化以达到能量节约使用。

## [0038] 表2

[0039] 使用HF0-1234yf和HFC-134a的类共沸组合物的MAC测试结果

[0040]

| 条件*               |               | I45  | M45   | H45   | I50  | I35  | M35  | H35   |
|-------------------|---------------|------|-------|-------|------|------|------|-------|
| 排放温度℃             | 共混物           | 79.8 | 90.47 | 103.4 | 88.4 | 74.6 | 87.9 | 101.1 |
|                   | 单独 HFC-134a   | 89.7 | 105.7 | 121.0 | 97.2 | 82.6 | 99.3 | 113.5 |
|                   | 单独 HFO-1234yf | 80.2 | 93.0  | 105.4 | 87.6 | 73.8 | 88.4 | 101.5 |
| 排放压力 MPa          | 共混物           | 1.94 | 2.02  | 1.99  | 2.21 | 1.65 | 1.73 | 1.71  |
|                   | 单独 HFC-134a   | 1.91 | 1.92  | 1.90  | 2.20 | 1.60 | 1.63 | 1.63  |
|                   | 单独 HFO-1234yf | 1.82 | 1.87  | 1.86  | 2.06 | 1.53 | 1.59 | 1.89  |
| 蒸发温度℃             | 共混物           | 9.4  | 2.4   | -0.2  | 13.1 | 10.5 | 2.6  | -0.1  |
|                   | 单独 HFC-134a   | 9.3  | 2.5   | 0.9   | 12.9 | 10.7 | 3.8  | 2.0   |
|                   | 单独 HFO-1234yf | 10.0 | 3.9   | 2.2   | 13.0 | 10.8 | 4.5  | 3.0   |
| 抽吸压力 kPa          | 共混物           | 432  | 316   | 275   | 487  | 446  | 314  | 272   |
|                   | 单独 HFC-134a   | 383  | 267   | 235   | 434  | 403  | 277  | 238   |
|                   | 单独 HFO-1234yf | 404  | 294   | 258   | 446  | 411  | 293  | 253   |
| 系统冷却能力, kW        | 共混物           | 4.13 | 6.47  | 8.16  | 4.40 | 5.10 | 7.51 | 9.55  |
|                   | 单独 HFC-134a   | 4.26 | 6.67  | 8.22  | 4.51 | 5.12 | 7.97 | 9.71  |
|                   | 单独 HFO-1234yf | 4.26 | 6.59  | 8.25  | 4.42 | 4.97 | 7.68 | 9.52  |
| 系统效率, COP (kW/kW) | 共混物           | 2.1  | 1.3   | 1.1   | 2.0  | 2.9  | 1.7  | 1.4   |
|                   | 单独 HFC-134a   | 2.3  | 1.5   | 1.1   | 2.2  | 3.1  | 1.8  | 1.4   |
|                   | 单独 HFO-1234yf | 2.2  | 1.4   | 1.1   | 2.1  | 3.0  | 1.7  | 1.3   |

[0041] \*由SAE Standard J2765规定的条件,其中:

[0042] I35=在35℃的环境温度汽车空转。

[0043] I45=在45℃的环境温度汽车空转。

[0044] I50=在50℃的环境温度汽车空转。

[0045] M35=在35℃的环境温度汽车处于35-45mph的中速。

[0046] M45=在45℃的环境温度汽车处于35-45mph的中速。

[0047] H35=在35℃的环境温度汽车处于65-80mph的高速。

[0048] H45=在45℃的环境温度汽车处于65-80mph的高速。

[0049] 组合物是单独的HFC-134a、单独的HFO-1234yf以及HFC-134a和HFO-1234yf按质量计50/50的共混物。

[0050] 虽然本发明已经参考优选的实施方案进行了特别的展示和描述,但本领域技术人员将容易理解在不背离本发明精神和范围的情况下可以进行各种改变和改进。权利要求意在解释为覆盖公开的实施方案、上述已经讨论过的替代选择和它们的所有等同方式。