



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107384322 A

(43)申请公布日 2017. 11. 24

(21)申请号 201710711940.5

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(22)申请日 2009.07.30

代理人 赵苏林 邹雪梅

(30)优先权数据

61/084997 2008.07.30 US

61/099382 2008.09.23 US

12/511954 2009.07.29 US

(51)Int.Cl.

G09K 5/04(2006.01)

(62)分案原申请数据

200910163337.3 2009.07.30

(71)申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 R.赫尔斯 R.R.辛格 J.贝克

R.G.理查 R.S.巴苏 H.T.范

I.尚克兰

权利要求书2页 说明书25页 附图12页

(54)发明名称

含有二氟甲烷和氟取代的烯烃的组合物

(57)摘要

本发明公开含有多氟烯烃和HFC-32的组合物。此类组合物特别用于固定致冷和空调设备。

1. 传热组合物,其包含:

(a) 二氟甲烷(R-32),其量为该组合物中反式-HFO-1234ze和R-32的总重量的70重量%-95重量%;

(b) 反式-HFO-1234ze,其量为该组合物中反式-HFO-1234ze和R-32的总重量的5重量%-30重量%;

(c) 第三组分,其是五氟乙烷(R-125);

其中所述组合物具有不大于1000的全球变暖潜势。

2. 传热组合物,其包含:

(a) 二氟甲烷(R-32),其量为该组合物中反式-HFO-1234ze和R-32的总重量的45重量%-55重量%;

(b) 反式-HFO-1234ze,其量为该组合物中反式-HFO-1234ze和R-32的总重量的45重量%-55重量%;

(c) 1,1-二氟乙烷(R-152a);

其中所述组合物具有不大于500的全球变暖潜势。

3. 权利要求1的传热组合物,其中所述组合物由70-95%重量的HFC-32和5-30%重量的反式HFO-1234ze和HFC-125组成,所述含量各自均按相对于该组合物中的反式HFO-1234ze和HFC-32的总重量测定。

4. 权利要求1的传热组合物,其中所述组合物由75-95%重量的HFC-32和5-25%重量的反式HFO-1234ze和HFC-125组成,所述含量各自均按相对于该组合物中的反式HFO-1234ze和HFC-32的总重量测定。

5. 传热组合物,其包含:

(a) 二氟甲烷(R-32),其量为该组合物中HFO-1234yf和R-32的总重量的50重量%-70重量%;

(b) HFO-1234yf,其量为该组合物中HFO-1234yf和R-32的总重量的30重量%-50重量%;

(c) 五氟乙烷(HFC-125);

其中所述组合物具有不大于1000的全球变暖潜势。

6. 权利要求5的传热组合物,其中所述组合物由50-70%重量的HFC-32和30-50%重量的HFO-1234yf和HFC-125组成,所述含量各自均按相对于该组合物中的HFO-1234yf和HFC-32的总重量测定。

7. 权利要求1-6中任一项的传热组合物,其中所述组合物的容量基本不低于R-22、R-404A、R-407C、R-410A或R-507中的至少一种,及它们的任何两种或更多种的组合在低温应用中的容量。

8. 权利要求1-6中任一项的传热组合物,其中所述组分(a)、所述组分(b)和所述组分(c),当有组分(c)时,以有效提供传热组合物的量存在,使所述组合物的容量基本不低于R-22、R-134a、R-404A、R-407C、R-410A或R-507中的至少一种,及它们的任何两种或更多种的组合在中温应用中的容量。

9. 将热传递至流体或体或从流体或体传出的方法,该方法包括使权利要求1-6中任一项的组合物相变并在所述相变期间与所述流体或体进行热交换。

10. 包含依据权利要求1-6中任一项的组合物的致冷系统,所述系统选自机动车空调系统、住宅空调系统、商场空调系统、住宅冷柜系统、住宅冰箱系统、商场冷柜系统、商场冰箱系统、冷却器空调系统、冷却器致冷系统、热泵系统,及它们的两种或更多种的组合。

含有二氟甲烷和氟取代的烯烃的组合物

[0001] 本申请是分案申请,其母案是申请日为2009年7月30日、申请号为201410210405.8、发明名称为“含有二氟甲烷和氟取代的烯烃的组合物”的申请。该分案申请也是分案申请,其母案是申请日为2009年7月30日、申请号为200910163337.3、发明名称为“含有二氟甲烷和氟取代的烯烃的组合物”的申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请(作为部分继续申请)涉及并要求2008年7月3日提交的国际申请号PCT/US2008/069139的优先权,后者依次又要求2007年7月6日提交的11/773959的优先权。本申请也涉及(作为部分继续申请)并要求以下每一份美国申请的优先权:2006年6月26日提交的同时待审的美国申请号11/475605,其依次要求2005年6月24日提交的临时申请60/693853的优先权,且其作为部分继续申请也涉及以下每一份美国正式(regular)申请:10/694,273;10/695,212;10/694,272,这些申请的每一份于2003年10月27日提交。本申请也涉及并要求以下每一份美国申请的优先权:2006年3月20日提交美国申请号11/385,259(目前正在审查中),其依次要求2003年10月23日提交的美国申请号10/695,212的权益(现已放弃);和2006年6月4日提交的正在审查的11/757782,其依次要求2003年10月27日提交的正在审查的美国申请号10/694,272的优先权。本申请也涉及并要求以下每一份美国临时申请的优先权:2008年9月23日提交的美国临时申请号61/099,382和2008年7月30日提交的美国临时申请号61/084,997。本段落中特别提及的每份申请如同在下文中充分阐明一样,通过引用结合到本文中。

发明领域

[0004] 本发明涉及在多种应用中具有效用的组合物、方法和系统,包括尤其是传热系统如致冷系统。在优选的方面,本发明涉及含有二氟甲烷和至少一种多氟烯烃(multi-fluorinated olefin)和/或至少一种氟碘烃(fluoroiodocarbon)的致冷剂组合物,并且涉及这样的组合物在固定式致冷和空调设备中的优选的用途。

[0005] 背景

[0006] 已发现氟烃基流体广泛用于许多商业和工业应用中,包括作为系统例如空调、热泵和致冷系统中的工作流体,在这些用途中例如作为气溶胶抛射剂、作为起泡剂(blowing agents)和作为气态电介质(gaseous dielectrics)。

[0007] 市场上有前途的传热流体必须满足某些非常特殊的物理、化学和经济方面的性质,并且在某些情况下必须满足物理、化学和经济方面的性质的非常严格的组合。而且,现有许多不同类型的传热系统和传热设备,而在许多情况下,重要的是用于此类系统的传热流体应具有符合个别系统需要的各种性质的特殊组合。例如,基于蒸汽压缩循环的系统通常涉及致冷剂的相变,即在相对低压下,通过热吸收将致冷剂由液体转变为蒸汽相,并在相对升高的压力下压缩蒸汽,通过在这样的相对升高的压力和温度下除热,将该蒸汽冷凝成液相,然后减压重新开始该循环。

[0008] 例如,多年来,某些氟烃已经在许多应用中为许多热交换流体,如致冷剂的优选成

分。氟代烷烃,如氯氟甲烷和氯氟乙烷,由于它们独特的化学和物理性质(如热容、可燃性、在工作状态下的稳定性,以及与用于该系统的润滑剂(如果使用任何润滑剂的话)的可混和性)的组合,在应用包括空调和热泵应用中作为致冷剂业已获得广泛的应用。而且,通常用于蒸汽压缩系统的许多致冷剂或者是单一的成分流体,或者是非共沸的、共沸的混合物。

[0009] 近年来,有关对地球大气和气候的潜在危害的关注增加,并且在这方面,某些基于氯的化合物已被鉴定为特别成问题的。含氯组合物(如氯氟烃(CFCs)、氢氯氟烃(HCFCs)等)作为空调和致冷系统中的致冷剂的用途由于与许多此类化合物有关的臭氧耗竭特性而变得不受欢迎。

[0010] 因此,对提供用于致冷和热泵应用的可供选择的新氟烃和氢氟烃化合物有日益增加的需求。例如,通过使用不会破坏臭氧层的非含氯致冷剂化合物,如氢氟烃(HFCs),替代含氯致冷剂以更新含氯致冷剂系统将变得迫切需要。

[0011] 有关许多现有的致冷剂的另一个关切的问题是许多这样的产物引起全球变暖的趋势。这种特征通常被测量为全球变暖潜势(global warming potential)(GWP)。化合物的GWP为该化学物质相对于已知的参照分子,即CO₂(其GWP=1)对温室效应的潜在贡献的量子度。例如,以下的已知致冷剂具有以下的全球变暖潜势:

[0012]

致冷剂	GWP
R410A	1975
R-507	3850
R404A	3784
R407C	1653

[0013] 虽然上述致冷剂中的每一种已被证明在许多方面有效,但这些物质已日益变得不太优选,因为使用具有GWPs大于约1000的物质越来越不受欢迎。因此,存在对这些和其它现有的具有不合需要的GWPs的致冷剂的替代品的需求。

[0014] 因此,存在对新的氟烃和氢氟烃化合物和组合物的不断增加的需求,这些化合物和组合物应为对迄今为止用于这些和其它应用领域的组合物的有吸引力的替代品。例如,通过用不会破坏臭氧层、不引起不需要的全球变暖的水平,且同时将满足此类系统对用作传热物质的物质的所有其它严格必要条件的致冷剂组合物替代现有的致冷剂,以更新某些系统,包括含氯和某些含HFC的致冷系统已变得非常迫切。

[0015] 至于性能特征,本申请已意识到,任何潜在的替代品致冷剂还必需具有许多最广泛使用的流体中存在的那些特性,如优良的传热性、化学稳定性、低或无毒性、低或非可燃性和润滑剂相容性等。

[0016] 至于使用的效率,重要的是应注意到,致冷剂热力学性能或能效(energy efficiency)的损失可通过因对电能增加的需求所产生的矿物燃料使用增加而具有继发性环境影响。

[0017] 而且,对于致冷剂替代品的普遍认可的要求是有效且无须对目前使用现有致冷剂,如含CFC的致冷剂的常规蒸汽压缩技术进行主要的工程改造。

[0018] 因此,申请人意识到对组合物,且特别是传热组合物的需求,这样的组合物有效用于大量的应用领域,包括蒸汽压缩加热和冷却系统和方法中,同时避免上述的一种或多种

缺点。

[0019] 申请人也意识到在许多应用中,润滑剂相容性具有特别的重要性。更尤其是,对于与用于大多数致冷系统的压缩机装置中使用的润滑剂相容的致冷流体是非常迫切需要的。不幸的是,许多非含氯的致冷流体,包括HFC's,在传统使用CFC's和HFC's的各种类型的润滑剂,包括例如矿物油、烷基苯或聚(α -烯烃)中是相对不溶的和/或不可混溶的。为了使致冷流体-润滑剂组合在压缩致冷、空调和/或热泵系统中以所需的效率水平工作,润滑剂应该在宽的操作温度范围内充分溶于致冷流体中。这样的溶解度降低润滑剂的粘度并使之更容易地流过整个系统。在缺乏这样的溶解性时,润滑剂趋向于在致冷、空调或热泵系统的蒸发器的盘管,以及系统的其它部件中沉积下来,从而降低系统的效能。

[0020] 对于许多应用而言,易燃性是另一个重要的性质。即在许多应用,包括尤其是传热应用中,使用非可燃性或具有相对低的易燃性的组合物应认为或者是重要的,或者是必要的。如在此所用的,术语“非可燃性”指根据2002年颁布的ASTM标准E-681测定法(其通过引用结合到本文中)测定为不燃烧的化合物或组合物。不幸的是,可希望用于致冷剂组合物的许多HFC's并非是不燃烧的。例如,氟代烷二氟乙烷(HFC-152a)和氟代烯烃1,1,1-三氟丙烯(HFO-1243zf)各自为易燃的,因而不能单独有效地用于许多应用领域。

[0021] 已经有人提出具有至少5个碳原子的氟取代的烯烃的高级氟代烯烃用作致冷剂。Smutny的美国专利号4,788,352涉及具有至少某种程度的不饱和度的氟化的C₅-C₈化合物的制备。Smutny的专利鉴定已知为具有作为致冷剂、杀虫剂、电介质流体、传热流体、溶剂和在各种化学反应中的中间体的用途的此类高级烯烃。(见第1栏,11-22行)。

[0022] 虽然Smutny描述的氟化烯烃可在传热应用中具有某种程度的有效性,相信此类化合物也可具有某些缺点。例如,这些化合物中的一些可趋向于攻击底物(substrates),特别是通用塑料如丙烯酸树脂和

[0023] ABS树脂。而且,Smutny描述的高级烯烃化合物在某些应用中也可以是不太合乎需要的,因为作为Smutny描述的杀虫剂活性的结果,可出现此类化合物的潜在毒性水平。而且,这样的化合物可具有太高的沸点,以致它们在某些应用领域不能用作致冷剂。

[0024] 概述

[0025] 根据本发明的一个方面,申请人发现上述的一种或多种需要,以及可能的其它需要可通过组合物、优选传热组合物,且甚至更优选含有二氟甲烷(R-32)和至少一种第二组分(以及在某些优选的实施方案中基本由二氟甲烷和至少一种第二组分组成)的传热组合物和系统而得到满足,第二组分选自C₂-C₅多氟烯烃,优选包含至少一种C₃-C₅四-或五-氟烯烃,且甚至更优选至少一种四氟丙烯。在本发明该方面的高度优选的实施方案中,至少一种C₃-C₅多氟烯烃含有(以及在某些实施方案中基本含有)一种或多种具有末端-CF₃部分和具有不超过一个氟取代基的不饱和末端碳的化合物。在高度优选的实施方案中,本组合物包含(以及本方法使用)二氟甲烷(R-32)和1,1,1,3-四氟丙烯(HFO-1234ze,包括所有异构体)和/或1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)和/或1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO 1225ye)。

[0026] 对于其中多氟代化合物具有至少一个Br取代基的本发明的实施方案,优选该化合物不包含氢。在这样的实施方案中,通常还优选Br取代基在不饱和碳上,且甚至更优选Br取代基在非末端不饱和碳上。该类型的一个实施方案为CF₃CB_r=CF₂,包括所有的异构体。

[0027] 在某些实施方案中,所述组合物还包含至少一种选自C₂-C₃氟代烷烃、CF₃I,及它

们的组合的第三组分。如在此所用的,术语“氟代C2-C3烷烃”意指具有2或3个碳原子和至少一个氟取代基的烷烃。在本发明的该方面的某些优选实施方案中,第二和/或第三组分用作易燃性减弱剂(flammability reducing agent)。如在此所用的,术语易燃性减弱剂指相对于单独的二氟甲烷的易燃性,具有减少该组合物的易燃性的净效应的化合物或化合物的组合。在某些优选的实施方案中,第三组分选自氟代乙烷类。

[0028] 术语“HF0-1234”用于本文指所有的四氟丙烯。所述四氟丙烯中包括1,1,1,2-四氟丙烯(HF0-1234yf)和顺式和反式1,1,1,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)的两种异构体。术语HF0-1234ze用于本文通常指1,1,1,3-四氟丙烯,而不管其是否为顺式-或反式-形式。术语“顺式HF0-1234ze”和“反式HF0-1234ze”用于本文以分别描述1,1,1,3-四氟丙烯的顺式-和反式-形式。因此,术语“HF0-1234ze”在其范围内包括顺式HF0-1234ze、反式HF0-1234ze,以及这些异构体的所有组合和混合物。

[0029] 本发明也提供利用本发明组合物的方法和系统,包括传热的方法和系统,以及在HF0-1225传热系统中替代现有的传热流体的方法和系统,以及选择根据本发明的传热流体代替一种或多种HF0-1225传热流体的方法。在优选的实施方案中,用于选择替代的传热流体的方法和系统包括选择传热流体,以替代HF0-1225传热系统中一种或多种以下的传热流体:R-22、R-134a、R-404A、R-407C、R-410A、R-507,以及这些流体的任何两种或更多种的组合。

[0030] 附图简述

[0031] 图1-12为三元组合物(其也显示本发明的某些优选组合物的二元组合物)的每种组分在不同浓度时的容量与已知致冷剂的容量基本相配的曲线图,如在其实施例中所述。

[0032] 优选实施方案的详细描述

[0033] -----

[0034] 本申请包括至少下列实施方案:

[0035] 1. 传热组合物,其包含:

[0036] (a) 包含二氟甲烷(R-32)的第一组分;

[0037] (b) 选自C2-C5多氟烯烃的第二组分;

[0038] (c) 和任选的至少一种第三组分,所述第三组分选自C2-C3氟代烷烃、CF₃I,及它们的组合。

[0039] 2. 实施方案1的传热组合物,其中所述第二组分包含至少一种C3-C5四-或五-氟烯烃。

[0040] 3. 实施方案1的传热组合物,其中所述第二组分包含至少一种具有末端-CF₃部分和具有不超过一个氟取代基的不饱和末端碳的C3-C5四-或五-氟烯烃。

[0041] 4. 实施方案3的传热组合物,其中所述第二组分包含至少一种具有末端-CF₃部分和具有不超过一个氟取代基的不饱和末端碳的C3-C5四-或五-氟烯烃,包括1,1,1,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)。

[0042] 5. 实施方案4的传热组合物,其中所述至少一种具有末端-CF₃部分和具有不超过一个氟取代基的不饱和末端碳的C3-C5四-或五-氟烯烃包括1,1,1,3-四氟丙烯(反式HF0-1234ze)。

[0043] 6. 实施方案5的传热组合物,其中所述组合物包含从约3-约98%重量的HFC-32和

从约2-约97%重量的反式HF0-1234ze,其各自均按相对于该组合物中的反式HF0-1234ze和HFC-32的总重量测定。

[0044] 7.实施方案5的传热组合物,其中所述组合物包含从约45-约55%重量的HFC-32和从约45-约55%重量的反式HF0-1234ze,其各自均按相对于该组合物中的反式HF0-1234ze和HFC-32的总重量测定。

[0045] 8.实施方案5的传热组合物,其中所述组合物包含从约70-约95%重量的HFC-32和从约5-约30%重量的反式HF0-1234ze,其各自均按相对于该组合物中的反式HF0-1234ze和HFC-32的总重量测定。

[0046] 9.实施方案5的传热组合物,其中所述组合物包含从约3-约20%重量的HFC-32和从约80-约97%重量的反式HF0-1234ze,其各自均按相对于该组合物中的反式HF0-1234ze和HFC-32的总重量测定。

[0047] 10.实施方案3的传热组合物,其中所述第二组分包含至少一种具有末端-CF₃部分和具有不超过一个氟取代基的不饱和末端碳的C3-C5四-或五-氟烯烃,包括1,1,1,2-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0048] 11.实施方案10的传热组合物,其中所述组合物包含从约10-约90%重量的HFC-32和从约10-约90%重量的HF0-1234yf,其各自均按相对于该组合物中的HF0-1234yf和HFC-32的总重量测定。

[0049] 12.实施方案11的传热组合物,其中所述组合物包含从约20-约40%重量的HFC-32和从约60-约80%重量的HF0-1234yf,其各自均按相对于该组合物中的HF0-1234yf和HFC-32的总重量测定。

[0050] 13.实施方案11的传热组合物,其中所述组合物包含从约70-约90%重量的HFC-32和从约10-约30%重量的HF0-1234yf,其各自均按相对于该组合物中的HF0-1234yf和HFC-32的总重量测定。

[0051] 14.实施方案11的传热组合物,其中所述组合物包含少于约3%重量的HFC-32和从约95-约99.5%重量的HF0-1234yf,其各自均按相对于该组合物中的HF0-1234yf和HFC-32的总重量测定。

[0052] 15.实施方案11的传热组合物,其中存在所述第三组分,且其选自氟代乙烷、氟代烯烃,以及这些化合物的任何两种或更多种的组合。

[0053] 16.实施方案1的传热组合物,其中所述第一组分、所述第二组分和所述第三组分,当存在第三组分时,以有效提供传热组合物的量存在,使所述组合物的容量基本不低于R-22、R-404A、R-407C、R-410A或R-507中的至少一种,及它们的任何两种或更多种的组合在低温应用中的容量。

[0054] 17.实施方案1的传热组合物,其中所述第一组分、所述第二组分和所述第三组分,当有第三组分时,以有效提供传热组合物的量存在,使所述组合物的容量基本不低于R-22、R-134a、R-404A、R-407C、R-410A或R-507中的至少一种,及它们的任何两种或更多种的组合在中温应用中的容量。

[0055] 18.将热传递至流体或体或从流体或体传出的方法,该方法包括使实施方案1的组合物相变并在所述相变期间与所述流体或体进行热交换。

[0056] 19.包含依据实施方案1的组合物的致冷系统,所述系统选自机动车空调系统、住

宅空调系统、商场空调系统、住宅冷柜系统、住宅冰箱系统、商场冷柜系统、商场冰箱系统、冷却器空调系统、冷却器致冷系统、热泵系统,及它们的两种或更多种的组合。

[0057] 20.选择用于现有的传热系统的组合物的方法,该方法包括:

[0058] a)以充分允许的逼近现有传热系统所用的流体容量的方式分析现有传热系统;

[0059] b)逼近两种或更多种传热组合物的容量,所述两种或更多种组合物包含:

[0060] (i)包含二氟甲烷(R-32)的第一组分;

[0061] (ii)选自C2-C5多氟烯烃的第二组分;

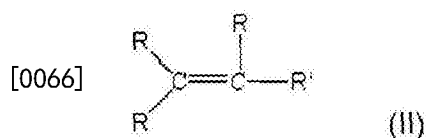
[0062] (iii)和任选的至少一种第三组分,其选自C2-C3氟代烷烃、CF₃I,及它们的组合;

和

[0063] c)选择用于现有传热系统的所述两种或更多种传热组合物的至少一种。

[0064] 21.传热组合物,其包含:

[0065] (a)至少一种式I的氟代烯烃:



[0067] 其中每个R独立为Cl、F、Br、I或H,

[0068] R'为(CR₂)_nY,

[0069] Y是CRF₂,

[0070] 和n是0或1,和

[0071] (b)二氟甲烷(HFC-32)。

[0072] 22.实施方案21的传热组合物,其具有不大于约1000的全球变暖潜势(GWP)。

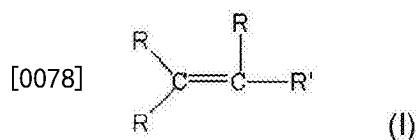
[0073] 23.实施方案21的组合物,其中所述至少一种氟代烯烃包含至少一种四氟丙烯(HFO-1234)。

[0074] 24.包含实施方案21的组合物的传热流体,其中所述组合物包含至少约70%重量的依据式I的化合物和至少约5%重量的HFC-32。

[0075] 组合物

[0076] 本发明的某些实施方案的一个优点是提供具有异常易燃性的组合物,同时在所需范围内保留其它重要的特性。申请人意识到,R-32和HFO-1234yf两者具有在室温下可测量的自燃极限(flame limits)。然而,申请人注意到,本发明组合物中化合物的燃烧风险(flame hazard)似优于其它HFCs如R-152a和HCs如R-290。对这些物质的易燃性排序的一个方法是测量每种化合物的火焰速度。已报道(Jabbour)R-32、R-152a和R-290的最大火焰速度分别为6.7、23.0和38.5cm/s。HFO-1234yf的火焰速度经测量为1.5cm/s。火焰速度测量被设计为于室温下测量。因为在室温下HFO-1234yf是非可燃的,火焰速度不能与其它值直接比较,但预期HFO-1234ze(E)的火焰速度小于HFO-1234yf的火焰速度应是合理的。这将意味着R-32和HFO-1234ze和/或HFO-1234yf的混合物将具有小于6.7cm/s的火焰速度。与不同的物质比较,如果第一种物质具有比第二种物质更低的火焰速度,则第一种物质将具有相对于第二种物质更低的稳定的火焰传播的可能性。

[0077] 在优选的实施方案中,本发明的至少一种多氟烯烃化合物包括以下式I化合物:



[0079] 其中每个R独立为Cl、F、Br、I或H,

[0080] R' 为 $(CR_2)_nY$,

[0081] Y是 CRF_2 ,

[0082] 和n是0、1、2或3,优选0或1,然而通常优选当Br存在于该化合物中时,则该化合物无氢。在某些实施方案中,Br不存在于该化合物中。

[0083] 在高度优选的实施方案,Y是 CF_3 ,n是0或1(最优选为0)和其余的Rs(包括R'中的Rs)中的至少一个为F,且优选R不是Br或当Br存在时,该化合物不含氢。

[0084] 一般来说,申请人相信上文确定的式I化合物通常是有效的,并且一般在传热组合物中以及特别是在致冷剂组合物中显示出效用。也发现本发明的组合物用作起泡剂组合物、增容剂、气溶胶、抛射剂、芳香剂、增香剂、溶剂组合物和发泡剂(inflating agent)组合物。然而,申请人吃惊和意外地发现,具有符合上述结构式的结构的某些化合物与其它此类化合物比较,显示出非常合乎需要的低水平毒性。可容易地理解,这种发现具有潜在的经济优势和不仅在配制致冷剂组合物,而且还在配制含有符合上述结构式的某些相对毒性化合物的任何和所有组合物时具有益处。更特别是,申请人相信,相对低毒性水平与式II化合物有关,优选其中Y是 CF_3 ,n是0或1,其中在不饱和末端碳上的至少一个R是H,其余的Rs中的至少一个是F或Cl。申请人也相信此类化合物的所有结构、几何和立体异构体都是有效的且有利地具有低毒性。

[0085] 在某些优选的实施方案中,本发明的多氟化合物包含C3或C4氢氟氯烯烃(hydrofluorochloroolefin) (“HFCO”),尤其是C3HFCO,且更优选根据式I的化合物,其中Y是 CF_3 ,n是0,在不饱和末端碳上的至少一个R是H,且其余的Rs中的至少一个是Cl。HFCO-1233是这样的优选化合物的一个实例。

[0086] 在高度优选的实施方案中,特别是在含有上述低毒性化合物的实施方案中,n是0。在某些高度优选的实施方案中,本发明的组合物包含一种或多种四氟丙烯,包括HF0-1234yf、(顺式)HF0-1234ze和(反式)HF0-1234ze,以及这些化合物中的两种或更多种的组合。虽然(顺式)HF0-1234ze和(反式)HF0-1234ze的特性在至少某些方面是不同的,但期望这些化合物各自适合于或者单独或者与其它化合物(包括其立体异构体)一起用于上述有关的各种应用、方法和系统中。例如,(反式)HF0-1234ze可由于其相对低的沸点($-19^{\circ}C$)优选用于某些系统中,而(顺式)HF0-1234ze(沸点 $+9^{\circ}C$)可优选用于其它应用中。当然,顺式-和反式-异构体的组合很可能在许多实施方案中是可接受的和/或优选的。因此,应该理解术语“HF0-1234ze”和1,3,3,3-四氟丙烯指任何一种或两种立体异构体,且该术语的使用意欲指明顺式-和反式-形式的每一种适用于和/或有用于所述目的,除非另外指明。

[0087] HF0-1234化合物是已知的物质并且列于化学文摘数据库中。通过各种饱和和不饱和含卤素C₃化合物催化的蒸汽相氟化作用制备氟代丙烯如 $CF_3CH=CH_2$ 描述于美国专利号2,889,379;4,798,818和4,465,786中,这些文献的每一篇通过引用结合到本文中。也通过引用结合到本文中的EP 974,571公开通过在升高的温度下,在蒸汽相中用基于铬的催化剂,或在液相中用KOH、NaOH、Ca(OH)₂或Mg(OH)₂的醇溶液接触1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-

245fa), 制备1,1,1,3-四氟丙烯。此外, 制备根据本发明的化合物的方法一般描述于相关的同时待审的题目为“制备氟代丙烯的方法”的美国专利申请(代理人案卷号(H0003789(26267)))中, 其也通过引用结合到本文中。

[0088] 用于本发明的其它优选的化合物包括五氟丙烯(包括其所有的异构体(如, HF0-1225))、四-和五-氟丁烯(包括其所有的异构体(如HF0-1354和HF0-1345))。当然, 本发明的组合物可含有本发明广泛范围内或本发明的任何优选的范围内的任何两种或更多种化合物的组合。

[0089] 相信本发明的组合物, 特别是包含HF0-1234(包括HF0-1234ze和HF0-1234yf)的那些组合物具有成为一些重要理由的有利的特性。例如, 申请人相信(至少部分基于数学模型), 本发明的氟代烯烃对大气化学将没有本质的负面作用, 与一些其它氟化物质比较, 是对臭氧耗竭的可以忽略的因素。因此, 本发明的优选组合物具有基本上不引起臭氧耗竭的优点。优选的组合物与目前使用的许多氢氟烷烃比较, 也基本不引起全球的变暖。

[0090] 当然, 调节组合物的特殊性质(例如成本)的其它化合物和/或组分也可包括在本发明组合物中, 并且所有这样的化合物和组分存在于本发明的宽范围内。

[0091] 在某些优选的形式中, 本发明的组合物具有不大于约1000, 更优选不大于约500, 且甚至更优选不大于约150的全球变暖潜势(GWP)。在某些实施方案中, 本发明的组合物的GWP不大于约100, 且甚至更优选不大于约75。如在此所用的, “GWP”以相对于二氧化碳的GWP和100年时间视界(time horizon)进行测量, 如在“臭氧耗竭的科学评价(The Scientific Assessment of Ozone Depletion), 2002, 世界气象学协会的全球臭氧研究和监测计划(World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project)的报告(其通过引用结合到本文中)中所定义的”。

[0092] 在某些优选的形式中, 本发明的组合物也优选具有不大于0.05, 更优选不大于0.02和甚至更优选约0的臭氧耗竭潜势(ODP)。如在此所用的, “ODP”如在“臭氧耗竭的科学评价(The Scientific Assessment of Ozone Depletion), 2002, 世界气象学协会的全球臭氧研究和监测计划(World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project)的报告(其通过引用结合到本文中)中所定义”。

[0093] 本发明组合物中所含的多氟烯烃, 特别是式I化合物, 且甚至更特别是HF0-1234化合物的量可在宽范围内变化, 这取决于具体的应用, 且含有超过痕量和少于100%的化合物的组合物在本发明的宽范围内。而且, 本发明的组合物可以是共沸的、共沸混合物样的或非共沸的。在优选的实施方案中, 本组合物包含式I化合物, 优选HF0-1234和更优选HF0-1234ze和/或HF0-1234yf, 优选HF0-1234ze和/或HF0-1234yf的量从约5%重量-约99%重量, 且更优选从约5%重量-约95%重量。许多另外的化合物或组分, 包括润滑剂、稳定剂、金属减活剂、腐蚀抑制剂、阻燃剂(flammability suppressants), 以及调节所述组合物的特殊性质(例如成本)的其它化合物和/或组分也可包括在本组合物中, 并且所有这样的化合物和组分存在于本发明的宽范围内。

[0094] 期望HFC-32存在的量可以在本发明的宽范围中广泛地变化。在优选的实施方案中, 存在于所述组合物中的HFC-32的量基于流体所需的传热容量, 典型地基于其中将使用或存在流体的系统进行选择。对于其中组合物被使用或意欲用于最初设计使用R-22、R-134a、R-404A、R-407C、R-410A、R-507中的一种或多种(此后为方便起见(但决不限于)称为

“现有致冷剂组(refrigerant group)”的系统的实施方案而言,二氟甲烷优选以约1wt%-约95wt%,更优选以约1wt%-约80wt%,甚至更优选以约3wt%-约75wt%,且甚至更优选以约5wt%-约70wt%的量存在于组合物中。

[0095] 在某些优选的实施方案中,第一组分除包含R-32外,还包含CO₂,后者的量优选不大于约5wt%的组合物。

[0096] 本发明组合物的第二组分也可以在本发明的宽范围中广泛地变化。在优选的实施方案中,特殊的第二组分及其在所述组合物中的量基于整个组合物降低易燃性的能力进行选择。对于其中组合物被使用或意欲用于最初设计使用现有致冷剂组中的一种或多种致冷剂的系统的实施方案而言,第二组分优选以约5-约99%重量的组合物的量存在于组合物中。在其它优选的实施方案中,第二组分以约20-约95%重量的组合物的量存在。

[0097] 对于具有第三组分的根据第二个方面的那些实施方案而言,第三组分的量也可以在本发明的宽范围内广泛地变化。在优选的实施方案中,第三组分存在于组合物中的量也基于所需的传热特性、特别地和有效地基于组合物的热容量进行选择,并且所有这样的量均在本发明范围内。在某些优选的实施方案中,本发明的第三组分以约1-约99%重量的组合物的量存在于传热组合物中。如上所述,当存在第三组分时,其优选为氟代乙烷,优选一氟乙烷(HFC-161)、二氟乙烷(HFC-152a)、三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)和五氟乙烷(HFC-125)。

[0098] 因此,申请人认识到,本发明的某些组合物可以以较大的优势用于许多应用中。例如,本发明包括与以下应用领域有关的方法和组合物:传热应用、泡沫和起泡剂应用、抛射剂应用、可喷雾组合物应用、灭菌应用、气溶胶应用、增容剂应用、芳香剂和增香剂应用、溶剂应用、清洁应用、发泡剂应用及其它应用。相信本领域技术人员无须过多的实验,将能容易地使本发明组合物适用于任何一种和全部的此类应用。

[0099] 传热组合物

[0100] 本发明的组合物一般适用于传热应用,即作为加热介质和/或冷却介质,包括作为蒸发冷却剂。

[0101] 关于蒸发冷却应用,使本发明的组合物或者直接地或者间接地与要冷却的体接触,并且此后在这样的接触的同时使之蒸发或沸腾,优选的结果是在根据本发明的组合物中的沸腾气体从要冷却的体中吸热。在这样的应用中,可优选通过将液体喷雾或施用于要冷却的体上,使用本发明的组合物,优选流体形式的组合物。在其它蒸发冷却应用中,可优选使根据本发明的流体组合物从相对高压容器中逸出而进入相对低压环境,其中要冷却的体或者直接地或者间接地与装有本发明的流体组合物的容器接触,优选无须回收或再压缩逸出的气体。对这一类型实施方案的一个特殊应用是饮料、食品品种、新鲜物品等的自冷却(selfcooling)。在本文描述的本发明之前,先前的组合物,如HFC-152a和HFC-134a曾用于这样的应用中。然而,最近此类组合物被负面地看待于这样的应用中,因为将这些物质释放到大气中会引起负面的环境影响。例如,由于这些化学品的高全球变暖性质以及可因其使用而产生的对环境的有害作用,美国EPA已决定在该应用中使用此类先有化学品是不可接受的。本发明的组合物由于其如本文所述的低的全球变暖潜势和低臭氧耗竭的可能性,将在这方面具有显著的优点。此外,期望本发明组合物也发现与电或电子元件(或者在制备期间或者在加速寿命试验期间)的冷却有关的显著效用。在一加速寿命试验中,以快速连续的

次序顺序加热和冷却所述组分以模拟所述组分的使用。因此,这样的应用在半导体和计算机主板(board)生产工业中具有特殊的优点。在这方面,本发明组合物的另一个优点是当它们用于有关的此类应用时有望显示为触摸式的(contagious)电学特性。另一种蒸发冷却应用包括暂时引起液流中断通过管道的方法。优选地,这样的方法包括使该管道,如水从中流过的水管,与根据本发明的流体组合物接触,并使本发明的流体组合物在接触导管的同时进行蒸发,以冷冻其中所含的液体,并由此暂时阻止液流通过管道。这样的方法具有能对这样的导管,或连接这些导管的系统在施用本组合物的位置的下游位置进行有关的维护保养或其它待进行的工作的显著优点。

[0102] 虽然期望本发明的组合物可包含宽范围量的本发明的化合物,一般优选本发明的致冷剂组合物包含至少约50%重量,且甚至更优选至少约70%重量的组合物的量的根据式I的化合物,且甚至更优选HF0-1234(包括HF0-1234ze和HF0-1234yf)。在某些实施方案中,优选本发明的传热组合物包含反式HF0-1234ze。在某些优选的实施方案中,优选本发明的传热组合物包含至少约80%重量,且甚至更优选至少约90%重量的HF0-1234,且甚至更优选HF0-1234yf和/或HF0-1234ze。在某些实施方案中,本发明的传热组合物包含顺式HF0-1234ze和反式HF0-1234ze,优选顺式:反式重量比从约1:99-约10:99,更优选从约1:99-约5:95,且甚至更优选从约1:99-约3:97。

[0103] 本发明使用的氢氟烯烃的相对量优选选择产生具有所需传热容量、特别是冷却容量,且优选同时是非可燃性的传热流体。如在此所用的,术语“非可燃性”指如通过ASTM E-681测定的、在空气中以所有比例存在的非可燃性流体。

[0104] 本发明的组合物可包含用于促进和提供某些功能性给组合物,或在某些情况下减少组合物的成本的其它组分。例如,根据本发明的致冷剂组合物,尤其是用于蒸汽压缩系统的那些组分,包括通常为约30-约50%重量的组合物的量的润滑剂。而且,本发明的组合物也可包含共-致冷剂(co-refrigerant),或增容剂,如丙烷,用于增加润滑剂的相容性和/或溶解性的目的。这样的增容剂,包括丙烷、丁烷和戊烷,优选以约0.5-约5%重量的组合物的量存在。表面活性剂和增溶剂的组合也可加入到本组合物中,以增加油的溶解度,如美国专利号6,516,837公开的,该文献的公开内容通过引用结合到本文中。用于使用氢氟烃(hydrofluorocarbon)(HFC)致冷剂的致冷机的通常使用的致冷润滑剂如多元醇酯(Polyol Esters)(POEs)和聚烷二醇(Poly Alkylene Glycols)(PAGs)、PAG油、硅油、矿物油、烷基苯(ABs)和聚(α -烯烃)(PAO)可以使用本发明的致冷剂组合物。可市售获得的矿物油包括购自Witco的Witco LP 250(注册商标)、购自Shrieve Chemical的Zerol 300(注册商标)、购自Witco的Sunisco 3GS和购自Calumet的Calumet R015。可市售获得的烷基苯润滑剂包括Zerol 150(注册商标)。可市售获得的酯包括新戊基二醇二壬酸酯(dipelargonate),其可作为Emery2917(注册商标)和Hatcol 2370(注册商标)获得。其它有用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和氟代酯。在某些情况下,烃基油对由碘代烃(iodocarbon)组成的致冷剂具有足够的溶解度,碘代烃和烃油的组合可能比其它类型的润滑剂更稳定。因此,这样的组合可具有优点。优选的润滑剂包括聚烷二醇和酯。聚烷二醇在某些实施方案中是高度优选的,因为它们目前用于特殊的应用领域如移动式空调(mobile air-conditioning)。当然,可使用不同类型的润滑剂的不同混合物。

[0105] 在某些优选的实施方案中,传热组合物包含从约10%-约95%重量的式I化合物,

更优选一种或多种HFO-1234化合物,和从约5%-约90%重量的R-32。

[0106] 因此,本发明的方法、系统和组合物一般适用于有关的广泛种类的传热系统且特别是致冷系统,如空调(包括固定式和移动式空调系统两者)、致冷、热泵系统等。在某些优选的实施方案中,本发明的组合物用于固定式致冷系统,如固定式空调装置和最初设计使用R-22、R-134a、R-404A、R-407C、R-410A、R-507中的一种或多种的固定式致冷系统。本发明的优选实施方案趋向于显示这些现有的致冷剂的许多所需特征,包括与HFO-1225致冷剂的GWP一样低的或更低的GWP和与此类致冷剂的容量一样高的或更高的容量和基本类似于或基本相称,且优选与此类致冷剂一样高或高于此类致冷剂的容量。特别是,申请人已认识到,本发明组合物的某些优选实施方案趋向于显示出相对低的全球变暖潜势("GWPs"),优选低于约1000,更优选低于约500,且甚至更优选低于约150的商业致冷系统等。

[0107] 目前许多现有致冷系统适用于有关的现有致冷剂,相信本发明的组合物可经修改而适用于许多此类系统(或者经系统修饰,或者不经系统修饰)。

[0108] 一般来说,本发明的优选的传热组合物在所使用的温度和压力的大部分范围内,且可能在整个范围内都是非共沸的。这就是说,各组分的混合物产生具有非恒定沸点温度的液体,因此在蒸发器和冷凝器中产生称为“温度滑移(temperature glide)”的现象。“温度滑移”是在非共沸物质冷凝或蒸发时发生的温度改变。这种滑移优选考虑与本发明的方法和组合物方面有关,以提供与被替代的致冷剂组合物最有效地相配的组合物。在单一组分或共沸混合物中,温度滑移为0。R-407C为一种非共沸混合物,其在典型应用中具有5℃的滑移,且在某些优选的实施方案中,本组合物在实际应用或预期使用的条件下产生约5℃或更低的温度滑移。

[0109] 也相信本组合物适合作为许多目前用于其它应用(如气溶胶、起泡剂等)的组合物的替代品,如在本文别处所阐明的。

[0110] 本发明的组合物的特别优选的实施方案如下所述。

[0111] 基于HFC-32/HFO-1234yf的组合物

[0112] 在本发明的一个优选的实施方案中,所述组合物包含占主要比例的第一组分,且优选基本由,且甚至更优选由HFC-32组成,而第二组分包含并优选基本由,且甚至更优选由HFO-1234yf组成。在这样的实施方案中,基于HFC-32和HFO-1234yf的总重量计,一般优选HFC-32存在于组合物中的量为约10-约90%重量的组合物,更优选为约20-约90%重量的组合物,且甚至更优选为约25-约85%重量的组合物。然而,申请人注意到,在某些实施方案中,优选甚至少于10%重量的HFC-32。例如,对于其中意欲使用所述组合物或将组合物用作HFC-134a的替代品的那些实施方案而言,通常优选组合物中包含相对少量,如小于约5%且甚至更优选小于约3%的HFC-32。事实上,在某些此类HFC-134a的替代实施方案中,组合物中包含一定量的HFC-32可能是合乎需要的,该量小于基于HFC-32和HFO-1234yf的总重量计的1%。

[0113] 如上所述,在此类优选实施方案中的组合物也包含含HFO-1234yf的第二组分。在某些这样的实施方案中,第二组分包含主要比例的HFO-1234yf,且优选基本由,且甚至更优选由HFO-1234yf组成。存在于组合物中的HFO-1234yf的量优选为从约10-约90%重量的组合物,更优选从约10-约80%重量的组合物,且甚至更优选从约15-约75%重量的组合物。

[0114] 根据本发明的某些优选的实施方案,特别是或优选地涉及其中组合物意欲用作R-

404A的替代品(replacement)或代用品(alternative)的实施方案,存在于组合物中的HF0-1234yf的量,基于HF0-1234yf和HFC-32的总重量计,为从约40%-约80%重量,更优选从约50%-约80%重量,且甚至更优选为约60%-约80%重量。申请人已发现,在该范围内的组合物提供具有比许多标准致冷剂(包括R-410A和R-404A)低得多的全球变暖潜势(GWP),且同时显示出在商业上可与此类先前使用的致冷剂(包括特别是R-410A和R-404A)相比较的性能参数的致冷剂流体。这样的性能的一个量度由95°F环境温度及AHRI“A”条件提供。根据这样的测量,申请人令人吃惊地和/或有利地发现,含从约30-约50%重量的HF0-1234yf(相对于组合物中HF0-1234yf和HFC-32的总重量)的本发明组合物能够提供与用于致冷剂如R-22的排出温度的参数的良好匹配,同时仍然达到与容量和效率有关的可接受的性能参数。对于这样的实施方案,含约35-约45%重量的HF0-1234yf,且甚至更优选含约40%重量的HF0-1234yf的组合物(相对于组合物中HF0-1234yf和HFC-32的总重量)是特别优选的。

[0115] 根据本发明的某些优选的实施方案,存在于组合物中的HF0-1234yf的量,基于组合物中的HF0-1234yf和HFC-32的总重量计,为从约10%-约50%重量,且更优选从约20-约40%重量,且甚至更优选为约10%-约30%重量。申请人发现,在这些范围内的组合物提供具有比许多标准致冷剂(包括R-404a和R-410A)低得多的全球变暖潜势(GWP),且同时显示出在商业上可与此类先前使用的致冷剂(包括特别是R-410A、R-404a和R-22)相比较的性能参数的致冷剂流体。这样的性能标准的一个量度由95°F环境温度及AHRI“A”条件提供。

[0116] 申请人令人吃惊地和/或有利地发现,含从约60%-约80%重量的HF0-1234yf(相对于组合物中HF0-1234yf和HFC-32的总重量)的本发明组合物能够提供相对于致冷剂如R-404a的容量和效率的参数的良好匹配,同时仍然达到与排出温度有关的可接受的性能参数。对于这样的实施方案,含约65-约85%重量的HF0-1234yf,且甚至更优选含约70%重量的HF0-1234yf的组合物(相对于组合物中HF0-1234yf和HFC-32的总重量)是特别优选的,尤其是用作R404a的替代品。

[0117] 申请人令人吃惊地和/或有利地发现,含从约10-约50%重量的HF0-1234yf(相对于组合物中HF0-1234yf和HFC-32的总重量)的本发明组合物能够提供相对于致冷剂如R-410A的容量和效率的参数的良好匹配,同时仍然达到与排出有关的可接受的性能参数。对于这样的实施方案,含约20-约40%重量的HF0-1234yf,且甚至更优选含约30%重量的HF0-1234yf的组合物(相对于组合物中HF0-1234yf和HFC-32的总重量)是特别优选的。

[0118] 基于HFC-32/HF0-1234ze的组合物

[0119] 在本发明的一个优选的实施方案中,所述组合物包含占主要比例的第一组分,且优选基本由,且甚至更优选由HFC-32组成,而第二组分包含并优选基本由,且甚至更优选由HF0-1234ze,且甚至更优选由反式HF0-1234ze组成。在这样的实施方案中,一般优选HFC-32存在于组合物中的量为约3-约98%重量的组合物,更优选为约10-约95%重量的组合物,且甚至更优选在某些实施方案中,特别是意欲作为或用作404a或410A的替代品的那些实施方案中,为约40-约95%重量的组合物。

[0120] 如上所述,在此类优选实施方案中的组合物也包含含HF0-1234ze的第二组分。在某些这样的实施方案中,第二组分包含主要比例的HF0-1234ze,优选反式HF0-1234ze,且优选基本由,且甚至更优选由HF0-1234ze(优选反式HF0-1234ze)组成。存在于组合物中的HF0-1234ze(优选反式HF0-1234ze)的量优选为从约2-约97%重量的组合物,更优选从约5-

约90%重量的组合物,且甚至更优选在某些实施方案中,为从约5-约60%重量的组合物。

[0121] 根据本发明的某些优选的实施方案,存在于组合物中的HF0-1234ze (优选反式HF0-1234ze) 的量,基于组合物中HF0-1234ze和HFC-32的总重量计,为从约25%-约85%重量。申请人已发现,在该范围内的组合物提供具有比许多标准致冷剂(包括R-410A) 低得多的全球变暖潜势(GWP),且同时显示出在商业上可与此类先前使用的致冷剂(包括特别是R404A、R410A和R-22) 相比较的性能参数的致冷剂流体。这样的性能的一个量度由95°F环境温度及AHRI “A” 条件提供。

[0122] 根据这样的测量,申请人令人吃惊地和/或有利地发现,含从约50-约70%重量的HF0-1234ze (相对于组合物中HF0-1234ze和HFC-32的总重量) 的本发明组合物能够提供用于致冷剂如R-22的排出温度的参数的良好匹配,同时仍然达到与容量和效率有关的可接受的性能参数。对于这样的实施方案,含约35-约45%重量的HF0-1234ze,且甚至更优选含约55%重量的HF0-1234ze的组合物(相对于组合物中HF0-1234ze和HFC-32的总重量) 是特别优选的。

[0123] 根据本发明的某些优选的实施方案,存在于组合物中的HF0-1234ze的量,基于组合物中的HF0-1234ze和HFC-32的总重量计,为从约5%-约30%重量,更优选从约5%-约20%重量,且甚至更优选在某些实施方案中为10%重量。申请人发现,在这些范围内的组合物和量提供具有比许多标准致冷剂(包括R-410A) 低得多的全球变暖潜势(GWP),且同时显示出在商业上可与此类先前使用的致冷剂(包括特别是R-410A和R-22) 相比较的性能参数的致冷剂流体。

[0124] 根据另一个优选的实施方案,申请人令人吃惊地和/或有利地发现,含从约5-约30%重量的HF0-1234ze (相对于组合物中HF0-1234ze和HFC-32的总重量) 的本发明组合物能够提供相对于致冷剂如R-410A的容量和效率的参数的良好匹配,同时仍然达到与排出温度有关的可接受的性能参数。对于这样的实施方案,含约5-约25%重量的HF0-1234ze,且甚至更优选含约10%重量的HF0-1234ze的组合物(相对于组合物中HF0-1234ze和HFC-32的总重量) 是特别优选的。

[0125] 根据本发明的某些优选的实施方案,特别地或优选地包括其中组合物被用于加入或意欲用作R404A的替代品或代用品的那些实施方案,存在于组合物中的HF0-1234ze的量,基于组合物中HF0-1234ze和HFC-32的总重量计,为从约40%-约70%重量,更优选从约40-约60%重量,更优选从约45-约55%重量,且甚至更优选在某些实施方案中为约50%重量。申请人已发现,在该范围和含量中的组合物提供具有比许多标准致冷剂(包括R-404A) 低得多的全球变暖潜势(GWP),且同时显示出在商业上可与此类先前使用的致冷剂(包括特别是R404A) 相比较的性能参数的致冷剂流体。这样的性能标准的一个量度由95°F环境温度及AHRI “A” 条件提供。根据这样的测量,申请人令人吃惊地和/或有利地发现,含从约40-约70%重量的HF0-1234ze (相对于组合物中HF0-1234ze和HFC-32的总重量) 的本发明组合物能够提供相对于致冷剂如R-404A的容量和效率的参数的良好匹配,同时仍然达到与排出温度有关的可接受的性能参数。对于这样的实施方案,含约40-约60%重量的HF0-1234ze,且甚至更优选含约50%重量的HF0-1234ze的组合物(相对于组合物中HF0-1234ze和HFC-32的总重量) 是特别优选的。

[0126] 根据本发明的某些优选的实施方案,特别地或优选地包括其中组合物被用于加入

或意欲用作替代R-134a的替代品的实施方案,存在于组合物中的HF0-1234ze的量,基于HF0-1234ze和HFC-32的总重量计,为从约80%-约97%重量,更优选从约80-约90%重量,且甚至更优选为约85%重量。申请人已发现,在该范围和含量中的组合物提供具有比许多标准致冷剂(包括R-134a)低得多的全球变暖潜势(GWP),且同时显示出在商业上可与此类先前使用的致冷剂(包括特别是R-134a)相比较的性能参数的致冷剂流体。

[0127] 基于HFC-32/CF₃I的组合物

[0128] 在本发明的一个优选的实施方案中,所述组合物包含占主要比例的第一组分,且优选基本由,且甚至更优选由HFC-32组成。在这样的实施方案中,一般优选HFC-32存在于组合物中的量为约1-约60%重量的组合物。

[0129] 在此类优选实施方案中的组合物也包含含CF₃I的第二组分。在某些这样的实施方案中,第二组分包含大比例的CF₃I,且优选基本由,且甚至更优选由CF₃I组成。存在于组合物中的CF₃I的量优选为从约5-约98%重量的组合物。对于其中第二组分包含CF₃I和HF0-1225两者的那些实施方案,CF₃I和HF0-1225的相对量可在宽范围内变化,但优选在这样的实施方案中,CF₃I的量为约5-约98%重量的组合物,而HF0-1225的量为约1-约65%重量的组合物。对于其中第二组分包含CF₃I和HF0-1225的实施方案,第三组分为任选的,但如果存在,则优选以从约1-94%重量的组合物的量存在。在其中第二组分基本由CF₃I组成的实施方案中,即该组合物不包含显著量的HF0-1225。则第三组分是需要的且优选以至少约1%重量的组合物的量存在于该组合物中。

[0130] 期望较大数目的化合物的组合可在该特殊实施方案中,以宽范围的各种相对浓度用作本发明的第三组分,且相信所有的量和组合均适用于依据本文包含的讲述。然而,在某些优选的实施方案中,其中第三组分包含一氟乙烷(HFC-161)、二氟乙烷(HFC-152a)、三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,1,3-四氟丙烯(HF0-1234ze,包括所有的异构体)和1,1,1,2-四氟丙烯(HF0-1234yf)中的一种或多种。这样的组分如果存在,优选其选自下表1所标明的范围(应该理解所标明的量之前有修饰语“约”且该量是以组合物中的重量百分比为基础的):

[0131] 表1

	第三组分 ↓	重量百分比
[0132]	R-152a	1 - 65
	R-134a	1 - 70
	1234ze	1 - 80
	1234-yf	1 - 80
	R-125	1 - 30
	R-161	1 - 94
	R-143a	1 - 20

[0133] 基于HFC-32/HF0-1225的组合物

[0134] 在本发明的这些实施方案中,所述组合物包含占主要比例的第一组分,且优选基本由,且甚至更优选由HFC-32组成。在这样的实施方案中,一般优选HFC-32存在于组合物中的量为约1-约60%重量的组合物。

[0135] 在此类优选实施方案中的组合物也包含含HF0-1225,优选HF0-1225ye-Z的第二组分。在某些这样的实施方案中,第二组分包含大比例的HF0-1225,且优选基本由,且甚至更优选由HF0-1225ye-Z组成。存在于组合物中的HF0-1225ye-Z的量优选为从约5-约98%重量

的组合物。在这样的实施方案中,第三组分为任选的,但如果存在,则优选以从约1-94%重量的组合物的量存在。

[0136] 期望较大数目的化合物的组合可在该特殊实施方案中,以宽范围的各种相对浓度用作本发明的第三组分,且相信所有的量和组合均适用于依据本文包含的讲述。然而,在某些优选的实施方案中,其中第三组分包含一氟乙烷(HFC-161)、二氟乙烷(HFC-152a)、三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,1,3-四氟丙烯(HFO-1234ze,包括所有的异构体)和1,1,1,2-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的一种或多种。这样的组分如果存在,优选其选自下表2所标明的范围(应该理解所标明的量之前有修饰语“约”且该量是以组合物中的重量百分比为基础的):

[0137] 表2

[0138]

[0139]	第三组分	重量百分比
	R-152a	1 - 65
	R-134a	1 - 70
	1234ze	1 - 80
	1234-yf	1 - 80
	R-125	1 - 30
	R-161	1 - 94
	R-143a	1 - 20

[0140] 选择方法

[0141] 本发明的一个方面涉及选择用于相关的现有传热系统的传热组合物的方法。如在此所用的,术语“现有传热系统”不仅包括已经建造并适当安装定位的实际传热系统,而且包括尚未建造但已构思和/或处于设计阶段的系统。一个优选的实施方案提供选择用于相关的现有传热系统的传热组合物的方法,所述现有传热系统已被设计用于与先前已知组合物有关的应用。在这样的情况下,先前已知的组合物通常将具有需要的或期望的热容量。但还显示出一种或多种不需要特性。例如,以下先前已知的致冷剂的每一种在使用它们的系统中具有所需的热容量,但也显示如下标明的不必要的高GWP:

	致冷剂	GWP
[0142]	R134a	1300
	R125	3400
	R143a	4300

[0143] 优选的方法步骤包括以充分的允许逼近(approximation)现有的或设计的传热流体容量的方式分析系统的参数,并提供允许在现有的或设计的系统的条件下,逼近本发明的两种或更多种组合物的容量的工具,并利用所述工具选择用于现有的或设计的系统的组合物。这样的工具的实例为以下实施例中所示的图表。依据本文所含讲述内容配置的计算机程序为另一种这样的工具的实例。在优选的实施方案中,该工具也能够逼近、测定或结合本发明组合物的GWP和/或易燃性,而选择步骤包括选择具有小于约1000,且甚至更优选小于约150,和/或不具有易燃性或易燃性在预定参数范围内的组合物。

[0144] 方法和系统

[0145] 本发明的组合物用于有关的大量方法和系统中,包括作为用于传热的方法和系统,如用于致冷、空调和热泵系统中的传热流体。本组合物对用于产生气溶胶的系统和方法

中也是有优势的,在这样的系统和方法中,所述气溶胶优选包含气溶胶抛射剂或由气溶胶抛射剂组成。本发明的某些方面也包括形成泡沫的方法以及灭火和阻遏火势的方法。本发明在某些方面也提供从物品中除去残留物的方法,在所述物品中,本组合物在这样的方法和系统中用作溶剂组合物。

[0146] 传热方法和系统

[0147] 优选的传热方法一般包括:提供本发明的组合物并通过敏感的传热、相变传热,或这些的组合使要传递的热传入组合物或出组合物传出。例如,在本发明方法的某些优选的实施方案中,提供含本发明的致冷剂的致冷系统和通过冷凝和/或蒸发本发明组合物产生供热或冷却的方法。在某些优选的实施方案中,用于冷却的方法,包括其它流体的直接或间接的冷却,或体的直接或间接的冷却的方法包括冷凝含本发明组合物的致冷剂组合物,并且此后蒸发在待冷却的物品附近的所述致冷剂组合物。如在此所用的,术语“体”意欲不仅是指没有生命的物体,而且也指活组织,一般包括动物组织且特别是人体组织。例如,为了一种或多种治疗目的,本发明的某些方面涉及本组合物对人体组织的应用,如作为镇痛技术、作为预备的麻醉剂,或作为涉及降低所治疗患者的体温的疗法的一部分。在某些实施方案中,对体的应用包括在压力下,优选在包含单向排出阀和/或喷嘴的加压容器中,提供液态形式的本发明组合物,并通过喷雾或其它方式从加压容器释放该液体而施用于体。当液体从被喷雾的表面蒸发时,该表面冷却。

[0148] 用于加热液体或体的某些优选的方法包括在要加热的液体或体附近冷凝含本发明组合物的致冷剂组合物,并且此后蒸发所述致冷剂组合物。根据本文的公开,本领域技术人员将能容易地加热和冷却根据本发明的物品,而无须过多的实验。

[0149] 申请人已经发现,在本发明的系统和方法中,许多重要的致冷系统性能参数相对接近于上述现有的致冷剂组的参数。本领域技术人员将理解低GWP和/或低臭氧耗竭致冷剂的显著优点,它们可用作对仅有相对极少修饰的系统所用的致冷剂的替代品。期望在某些实施方案中,本发明提供包括用本发明的组合物替换现有系统(无须显著修饰该系统)中的传热流体(例如致冷剂)的更新方法。在某些优选的实施方案中,替换步骤为简易直接替换(drop-in replacement),其意指不需要对系统的实质的重新设计且不必更换设备的主要零件以便提供作为传热流体的本发明的组合物。在某些优选的实施方案中,所述方法包括简易直接替换,其中该系统的容量为替换前容量的至少约70%,优选至少约85%,且甚至更优选至少约90%,且优选不大于约130%,甚至更优选少于约115%,且甚至更优选少于约110%。在某些优选的实施方案中,所述方法包括简易直接替换,其中该系统的吸入压力和/或排出压力(且甚至更优选两者)为替换前系统吸入压力和/或排出压力的至少约70%,更优选至少约90%,且甚至更优选至少约95%,且优选不大于约130%,甚至更优选少于约115%,且甚至更优选少于约110%。在某些优选的实施方案中,所述方法包括简易直接替换,其中该系统的质量流量为替换前系统质量流量的至少约80%,且甚至更优选至少约90%,且优选不大于约130%,甚至更优选少于约115%,且甚至更优选少于约110%。

[0150] 在本发明方法的某些实施方案中,通过从液体或体吸热,优选通过蒸发待冷却的体或流体附近的本发明的致冷剂组合物,产生包含本发明组合物的蒸汽来提供冷却。优选所述方法还包括压缩致冷剂蒸汽的另外的步骤,通常用压缩器或类似设备在相对高压下产生本发明组合物的蒸汽。一般来说,压缩蒸汽的步骤导致热量加入蒸汽中,因而引起相对高

压蒸汽的温度升高。在这样的组合物中,本发明方法包括从该相对高温、高压蒸汽中除去由蒸发和压缩步骤所加入的至少一部分热量。排热步骤优选包括冷凝高温、高压蒸汽,而所述蒸汽处于相对高压状态,以产生含本发明组合物的相对高压液体。然后优选使这种相对高压液体在产生相对低温、低压液体的压力下经历名义上的等焓减少。在这样的实施方案中,正是这种降温的致冷剂液体通过从待冷却的体或液体转移热量后被蒸发。

[0151] 在本发明的另一个方法实施方案中,本发明组合物可以用于产热的方法中,该方法包括冷凝待加热流体或体附近的含致冷剂的组合物。如在前文所述,这样的方法往往为上述致冷循环的逆循环。

实施例

[0152] 提供以下实施例,目的在于举例说明本发明,但不限制其范围。

[0153] 实施例1—使用HFC-32和CF₃I的中温系统

[0154] 传热组合物(且特别是致冷剂)的容量表示冷却或供热能力并提供压缩机为给定容积流速的致冷剂抽出热量能力的某种量度。换言之,对给定的特定压缩机,具有较高容量的致冷剂将传递更强的冷却或供热能力。

[0155] 模拟致冷/空调循环系统并使其配有的冷凝器温度为约40℃,蒸发器温度约2℃(约10℃的过热,及约5℃的过冷),以及压缩机效率为0.7,这通常地被认为是典型的“中温(medium temperature)”条件。模拟本发明的几种组合物和/或基于由HFC-32组成的第一组分、由CF₃I组成的第二组分和一系列如上所述的第三组分之一进行试验。对于每种第三组分而言,确定在上述条件下与R-410A的容量基本匹配的所有三种组分的相对浓度。然后绘出或模拟(目测、数学计算,或其组合)基本与R0410A相匹配的容量对应于每种组分的不同浓度的曲线。位于曲线上的星号表示具有1000或更少的GWP的那些组合物,而位于曲线上的菱形表示具有大于1000的GWP的那些组合物。对以上指定的所有第三组分化合物和对第二组分化合物HF0-1225ye-Z重复该方法。因此,用于选择该系统的致冷剂的“工具”的一个实例被开发出来并如在图1的图中所示。分析图1的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂(retrofit)。

[0156] 实施例2—使用HFC-32/CO₂和CF₃I的中温系统

[0157] 重复实施例1,不同的是传热组合物的第一组分由3%重量的CO₂和97%重量的HFC-32组成以及与其容量匹配的致冷剂为R-410A。绘制并分析图2的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0158] 实施例3—使用HFC-32/CO₂和CF₃I的中温系统

[0159] 重复实施例1,不同的是传热组合物的第一组分由1%重量的CO₂和99%重量的HFC-32组成以及与其容量匹配的致冷剂为R-410A。绘制并分析图3的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的

替代品或更新剂。

[0160] 实施例4—使用HFC-32/CO₂和CF₃I的低温系统

[0161] 重复实施例1,不同的是传热组合物的第一组分由3%重量的CO₂和99%重量的HFC-32组成以及与其容量匹配的致冷剂为R-410A,且条件是冷凝器温度为约45℃,蒸汽温度约-34℃(约10℃的过热,及约5℃的过冷),以及压缩机效率为0.7,这通常地被认为是典型的“低温条件”。绘制并分析图4的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0162] 实施例5—使用HFC-32/CO₂和CF₃I的低温系统

[0163] 重复实施例1,不同的是传热组合物的第一组分由1%重量的CO₂和99%重量的HFC-32组成以及与其容量匹配的致冷剂为R-410A,且条件是冷凝器温度为约45℃,蒸汽温度约-34℃(约10℃的过热,及约5℃的过冷),以及压缩机效率为0.7,这通常地被认为是典型的“低温条件”。绘制并分析图5的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0164] 实施例6—使用HFC-32和HF0-1225的中温系统

[0165] 模拟致冷/空调循环系统并使其配有的冷凝器温度为约40℃,蒸汽温度约2℃(约10℃的过热,及约5℃的过冷),以及压缩机效率为0.7,这通常地被认为是典型的“中温”条件。模拟本发明的几种组合物和/或基于由HFC-32组成的第一组分、由HF0-1225ye-Z组成的第二组分和一系列如上所述的第三组分之一进行试验。对于每种第三组分而言,确定在上述条件下与R-410A的容量基本匹配的所有三种组分的相对浓度。然后绘出或模拟(目测、数学计算,或其组合)基本与R0410A相匹配的容量对应于每种组分不同浓度的曲线。位于曲线上的星号表示具有1000或更少的GWP的那些组合物,而位于曲线上的菱形表示具有大于1000的GWP的那些组合物。对以上指定的所有第三组分化合物和对第二组分化合物CF₃I重复该方法。因此,用于选择该系统的致冷剂的“工具”的一个实例被开发出来并如在图6的图中所示。分析图6的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0166] 实施例7—使用HFC-32和HF0-1225的低温系统

[0167] 重复实施例6,但条件是冷凝器温度为约45℃,蒸汽温度约-34℃(约10℃的过热,及约5℃的过冷),以及压缩机效率为0.7,这通常地被认为是典型的“低温”条件。绘制并分析图7的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0168] 实施例8—使用HFC-32/CO₂和HF0-1225的中温系统

[0169] 重复实施例6,不同的是传热组合物的第一组分由3%重量的CO₂和97%重量的HFC-32组成。绘制并分析图8的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0170] 实施例9—使用HFC-32/CO₂和HFO-1225的中温系统

[0171] 重复实施例6,不同的是传热组合物的第一组分由1%重量的CO₂和97%重量的HFC-32组成。绘制并分析图9的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0172] 实施例10—使用HFC-32/CO₂和HFO-1225的低温系统

[0173] 重复实施例6,不同的是传热组合物的第一组分由3%重量的CO₂和97%重量的HFC-32组成,且条件是冷凝器温度为约45℃,蒸汽温度约-34℃(约10℃的过热,及约5℃的过冷),以及压缩机效率为0.7,这通常地被认为是典型的“低温条件”。绘制并分析图10的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0174] 实施例11—使用HFC-32/CO₂和HFO-1225的低温系统

[0175] 重复实施例6,不同的是传热组合物的第一组分由1%重量的CO₂和99%重量的HFC-32组成,且条件是冷凝器温度为约45℃,蒸汽温度约-34℃(约10℃的过热,及约5℃的过冷),以及压缩机效率为0.7,这通常地被认为是典型的“低温条件”。绘制并分析图11的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0176] 实施例12—使用HFC-32和CF₃I的低温系统

[0177] 重复实施例1,但条件是冷凝器温度为约45℃,蒸汽温度约-34℃(约10℃的过热,及约5℃的过冷),以及压缩机效率为0.7,这通常地被认为是典型的“低温条件”。绘制并分析图12的图表以鉴定落在曲线上或曲线周围且其GWP小于约1000的组合物。这种鉴定优选在分析组合物的易燃性之前或之后进行,然后对组合物进行选择以用作这样的系统的原始组分或用作这样的现有系统的替代品或更新剂。

[0178] 实施例13

[0179] HFO-1234ze (E) 和R-32的混合物的气液平衡 (VLE) 通过2个独立的方法测定。第一个方法是于大气压下测定混合物的起泡点温度 (bubble point temperature) 的开放式沸点测定法 (其示于表3中)。第二个方法是允许大气压以上压力的密封系统 (其示于表4中)。

[0180] 表3: HFO-1234ze (E) +R-32的沸点测定数据

液体, wt%			
T, °C	P, psia	HFO- 1234ze(E)	R-32
-18.8	14.39	100.0	0.0
-26.3	14.39	94.8	5.2
-29.0	14.39	90.4	9.6
-31.8	14.39	86.4	13.6
-35.4	14.39	74.6	25.4
-38.4	14.39	64.6	35.4
-40.6	14.39	53.2	46.8
-42.4	14.39	48.2	51.8
-43.7	14.39	42.9	57.1
-44.9	14.39	39.8	60.2
-47.3	14.39	36.5	63.5
-19.1	14.52	100.0	0.0
-22.9	14.52	98.4	1.6
-30.3	14.52	91.2	8.8
-34.1	14.52	83.1	16.9
-37.0	14.52	75.7	24.3
-38.7	14.52	69.7	30.3
-40.0	14.52	63.6	36.4
-51.4	14.23	0.0	100.0
-51.5	14.23	0.5	99.5
-51.2	14.23	2.8	97.2
-50.4	14.23	5.0	95.0
-49.1	14.23	23.6	76.4

[0182] 表4: HFO-1234ze (E) + R-32的VLE数据

液体, wt%			
T, °C	P, psia	HFO- 1234ze(E)	R-32
-3.6	48.7	93.4	6.6
-3.6	48.0	93.4	6.6
1.4	32.5	100.0	0.0
1.1	44.1	96.2	3.8
1.3	46.1	96.2	3.8
1.4	42.3	96.2	3.8
1.3	51.1	93.4	6.6
1.7	57.1	93.4	6.6
21.7	72.9	96.2	3.8
21.9	75.4	96.2	3.8
21.9	73.8	96.2	3.8
21.5	81.4	93.4	6.6
21.6	84.9	93.4	6.6
21.6	86.0	93.4	6.6
40.8	116.7	100.0	0.0
41.1	116.0	100.0	0.0
41.7	134.8	96.2	3.8
41.7	138.5	96.2	3.8
41.7	139.5	96.2	3.8
41.5	145.2	93.4	6.6
41.6	151.2	93.4	6.6
41.6	155.7	93.4	6.6
41.6	155.4	93.4	6.6
41.6	153.4	93.4	6.6

[0184] 实施例14

[0185] HFO-1234yf和R-32的混合物的VLE通过2个独立的方法测定。第一个方法是于大气压下测定混合物的起泡点温度的开放式沸点测定法(其示于表5中)。第二个方法是允许大气压以上压力的密封系统(其示于表6中)。

[0186] 表5:HFO-1234yf+R-32的沸点测定数据

液体, wt%

	T, °C	P, psia	HFO- 1234ze(E)		R-32
[0187]	-29.1	14.3	0.0	100.0	
	-31.2	14.3	0.9	99.1	
	-37.3	14.3	6.6	93.4	
	-42.2	14.3	24.4	75.6	
	-45.2	14.3	33.4	66.6	
	-46.6	14.3	43.9	56.1	
	-48.2	14.3	53.4	46.6	
	-48.3	14.3	57.9	42.1	
	-51.1	14.2	100.0	0.0	
	-51.1	14.2	98.6	1.4	
	-51.1	14.2	96.1	3.9	
	-50.4	14.2	92.4	7.6	
	-49.6	14.2	86.3	13.7	
	-49.5	14.2	75.6	24.4	
	-49.4	14.2	68.6	31.4	

[0188] 表6:HFO-1234yf+R-32的VLE数据

液体, wt%

[0189]	T, °C	P, psia	HFO- 1234ze(E)	R-32
	-8.4	40.8	4.3	95.7
	-8.5	48.7	9.6	90.4
	-8.3	73.2	32.6	67.4
	16.6	91.6	4.3	95.7
	16.3	111.0	9.6	90.4
	16.5	151.3	32.6	67.4
	41.9	186.0	4.3	95.7
	41.9	215.8	9.6	90.4
	42.1	289.9	32.6	67.4

[0190] 实施例15

[0191] 采用表3和4的数据,评价这些致冷剂在典型空调应用中的性能。空调循环的条件为:

[0192] 蒸发器温度=2°C

[0193] 冷凝器温度=40°C

[0194] 过冷=5°C

[0195] 过热=10°C

[0196] 等熵压缩机效率=0.7

[0197] 采用这些条件,计算容量、COP、压缩机排气温度、冷凝器和蒸发器滑移(glides)并

示于表7A和7B中。也评价该混合物的循环性能和GWP并示于表8A和8B中。使用纯R-32的一个缺点是高排气温度。在所有的组合物中, HFO-1234ze (E) + R-32混合物的滑移为<9℃, 而所有的组合物中的HFO-1234yf+R-32混合物的滑移为<7℃。

[0198] 表7A: HFO-1234ze (E) + R-32混合物的空调循环分析

流体	压力, psia		温度, °C		
	蒸发器	冷凝器	压缩机 排气	蒸发器 滑移	压缩机 滑移
404A	93.3	264.3	61.2	0.4	0.3
410A	123.5	351.3	77.2	0.1	0.1
HFC-134a	45.6	147.4	64.05	0.0	0.0
HFO-1234ze(E)	32.9	108.6	60.4	0.0	0.0
99 wt% 1234ze(E) + 1 wt% R-32	34.1	114.0	61.6	0.9	1.4
97 wt% 1234ze(E) + 3 wt% R-32	36.6	122.4	63.7	2.6	3.7
[0199] 95 wt% 1234ze(E) + 5 wt% R-32	39.1	130.3	65.6	4.1	5.5
90 wt% 1234ze(E) + 10 wt% R-32	45.1	148.1	69.3	6.7	8.2
80 wt% 1234ze(E) + 20 wt% R-32	56.3	177.9	74.1	8.8	8.7
70 wt% 1234ze(E) + 30 wt% R-32	66.2	204.4	77.5	8.3	7.5
60 wt% 1234ze(E) + 40 wt% R-32	75.5	228.8	80.3	6.9	6.1
50 wt% 1234ze(E) + 50 wt% R-32	84.4	251.2	82.8	5.5	5.0
40 wt% 1234ze(E) + 60 wt% R-32	92.6	272.4	85.4	4.3	4.2
30 wt% 1234ze(E) + 70 wt% R-32	100.5	293.0	88.2	3.5	3.5
20 wt% 1234ze(E) + 80 wt% R-32	108.3	313.7	91.0	2.7	2.8
10 wt% 1234ze(E) + 90 wt% R-32	116.4	335.2	93.8	1.7	1.8
R-32	125.7	359.5	95.8	0.0	0.0

[0200] 表7B: HFO-1234yf+R-32混合物的空调循环分析

流体	压力, psia		温度, °C		
	蒸发器	冷凝器	压缩机 排气	蒸发器 滑移	压缩机 滑移
404A	93.3	264.3	61.2	0.4	0.3
410A	123.5	351.3	77.2	0.1	0.1
HFC-134a	45.6	147.4	64.05	0.0	0.0
HFO-1234yf	48.5	145.3	55.6	0.0	0.0
99 wt% 1234yf + 1 wt% R-32	50.0	150.2	56.6	0.7	1.1
97 wt% 1234yf + 3 wt% R-32	52.8	159.6	58.4	1.8	2.9
[0201] 95 wt% 1234yf + 5 wt% R-32	55.7	168.4	60.0	2.9	4.3
90 wt% 1234yf + 10 wt% R-32	62.5	188.4	63.4	4.7	6.4
80 wt% 1234yf + 20 wt% R-32	74.9	221.7	68.1	6.0	6.8
70 wt% 1234yf + 30 wt% R-32	85.5	249.9	71.7	5.3	5.7
60 wt% 1234yf + 40 wt% R-32	94.7	273.9	74.6	4.1	4.3
50 wt% 1234yf + 50 wt% R-32	102.5	294.4	77.9	2.9	3.1
40 wt% 1234yf + 60 wt% R-32	109.1	311.7	81.0	1.9	2.1
30 wt% 1234yf + 70 wt% R-32	114.5	326.4	84.4	1.2	1.4
20 wt% 1234yf + 80 wt% R-32	118.9	339.0	88.1	0.6	0.8
10 wt% 1234yf + 90 wt% R-32	122.6	349.9	91.8	0.3	0.4
R-32	125.7	359.5	95.8	0.0	0.0

[0202] 表8A: HFO-1234ze (E) + R-32混合物的空调性能

	流体	容量				COP		GWP
		相对于 134a	相对于 404A	相对于 410A	相对于 134a	相对于 404A	相对于 410A	
	404A		1			1		3784
	410A			1			1	1975
	HFC-134a	1			1			1300
	HFO-1234ze(E)	0.74	0.45	0.32	1.00	1.08	1.08	10
[0203]	99 wt% 1234ze(E) + 1 wt% R-32	0.76	0.47	0.33	1.00	1.08	1.08	15
	97 wt% 1234ze(E) + 3 wt% R-32	0.81	0.50	0.36	1.00	1.07	1.07	26
	95 wt% 1234ze(E) + 5 wt% R-32	0.86	0.53	0.38	0.99	1.07	1.07	37
	90 wt% 1234ze(E) + 10 wt% R-32	0.98	0.60	0.43	0.98	1.06	1.06	64
	80 wt% 1234ze(E) + 20 wt% R-32	1.18	0.72	0.51	0.96	1.04	1.04	118
	70 wt% 1234ze(E) + 30 wt% R-32	1.33	0.81	0.58	0.94	1.02	1.02	172
	60 wt% 1234ze(E) + 40 wt% R-32	1.49	0.91	0.65	0.94	1.01	1.01	226
	50 wt% 1234ze(E) + 50 wt% R-32	1.64	1.00	0.72	0.94	1.01	1.01	280
	40 wt% 1234ze(E) + 60 wt% R-32	1.80	1.10	0.79	0.94	1.01	1.01	334
	30 wt% 1234ze(E) + 70 wt% R-32	1.95	1.19	0.85	0.94	1.01	1.01	388
	20 wt% 1234ze(E) + 80 wt% R-32	2.11	1.29	0.92	0.94	1.01	1.01	442
	10 wt% 1234ze(E) + 90 wt% R-32	2.28	1.39	1.00	0.94	1.01	1.01	496
	R-32	2.47	1.51	1.08	0.94	1.01	1.01	550

[0204] 表8B: HFO-1234yf+R-32混合物的空调性能

	流体	容量				COP		GWP
		相对于 134a	相对于 404A	相对于 410A	相对于 134a	相对于 404A	相对于 410A	
	404A		1			1		3784
	410A			1			1	1975
	HFC-134a	1			1			1300
	HFO-1234yf	0.95	0.58	0.42	0.98	1.06	1.05	6
[0205]	99 wt% 1234yf + 1 wt% R-32	0.98	0.60	0.43	0.98	1.06	1.05	11
	97 wt% 1234yf + 3 wt% R-32	1.04	0.63	0.46	0.98	1.06	1.05	22
	95 wt% 1234yf + 5 wt% R-32	1.09	0.67	0.48	0.98	1.06	1.05	33
	90 wt% 1234yf + 10 wt% R-32	1.23	0.75	0.54	0.97	1.05	1.05	60
	80 wt% 1234yf + 20 wt% R-32	1.46	0.89	0.64	0.96	1.04	1.04	115
	70 wt% 1234yf + 30 wt% R-32	1.64	1.00	0.72	0.95	1.03	1.03	169
	60 wt% 1234yf + 40 wt% R-32	1.80	1.10	0.79	0.94	1.02	1.02	224
	50 wt% 1234yf + 50 wt% R-32	1.95	1.19	0.85	0.94	1.02	1.02	278
	40 wt% 1234yf + 60 wt% R-32	2.08	1.27	0.91	0.94	1.02	1.02	332
	30 wt% 1234yf + 70 wt% R-32	2.19	1.34	0.96	0.94	1.02	1.02	387
	20 wt% 1234yf + 80 wt% R-32	2.29	1.40	1.00	0.94	1.02	1.01	441
	10 wt% 1234yf + 90 wt% R-32	2.39	1.46	1.04	0.94	1.02	1.01	496
	R-32	2.47	1.51	1.08	0.94	1.01	1.01	550

[0206] 实施例16

[0207] 采用表3和4的数据,评价这些致冷剂在低温应用中的性能。低温循环的条件为:

[0208] 蒸发器温度=-34℃

[0209] 冷凝器温度=45℃

[0210] 过冷=10℃

[0211] 过热=10℃

[0212] 等熵压缩机效率=0.7

[0213] 采用这些条件,计算容量、COP、压缩机排气温度(discharge temperature)、冷凝器和蒸发器滑移(glides)并示于表9A和9B中。也评价该混合物的循环性能和GWP并示于表10A和10B中。使用纯R-32的一个缺点是高排气温度。在所有的组合物中,HFO-1234ze(E)+R-32混合物的滑移为<9℃,而所有的组合物中的HFO-1234yf+R-32混合物的滑移为<7℃。

[0214] 表9A: HFO-1234ze(E)+R-32混合物的低温循环分析

	流体	压力, psia		温度, °C	
		蒸发器	冷凝器	压缩机 排气	压缩机 滑移
[0215]	404A	25.0	297.6	83.5	0.4
	410A	33.1	395.9	124.5	0.1
	HFO-1234ze(E)	6.9	125.3	85.2	0.0
	90 wt% 1234ze(E) + 10 wt% R-32	9.3	168.1	100.6	3.8
	80 wt% 1234ze(E) + 20 wt% R-32	12.2	201.6	111.1	6.9
	70 wt% 1234ze(E) + 30 wt% R-32	15.3	231.5	119.8	8.1
	60 wt% 1234ze(E) + 40 wt% R-32	18.1	258.8	127.8	7.4
	50 wt% 1234ze(E) + 50 wt% R-32	20.9	284.0	135.2	5.8
	40 wt% 1234ze(E) + 60 wt% R-32	23.5	307.7	142.5	4.3
	30 wt% 1234ze(E) + 70 wt% R-32	26.0	330.8	150.3	3.1
	20 wt% 1234ze(E) + 80 wt% R-32	28.4	354.0	158.8	2.2
	10 wt% 1234ze(E) + 90 wt% R-32	30.8	378.2	167.4	1.4
	R-32	33.5	405.4	175.4	0.0

[0216] 表9B: HFO-1234yf+R-32混合物的低温循环分析

	流体	压力, psia		温度, °C	
		蒸发器	冷凝器	压缩机 排气	压缩机 滑移
[0217]	404A	3.6	43.2	83.5	0.4
	410A	4.8	57.4	124.5	0.1
	HFO-1234yf	12.0	164.5	72.2	0.0
	90 wt% 1234yf + 10 wt% R-32	15.3	212.5	85.8	2.6
	80 wt% 1234yf + 20 wt% R-32	18.7	250.1	96.2	4.2
	70 wt% 1234yf + 30 wt% R-32	22.0	281.8	105.4	4.3
	60 wt% 1234yf + 40 wt% R-32	24.8	308.9	114.3	3.5
	50 wt% 1234yf + 50 wt% R-32	27.2	331.9	123.1	2.4
	40 wt% 1234yf + 60 wt% R-32	29.2	351.4	132.4	1.4
	30 wt% 1234yf + 70 wt% R-32	30.7	367.9	142.3	0.8
	20 wt% 1234yf + 80 wt% R-32	31.9	382.2	152.9	0.4
	10 wt% 1234yf + 90 wt% R-32	32.8	394.5	163.9	0.1
	R-32	33.5	405.4	175.4	0.0

[0218] 表10A: HFO-1234ze (E) +R-32混合物的低温性能

	流体	容量		COP	
		相对于 404A	相对于 410A	相对于 404A	相对于 410A
[0219]	404A	1.0		1.0	
	410A		1.0		1.0
	HFO-1234ze(E)	0.38	0.25	1.14	1.06
	90 wt% 1234ze(E) + 10 wt% R-32	0.50	0.32	1.10	1.02
	80 wt% 1234ze(E) + 20 wt% R-32	0.64	0.41	1.09	1.01
	70 wt% 1234ze(E) + 30 wt% R-32	0.78	0.50	1.08	1.00
	60 wt% 1234ze(E) + 40 wt% R-32	0.91	0.58	1.08	1.00
	50 wt% 1234ze(E) + 50 wt% R-32	1.05	0.67	1.08	1.00
	40 wt% 1234ze(E) + 60 wt% R-32	1.19	0.77	1.09	1.01
	30 wt% 1234ze(E) + 70 wt% R-32	1.33	0.86	1.10	1.02
	20 wt% 1234ze(E) + 80 wt% R-32	1.48	0.95	1.11	1.03
	10 wt% 1234ze(E) + 90 wt% R-32	1.62	1.04	1.11	1.03
	R-32	1.78	1.15	1.12	1.04

[0220] 表10B: HFO-1234yf+R-32混合物的低温性能

流体	容量		COP		GWP
	相对于 404A	相对于 410A	相对于 404A	相对于 410A	
404A	1.0		1.0		3784
410A		1.0		1.0	1975
HFO-1234yf	0.54	0.35	1.07	0.99	6
90 wt% 1234yf + 10 wt% R-32	0.71	0.46	1.08	1.00	60
80 wt% 1234yf + 20 wt% R-32	0.88	0.56	1.09	1.01	115
70 wt% 1234yf + 30 wt% R-32	1.04	0.67	1.09	1.01	169
60 wt% 1234yf + 40 wt% R-32	1.18	0.76	1.10	1.02	224
50 wt% 1234yf + 50 wt% R-32	1.32	0.85	1.11	1.03	278
40 wt% 1234yf + 60 wt% R-32	1.44	0.92	1.11	1.03	332
30 wt% 1234yf + 70 wt% R-32	1.54	0.99	1.12	1.04	387
20 wt% 1234yf + 80 wt% R-32	1.63	1.05	1.12	1.04	441
10 wt% 1234yf + 90 wt% R-32	1.71	1.10	1.12	1.04	496
R-32	1.78	1.15	1.12	1.04	550

[0221] 本领域技术人员应能理解,前述说明和实施例旨在举例说明本发明,但决不是限制本发明的全部的和确切的宽泛范围,该范围应由现在或随后提出的所附权利要求书表示。

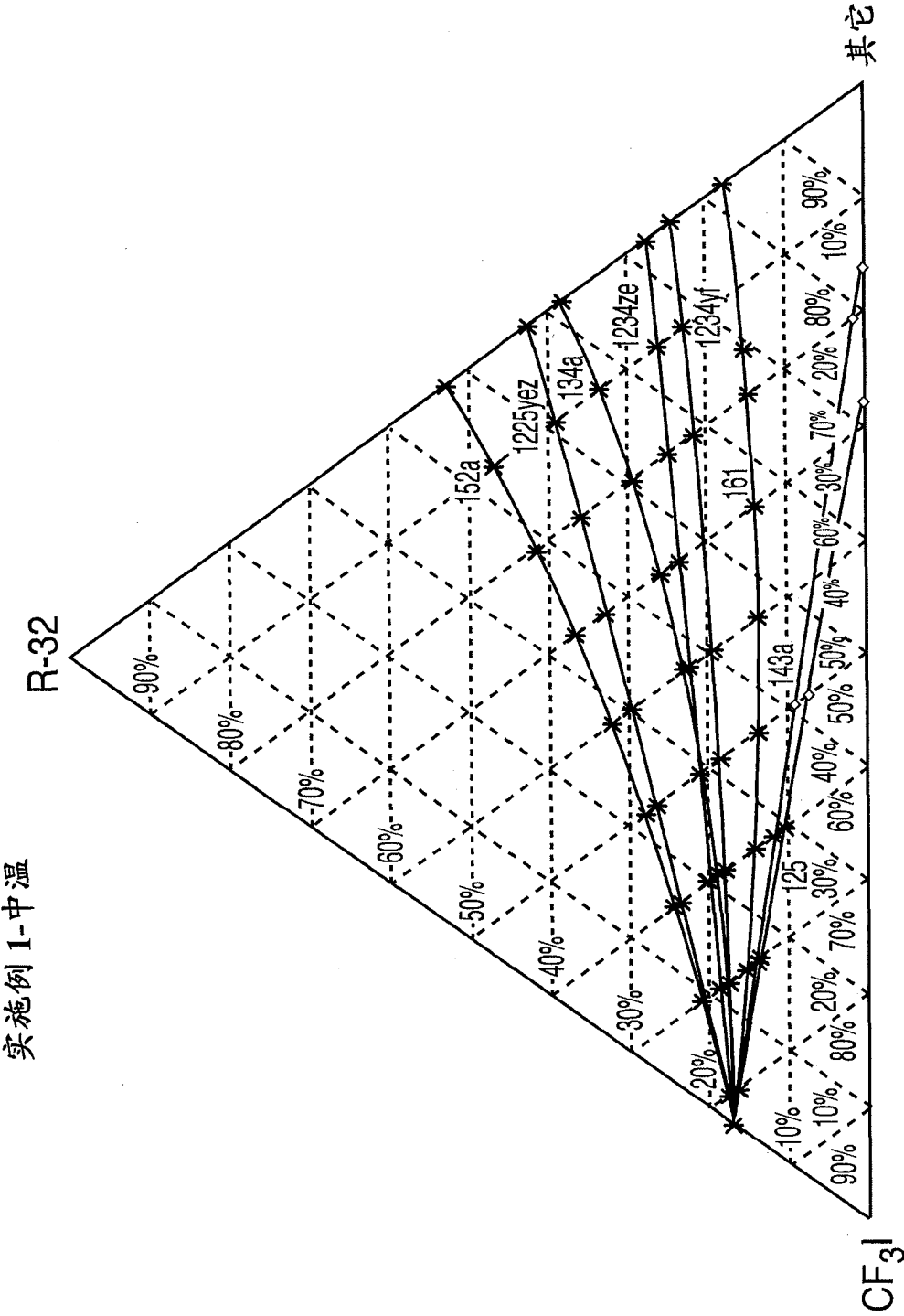


图 1

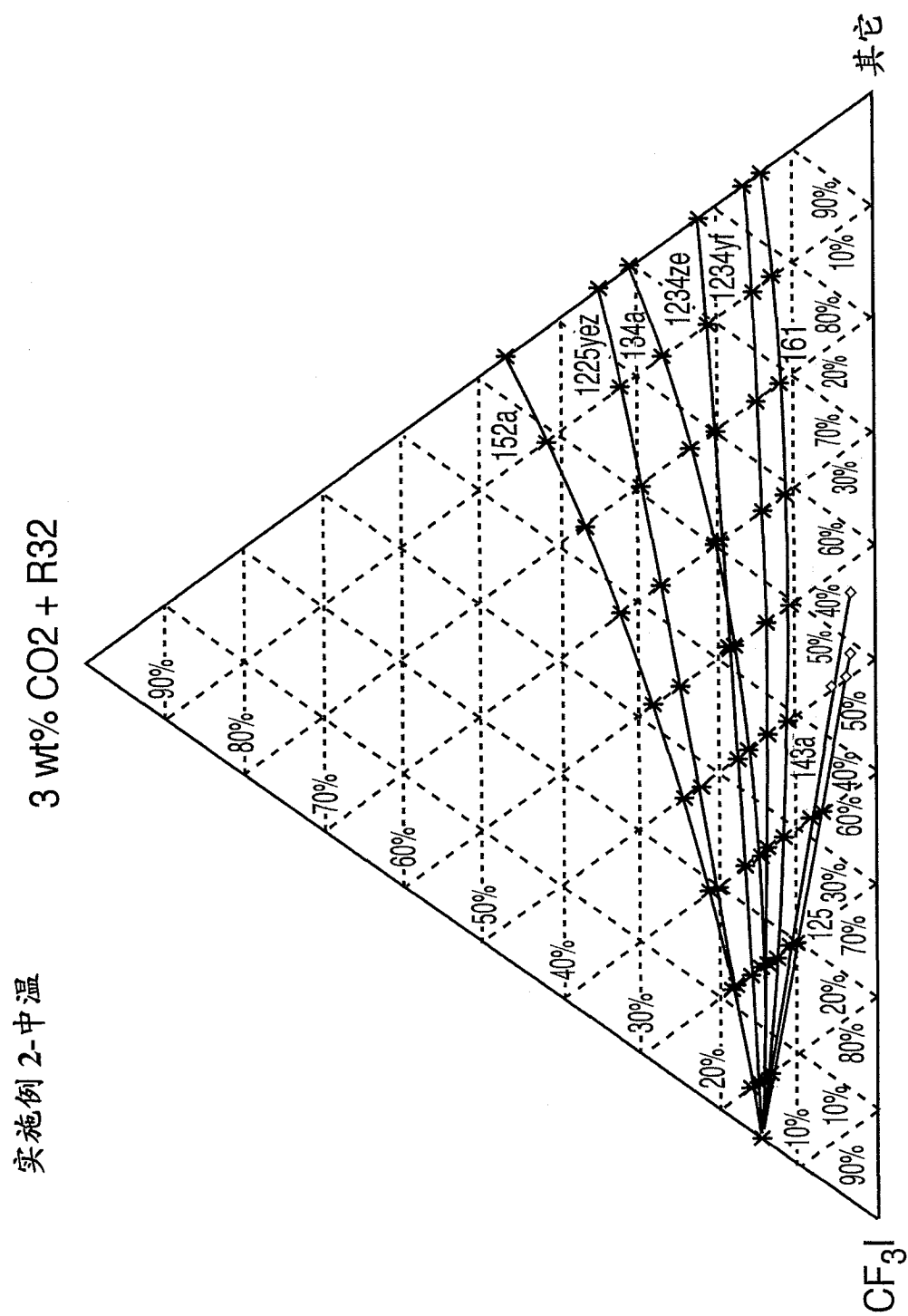


图 2

实施例 3-中温
1 wt% CO₂ + R32

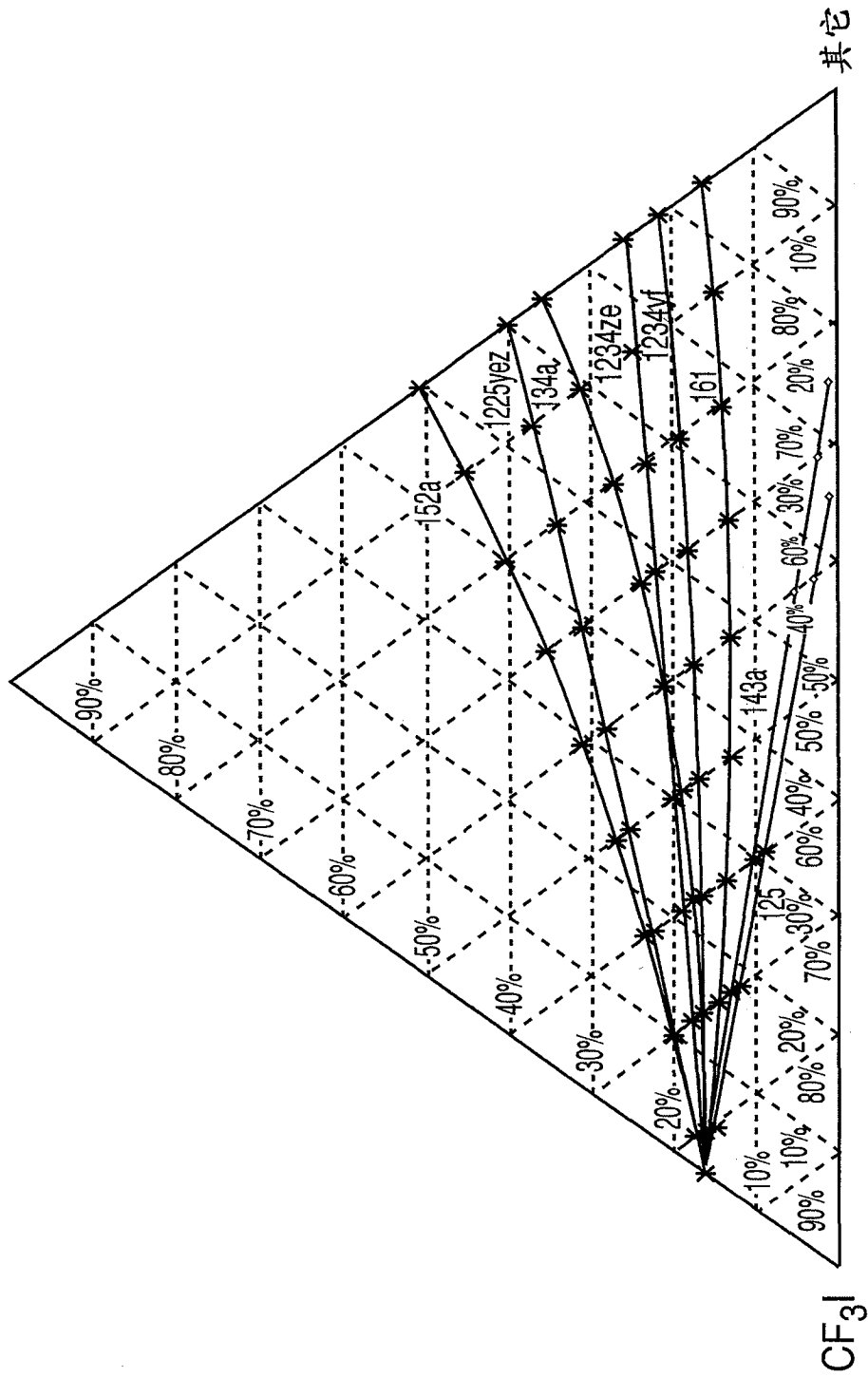


图 3

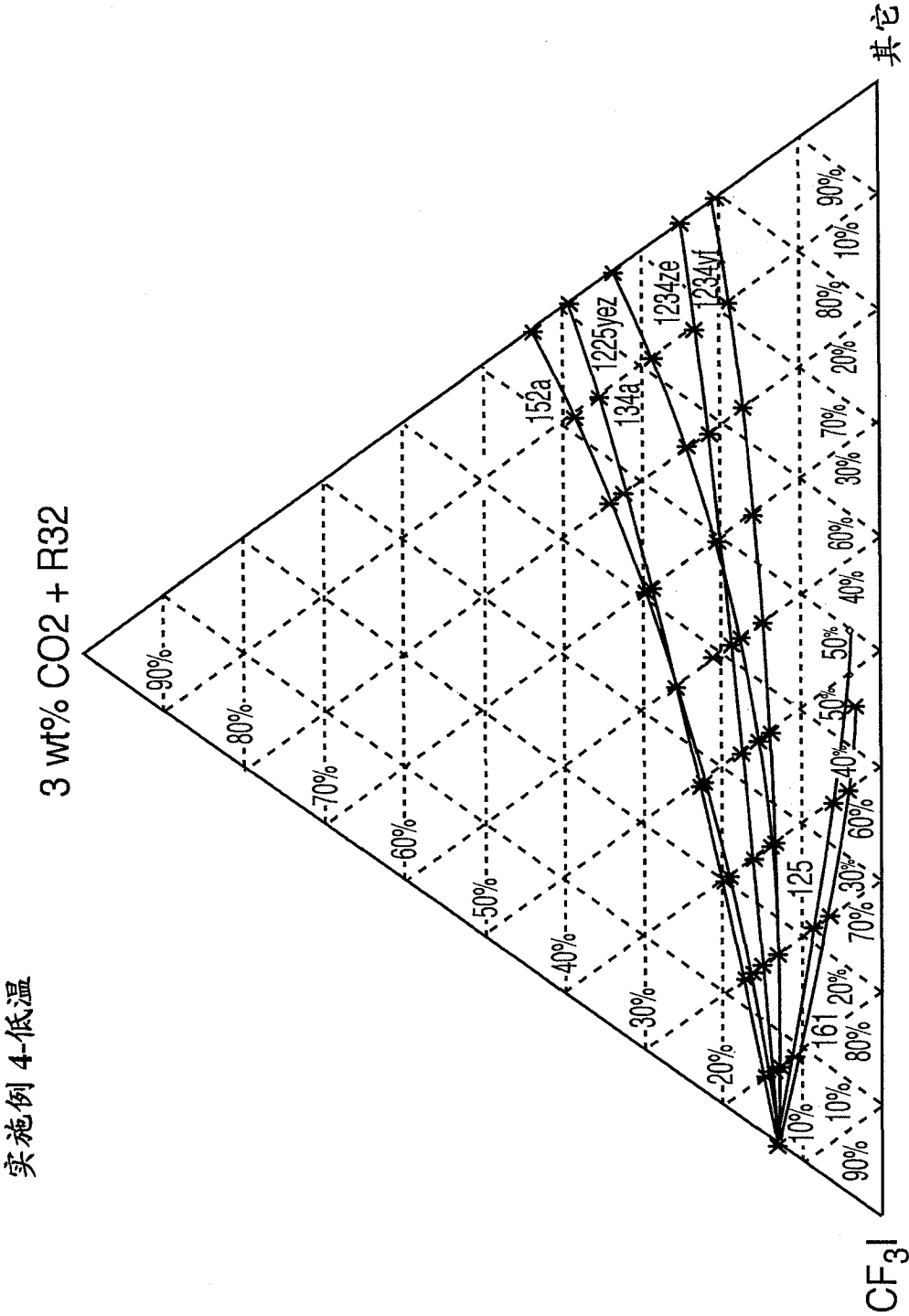


图 4

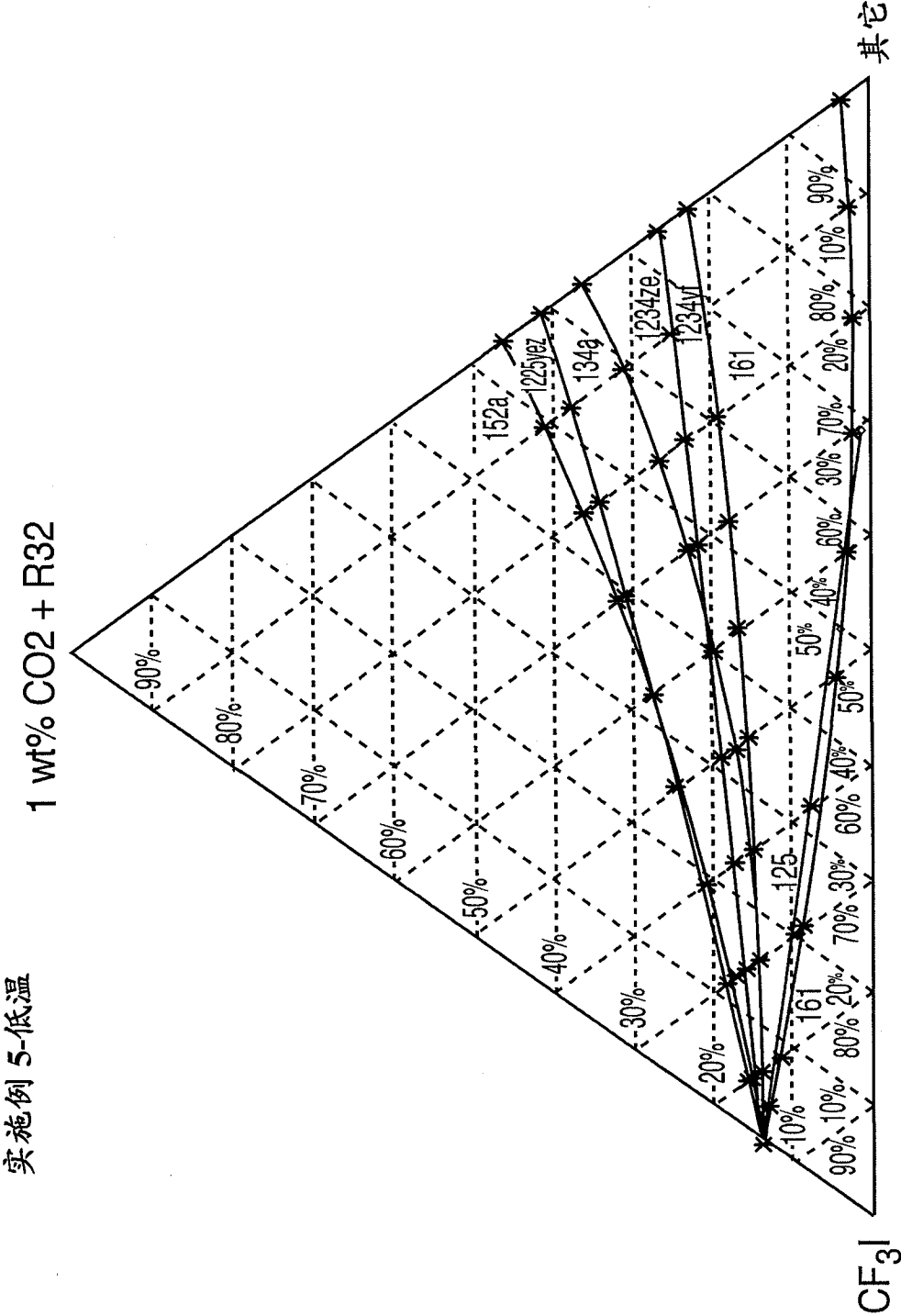


图 5

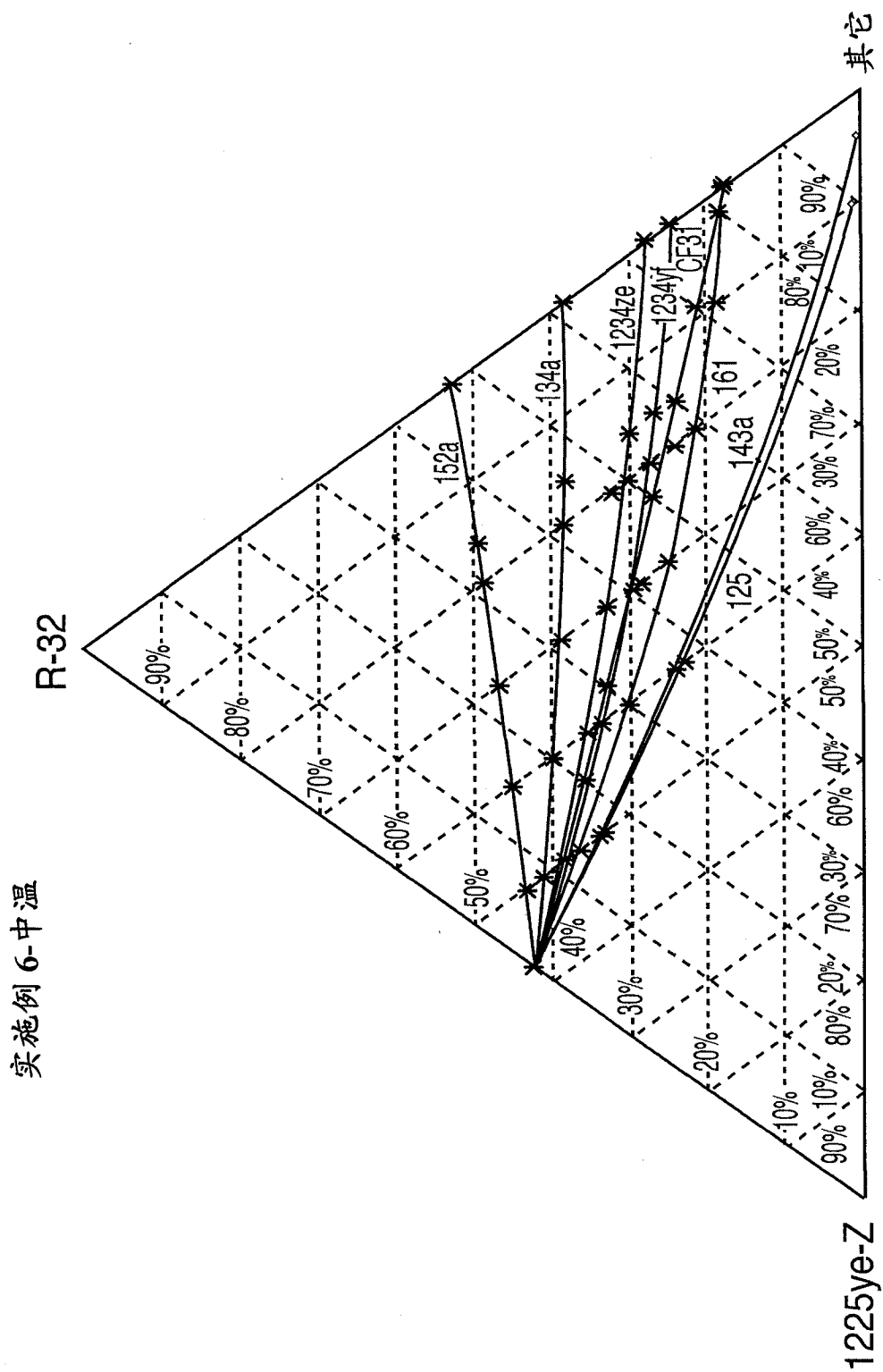


图 6

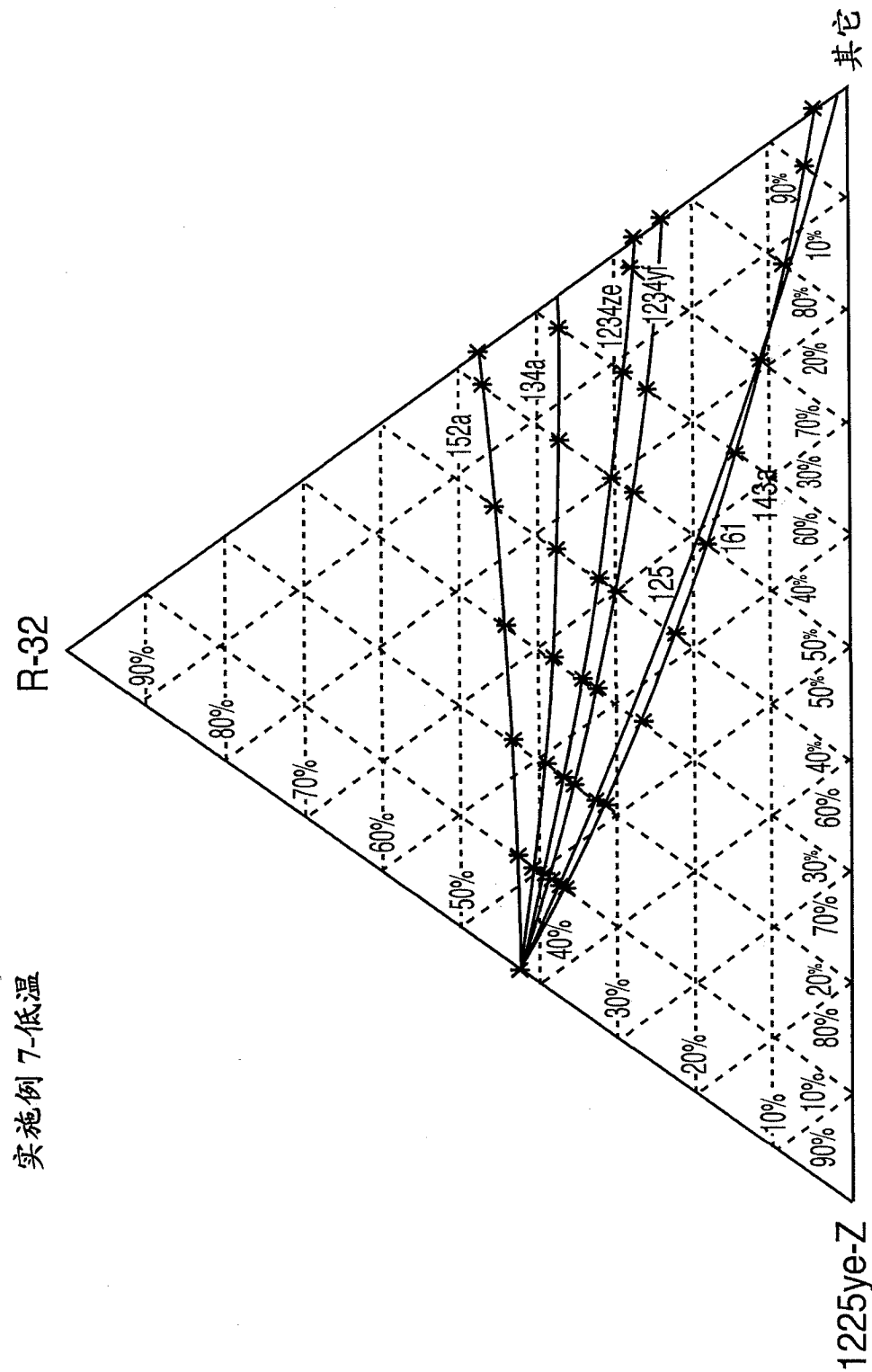


图 7

实施例 8-中温

3 wt% CO₂+R32

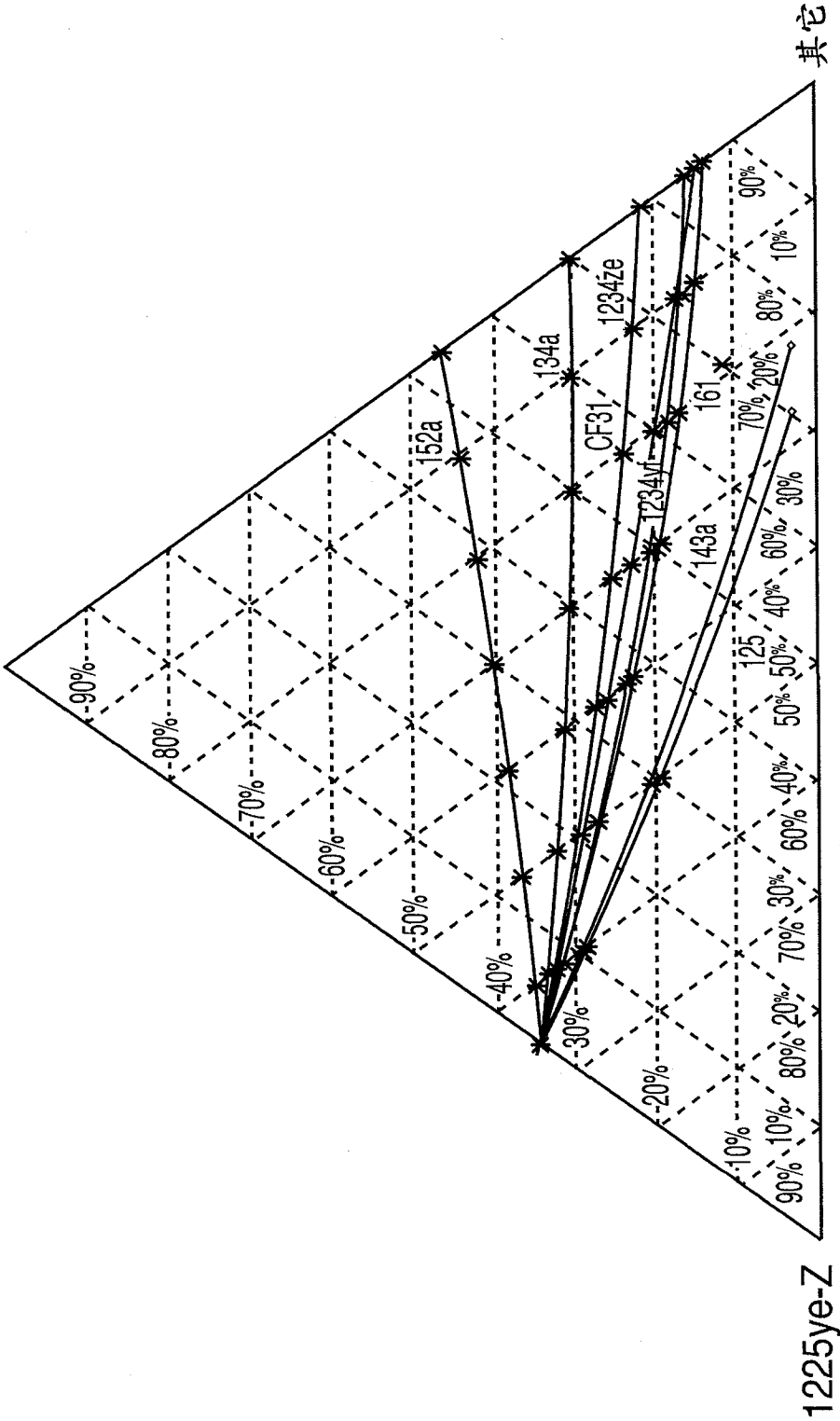


图 8

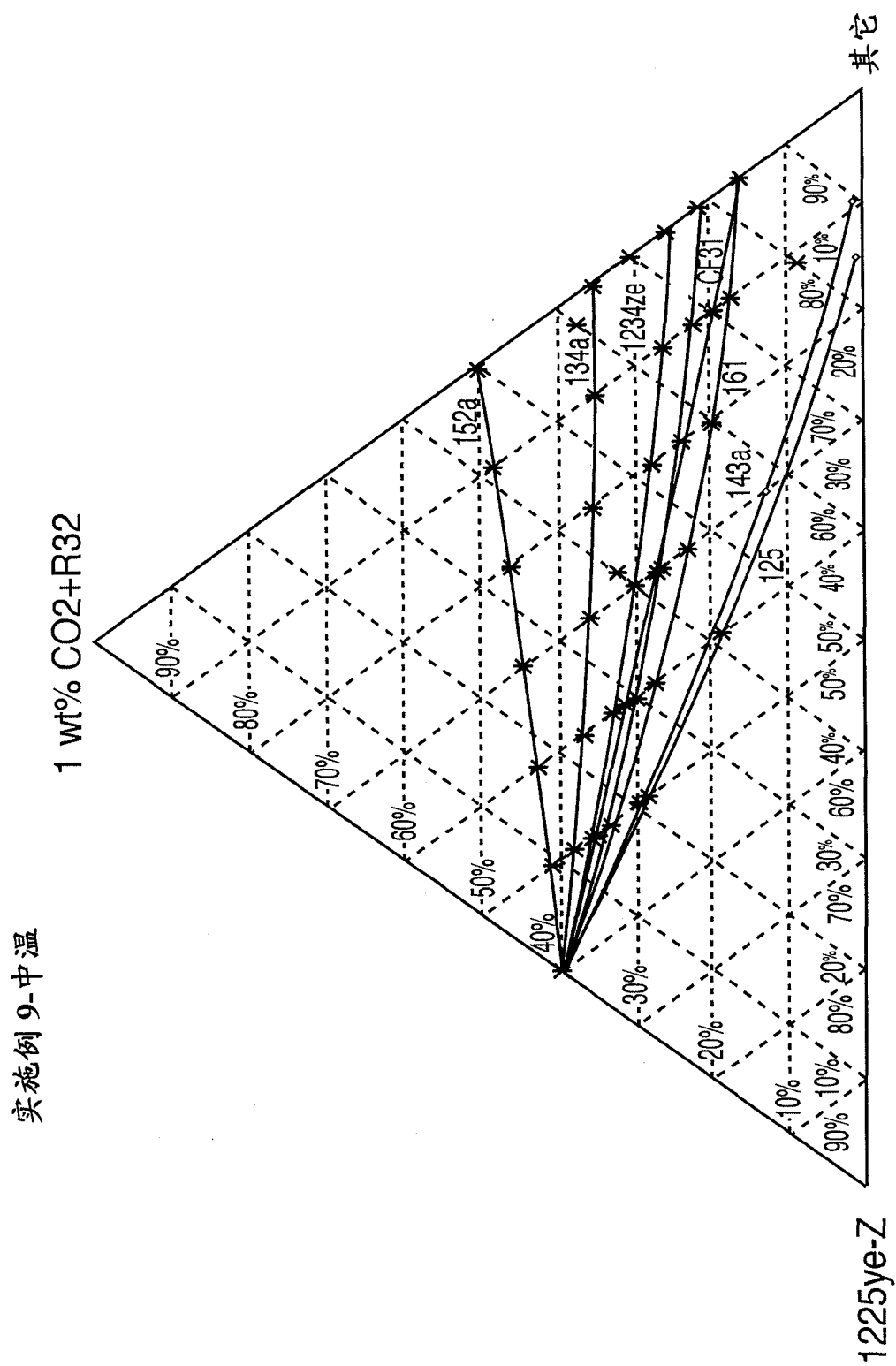


图 9

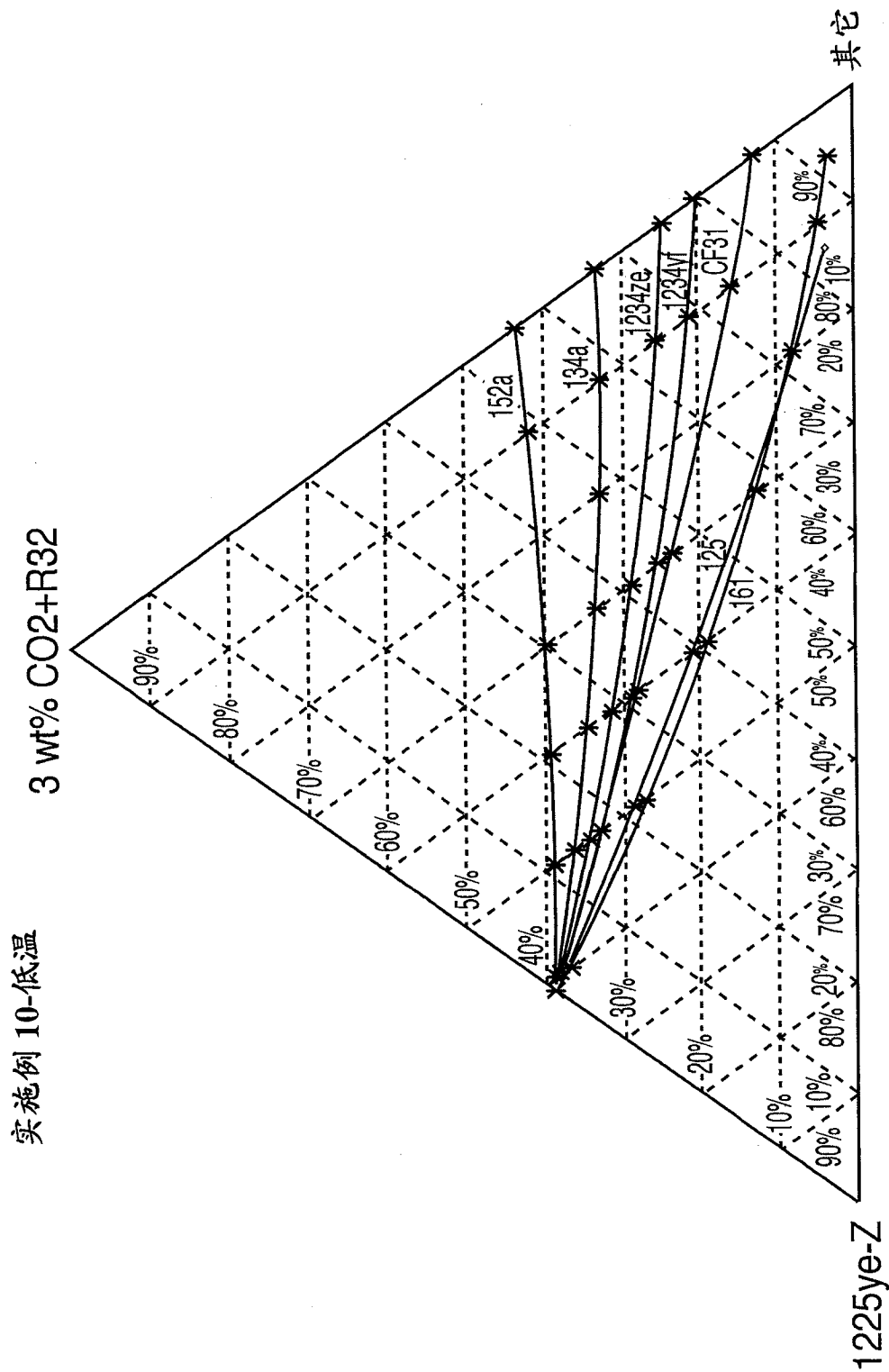


图 10

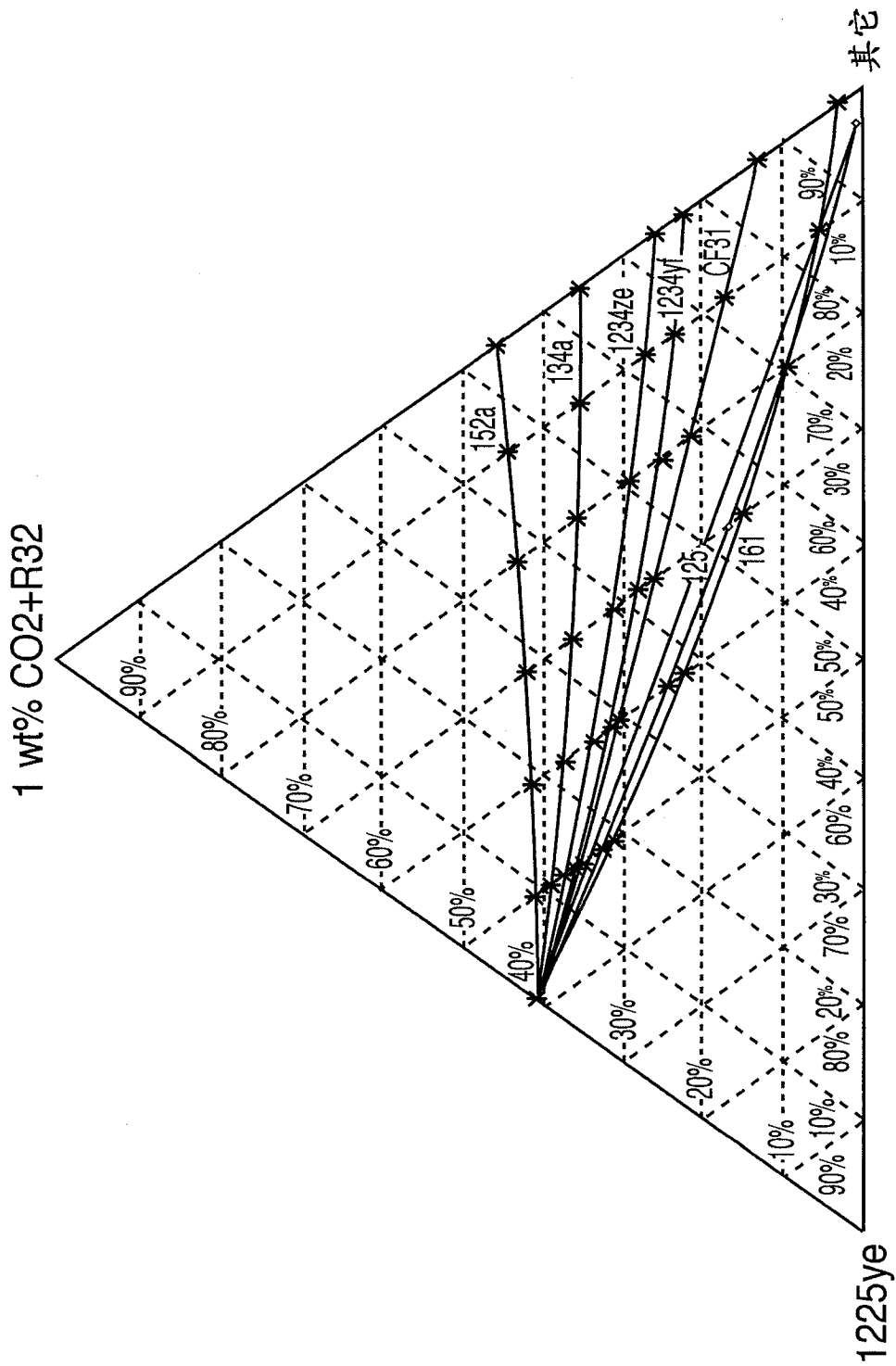


图 11

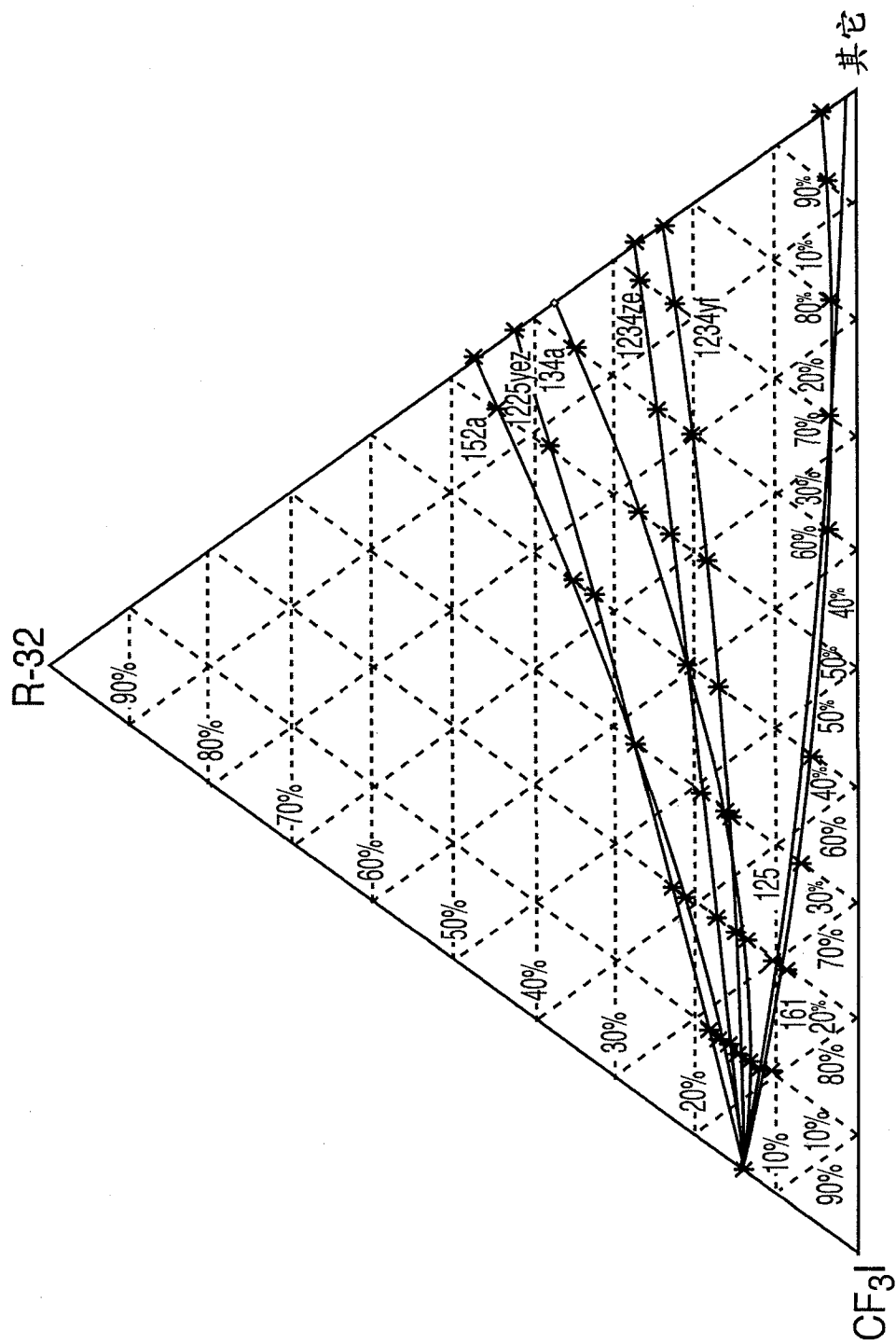


图 12