



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106978141 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201611164187.4

C09K 3/30(2006.01)

(22)申请日 2012.08.24

F25B 39/02(2006.01)

F25B 45/00(2006.01)

(30)优先权数据

61/527829 2011.08.26 US

61/621023 2012.04.06 US

(62)分案原申请数据

201280040758.7 2012.08.24

(71)申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 B.H.米诺尔 J.格斯特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 庞立志 李炳爱

(51)Int.Cl.

C09K 5/04(2006.01)

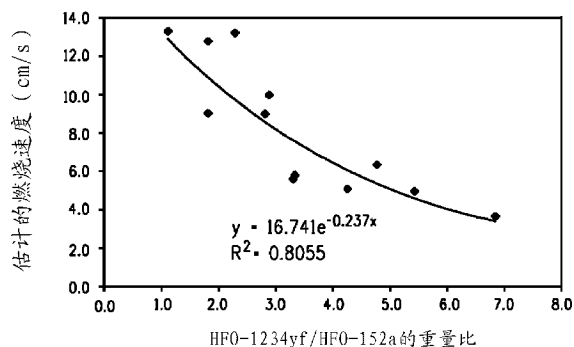
权利要求书1页 说明书44页 附图1页

(54)发明名称

包含四氟丙烯的组合物以及使用它们的方法

(57)摘要

本发明涉及包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze、HFC-32和HFC-152a的组合物,其中所述组合物由以下组成:62至70重量%的HF0-1234yf、15至18重量%的HFC-32和12至23重量%的HFC-152a,所述组合物的组分和为100重量%;82至83重量%的反式-HF0-1234ze、12至13重量%的HFC-32和5至6重量%的HFC-152a,所述组合物的组分和为100重量%;35至36重量%的反式-HF0-1234ze、44至45重量%的HFC-32和19至20重量%的HFC-152a,所述组合物的组分和为100重量%;或48至49重量%的反式-HF0-1234ze、42至43重量%的HFC-32和10重量%的HFC-152a,所述组合物的组分和为100重量%。



1. 包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze、HFC-32和HFC-152a的组合物,其中所述组合物由以下组成:

(1) 62至70重量%的HF0-1234yf、15至18重量%的HFC-32和12至23重量%的HFC-152a,所述组合物的各组分和为100重量%;

(2) 82至83重量%的反式-HF0-1234ze、12至13重量%的HFC-32和5至6重量%的HFC-152a,所述组合物的各组分和为100重量%;

(3) 35至36重量%的反式-HF0-1234ze、44至45重量%的HFC-32和19至20重量%的HFC-152a,所述组合物的各组分和为100重量%;或

(4) 48至49重量%的反式-HF0-1234ze、42至43重量%的HFC-32和10重量%的HFC-152a,所述组合物的各组分和为100重量%。

2. 根据权利要求1所述的组合物,由以下组成:

(1) 70重量%的HF0-1234yf、18重量%的HFC-32和12重量%的HFC-152a;

(2) 83重量%的反式-HF0-1234ze、12重量%的HFC-32和5重量%的HFC-152a;

(3) 35重量%的反式-HF0-1234ze、45重量%的HFC-32和20重量%的HFC-152a;或

(4) 48重量%的反式-HF0-1234ze、42重量%的HFC-32和10重量%的HFC-152a。

3. 产生冷却的方法,包括冷凝权利要求1或2的组合物,并且其后在待冷却主体的附近蒸发所述组合物。

4. 产生热的方法,包括在待加热主体的附近冷凝权利要求1或2的组合物,并且其后蒸发所述组合物。

5. 用于替代在设计成使用R-22、R-134a、R-404A或R-407C的系统中的R-22、R-134a、R-404A或R-407C的方法,其中所述方法包括向所述系统提供权利要求1或2的组合物。

6. 用于回收热的方法,其包括:(a) 使包含权利要求1或2的组合物的工作流体传送通过与产生热的工艺连通的第一换热器;(b) 从所述第一换热器移除所述工作流体;(c) 将所述工作流体传送至产生机械能的装置;以及(d) 将所述工作流体传送至第二换热器。

包含四氟丙烯的组合物以及使用它们的方法

[0001] 本申请是2012年8月24日提交的题为“包含四氟丙烯的组合物以及使用它们的方法”的PCT/US2012/052277号发明专利申请的分案申请,原申请进入中国国家阶段获得的国家申请号为201280040758.7。

技术领域:

[0002] 本公开涉及组合物,所述组合物包含2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)或1,3,3,3-四氟丙烯(反式-HFO-1234ze)或它们的混合物;二氟甲烷(HFC-32);和1,1,二氟乙烷(HFC-152a)、3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)或它们的混合物。

[0003] 本发明的组合物可用于用于产生冷却或加热的方法中,如热传递流体、泡沫发泡剂、气溶胶推进剂,并且可作为动力循环工作流体。

背景技术

[0004] 过去几十年来,制冷工业一直在致力于寻找替代损耗臭氧层的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)的制冷剂。由于蒙特利尔议定书,CFC和HCFC正在逐步淘汰。对大多数制冷剂生产者,解决方案一直是氢氟烃(HFC)制冷剂的商业化。例如,新HFC制冷剂,HFC-134a是这个时候最广泛使用的,具有零臭氧损耗潜势,并且因此不受当前由于蒙特利尔议定书规定逐步淘汰的影响。

[0005] 然而,另外的环境法规可能最终导致全球性逐步淘汰某些HFC制冷剂。当前,工业面临与用于移动空调中的制冷剂的全球变暖潜势(GWP)有关的法规。如果将来对例如固定式空调和制冷系统的法规更加广泛地应用,将感到对能够用于制冷和空调工业的所有领域中的制冷剂甚至更大的需求。有关GWP的最终法规要求的不确定性,已迫使工业考虑多种候选化合物和混合物。

[0006] 当前提出的替代HFC制冷剂和制冷剂共混物的制冷剂包括例如纯的烃,诸如丁烷或丙烷,或“天然的”制冷剂,诸如CO₂。然而,这些建议的替代品具有包括毒性、易燃性、低能量效率、或需要重大设备设计修改的问题。相似地,对于R-22、R-134a、R-404A和R-407C等等也正在提出新的替代品。有关GWP关于什么法规要求将最终被采纳的不确定性,已迫使工业考虑平衡对于低GWP、非易燃性或低易燃性的需求以及现有系统性能参数的多种候选化合物和混合物。

发明内容

[0007] 本发明公开了低GWP组合物作为对于当前所用的制冷剂,包括但不限于现有制冷剂(参见下文定义),诸如R-407C(ASHR对于50重量%R125和50重量%R32的共混物的命名)、R-404A(ASHRAE对于44重量%R125、52重量%R143a(1,1,1-三氟乙烷)和4.0重量%R-134a的共混物的命名)和R-22的替代品。

[0008] 如果能够用于为不同的制冷剂设计的原始制冷设备中,则替代制冷剂常常是最可用的。如本文所公开的组合物可用作对于现有制冷剂(参见下文定义),诸如在分别为现有

制冷剂(参见下文定义),诸如R-407C、R-404A、R-134a和R-22设计的具有一些系统修改的设备中的R-407C、R-404A、R-134a和R-22的替代品。另外,如本文所公开的组合物包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物;并且任选地,R-134a可被用作对于现有制冷剂(参见下文定义),诸如在为这些新组合物具体地改进或完全为这些新组合物生产的设备中的R-404A、R-407C、R-134a和R-22的替代品,所述新组合物包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物;以及任选地R-134a。

[0009] 在一个实施例中,本发明涉及组合物,所述组合物包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;二氟甲烷(HFC-32);和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)或它们的混合物;其中所述组合物选自:

[0010] (I) 第一组合物,其中所述HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物为所述第一组合物的总重量的至少56重量%;

[0011] (II) 第二组合物,其中所述HFC-32为所述第二组合物的总重量的最多29重量%;

[0012] (III) 第三组合物,其中所述HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物为所述第三组合物的总重量的至少56重量%;

[0013] (IV) 第四组合物,其中所述HFC-32为所述第四组合物的总重量的至少56重量%;

[0014] (V) 第五组合物,所述第五组合物包含反式-HF0-1234ze;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物;和

[0015] (VI) 第六组合物,其中所述HF0-1243zf或其与HFC-152a的混合物为所述第六组合物的总重量的最多20重量%。

[0016] 本发明还涉及上述组合物,其中所述组合物具有至少一种选自现有制冷剂(参见下文定义)的化合物的约75%至约130%范围内的冷却能力,所述现有制冷剂为诸如R-22、HFC-134a、R-404A和R-407C。

[0017] 本发明还涉及上述组合物,所述组合物基本上由HF0-1234ze;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物组成,其中所述HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物以不超过所述总体组合物约15重量%存在。

[0018] 本发明还涉及组合物,所述组合物包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物;其中所述HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物在约14重量%至约16重量%的范围内,并且其中所述组合物具有至少一种选自现有制冷剂(参见下文定义)的化合物的约75%至约130%范围内的冷却能力,所述现有制冷剂为诸如R-22、HFC-134a、R-404A和R-407C。

[0019] 在另一个实施例中,描述于上文的组合物还包含在约0重量%(不包括)至约10重量%范围内的至少一种描述于下文的其它饱和HFC。

[0020] 本发明的另一个实施例涉及上文列举的组合物,其中所述组合物的GWP小于至少一种选自现有制冷剂(参见下文定义)的化合物的GWP,所述现有制冷剂为诸如R-134a、R-22、R-407C和R-404A。

[0021] 本发明还涉及产生冷却的方法,所述方法包括冷凝上述组合物,并且其后在待冷却主体的附近蒸发所述组合物。本发明还涉及产生热的方法,所述方法包括在待加热主体的附近冷凝上述组合物,并且其后蒸发所述组合物。

[0022] 在另一个实施例中,本发明涉及在分别为使用R-22、R-404A、R-407C、或R-134a设计的系统中用于替代现有制冷剂(参见下文定义),诸如R-22、R-404A、R-407C、或R-134a的方法,其中所述方法包括向所述系统提供上文所述的组合物。

[0023] 本发明还涉及制冷系统、空调系统、固定式空调装置、固定式制冷系统、机动车空调器或包含上述组合物的热泵。本发明还涉及使用上述组合物作为动力循环工作流体的方法。

[0024] 本发明还涉及组合物,所述组合物包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物;其中所述HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物在约14重量%至约16重量%的范围内,并且其中所述组合物具有至少一种选自现有制冷剂(参见下文定义)的化合物的约75%至约130%范围内的冷却能力,所述现有制冷剂为诸如R-22、HFC-134a、R-404A和R-407C。

[0025] 还公开于本文的是产生制冷和加热的方法,用于替代现有制冷剂以及包含组合物的空调和制冷装置的方法,所述现有制冷剂为诸如R-134a、R410A和R-404A,所述组合物包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

附图说明

[0026] 图1描述了HF0-1234yf/HFC-32/HFC-152a混合物作为HF0-1234yf/HFC-152a比率的函数的估算的燃烧速度。

具体实施方式

[0027] 在叙述下述实施例的详情前,定义或阐明一些术语。

[0028] 定义

[0029] 如本文所用,术语热传递组合物是指用于从热源将热携带至散热器的组合物。

[0030] 热源被定义为希望从其添加、传送、移动或移除热的任何空间、位置、对象或主体。热源的例子为需要制冷或冷却的空间(开放或封闭的),诸如超市中的制冷机或冷冻机情况,需要空调的建筑空间,工业水冷却器或需要空调的汽车的乘客室。在一些实施例中,热传递组合物可在整个传送过程中保持恒定状态(即,不蒸发或冷凝)。在其它实施例中,蒸发式冷却方法也可利用热传递组合物。

[0031] 散热器被定义为能够吸收热的任何空间、位置、对象或主体。蒸气压缩制冷系统为此类散热器的一个例子。

[0032] 热传递系统为在特定的空间中用于产生加热或冷却效应的系统(或装置)。热传递系统可为移动式系统或固定式系统。

[0033] 热传递系统的例子包括但不限于空调器、冷冻机、制冷机、热泵、水冷却器、溢流式蒸发器冷却器、直接膨胀式冷却器、步入式冷却机、移动式制冷机、移动式空调单元、除湿机、以及它们的组合。

[0034] 如本文所用,移动式热传递系统是指结合到公路、铁路、海洋或空中运输单元中的任何制冷、空调器或加热装置。此外,移动式制冷或空调器单元包括独立于任何移动载体并已知为“联合运输”系统的那些装置。此类联合运输系统包括“集装箱”(海洋/陆地组合)以

及“可拆卸货厢”(公路/铁路组合)。

[0035] 如本文所用,固定式热传递系统是在操作期间固定在适当位置的系统。固定式热传递系统可在任何类型的建筑内关联或附接到任何类型的建筑,或者可为位于户外的独立式装置,诸如软饮料贩卖机。这些固定式应用可为固定式空调和热泵,包括但不限于冷却器、高温热泵、住宅、商业或工业空调系统(包括住宅热泵),并且包括窗式、无导管式、导管式、包装的末端、以及在建筑外部但连接到建筑的那些,诸如屋顶系统。在固定式制冷应用中,所公开的组合物可用于设备中,所述设备包括商业、工业或住宅制冷机和冷冻机、制冰机、独立成套的冷却机和冷冻机、溢流式蒸发器冷却器、直接膨胀式冷却器、步入式和手取式冷却机和冷冻机,以及组合系统。在一些实施例中,所公开的组合物可用于超市制冷系统中。另外,固定式应用可利用二次回路系统,所述二次回路系统使用主要制冷剂在一个位置产生冷却,所述冷却经由第二热传递流体传递至远端位置。

[0036] 制冷能力(也称为冷却能力)为定义在蒸发器中每磅流通的制冷剂的制冷剂焓变,或在蒸发器中每单位体积的离开蒸发器的制冷剂蒸气(体积容量)的被制冷剂移除的热量的术语。制冷能力为制冷剂或热传递组合物产生冷却的能力的量度。因此,能力越高,产生的冷却越大。冷却速率是指在蒸发器中每单位时间由制冷剂移除的热。

[0037] 性能的系数(COP)为移除的热量除以输入操作循环所需的能量。COP越高,能量效率越高。COP与能量效率比率(EER)直接相关,所述能量效率比率为制冷或空调设备在一组具体内部和外部温度下的效率评级。

[0038] 术语“过冷”是指减小液体的温度低于那种液体对于给定压力的饱和点。饱和点为在给定的压力下,其中蒸气完全冷凝成液体,但是过冷继续冷却液体至更低温度液体的温度。通过将液体冷却至低于饱和温度(或泡点温度),可增加净制冷能力。因此,过冷改善体系的制冷能力和能量效率。过冷量为冷却低于饱和温度(以度计)的量。

[0039] 过热为定义蒸气组合物被加热后超过其饱和蒸气温度(如果组合物被冷却,则形成第一滴液体时的温度也称为“露点”)有多远的术语。

[0040] 温度滑移(有时简称为“滑移”)是除任何过冷或过热外,由制冷剂系统组件内的制冷剂导致的相变过程的起始温度与最终温度之间的绝对差值。该术语可用于描述近共沸物或非共沸组合物的冷凝或蒸发。当涉及制冷、空调或热泵系统的温度滑移时,常见的是提供平均温度滑移,所述平均温度滑移为蒸发器中的平均温度滑移和冷凝器中的温度滑移的平均值。

[0041] 所谓共沸组合物是指表现为单一物质的两种或更多种物质的恒沸混合物。表征共沸组合物的一种方法为由液体的部分蒸发或蒸馏产生的蒸气具有与从其蒸发或蒸馏的液体相同的组成,即,混合物蒸馏物/回流物,而没有组成的改变。恒沸组合物的特征在于共沸,因为它们与相同化合物的非共沸混合物相比,表现出最高或最低沸点。共沸组合物在操作期间将不会在制冷或空调系统内分级。另外,共沸组合物在从制冷或空调系统中渗漏时将不会分级。

[0042] 近共沸组合物(通常也称为“类共沸组合物”)是表现为基本上单一物质的两种或更多种物质的基本上恒沸的液体掺合物。表征近共沸组合物的一种方法为由液体的部分蒸发或蒸馏产生的蒸气具有与从其蒸发或蒸馏的液体基本上相同的组成,即,掺合物蒸馏/回流,而没有基本组成的改变。表征近共沸组合物的另一种方法为组合物在特定温度下的泡

点蒸气压和露点蒸气压基本上相同。本文中,如果在50重量%的组合物被移除后,诸如通过蒸发或沸腾出,介于原始组合物和原始组合物已被移除50重量%后剩余的组合物之间在蒸气压上的差值小于约10%,则组合物为近共沸的。

[0043] 非共沸组合物是表现为简单混合物而不是单一物质的两种或更多种物质的混合物。表征非共沸组合物的一种方法为由液体的部分蒸发或蒸馏产生的蒸气具有与从其蒸发或蒸馏的液体基本上不同的组成,即,掺合物蒸馏/回流,具有基本组成改变。表征非共沸组合物的另一种方法为组合物在特定温度下的泡点蒸气压和露点蒸气压基本上不同。本文中,如果在50重量%的组合物被移除后,诸如通过蒸发或沸腾出,介于原始组合物和原始组合物已被移除50重量%后剩余的组合物之间的蒸气压上的差值大于约10%,则组合物为非共沸的。

[0044] 如本文所用,术语“润滑剂”是指被添加到组合物或压缩机中(并且与在任何热传递系统内使用的任何热传递组合物接触),向压缩机提供润滑性以有助于预防部件卡住的任何物质。

[0045] 如本文所用,增容剂为在热传递系统润滑剂中改善所公开的组合物的氢氟烃溶解度的化合物。在一些实施例中,增容剂改善对于压缩机的回油性。在一些实施例中,组合物与系统润滑剂一起使用以减小富油相的粘度。

[0046] 如本文所用,回油性是指热传递组合物携带润滑剂穿过热传递系统并返回至压缩机的能力。即,在使用中压缩机润滑剂的一些部分由热传递组合物从压缩机被带走到系统的其它部分中并不希奇。在此类系统中,如果润滑剂没有有效地返回至压缩机,则压缩机将由于缺乏润滑性而最终失效。

[0047] 如本文所用,“紫外线”染料被定义为吸收电磁波谱的紫外线或“近”紫外线区域光线中的UV荧光或磷光组合物。在通过发射具有在10纳米至约775纳米范围内波长的至少一些辐射的UV光照射下由UV荧光染料产生的荧光可被检测到。

[0048] 使用术语易燃性以表示组合物点燃火焰和/或传播火焰的能力。在详细说明于ASTM(美国测试与材料学会)E681中的测试条件下,在通过组合物和空气的均相混合物能够传播火焰的空气中,对于制冷剂以及其它热传递组合物,易燃性下限(“LFL”)为热传递组合物的最小浓度。在相同的测试条件下,在通过组合物和空气的均相混合物能够传播火焰的空气中,易燃性上限(“UFL”)为热传递组合物的最大浓度。为了被ASHRAE(美国采暖、制冷与空调工程师学会)分类为不易燃,当配制于液相和气相两者中,以及在渗漏情况期间在液相和气相两者中导致不易燃时,制冷剂必须在ASTM E681的条件下为不易燃的。

[0049] 全球变暖潜势(GWP)是由于大气排放一千克特定温室气体与排放一千克二氧化碳相比而得的估计相对全球变暖影响的指数。可对于不同时间范围计算GWP,从而显示给定气体的大气寿命的效应。100年时间范围的GWP是通常所参考的值。对于混合物,加权平均值可以每种组分的各个GWP计。

[0050] 臭氧损耗潜势(ODP)指的是由物质导致的臭氧损耗量的数值。ODP为化学药品对臭氧影响相比于相似质量的CFC-11(三氯氟甲烷)的影响的比率。因此,CFC-11的ODP被定义为1.0。其它CFC和HCFC具有范围为0.01至1.0的ODP。因为它们不包含氯,HFC具有零ODP。

[0051] 如本文所用,术语“包含”、“含有”、“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,包含一系列元素的组合物、工艺、方法、制品、或装置不必仅限

于那些元素,但是可包括其它未明确列出的元素,或此类组合物、工艺、方法、制品、或装置的固有元素。此外,除非相反地明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,条件A或B满足以下中的任一个:A是真的(或存在的)且B是假的(或不存在的)、A是假的(或不存在的)且B是真的(或存在的)、以及A和B是真的(或存在的)。

[0052] 连接短语“由...组成”不包括任何没有指定的元素、步骤、或成分。如果是在权利要求中,则此类短语将限制权利要求,以包含除了通常与之相关联的杂质以外不是所述那些的物质。当短语“由...组成”出现在权利要求书主体的条款中,而不是紧接在前序之后时,其仅限定在该条款中示出的元素;其它元素没有被排除在作为整体的权利要求书之外。

[0053] 连接短语“基本上由...组成”用于限定组合物、方法或装置,除了字面所公开的那些以外,还包括材料、步骤、结构、组分、或元素,前提条件是这些附加包括的材料、步骤、结构、组分、或元素确实实质地影响受权利要求书保护的本发明的一个或多个基本特征和新型特征。术语“基本上由...组成”居于“包含”和“由...组成”之间的中间。

[0054] 当申请人已用开放式术语如“包含”定义本发明或其一部分时,应易于理解(除非另外指明),说明书应被解释为还使用术语“基本上由...组成”或“由...组成”描述此类发明。

[0055] 同样,采用“一个”或“一种”来描述本文所述的元素和组分。这样做仅是为了方便并且对本发明的范围给出一般含义。该描述应被理解为包括一个或至少一个,并且除非明显地另有所指,单数还包括复数。

[0056] 除非另外定义,本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域中普通技术人员通常所理解的相同意义。尽管与本文所述的那些类似或等同的方法和材料均可用于所公开组合物实施例的实践或测试中,但是适宜的方法和材料描述于下文。除非引用特定段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利、以及其它参考文献均全文以引用方式并入。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和例子仅是例证性的,并且不旨在进行限制。

[0057] 组合物

[0058] 在一个实施例中,本发明涉及包含三种组分的组合物,即,2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、二氟甲烷(HFC-32)和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)或它们的混合物。我们注意到,在本文所公开的所有示例性实施例中,HFO-1234yf仅用作例子。代替HFO-1234yf,也可使用反式-HFO-1234ze或其与HFO-1234yf的混合物。因此,应当理解,在下文和上文所有的例子中,除非另外指明,HFO-1234yf还意味着反式-HFO-1234ze和其与HFO-1234yf的混合也涉及本发明的目的、其公开、其专利性及其权利要求范围。因此,一般来讲,提及HFO-1234yf包括反式-HFO-1234ze及其与HFO-1234yf的混合物。

[0059] 在另一个实施例中,本发明涉及包含四种组分的组合物,即,HFO-1234yf或反式-HFO-1234ze或它们的混合物,HFC-32、HFC-152a和至少一种包含饱和化合物的其它氢氟烃,所述饱和化合物包含碳、氢和氟。

[0060] HFO-1234yf和反式-HFO-1234ze的混合物包含约1重量%至约99重量%的HFO-1234yf和约1重量%至约99重量%的反式-HFO-1234ze。在其它实施例中,HFO-1234yf选自以所述两种组分总重量的百分比表达的下列含量之一:

[0061] 约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、

26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98和99重量%。

[0062] 在其它实施例中,反式-HF0-1234ze选自以所述两种组分总重量的百分比表达的下列含量之一:

[0063] 约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98和99重量%。

[0064] 2,3,3,3-四氟丙烯也可称为HF0-1234yf、HFC-1234yf或R1234yf。HF0-1234yf可商购获得或可由本领域中是已知的方法制成,诸如通过1,1,1,2,3-五氟丙烷(HFC-245eb)或1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)的脱氟化氢。HF0-1234yf和反式-HF0-1234ze为具有低全球变暖潜势的非臭氧损耗化合物。根据ASHRAE标准34-2010,HF0-1234yf的易燃性分类为2L或低易燃性。

[0065] 反式-1,3,3,3-四氟丙烯也可称为反式-HF0-1234ze或反式-HFC-1234ze。反式-HF0-1234ze可通过本领域中已知的方法制成,诸如通过1,1,1,2,3-五氟丙烷(HFC-245eb)或1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)的脱氟化氢。

[0066] 二氟甲烷(HFC-32或R32)可商购获得,或者可通过本领域中已知的方法制成,诸如通过二氯甲烷的脱氯氟作用。HFC-32为具有低全球变暖潜势的非臭氧损耗化合物。根据ASHRAE标准34-2010,HFC-32的易燃性分类为2L或低易燃性。

[0067] 1,1-二氟乙烷也可称为HFC-152a或R152a。HFC-152a可商购获得,或者可通过本领域中已知的方法制成,如通过氯乙烯与氟化氢在催化剂存在下的反应。HFC-152a为具有低全球变暖潜势的非臭氧损耗化合物。根据ASHRAE标准34-2010,HFC-152a的易燃性分类为2或中度易燃性。

[0068] 3,3,3-三氟丙烯也可称为HF0-1243zf、HFC-1243zf、或TFP。HF0-1243zf可商购获得,或者可通过本领域中已知的方法制成,诸如通过1,3,3,3-四氟丙烯的氢化给出1,1,1,3-四氟丙烷,并且然后1,1,1,3-四氟丙烷脱氟化氢,如美国专利5,986,151中所描述。已发现,本发明的组合物可在用于产生冷却或加热的方法中用作热传递流体、泡沫发泡剂和气溶胶推进剂。但是同时,这些组合物将有助于减小制冷剂的成本,同时保持冷却能力和能量效率而不具有基本易燃性的增加。一般来讲,本发明优选的实施例的易燃性为2L水平并且必定不大于2。

[0069] HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze两者或它们的混合物,以及HFC-32一直被认为是对于具有相对高GWP的某些制冷剂和制冷剂混合物的低GWP替代品。具体地,R-404A具有3922的GWP并且将需要替代。另外,具有实质上与R-404A相同的性能并且可因此用于许多R-404A体系中的R507(ASHRAE对于包含50重量%HFC-125和50重量%HFC-143a的混合物的命名),具有等于3985的GWP,并且因此将也需要替代。相似地,R-22和R-407C分别具有1810和1774的GWP。同样,当前在许多应用中用作制冷剂的HFC-134a(四氟乙烷,具体地为1,

1,1,2-四氟乙烷)具有1430的GWP,并且需要替代。

[0070] 本发明一般涉及包含除了HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物以及HFC-32组分以外还包含HFC-152a的组合物。已发现,在本发明的一个实施例中,如本文所述的三组分体系可减小总体GWP至低于300,同时相对于现有制冷剂(参见下文定义),诸如R-134a、R-22、R-407C和R-404A保持至少约75%的冷却能力。

[0071] 在本发明的一些实施例中,组合物可包含至少一种包含饱和化合物的其它氢氟烃,所述饱和化合物包含碳、氢和氟(后文为“饱和HFC”),包括具有1-7个碳原子,并且具有约-90℃至约80℃标准沸点的氢氟烃。此类饱和HFC为商业产品,购自多种来源,诸如E. I. du Pont de Nemours & Co., Fluoroproducts, Wilmington, DE, 19898, USA, 或者可通过本领域中已知的方法制备。代表性的饱和HFC化合物包括但不限于氟甲烷(CH_3F , HFC-41)、三氟甲烷(HF_3 , HFC-23)、五氟乙烷(CF_3CHF_2 , HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(CHF_2CHF_2 , HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(CF_3CH_3 , HFC-143a)、氟乙烷(HFC-161, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$)、1,1,1,2,2,3,3-七氟丙烷($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-227ca)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷($\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$, HFC-227ea)、1,1,2,2,3,3,3-六氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-236ca)、1,1,1,2,2,3-六氟丙烷($\text{CF}_3\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-236cb)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷($\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$, HFC-236ea)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC-236fa)、1,1,2,2,3-五氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-245ca)、1,1,1,2,2-五氟丙烷($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-245cb)、1,1,2,3,3-五氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CHFCHF}_2$, HFC-245ea)、1,1,1,2,3-五氟丙烷($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-245eb)、1,1,1,3,3-五氟丙烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-245fa)、1,2,2,3-四氟丙烷($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-254ca)、1,1,2,2-四氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-254cb)、1,1,2,3-四氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-254ea)、1,1,1,2-四氟丙烷($\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$, HFC-254eb)、1,1,3,3-四氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-254fa)、1,1,1,3-四氟丙烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-254fb)、1,1,1-三氟丙烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, HFC-263fb)、2,2-二氟丙烷($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-272ca)、1,2-二氟丙烷($\text{CH}_2\text{FCHFCH}_3$, HFC-272ea)、1,3-二氟丙烷($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-272fa)、1,1-二氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, HFC-272fb)、2-氟丙烷($\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$, HFC-281ea)、1-氟丙烷($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_3$, HFC-281fa)、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁烷($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-338pcc)、1,1,1,2,2,4,4,4-八氟丁烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-338mf)、1,1,1,3,3-五氟丁烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-365mfc)、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷($\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$, HFC-43-10mee)和1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟庚烷($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-63-14mee)。

[0072] 作为其它饱和HFC化合物尤其实用的将为那些不易燃碳氟化合物制冷剂,包括HFC-134、HFC-134a、HFC-125(五氟乙烷)、HFC-23(三氟甲烷)、HFC-236fa(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷)、HFC-227ea(1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷)和 CF_3I 。归因于它们的不易燃性质,所有的这些可被添加以改善易燃性特性。

[0073] 示例性实施例1

[0074] 在本发明的第一示例性实施例中,组合物包含三种组分:(A) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;(B) HFC-32;和(C) HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物;其中所述HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物大于约56重量%。

[0075] 对于该实施例的组合物,应当理解,HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物含量按所述总体组合物的重量计大于约56重量%,但同时,一些量的HFC-32和一些量的

HFC-152a一直存在于该实施例的组合物中。

[0076] 对于该实施例的组合物:

[0077] (A1) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物含量按所述组合物的重量计可为约56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%或约99%;

[0078] (B1) HFC-32按所述组合物的重量计可为约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%或约43%;并且

[0079] (C1) HFC-152a或HF0-1243zf或它们的混合物含量按所述组合物的重量计可为约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%或约43%。

[0080] 同样,对于该实施例的组合物:

[0081] (A1') HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物含量也可介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如, HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物按所述组合物的重量计可为约56.5%、57.5%、58.5%、59.5%、60.5%、61.5%、62.5%、63.5%、64.5%、65.5%、66.5%、67.5%、68.5%、69.5%、70.5%、71.5%、72.5%、73.5%、74.5%、75.5%、76.5%、77.5%、78.5%、79.5%、80.5%、81.5%、82.5%、83.5%、84.5%、85.5%、86.5%、87.5%、88.5%、89.5%、90.5%、91.5%、92.5%、93.5%、94.5%、95.5%、96.5%、97.5%、98.5%;

[0082] (B1') HFC-32含量也可介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如, HFC-32按所述组合物的重量计可为约0.5%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%、7.5%、8.5%、9.5%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14.5%、15.5%、16.5%、17.5%、18.5%、19.5%、20.5%、21.5%、22.5%、23.5%、24.5%、25.5%、26.5%、27.5%、28.5%、29.5%、30.5%、31.5%、32.5%、33.5%、34.5%、35.5%、36.5%、37.5%、38.5%、39.5%、40.5%、41.5%、42.5%或约43.5%;并且

[0083] (C1') HFC-152a或HF0-1243zf或它们的混合物含量也可介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如, HFC-152a按所述组合物的重量计可为约0.5%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%、7.5%、8.5%、9.5%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14.5%、15.5%、16.5%、17.5%、18.5%、19.5%、20.5%、21.5%、22.5%、23.5%、24.5%、25.5%、26.5%、27.5%、28.5%、29.5%、30.5%、31.5%、32.5%、33.5%、34.5%、35.5%、36.5%、37.5%、38.5%、39.5%、40.5%、41.5%、42.5%或约43.5%。

[0084] (D1) 在一个可供选择的实施例中,如上文所述的至少一种饱和HFC也可包含于上文所述的组合物中。所述至少一种饱和HFC与组合物总重量的重量百分比可在约0重量%至约10重量%的范围内。在组合物中,所述至少一种饱和HFC的重量百分比可为约0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、

8.5%、9%、9.5%和10%。

[0085] 相似地,介于上文整数数值之间的其它数值,例如对于上文所述的四种组分的含量,56.1、56.2、56.3等也可被包括。

[0086] 也应当理解,HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物可在由上文段落(A1)和(A1')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。相似地,HFC-32可在由上文段落(B1)和(B1')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。HFC-152a可在由上文段落(C1)和(C1')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内,并且所述至少一种饱和HFC可在由段落D1中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。

[0087] 值得注意的组合物包括:

[0088] 包含约56至约98重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;约1至约29重量%HFC-32;和约1至约18重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;

[0089] 包含约60至约90重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;约5至约25重量%HFC-32;和约5至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;

[0090] 包含约75至约85重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;约10重量%HFC-32;和约5至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;和

[0091] 包含约58至约73.5重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约21.5重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。

[0092] 对于该实施例显著实用性的为包含约56至约98重量%HF0-1234yf或HF0-1234ze或它们的混合物;约1至约43重量%HFC-32;和约1至约18重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。值得注意的是,包含约75-85重量%HF0-1234yf、约10重量%HFC-32和约5-15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。这些组合物提供对于R-134a的低GWP替代品。

[0093] 对于该实施例还显著实用性的为包含约56至约98重量%HF0-1234yf或HF0-1234ze或它们的混合物;约1至约43重量%HFC-32;和约1至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。

[0094] 同样实用性的为包含约58至约74重量%HF0-1234yf、约21.5重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a的组合物,所述组合物提供对于R-22的低GWP替代品。同样,包含约58至约74重量%HF0-1234yf、约21.5重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物,所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0095] 同样实用性的为包含约56重量%至约72重量%HF0-1234yf;约8重量%至约39重量%HFC-32;和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物,所述组合物提供对于R-22的低GWP替代品。同样,包含约56重量%至约72重量%HF0-1234yf;约8重量%至约39重量%HFC-32;和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物,所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0096] 同样尤其实用性的为包含约56重量%至约62重量%HF0-1234yf;约8重量%至约29重量%HFC-32;约5重量%至约20重量%HFC-152a;和约10重量%HFC-134a的组合物,所述组合物提供对于R-22的低GWP替代品。同样,包含约56重量%至约62重量%HF0-1234yf;约8重量%至约29重量%HFC-32;约5重量%至约20重量%HFC-152a;和约10重量%HFC-134a的组合物,所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0097] 对该实施例尤其实用性的为包含约56至约98重量%反式-HF0-1234ze;约1至约43重量%HFC-32;和约1至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。

[0098] 还值得注意的是包含约75至约85重量%反式-HF0-1234ze,约10重量%HFC-32,和约5至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物,所述组合物提供对于R-134a的低GWP替代品,具有改善的冷却性能。

[0099] 在另一个实施例中,包含约37至约53重量%反式-HF0-1234ze,约42.5重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物,所述组合物提供对于R-404A的低GWP替代品。

[0100] 示例性实施例2

[0101] 在本发明的第二示例性实施例中,组合物包含三种组分:(A) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;(B) HFC-32;和(C) HFC-152a;其中按所述总体组合物的重量计,所述HFC-32组分小于约29重量%。但是同时,一些量的HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物和一些量的HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物一直存在于本发明的组合物中。

[0102] 对于该实施例的组合物:

[0103] (A2) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物含量按所述组合物的重量计可为约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%、50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%或约99%;

[0104] (B2) HFC-32可为在约1%至约29%范围内的任何数值,例如,HFC-32按所述组合物的重量计可为约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%或约29%;并且

[0105] (C2) HFC-152a含量按所述组合物的重量计可为约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%、50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%或约99%。

[0106] 对于该实施例的组合物:

[0107] (A2') HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物含量也可介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如,HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物按所述组合物的重量计可为约0.5%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%、7.5%、

8.5%、9.5%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14.5%、15.5%、16.5%、17.5%、18.5%、19.5%、20.5%、21.5%、22.5%、23.5%、24.5%、25.5%、26.5%、27.5%、28.5%、29.5%、30.5%、31.5%、32.5%、33.5%、34.5%、35.5%、36.5%、37.5%、38%、39.5%、40.5%、41.5%、42.5%、43.5%、44.5%、45.5%、46.5%、47.5%、48.5%、49.5%、50.5%、51.5%、52.5%、53.5%、54.5%、55.5%、56.5%、57.5%、58.5%、59.5%、60.5%、61.5%、62.5%、63.5%、64.5%、65.5%、66.5%、67.5%、68.5%、69.5%、70.5%、71.5%、72.5%、73.5%、74.5%、75.5%、76.5%、77.5%、78.5%、79.5%、80.5%、81.5%、82.5%、83.5%、84.5%、85.5%、86.5%、87.5%、88.5%、89.5%、90.5%、91.5%、92.5%、93.5%、94.5%、95.5%、96.5%、97.5%或约98.5%；

[0108] (B2') HFC-32含量也可作为介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如，HFC-32按所述组合物的重量计可为约0.5%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%、7.5%、8.5%、9.5%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14.5%、15.5%、16.5%、17.5%、18.5%、19.5%、20.5%、21.5%、22.5%、23.5%、24.5%、25.5%、26.5%、27.5%或约28.5%；

[0109] (C2') HFC-152a含量也可作为介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如，HFC-152a按所述组合物的重量计可为约1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%、7.5%、8.5%、9.5%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14.5%、15.5%、16.5%、17.5%、18.5%、19.5%、20.5%、21.5%、22.5%、23.5%、24.5%、25.5%、26.5%、27.5%、28.5%、29.5%、30.5%、31.5%、32.5%、33.5%、34.5%、35.5%、36.5%、37.5%、38%、39.5%、40.5%、41.5%、42.5%、43.5%、44.5%、45.5%、46.5%、47.5%、48.5%、49.5%、50.5%、51.5%、52.5%、53.5%、54.5%、55.5%、56.5%、57.5%、58.5%、59.5%、60.5%、61.5%、62.5%、63.5%、64.5%、65.5%、66.5%、67.5%、68.5%、69.5%、70.5%、71.5%、72.5%、73.5%、74.5%、75.5%、76.5%、77.5%、78.5%、79.5%、80.5%、81.5%、82.5%、83.5%、84.5%、85.5%、86.5%、87.5%、88.5%、89.5%、90.5%、91.5%、92.5%、93.5%、94.5%、95.5%、96.5%、97.5%或约98.5%。

[0110] (D2) 在一个可供选择的实施例中，至少一种饱和HFC也可包含于上文所述的组合物中。所述至少一种饱和HFC与组合物总重量的重量百分比可在约0%至约10%的范围内。在组合物中，所述至少一种饱和HFC的重量%可为约0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%和10%。

[0111] 相似地，介于上文整数数值之间的其它数值，例如，对于上文所述的四种组分的含量，56.1、56.2、56.3等也可被包括。

[0112] 也应当理解，HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物可在由上文段落(A2)和(A2')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。相似地，HFC-32可在由上文段落(B2)和(B2')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。HFC-152a可在由上文段落(C2)和(C2')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内，并且所述至少一种饱和HFC可在由段落D2中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。

[0113] 对于该实施例尤其实用性的为包含约56至约98重量%HF0-1234yf或HF0-1234ze或它们的混合物；约1至约29重量%HFC-32；和约1至约15重量%HFC-152a的组合物。

[0114] 同样尤其实用性的为包含约75至约85重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物；约10重量%HFC-32；和约5至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合

物的组合物。

[0115] 同样尤其实用性的为包含约58至约73.5重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约21.5重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物的组合物。

[0116] 值得注意的是包含约75至约85重量%HF0-1234yf,约10重量%HFC-32和约5至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。这些组合物提供对于R-134a的低GWP替代品。

[0117] 示例性实施例3

[0118] 在本发明的第三示例性实施例中,组合物包含三种组分:(A) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;(B) HFC-32;和(C) HFC-152a;其中所述HFC-152a大于约56重量%。但是同时,一些量的HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物和一些量的HFC-32一直存在于本发明的组合物中。

[0119] 对于该实施例的组合物:

[0120] (A3) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物含量可为在约1%至约43%范围内的任何数值,例如,HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物按所述组合物的重量计可为约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%或约43%;

[0121] (B3) HFC-32按所述组合物的重量计可为在约1%至约43%范围内的任何数值,例如,HFC-32可为约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%或约43%;并且

[0122] (C3) HFC-152a含量按所述组合物的重量计可为约56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%或约98%。

[0123] 对于该实施例的组合物:

[0124] (A3') HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物含量也可介介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如,HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物按所述组合物的重量计可为约0.5%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%、7.5%、8.5%、9.5%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14.5%、15.5%、16.5%、17.5%、18.5%、19.5%、20.5%、21.5%、22.5%、23.5%、24.5%、25.5%、26.5%、27.5%、28.5%、29.5%、30.5%、31.5%、32.5%、33.5%、34.5%、35.5%、36.5%、37.5%、38%、39.5%、40.5%、41.5%、42.5%或约43.5%;

[0125] (B3') HFC-32含量也可介介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如,HFC-32按所述组合物的重量计可为约0.5%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%、7.5%、8.5%、9.5%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14.5%、15.5%、16.5%、17.5%、18.5%、19.5%、20.5%、21.5%、22.5%、23.5%、24.5%、25.5%、26.5%、27.5%、28.5%、29.5%、30.5%、31.5%、32.5%、33.5%、34.5%、35.5%、36.5%、37.5%、38%、39.5%、40.5%、

41.5%、42.5%或约43.5%；并且

[0126] (C3') HFC-152a含量也可作为介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如，HFC-152a按所述组合物的重量计可为约56.5%、57.5%、58.5%、59.5%、60.5%、61.5%、62.5%、63.5%、64.5%、65.5%、66.5%、67.5%、68.5%、69.5%、70.5%、71.5%、72.5%、73.5%、74.5%、75.5%、76.5%、77.5%、78.5%、79.5%、80.5%、81.5%、82.5%、83.5%、84.5%、85.5%、86.5%、87.5%、88.5%、89.5%、90.5%、91.5%、92.5%、93.5%、94.5%、95.5%、96.5%、97.5%或约98.5%。

[0127] (D3) 在一个可供选择的实施例中，至少一种饱和HFC也可包含于上文所述的组合物中。所述至少一种饱和HFC与组合物总重量的重量百分比可在约0%至约10%的范围内。在组合物中，所述至少一种饱和HFC的重量%可为约0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%和10%。

[0128] 相似地，介于上文整数数值之间的其它数值，例如，对于上文所述的四种组分的含量，56.1、56.2、56.3等也可被包括。

[0129] 也应当理解，HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物可在由上文段落(A3)和(A3')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。相似地，HFC-32可在由上文段落(B3)和(B3')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。HFC-152a可在由上文段落(C3)和(C3')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内，并且所述至少一种饱和HFC可在由段落D3中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。

[0130] 尤其实用性的为包含约1重量%至约43重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物；约1重量%至约43重量%HFC-32；和约56重量%至约98重量%152a的组合物。

[0131] 同样尤其实用性的为包含约20重量%至约30重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物；约10重量%HFC-32；和约60重量%至约70重量%HFC-152a的组合物，所述组合物提供对于R-134a的低GWP替代品。

[0132] 示例性实施例4

[0133] 在本发明的第四示例性实施例中，本发明的组合物包含三种组分：(A) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物；(B) HFC-32；和(C) HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物；其中所述HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物在约14重量%至约16重量%的范围内。

[0134] 对于该实施例的组合物：

[0135] (A4) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物含量按所述组合物的重量计可为在约0.5%至约85.5%范围内的任何数值，包括在先前数值的从头至尾为0.1%递增的每个数值；

[0136] (B4) HFC-32按所述组合物的重量计可为在约0.5%至约85.5%范围内的任何数值，包括在先前数值的从头至尾为0.1%递增的每个数值；并且

[0137] (C4) HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物含量按所述组合物的重量计可为约14%、14.5%、15%、15.5%或约16%。

[0138] (D4) 在一个可供选择的实施例中，至少一种饱和HFC也可包含于上文所述的组合物中。HFC-134a与组合物总重量的重量百分比可在约0%至约10%的范围内。在组合物中，

HFC-134a的重量%可为约0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%和10%。

[0139] 相似地,介于上文整数数值之间的其它数值,例如,对于上文所述的四种组分的含量,56.1、56.2、56.3等也可被包括。

[0140] 也应当理解,HFO-1234yf或反式-HFO-1234ze或它们的混合物可在由上文段落(A4)中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。相似地,HFC-32可在由上文段落(B4)中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。HFC-152a可在由上文段落(C4)中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内,并且所述至少一种饱和HFC可在由段落D4中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。

[0141] 示例性实施例5

[0142] 在本发明的第五示例性实施例中,组合物包含三种组分:(A) HFO-1234yf或反式-HFO-1234ze或它们的混合物;(B) HFC-32;和(C) HFC-152a、HFO-1243zf、或它们的混合物;其中按所述总体组合物的重量计,所述HFC-32组分大于约56%。但是同时,一些量的HFO-1234yf或反式-HFO-1234ze或它们的混合物和一些量的HFC-152a、HFO-1243zf或它们的混合物一直存在于本发明的组合物中。

[0143] 对于该实施例的组合物:

[0144] (A5) HFO-1234yf或反式-HFO-1234ze或它们的混合物含量按所述组合物的重量计可为约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%或约43%;

[0145] (B5) HFC-32可为在约1%至约29%范围内的任何数值,例如,HFC-32按所述组合物的重量计可为约56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%或约99%;并且

[0146] (C5) HFC-152a含量按所述组合物的重量计可为约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%或约43%。

[0147] 对于该实施例的组合物:

[0148] (A5') HFO-1234yf或反式-HFO-1234ze或它们的混合物含量也可介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如,HFO-1234yf或反式-HFO-1234ze或它们的混合物按所述组合物的重量计可为约0.5%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%、7.5%、8.5%、9.5%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14.5%、15.5%、16.5%、17.5%、18.5%、19.5%、20.5%、21.5%、22.5%、23.5%、24.5%、25.5%、26.5%、27.5%、28.5%、29.5%、30.5%、31.5%、32.5%、33.5%、34.5%、35.5%、36.5%、37.5%、38%、39.5%、40.5%、41.5%、42.5%或约43.5%;

[0149] (B5') HFC-32含量也可介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如,HFC-32按所述组合物的重量计可为约56.5%、57.5%、58.5%、59.5%、60.5%、61.5%、

62.5%、63.5%、64.5%、65.5%、66.5%、67.5%、68.5%、69.5%、70.5%、71.5%、72.5%、73.5%、74.5%、75.5%、76.5%、77.5%、78.5%、79.5%、80.5%、81.5%、82.5%、83.5%、84.5%、85.5%、86.5%、87.5%、88.5%、89.5%、90.5%、91.5%、92.5%、93.5%、94.5%、95.5%、96.5%、97.5%或约98.5%；

[0150] (C5') HFC-152a含量也可介于上文所述的具体重量%数值之间的重量%数值。例如，HFC-152a按所述组合物的重量计可为约0.5%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%、7.5%、8.5%、9.5%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14.5%、15.5%、16.5%、17.5%、18.5%、19.5%、20.5%、21.5%、22.5%、23.5%、24.5%、25.5%、26.5%、27.5%、28.5%、29.5%、30.5%、31.5%、32.5%、33.5%、34.5%、35.5%、36.5%、37.5%、38%、39.5%、40.5%、41.5%、42.5%、43.5%、44.5%、45.5%、46.5%、47.5%、48.5%、49.5%、50.5%、51.5%、52.5%、53.5%、54.5%、55.5%、56.5%、57.5%、58.5%、59.5%、60.5%、61.5%、62.5%、63.5%、64.5%、65.5%、66.5%、67.5%、68.5%、69.5%、70.5%、71.5%、72.5%、73.5%、74.5%、75.5%、76.5%、77.5%、78.5%、79.5%、80.5%、81.5%、82.5%、83.5%、84.5%、85.5%、86.5%、87.5%、88.5%、89.5%、90.5%、91.5%、92.5%、93.5%、94.5%、95.5%、96.5%、97.5%或约98.5%。

[0151] (D5) 在一个可供选择的实施例中，至少一种饱和HFC也可包含于上文所述的组合物中。所述至少一种饱和HFC与组合物总重量的重量百分比可在约0%至约10%的范围内。在组合物中，至少一种饱和HFC的重量%可为约0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%和10%。

[0152] 相似地，介于上文整数数值之间的其它数值，例如，对于上文所述的四种组分的含量，56.1、56.2、56.3等也可被包括。

[0153] 也应当理解，HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物可在由上文段落(A5)和(A5')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。相似地，HFC-32可在由上文段落(B5)和(B5')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。HFC-152a可在由上文段落(C5)和(C5')中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内，并且至少一种饱和HFC可在由段落D5中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。

[0154] 在另一个实施例中，尤其实用性的为包含约22至约38重量%HF0-1234yf、反式-HF0-1234ze、或它们的混合物；约57.5重量%HFC-32；和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物，所述组合物提供对于R-404A的低GWP替代品。

[0155] 示例性实施例6

[0156] 在本发明的第六示例性实施例中，组合物包含三种组分：(A) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物；(B) HFC-32；和(C) HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物；其中所述组合物包含反式-HF0-1234ze；HFC-32；和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0157] 对于该实施例的组合物：

[0158] (A6) 反式-HF0-1234ze含量可为约20重量%至约85重量%，例如，反式-HF0-1234ze按所述组合物的重量计可为约20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%、50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、

74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%或约85%；

[0159] (B6) HFC-32可为在约10%至约58%范围内的任何数值，例如，HFC-32按所述组合物的重量计可为约10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%、50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%或约58%；并且

[0160] (C6) HFC-152a含量可为约5重量%至约20重量%，例如，HFC-152a按所述组合物的重量计可为约5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%或约20%。

[0161] (D6) 在一个可供选择的实施例中，至少一种饱和HFC也可包含于上文所述的组合物中。所述至少一种饱和HFC与组合物总重量的重量百分比可在约0%至约10%的范围内。在组合物中，至少一种饱和HFC的重量%可为约0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%和10%。

[0162] 相似地，介于上文整数数值之间的其它数值，例如，对于上文所述的三种组分的含量，20.1、20.2、20.3、20.4、20.5等也可被包括。

[0163] 也应当理解，反式-HF0-1234ze可在由上文段落(A6)中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。相似地，HFC-32可在由上文段落(B6)中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。HFC-152a可在由上文段落(C6)中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内，并且至少一种饱和HFC可在由段落D6中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。

[0164] 值得注意的是包含约20重量%至约85重量%反式-HF0-1234ze；约10重量%至约58重量% (或57.5重量%) HFC-32；和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物。

[0165] 尤其值得注意的是包含约20重量%至约30重量%反式-HF0-1234ze；约10重量%HFC-32；和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物。

[0166] 同样尤其值得注意的是包含约75重量%至约85重量%反式-HF0-1234ze；约36重量%HFC-32；和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物。同样尤其值得注意的是包含约44重量%至约59重量%反式-HF0-1234ze；约42.5重量%HFC-32；和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物。

[0167] 同样尤其值得注意的是包含约37重量%至约23重量%反式-HF0-1234ze；约42.5重量%HFC-32；和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物。

[0168] 同样尤其值得注意的是包含约23重量%至约37重量%反式-HF0-1234ze；约57.5 (或约58) 重量%HFC-32；和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物。

[0169] 示例性实施例7

[0170] 在本发明的第六示例性实施例中，组合物包含三种组分：(A) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物；(B) HFC-32；和(C) HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物；其中所述HF0-1243zf或其与HFC-152a的混合物为所述组合物的总重量的最多20重量%。但是同时，一些量的HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物和一些量的HFC-32一直存在于本发明的组合物中。

[0171] 对于该实施例的组合物：

[0172] (A7) HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物含量可为约56重量%至约72

重量%，例如，反式-HF0-1234ze按所述组合物的重量计可为约56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%或约72%；

[0173] (B7) HFC-32可为在约8%至约39%范围内的任何数值，例如，HFC-32按所述组合物的重量计可为约8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%或约39%；并且

[0174] (C7) HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物含量可为约5重量%至约20重量%，例如，HFC-152a按所述组合物的重量计可为约5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%或约20%。

[0175] (D7) 在一个可供选择的实施例中，至少一种饱和HFC也可包含于上文所述的组合物中。所述至少一种饱和HFC与组合物总重量的重量百分比可在约0%至约10%的范围内。在组合物中，至少一种饱和HFC的重量%可为约0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%和10%。

[0176] 相似地，介于上文整数数值之间的其它数值，例如，对于上文所述的三种组分的含量，56.1、56.2、56.3、56.4、56.5等也可被包括。

[0177] 也应当理解，HF0-1234yf、反式-HF0-1234ze或它们的混合物可在由上文段落(A7)中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。相似地，HFC-32可在由上文段落(B7)中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。HFC-152a可在由上文段落(C7)中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内，并且至少一种饱和HFC可在由段落D7中的任何两个数值形成的组合物重量%范围内。

[0178] 在另一个实施例中，包含约44至59重量%HF0-1234yf；约36重量%HFC-32；和约5至20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物，所述组合物提供对于R-404A的低GWP替代品。

[0179] 在另一个实施例中，包含约37至约53重量%HF0-1234yf；约42.5重量%HFC-32；和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物，所述组合物提供对于R-404A的低GWP替代品。

[0180] 在另一个实施例中，包含约56重量%至约72重量%HF0-1234yf；约12重量%至约39重量%HFC-32；0重量%至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物，所述组合物提供对于R-22的低GWP替代品。同样，包含约56重量%至约72重量%HF0-1234yf；约12重量%至约39重量%HFC-32；0重量%至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物，所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0181] 在另一个实施例中，包含约56重量%至约62重量%HF0-1234yf；约8重量%至约29重量%HFC-32；0重量%至约10重量%HFC-152a；0至约20重量%HF0-1243zf；和约10重量%HFC-134a的组合物，所述组合物提供对于R-22的低GWP替代品。同样，包含约56重量%至约62重量%HF0-1234yf；约8重量%至约29重量%HFC-32；0重量%至约10重量%HFC-152a；0至约20重量%HF0-1243zf；和约10重量%HFC-134a的组合物，所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0182] 在另一个实施例中，包含约56重量%至约72重量%HF0-1234yf；约12重量%至约39重量%HFC-32；0重量%至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物，

所述组合物提供对于R-22的低GWP替代品。同样,包含约56重量%至约72重量%HF0-1234yf;约12重量%至约39重量%HFC-32;0重量%至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物,所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0183] 在另一个实施例中,包含约56重量%至约62重量%HF0-1234yf;约8重量%至约29重量%HFC-32;0重量%至约10重量%HFC-152a;0至约20重量%HF0-1243zf;和约10重量%HFC-134a的组合物,所述组合物提供对于R-22的低GWP替代品。同样,包含约56重量%至约62重量%HF0-1234yf;约8重量%至约29重量%HFC-32;0重量%至约10重量%HFC-152a;0至约20重量%HF0-1243zf;和约10重量%HFC-134a的组合物,所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0184] 其它优选的实施例

[0185] 在一个优选的实施例中,在上文所述的组合物中,所述至少一种饱和HFC为HFC-134a。

[0186] 在一个还优选的实施例中,在上文所述包含三种组分或四种组分的组合物中,组合物的冷却能力为选自现有制冷剂中至少一种制冷剂冷却能力的至少75%。

[0187] 所谓“现有制冷剂”是指至少一种制冷剂选自R-134a、R-22、R-407C和R-404A。在一个优选的实施例中,待替代的现有制冷剂为R-134a、R-22、R-407C、R407A、R407F、R507、R422A、R422D、R417A、R437A、R438A和R-404A。冷却能力可为约75%、76%、77%、78%、79%、89%、81%、82%、83%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、100%、101%、102%、103%、104%、105%、106%、107%、108%、109%、110%、111%、112%、113%、114%、115%、116%、117%、118%、119%、120%、121%、122%、123%、124%、125%、126%、127%、128%、129%或约130%。

[0188] 例如,包含约75至约85重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约10重量%HFC-32和约5至约15重量%HFC-152a的组合物表现出为R-134a冷却能力的125%的冷却能力。又如,包含约58至约73.5重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约21.5重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a的组合物表现出为R-22和R-407C冷却能力的90-95%的冷却能力。相似地,包含约59重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约36重量%HFC-32和约5重量%HFC-152a的组合物表现出为R-404A冷却能力的约103%的冷却能力。又如,包含约22至约38重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约57.5重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a的组合物表现出为R-404A冷却能力的114-121%的冷却能力。

[0189] 在另一个优选的实施例中,已发现包含三种组分或超过三种组分的本发明的组合物与现有制冷剂,诸如R-134a、R-22、R-407C和R-404A相比,提供减小的GWP。

[0190] 例如,包含约56至约62重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约23至约29重量%HFC-32,和约14至16重量%HFC-152a的组合物与对于R-22、R-407C和R-134a的1430的GWP和对于R-404A的3922的GWP相比,具有150-300范围内的GWP。又如,包含约75至约85重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约10重量%HFC-32和约5至约15重量%HFC-152a的组合物表现出在70-90范围内的GWP数值。还又如,包含约58至约73.5重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约21.5重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a的组合物表现出150-175的GWP数值。相似地,包含约59重量%HF0-

1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物,约36重量%HFC-32和约5重量%HFC-152a的组合物表现出约252的GWP数值。又如,包含约22至约38重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a的组合物表现出在396-414范围内的GWP数值。

[0191] 在上述实施例的优选组合物中,HFC-152a在约14重量%至约16重量%的范围内。

[0192] 其它优选的实施例包含 (i) 56至约69重量%HFC-32和约4至约6重量%HFC-152a; (ii) 约56至约62重量%HFC-32和约28至约34重量%HFC-32,和 (iii) 约9至约11重量%HFC-152a;和 (iv) 约56至约62重量%HFC-32和约14至约16重量%HFC-152a。

[0193] 在另外的优选实施例中,在上文所述的组合物中,HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物与HFC-152a的比率在约1至约20的范围内。所述比率可为约1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、7.6、7.7、7.8、7.9、8.0、8.1、8.2、8.3、8.4、8.5、8.6、8.7、8.8、8.9、9.0、9.1、9.2、9.3、9.4、9.5、9.6、9.7、9.8、9.9、10.0、10.1、10.2、10.3、10.4、10.5、10.6、10.7、10.8、10.9、11.0、11.1、11.2、11.3、11.4、11.5、11.6、11.7、11.8、11.9、12.0、12.1、12.2、12.3、12.4、12.5、12.6、12.7、12.8、12.9、13.0、13.1、13.2、13.3、13.4、13.5、13.6、13.7、13.8、13.9、14.0、14.1、14.2、14.3、14.4、14.5、14.6、14.7、14.8、14.9、15.0、15.1、15.2、15.3、15.4、15.5、15.6、15.7、15.8、15.9、16.0、16.1、16.2、16.3、16.4、16.5、16.6、16.7、16.8、16.9、17.0、17.1、17.2、17.3、17.4、17.5、17.6、17.7、17.8、17.9、18.0、18.1、18.2、18.3、18.4、18.5、18.6、18.7、18.9、19.0、19.1、19.2、19.3、19.4、19.5、19.6、19.7、19.8、19.9或20.0。

[0194] 在本发明一个优选的组合物中,在上文所述的组合物中,已出人意料地发现在HFC-152a的约14.5重量%至约15.5重量%的窄范围内,组合物(三组分或超过三组分)具有在许多现有制冷剂,尤其是R-22、R-404A、R-134a和R-407C的 $\pm 25\%$ 内的冷却能力。

[0195] 本发明涉及共沸、近共沸和非共沸组合物。

[0196] 比正在被替代的制冷剂具有更高能力的组合物通过允许较低的装载尺寸提供减少的碳指纹(获得相同冷却效应将必需较少的制冷剂)。因此,即使具有较高的GWP,此类组合物可提供净减小的环境影响。另外,新设备可被设计成提供甚至更大的能量效率改善,从而还最小化使用新制冷剂的环境影响。

[0197] 在一些实施例中,除了四氟丙烯、二氟甲烷和1,1-二氟乙烷以外,组合物可包含任选的其它组分。

[0198] 在一些实施例中,本文所公开的组合物中的任选的其它组分(本文也称为添加剂)可包含一种或多种组分,所述组分选自润滑剂、染料(包括UV染料)、增溶剂、增容剂、稳定剂、示踪剂、全氟聚醚、抗磨剂、极压剂、腐蚀和氧化抑制剂、金属表面能减小剂、金属表面减活化剂、自由基清除剂、泡沫控制剂、粘度指数改善剂、倾点下降剂、洗涤剂、粘度调节剂、以及它们的混合物。实际上,这些任选的其它组分中的许多符合这些类别中的一种或多种,并

且可具有使它们自身获得一种或多种性能特性的特质。

[0199] 在一些实施例中,一种或多种添加剂相对于总体组合物以小量存在。在一些实施例中,在所公开的组合物中,一种或多种添加剂浓度的量为总体组合物的小于约0.1重量%至多达约5重量%。在本发明的一些实施例中,添加剂在所公开的组合物中以介于总体组合物的约0.1重量%至约3.5重量%的量存在。对于所公开的组合物选择的一种或多种添加剂组分根据实用性和/或各个设备组件或系统需求选择。

[0200] 在一些实施例中,润滑剂为矿物油润滑剂。在一些实施例中,矿物油润滑剂选自链烷烃(包括直的碳链饱和烃、支化的碳链饱和烃、以及它们的混合物)、环烷烃(包括饱和的环状和环结构)、芳族化合物(具有包含一个或多个环的不饱和烃的那些,其中一个或多个环以交替的碳-碳双键为特征)和非烃(包含原子,诸如硫、氮、氧以及它们的混合物的那些分子)、以及它们的混合物和组合。

[0201] 一些实施例可包含一种或多种合成润滑剂。在一些实施例中,合成润滑剂选自烷基取代的芳族化合物(诸如被直链、支化烷基基团或直链和支化烷基基团的混合物取代的苯或萘,常常一般称为烷基苯)、合成链烷烃和环烷烃、聚(α 烯烃)、聚乙二醇(包括聚亚烷基二醇)、二元酸酯、聚酯、新戊酯、聚乙烯醚(PVE)、有机硅、硅酸酯、氟化合物、磷酸酯、聚碳酸酯以及它们的混合物,从而表示该段落中所公开的润滑剂中任一种的混合物。

[0202] 如本文所公开的润滑剂可为可商购获得的润滑剂。例如,润滑剂可为链烷烃矿物油,由BVA Oils以BVM 100 N出售,环烷烃矿物油,由Crompton Co.以商标Suniso[®]1GS、Suniso[®]3GS和Suniso[®]5GS出售,环烷烃矿物油,由Pennzoil以商标Sontex[®]372LT出售,环烷烃矿物油,由Calumet Lubricants以商标Calumet[®]R0-30出售,直链烷基苯,由Shrieve Chemicals以商标Zerol[®]75、Zerol[®]150和Zerol[®]500出售,和支化的烷基苯,由Nippon Oil以HAB 22出售,多元醇酯(POE),以商标Castrol[®]100由Castrol,United Kingdom出售,聚亚烷基二醇(PAG),诸如得自Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan)的RL-488A、以及它们的混合物,从而表示该段落中所公开的润滑剂中任一种的混合物。

[0203] 与本发明一起使用的润滑剂可被设计成与氢氟烃制冷剂一起使用,并且可与如本文所公开的组合物在压缩制冷和空调装置的操作条件下混溶。在一些实施例中,通过考虑给定压缩机的要求和润滑剂将暴露于的环境来选择润滑剂。

[0204] 在包括润滑剂的本发明的组合物中,润滑剂以相对于总体组合物小于5.0重量%的量存在。在其它实施例中,润滑剂的量介于总体组合物的约0.1和3.5重量%之间。

[0205] 无论对于本文所公开的组合物上文重量比如何,应当理解,在一些热传递系统中,尽管组合物正在被使用,其可能获得来自此类热传递系统的一个或多个设备组件的附加润滑剂。例如,在一些制冷、空调和热泵系统中,润滑剂可被装载在压缩机和/或压缩机润滑剂机油箱中。此类润滑剂将为在此类系统中除了存在于制冷剂中的任何润滑剂添加剂以外的润滑剂。在使用中,当在压缩机中时,制冷剂组合物可携带一定量的设备润滑剂以由起始比率改变制冷剂-润滑剂组合物。

[0206] 在此类热传递系统中,即使当大多数润滑剂驻留在系统的压缩机部分内时,整个系统可包含总体组合物,所述总体组合物具有多达约75重量%至最少约1.0重量%的为润滑剂的组合物。在一些系统中,例如超市的冷冻展示柜,系统可包含约3重量%润滑剂(在装

载到系统之前,除了存在于制冷剂组合物中的任何润滑剂以外)和97重量%制冷剂。在另一个实施例中,在一些系统中,例如移动式空调系统,所述系统可包含约20重量%润滑剂(在装载到系统之前,除了存在于制冷剂组合物中的任何润滑剂以外)和约80重量%制冷剂。

[0207] 与本发明的组合物一起使用的添加剂可包括至少一种染料。染料可为至少一种紫外线(UV)染料。UV染料可为荧光染料。荧光染料可选自蒽酰亚胺、茈、香豆素、蒽、菲、咕吨、噻吨、苯并呋喃杂蒽、荧光素、以及所述染料的衍生物、以及它们的组合,从而表示该段落中所公开的前述染料中任一种或它们的衍生物的混合物。

[0208] 在一些实施例中,所公开的组合物包含约0.001重量%至约1.0重量%UV染料。在其它实施例中,UV染料以约0.005重量%至约0.5重量%的量存在;并且在其它实施例中,UV染料以总体组合物的0.01重量%至约0.25重量%的量存在。

[0209] UV染料为允许技术员在装置(如,制冷单元、空调器或热泵)中的泄漏点处或泄漏点的附近观测染料的荧光用于检测组合物的泄露的可用组分。UV射线,如得自染料的荧光可在紫外光下观测。因此,如果包含此类UV染料的组合物从装置中的给定点泄露,则荧光可在泄漏点处或泄漏点的附近被检测到。

[0210] 可与本发明的组合物一起使用的添加剂可包括至少一种增溶剂,选择增溶剂以改善所公开组合物中的一种或多种染料的溶解度。在一些实施例中,染料与增溶剂的重量比范围为约99:1至约1:1。增溶剂包括至少一种化合物,所述化合物选自烃、烃醚、聚氧化亚烷基二醇醚(诸如,二丙二醇二甲基醚)、酰胺、腈、酮、氯烃(诸如二氯甲烷、三氯乙烯、氯仿、或它们的混合物)、酯、内酯、芳族醚、氟醚和1,1,1-三氟烷烃以及它们的混合物,从而表示该段落中所公开的增溶剂中任一种的混合物。

[0211] 在一些实施例中,选择至少一种增容剂以改善一种或多种润滑剂与所公开组合物的相容性。增容剂可选自烃、烃醚、聚氧化亚烷基二醇醚(诸如二丙二醇二甲基醚)、酰胺、腈、酮、氯烃(诸如二氯甲烷、三氯乙烯、氯仿、或它们的混合物)、酯、内酯、芳族醚、氟醚、1,1,1-三氟烷烃、以及它们的混合物,从而表示该段落中所公开的增容剂中任一种的混合物。

[0212] 增溶剂和/或增容剂可选自由醚组成的烃醚,所述醚仅包含碳、氢和氧,诸如二甲醚(DME)以及它们的混合物,从而表示该段落中所公开的烃醚中任一种的混合物。

[0213] 增容剂可为包含3至15个碳原子的直链或环状脂族或芳族烃增容剂。增容剂可为至少一种烃,其可选自至少丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、辛烷、壬烷和癸烷等等。可商购获得的烃增容剂包括但不限于以商标Isopar[®]H出售的得自Exxon Chemical(USA)的那些,十一烷(C₁₁)和十二烷(C₁₂)的混合物(高纯度C₁₁-C₁₂异链烷烃)、芳族150(C₉-C₁₁芳族)、芳族200(C₉-C₁₅芳族)和Naphtha 140(C₅-C₁₁链烷烃、环烷烃和芳族烃的混合物)以及它们的混合物,从而表示该段落中所公开的烃中任一种的混合物。

[0214] 作为另外一种选择,添加剂可为至少一种聚合物增容剂。聚合物增容剂可为氟化和非氟化丙烯酸酯的无规共聚物,其中所述聚合物包含由式CH₂=C(R¹)CO₂R²、CH₂=C(R³)C₆H₄R⁴和CH₂=C(R⁵)C₆H₄XR⁶表示的至少一种单体的重复单元,其中X为氧或硫;R¹、R³和R⁵独立地选自H和C₁-C₄烷基基团;并且R²、R⁴和R⁶独立地选自包含C和F的碳链基基团,并且还可包含H、Cl、醚氧或硫,所述硫为硫醚、亚砷、或砷基团以及它们的混合物的形式。此类聚合物增容剂的例子包括可从E.I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE, 19898, USA)以

商标 Zonyl[®] PHS 商购获得的那些。Zonyl[®] PHS 为无规共聚物,其通过使 40 重量% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m\text{F}$ (也称为 Zonyl[®] 氟甲基丙烯酸酯或 ZFM),其中 m 为 1 至 12,主要为 2 至 8,和 60 重量% 甲基丙烯酸月桂酯 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$,也称为 LMA) 聚合而制成。

[0215] 在一些实施例中,增容剂组分包含约 0.01 至 30 重量% (以增容剂的总量计) 的添加剂,所述添加剂以减小润滑剂对金属粘附性的方式,减小金属铜、铝、钢或存在于换热器中的其它金属和它们的金属合金的表面能。减小金属表面能的添加剂的例子包括可从 DuPont 以商标 Zonyl[®] FSA、Zonyl[®] FSP 和 Zonyl[®] FSJ 商购获得的那些。

[0216] 可与本发明的组合物一起使用的添加剂可为金属表面减活化剂。金属表面减活化剂选自 areoxaly 双(亚苄基)酰肼 (CAS 注册号 6629-10-3)、 N,N' -双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰肼 (CAS 注册号 32687-78-8)、(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸)-2,2'-草酰胺基双乙酯 (CAS 注册号 70331-94-1)、 N,N' -(双亚水杨基)-1,2-二氨基丙烷 (CAS 注册号 94-91-7) 和乙二胺四乙酸 (CAS 注册号 60-00-4) 及其盐、以及它们的混合物,从而表示该段落中所公开的金属表面减活化剂中任一种的混合物。

[0217] 作为另外一种选择,与本发明的组合物一起使用的添加剂可为稳定剂,所述稳定剂选自受阻酚、硫代磷酸盐、丁基化硫代磷酸三苯酯、有机磷酸盐或亚磷酸盐、芳基烷基醚、萘烯、萘类化合物、环氧化物、氟化环氧化物、氧杂环丁烷、抗坏血酸、硫醇、内酯、硫醚、胺、硝基甲烷、烷基硅烷、二苯甲酮衍生物、芳基硫化物、二乙烯基对苯二甲酸、二苯基对苯二甲酸、离子液体、以及它们的混合物,从而表示该段落中所公开的稳定剂中任一种的混合物。

[0218] 稳定剂可选自生育酚、对苯二酚、叔丁基对苯二酚、一硫代磷酸酯、和二硫代磷酸酯,可以商标 Irgalube[®] 63 从 Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland) 商购获得,后文称为“Ciba”;二烷基硫代磷酸酯,可分别以商标 Irgalube[®] 353 和 Irgalube[®] 350 从 Ciba 商购获得;丁基化硫代磷酸三苯酯,可以商标 Irgalube[®] 232 从 Ciba 商购获得;磷酸胺,可以商标 Irgalube[®] 349 (Ciba) 从 Ciba 商购获得;受阻亚磷酸盐,可从 Ciba 以 Irgafos[®] 168 商购获得,和三(二叔丁基苯基)亚磷酸盐,可从 Ciba 以商标 Irgafos[®] OPH 商购获得;亚磷酸二正辛基酯;以及可从 Ciba 以商标 Irgafos[®] DDPP 商购获得的亚磷酸异癸基二苯酯;磷酸三烷基酯,诸如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯和磷酸三(2-乙基己基)酯;磷酸三芳基酯,包括磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯和磷酸三二甲苯酯;和混合的磷酸烷基-芳基酯,包括磷酸异丙基苯酯 (IPPP) 和磷酸双(叔丁基苯基)苯基酯 (TBPP);丁基化的磷酸三苯酯,诸如可以商标 Syn-0-Ad[®] 商购获得的那些,包括 Syn-0-Ad[®] 8784;叔丁基化的磷酸三苯酯,诸如可以商标 Durad[®] 620 商购获得的那些;异丙基化磷酸三苯酯,诸如可以商标 Durad[®] 220 和 Durad[®] 110 商购获得的那些;苯甲醚;1,4-二甲氧基苯;1,4-二乙氧基苯;1,3,5-三甲氧基苯;月桂烯、别罗勒烯、柠檬烯(具体地,右旋柠檬烯);视黄醛;蒎烯;薄荷醇;香叶醇;金合欢醇;植醇;维生素 A;萘品烯; Δ -3-萘烯;萘品油烯;水芹烯;葑烯;二戊烯;类胡萝卜素,诸如番茄红素、 β -胡萝卜素和叶黄素,诸如玉米黄质;类视色素,诸如肝黄质和异维甲酸;苡烷;1,2-环氧丙烷;1,2-环氧丁烷;正丁基缩水甘油醚;三氟甲基环氧乙烷;1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷;3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷,如 OXT-101 (Toagosei Co., Ltd);3-乙基-3-((苯氧

基) 甲基)-氧杂环丁烷, 例如OXT-211 (Toagosei Co., Ltd); 3-乙基-3-((2-乙基己氧基) 甲基)-氧杂环丁烷, 例如OXT-212 (Toagosei Co., Ltd); 抗坏血酸; 甲硫醇 (甲基硫醇); 乙硫醇 (乙基硫醇); 辅酶A; 二巯基琥珀酸 (DMSA); 圆柚硫醇 ((R)-2-(4-甲基环己-3-烯基) 丙烷-2-硫醇); 半胱氨酸 ((R)-2-氨基-3-磺酰基-丙酸); 硫辛酰胺 (1,2-二硫戊环-3-戊酰胺); 5,7-双(1,1-二甲基乙基)-3-[2,3(或3,4)-二甲基苯基]-2(3H)-苯并呋喃酮, 可从Ciba以商标Irganox®HP-136商购获得; 苄基苯基硫醚; 二苯基硫醚; 二异丙基胺; 可从Ciba以商标Irganox®PS 802(Ciba) 商购获得的3,3'-硫代二丙酸双十八烷基酯; 硫代丙酸双十二烷基酯, 可从Ciba以商标Irganox®PS 800商购获得; 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 酯, 可从Ciba以商标Tinuvin®770商购获得; 琥珀酸聚(N-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基-哌啶基) 酯, 可从Ciba以商标Tinuvin®622LD(Ciba) 商购获得; 甲基双牛脂胺; 双牛脂胺; 酚- α -萘胺; 双(二甲基氨基) 甲基硅烷 (DMAMS); 三(三甲基甲硅烷基) 硅烷 (TMSS); 乙烯基三乙氧基硅烷; 乙烯基三甲氧基硅烷; 2,5-二氟二苯甲酮; 2',5'-二羟基苯乙酮; 2-氨基二苯甲酮; 2-氯二苯甲酮; 苄基苯基硫醚; 二苯基硫醚; 二苄基硫醚; 离子液体; 以及它们的混合物和组合。

[0219] 作为另外一种选择, 与本发明组合物一起使用的添加剂可为离子液体稳定剂。离子液体稳定剂可选自在室温(大约25℃)下为液体的有机盐, 那些盐包含阳离子, 所述阳离子选自吡啶𬝓、哒嗪𬝓、嘧啶𬝓、吡嗪𬝓、咪唑𬝓、吡唑𬝓、噻唑𬝓、𫓉唑𬝓和三唑𬝓以及它们的混合物; 并且阴离子选自 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCC1FCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 和 F- 以及它们的混合物。在一些实施例中, 离子液体稳定剂选自 emim BF_4 (1-乙基-3-甲基咪唑𬝓四氟硼酸盐); bmim BF_4 (1-丁基-3-甲基咪唑𬝓四硼酸盐); emim PF_6 (1-乙基-3-甲基咪唑𬝓六氟磷酸盐); 以及 bmim PF_6 (1-丁基-3-甲基咪唑𬝓六氟磷酸盐), 以上所有化合物均购自 Fluka (Sigma-Aldrich)。

[0220] 在一些实施例中, 稳定剂可为受阻酚, 其为任何取代的酚化合物, 包括包含一个或多个取代或环状的、直链或支化的脂族取代基的酚, 诸如, 烷基化一酚, 包括2,6-二叔丁基-4-甲基酚; 2,6-二叔丁基-4-乙基酚; 2,4-二甲基-6-叔丁基酚; 生育酚等, 对苯二酚和烷基化对苯二酚, 包括叔丁基对苯二酚、对苯二酚的其它衍生物等, 羟基化硫代二苯醚, 包括4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基酚); 4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基酚); 2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基酚) 等, 烷叉基-双酚, 包括: 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚); 4,4'-双(2,6-二叔丁基酚); 2,2'-或4,4'-二酚二醇的衍生物; 2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基酚); 2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基酚); 4,4'-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基酚); 4,4'-异亚丙基双(2,6-二叔丁基酚); 2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-壬基酚); 2,2'-异亚丁基双(4,6-二甲基酚); 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基酚、2,2-或4,4-二苯基二醇, 包括2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基酚); 丁基化羟基甲苯 (BHT, 或2,6-二叔丁基-4-甲基酚)、包含杂原子的双酚, 包括2,6-二叔- α -二甲基氨基对甲酚、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚) 等; 酰氨基酚; 2,6-二叔丁基-4(N,N'-二甲氨基甲基酚); 硫化物, 包括: 双(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基) 硫化物; 双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基) 硫化物以及它们的混合物, 从而表示该段落中所公开

的酚中任一种的混合物。

[0221] 作为另外一种选择,与本发明的组合物一起使用的添加剂可为示踪剂。示踪剂可为得自相同类别的化合物或得自不同类别的化合物的两种或更多种示踪剂化合物。在一些实施例中,示踪剂在组合物中以所述总体组合物的重量计,按重量计以约50份每一百万份(ppm)至约1000ppm的总浓度存在。在其它实施例中,示踪剂以约50ppm至约500ppm的总浓度存在。作为另外一种选择,示踪剂以约100ppm至约300ppm的总浓度存在。

[0222] 示踪剂可选自氢氟烃、氘代氢氟烃、全氟化碳、氟醚、溴化化合物、碘化化合物、醇、醛和酮、一氧化二氮以及它们的组合。作为另外一种选择,示踪剂可选自氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟庚烷、三氟碘甲烷、氘代烃、氘代氢氟烃、全氟化碳、氟醚、溴化化合物、碘化化合物、醇、醛、酮、一氧化二氮(N₂O)以及它们的混合物。在一些实施例中,示踪剂为包含两种或更多种氢氟烃的共混物,或一种氢氟烃与一种或多种全氟化碳的组合。

[0223] 示踪剂可以预定量添加到本发明的组合物中,以允许检测组合物的任何稀释、污染或其它改变。

[0224] 作为另外一种选择,可与本发明的组合物一起使用的添加剂可为全氟聚醚。全氟聚醚的共同特征为存在全氟烷基醚部分。全氟聚醚与全氟聚烷基醚同义。其它常用的同义术语包括“PFPE”、“PFAE”、“PFPE油”、“PFPE流体”和“PFP AE”。在一些实施例中,全氟聚醚具有下式:CF₃-(CF₂)₂-O-[CF(CF₃)-CF₂-O]_{j'}-R'_f,并且可从DuPont以商标Krytox[®]商购获得。在紧邻的前述式中,j'为2-100,包括端值在内,并且R'_f为CF₂CF₃,C₃-C₆全氟烷基基团、或它们的组合。

[0225] 还可使用其它PFPE,可从Milan, Italy的Ausimont和Milan, Italy的Montedison S.p.A.分别以商标Fomblin[®]和Galden[®]商购获得,并且由全氟烯烃光致氧化产生。

[0226] 可以商标Fomblin[®]-Y商购获得的PFPE可具有式CF₃O(CF₂CF(CF₃)-O)_{m'}(CF₂-O)_{n'}-R_{1f}。同样适宜的为CF₃O[CF₂CF(CF₃)O]_{m'}(CF₂CF₂O)_{o'}(CF₂O)_{n'}-R_{1f}。在式中,R_{1f}为CF₃、C₂F₅、C₃F₇、或它们的两种或更多种的组合;(m'+n')为8-45,包括端值在内;并且m/n为20-1000,包括端值在内;o'为1;(m'+n'+o')为8-45,包括端值在内;m'/n'为20-1000,包括端值在内。

[0227] 可以商标Fomblin[®]-Z商购获得的PFPE可具有式CF₃O(CF₂CF₂-O)_{p'}(CF₂-O)_{q'}CF₃,其中(p'+q')为40-180并且p'/q'为0.5-2,包括端值在内。

[0228] 也可使用另一个家族的PFPE,可以商标Demnum[™]从Daikin Industries, Japan商购获得。其可由2,2,3,3-四氟氧杂环丁烷的顺序低聚和氟化产生,从而产生式F-[(CF₂)₃-O]_{t'}-R_{2f},其中R_{2f}为CF₃、C₂F₅、或它们的组合,并且t'为2-200,包括端值在内。

[0229] 在一些实施例中,PFPE为未官能化的。在未官能化的全氟聚醚中,端基可为支化或直链全氟烷基基团端基。此类全氟聚醚的例子可具有式C_{r'}F_{(2r'+1)}}-A-C_{r'}F_{(2r'+1)}},其中每个r'独立地为3至6;A可为0-(CF(CF₃)-CF₂-O)_{w'}、0-(CF₂-O)_{x'}(CF₂CF₂-O)_{y'}、0-(C₂F₄-O)_{w'}、0-(C₂F₄-O)_{x'}(C₃F₆-O)_{y'}、0-(CF(CF₃)-CF₂-O)_{x'}(CF₂-O)_{y'}、0-(CF₂CF₂CF₂-O)_{w'}、0-(CF(CF₃)-CF₂-O)_{x'}(CF₂CF₂-O)_{y'}-(CF₂-O)_{z'}、或它们的两种或更多种的组合;优选地,A为0-(CF(CF₃)-CF₂-O)_{w'}、0-(C₂F₄-O)_{w'}、0-(C₂F₄-O)_{x'}(C₃F₆-O)_{y'}、0-(CF₂CF₂CF₂-O)_{w'}、或它们的两种或更多种的组合;w为4

至100; x' 和 y' 各自独立地为1至100。具体的例子包括但不限于 $F(CF(CF_3)-CF_2-O)_9-CF_2CF_3$ 、 $F(CF(CF_3)-CF_2-O)_9-CF(CF_3)_2$ 、以及它们的组合。在此类PFPE中,至多30%的卤素原子可为不是氟的卤素,例如氯原子。

[0230] 在其它实施例中,全氟聚醚的两个端基可独立地被相同或不同的基团官能化。官能化的PFPE为其中全氟聚醚的两个端基中的至少一个具有被选自酯、羟基、胺、酰胺、氰基、羧酸、磺酸或它们的组合的基团取代的其卤素原子中的至少一个的PFPE。

[0231] 在一些实施例中,代表性的酯端基包括 $-COOCH_3$ 、 $-COOCH_2CH_3$ 、 $-CF_2COOCH_3$ 、 $-CF_2COOCH_2CH_3$ 、 $-CF_2CF_2COOCH_3$ 、 $-CF_2CF_2COOCH_2CH_3$ 、 $-CF_2CH_2COOCH_3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2COOCH_3$ 、 $-CF_2CH_2CH_2COOCH_3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2COOCH_3$ 。

[0232] 在一些实施例中,代表性的羟基端基包括 $-CF_2OH$ 、 $-CF_2CF_2OH$ 、 $-CF_2CH_2OH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2OH$ 、 $-CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 。

[0233] 在一些实施例中,代表性的胺端基包括 $-CF_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2CH_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2NR^1R^2$, 其中 R^1 和 R^2 独立地为 H、 CH_3 或 CH_2CH_3 。

[0234] 在一些实施例中,代表性的酰胺端基包括 $-CF_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2CH_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2C(O)NR^1R^2$, 其中 R^1 和 R^2 独立地为 H、 CH_3 或 CH_2CH_3 。

[0235] 在一些实施例中,代表性的氰基端基包括 $-CF_2CN$ 、 $-CF_2CF_2CN$ 、 $-CF_2CH_2CN$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CN$ 、 $-CF_2CH_2CH_2CN$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2CN$ 。

[0236] 在一些实施例中,代表性的羧酸端基包括 $-CF_2COOH$ 、 $-CF_2CF_2COOH$ 、 $-CF_2CH_2COOH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2COOH$ 、 $-CF_2CH_2CH_2COOH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2COOH$ 。

[0237] 在一些实施例中,磺酸端基选自 $-S(O)(O)OR^3$ 、 $-S(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CF_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CH_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CF_2CH_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)R^4$, 其中 R^3 为 H、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 CH_2CF_3 、 CF_3 、或 CF_2CF_3 , R^4 为 CH_3 、 CH_2CH_3 、 CH_2CF_3 、 CF_3 、或 CF_2CF_3 。

[0238] 添加剂可为磷酸三芳基酯家族的EP(极压)润滑性添加剂,例如丁基化磷酸三苯基酯(BTPP)、或其它烷基化磷酸三芳基酯,如得自Akzo Chemicals的以商标Syn-0-Ad[®]8478出售的那些、磷酸三甲苯酯以及相关的化合物。另外,金属二烷基二硫代磷酸酯(如,二烷基二硫代磷酸锌)(或ZDDP),包括可商购获得的Lubfisol 1375和该化学品家族的其它成员用于所公开的组合物中。其它抗磨添加剂包括天然产品油和非对称性多羟基润滑性添加剂,例如可商购获得的Synergol TMS(International Lubricants)。

[0239] 在一些实施例中,包括稳定剂诸如抗氧化剂、自由基清除剂和水清除剂以及它们的混合物。该类别中的此类添加剂可包括但不限于丁基化羟基甲苯(BHT)、环氧化物、以及它们的混合物。腐蚀抑制剂包括十二烷基琥珀酸(DDSA)、磷酸胺(AP)、油酰肌氨酸、咪唑衍生物和取代的磺酸酯。

[0240] 在一个实施例中,本文所公开的组合物可通过任何方便的方法制备以组合期望量的各个组分。优选的方法为称量期望的组分量,并且其后在适当的容器中组合组分。如果需

要,可使用搅拌。

[0241] 在另一个实施例中,本文所公开的组合物可通过包括以下步骤的方法制备:(i)从至少一个制冷剂容器中再生一定体积的本文所公开一种或多种制冷剂组合物的组分,(ii)充分移除杂质以使得能够再利用所述回收组分中的一种或多种,(iii)以及任选地,将所有或部分所述回收的一定体积的组分与至少一种附加的制冷剂组合物或组分组合,以便产生本文多个实施例中所述的组合物。

[0242] 制冷剂容器可为其中存储有已被用于制冷装置、空调装置或热泵装置中的制冷剂共混组合物的任何容器。所述制冷剂容器可为其中使用制冷剂共混物的制冷装置、空调装置或热泵装置。另外,制冷剂容器可为用于收集回收制冷剂共混物组分的存储容器,包括但不限于压缩气体钢筒。

[0243] 残余的制冷剂是指可通过用于转移制冷剂共混物或制冷剂共混物组分的任何已知方法移出制冷剂容器的任何量的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分。

[0244] 由于其用于制冷装置、空调装置或热泵装置中,杂质可为制冷剂共混物或制冷剂共混物组分中的任何组分。此类杂质包括但不限于本文早先所述的那些制冷润滑剂,颗粒,包括但不限于已出自制冷装置、空调装置或热泵装置的金属、金属盐或弹性体颗粒,以及可不利地影响制冷剂共混组合物性能的任何其它污染物。

[0245] 此类杂质可被充分移除以允许再利用制冷剂共混物或制冷剂共混物组分而不会不利地影响在其内制冷剂共混物或制冷剂共混物组分将被使用的设备的性能。

[0246] 可能必需的是向残余的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分提供附加的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分,以便产生满足给定产品所需规格的组合物。例如,如果制冷剂共混物以特定的重量百分比范围具有3种组分,则可能必需的是以给定的量添加所述组分中的一种或多种,以便在规格界限内还原组合物。

[0247] 本发明的组合物具有零臭氧损耗潜势和低全球变暖潜势(GWP)。另外,本发明的组合物将具有小于当前使用中的许多氢氟烃制冷剂的全球变暖潜势。本发明的一个方面是提供具有小于1000,小于700,小于500,小于400,小于300,或小于150,小于100的全球变暖潜势的制冷剂。

[0248] 使用方法

[0249] 本文所公开的组合物可用作热传递组合物、气溶胶推进剂、起泡剂、发泡剂、溶剂、清洁剂、载流体、替换干燥剂、抛光磨蚀剂、聚合介质、对于聚烯烃和聚氨酯的膨胀剂、气体电介质和动力循环工作流体。另外,所公开的组合物可以液体或气体形式充当工作流体用于从热源携带热至散热器。此类热传递组合物也可用作其中所述流体经历相变的循环中的制冷剂。即,由液体至气体并返回,或反之亦然。

[0250] 在许多应用中,所公开组合物的一些实施例可用作制冷剂并提供与正在寻求替代品的制冷剂至少相当的冷却性能(表示冷却能力和能量效率)。

[0251] 在一些实施例中,本文所公开的组合物可用于对于任何数量的热传递组合物所设计的任何正排量压缩机系统。另外,所公开的许多组合物可用于使用正排量压缩机的新设备中以向前述制冷剂提供相似的性能。

[0252] 在一个实施例中,本文所公开的为产生冷却的方法,所述方法包括冷凝如本文所公开的组合物并且其后在待冷却主体的附近蒸发所述组合物。

[0253] 在另一个实施例中,本文所公开的为产生热的方法,所述方法包括在待加热主体的附近冷凝如本文所公开的组合物并且其后蒸发所述组合物。

[0254] 在一些实施例中,使用上文公开的组合物包括在用于产生冷却的方法中使用组合物作为热传递组合物,其中组合物首先被冷却并且在压力下存储,并且当暴露于更温暖的环境时,组合物吸收环境热中的一些,膨胀,并且更温暖的环境因而被冷却。

[0255] 在一些实施例中,如本文所公开的组合物可具体地用于空调应用中,包括但不限于冷却器、高温热泵、住宅、商业或工业空调系统(包括住宅热泵),并且包括窗式、无导管式、导管式、包装的末端、冷却器、以及在建筑外部但连接到建筑的那些,诸如屋顶系统。

[0256] 在一些实施例中,如本文所公开的组合物可具体地用于制冷应用中,包括高、中或低温制冷。高温制冷系统包括用于超市农产品区的那些等等。中温制冷系统包括超市和便利店对于饮料、乳品和需要制冷的其它物品的制冷情况。低温制冷系统包括超市和便利店冷冻橱柜和展示柜、制冰机和冷冻食品运输。其它具体的用途,诸如商业、工业或住宅制冷机和冷冻机、制冰机、独立成套的冷却机和冷冻机、超市货架和分布式系统、溢流式蒸发器冷却器、直接膨胀式冷却器、步入式和手取式冷却机和冷冻机、以及组合系统。

[0257] 在一个实施例中,在设计成使用所述现有制冷剂的系统中提供方法用于分别替代现有制冷剂,其中所述方法包括提供如本文所公开的组合物。其中所述现有制冷剂选自R-22、R-404A、R-407C和R-134a的可使用所述方法。

[0258] 在另一个实施例中,如本文所公开的组合物可被用作对于选自R-22、R-404A、R-407C和R-134a的制冷剂的替代品。在一个实施例中,如本文所公开的组合物可被用作对于R-22的替代品。替代品可在设计成使用R-22的系统中制成。在另一个实施例中,如本文所公开的组合物可被用作对于R-407C的替代品。替代品可在设计成使用R-407C的系统中制成。在另一个实施例中,如本文所公开的组合物可被用作对于R-404A的替代品。替代品可在设计成使用R-404A的系统中制成。在另一个实施例中,如本文所公开的组合物可被用作对于R-134a的替代品。替代品可在设计成使用R-134a的系统中制成。

[0259] 在一个实施例中,在R-134a、R-22或R-407C的约 $\pm 10\%$ 冷却能力内的组合物尤其是有用的,因为它们可为直接插入式替代品。

[0260] 值得注意的是包含约75至约85重量%HF0-1234yf,约10重量%HFC-32和约5至约15重量%HFC-152a的提供对于R-134a的低GWP替代品的具有改善的冷却性能的组合物。

[0261] 同样实用性的是包含约58至约74重量%HF0-1234yf;约21.5重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;其提供对于R-22的低GWP替代品。同样,包含约58至约74重量%HF0-1234yf,约21.5重量%HFC-32和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0262] 显著实用性的为包含约56至约98重量%HF0-1234yf或HF0-1234ze或它们的混合物;约1至约43重量%HFC-32;和约1至约18重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。值得注意的是包含约75至约85重量%HF0-1234yf,约10重量%HFC-32和约5至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;其提供对于R-134a的低GWP替代品。

[0263] 同样显著实用性的为包含约56至约98重量%HF0-1234yf或HF0-1234ze或它们的

混合物;约1至约43重量%HFC-32;和约1至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。

[0264] 同样实用性的是包含约58至约74重量%HF0-1234yf;约21.5重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物,其提供对于R-22的低GWP替代品。同样,包含约58至约74重量%HF0-1234yf;约21.5重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0265] 同样实用性的为包含约56重量%至约72重量%HF0-1234yf;约8重量%至约39重量%HFC-32;和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物,所述组合物提供对于R-22的低GWP替代品。同样,包含约56重量%至约72重量%HF0-1234yf;约8重量%至约39重量%HFC-32;和约5重量%至约20重量%HFC-152a的组合物,所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0266] 同样尤其实用性的为包含约56重量%至约62重量%HF0-1234yf;约8重量%至约29重量%HFC-32;约5重量%至约20重量%HFC-152a;和约10重量%HFC-134a的组合物,所述组合物提供对于R-22的低GWP替代品。同样,包含约56重量%至约62重量%HF0-1234yf;约8重量%至约29重量%HFC-32;约5重量%至约20重量%HFC-152a;和约10重量%HFC-134a的组合物,所述组合物提供对于R-407C的低GWP替代品。

[0267] 在另一个实施例中,包含约44至约59重量%HF0-1234yf;约36重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;其提供对于R-404A的低GWP替代品。

[0268] 在另一个实施例中,包含约37至约53重量%HF0-1234yf;约42.5重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;其提供对于R-404A的低GWP替代品。

[0269] 在另一个实施例中,包含约22至约38重量%HF0-1234yf;约57.5重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物,其提供对于R-404A的低GWP替代品。

[0270] 尤其实用性的为包含约56至约98重量%反式-HF0-1234ze;约1至约43重量%HFC-32;和约1至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。

[0271] 同样值得注意的是包含约75至约85重量%反式-HF0-1234ze;约10重量%HFC-32;和约5至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;其提供对于R-134a的低GWP替代品,具有改善的冷却性能。

[0272] 在另一个实施例中,包含约37至约53重量%反式-HF0-1234ze;约42.5重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物;其提供对于R-404A的低GWP替代品。

[0273] 在另一个实施例中,包含约22至约38重量%反式-HF0-1234ze;约57.5重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf、或它们的混合物的组合物。

[0274] 在一个实施例中,在设计成使用R-22、R-404A、R-407C、或R-134a的系统中提供方法分别用于替代R-22、R-404A、R-407C、或R-134a,其中所述方法包括向所述系统提供如本文所公开的组合物。

[0275] 另外,在一些实施例中,所公开的组合物可在通过使用第二热传递流体向远端位置提供冷却的二次回路系统中用作主要制冷剂,所述第二热传递流体可包含水、乙二醇或二氧化碳。

[0276] 在另一个实施例中,提供用于再装载包含待替代的制冷剂和润滑剂的热传递系统的方法,所述方法包括从热传递系统移除待替代的制冷剂,同时在所述系统中保持润滑剂的主要部分,并且向热传递系统引入本文所公开的组合物之一。

[0277] 在另一个实施例中,提供了包含本文所公开的组合物热交换系统,其中所述系统选自空调器、冷冻机、制冷机、水冷却器、溢流式蒸发器冷却器、直接膨胀式冷却器、步入式冷却机、热泵、移动式制冷机、移动式空调单元和具有它们的组合的系统。

[0278] 蒸气压缩制冷、空调或热泵系统包括蒸发器、压缩机、冷凝器和膨胀装置。蒸气压缩循环以多个步骤再利用制冷剂,在一个步骤中产生冷却效应,并且在不同的步骤中产生加热效应。循环可如下简单地描述。液体制冷剂通过膨胀装置进入蒸发器,并且在低温下通过从环境吸收热,液体制冷剂在蒸发器中沸腾,以形成气体并产生冷却。低压气体进入压缩机,其中气体被压缩以升高其压力和温度。然后较高压力(压缩)气体制冷剂进入其中制冷剂冷凝并将其热排放至环境的冷凝器。制冷剂返回膨胀装置,液体通过所述膨胀装置在冷凝器中由较高压力水平膨胀至在蒸发器中的低压水平,从而重复所述循环。

[0279] 在一个实施例中,提供了包含如本文所公开的组合物热传递系统。在另一个实施例中,公开了包含如本文所公开的组合物制冷、空调或热泵装置。在另一个实施例中,公开了包含如本文所公开的组合物固定式制冷、空调或热泵装置。在一个具体实施例中,公开了包含本发明组合物的中温制冷装置。在另一个具体实施例中,公开了包含本发明组合物的低温制冷装置。

[0280] 在另一个实施例中,公开了包含如本文所公开的组合物移动制冷或空调装置。

[0281] 如本文所公开的组合物也可在热回收方法中用作动力循环工作流体,诸如有机 Rankine 循环。相对于该实施例,公开了用于回收热的方法,其包括:(a)使工作流体传送通过与产生热的工艺连通的第一换热器;(b)从所述第一换热器移除所述工作流体;(c)将所述工作流体传送至产生机械能的装置;以及(d)将所述工作流体传送至第二换热器。

[0282] 用于上述方法的动力循环工作流体可为任何如本文所公开的组合物。在第一换热器中,热被工作流体吸收导致其被蒸发。热源可包含任何可获得的热来源,包括余热。此类热源包括燃料电池、内燃机(废气)、内压缩机、外燃机、炼油厂的操作、石油化工厂、石油和天然气管道、化工行业、商业大厦、旅馆、购物中心、超市、面包店、食品加工厂、餐馆、漆固化烘箱、家具制造、塑料模塑、水泥窑、木材窑炉(干燥)、煅烧操作、钢铁工业、玻璃工业、铸造厂、熔炼、空调、制冷和集中采暖。

[0283] 用于产生机械能的装置可为膨胀器或涡轮,从而根据期望的速度和所需的扭矩,通过使用带、滑轮、齿轮、传动装置或类似的装置的常规的构造产生能做任何种类机械功的轴功率。传动轴可连接至产生电力的装置,诸如感应发电机。产生的电力可在本地使用或传送到电网。

[0284] 在第二换热器中,工作流体被冷凝,然后返回至第一换热器从而完成循环。压缩机或泵可被包括在循环中,介于第二换热器和第一换热器之间以提升工作流体的压力。

[0285] 实例

[0286] 本文所公开的概念将在下列实例中进一步描述,所述实例不限制权利要求中描述的发明范围。

[0287] 实例1

[0288] 冷却性能

[0289] 测定对于包含HF0-1234yf、HFC-32、HFC-152a以及任选地至少一种饱和HFC的组合物的冷却性能,并且在表1中相比于R-134a、R-22、R-407C和R-404A展示。所述压力、排放温度、COP(能量效率)和冷却能力(cap)由对于下列具体条件的物理特性测量计算(如典型对于空调的):

	蒸发器温度	-10℃
	冷凝器温度	40℃
[0290]	过冷量	6°K
	返回气体温度	18℃
	压缩机效率	70%

[0291] 要注意的是,过热被包括在冷却能力中。

[0292] 表1

[0293]

	wt% R32	wt% R1234yf	Wt% R152a	1234yf/ 152a 比率	Cap (kJ/m ³)	相对 R-22 的 Cap 能量 损耗率	COP	相对 R-22 的 COP 能量 损耗率	排放 温度 (°C)	排放 压力 (kPa)	GWP
R-22					2394	100%	2.959	100%	116.8	1532	
R-407C					2368	99%	2.917	99%	101.6	1627	
R-134a					1497	63%	3.063	104%	89.8	1017	1430
	39	56	5	11.2	2724	114%	2.852	96%	103.9	1865	272
	37	58	5	11.6	2674	112%	2.858	97%	102.7	1832	258
	35	60	5	12.0	2622	110%	2.864	97%	101.5	1799	245
	33	62	5	12.4	2570	107%	2.871	97%	100.3	1764	231
	31	64	5	12.8	2517	105%	2.878	97%	99.0	1729	218
	29	66	5	13.2	2462	103%	2.885	97%	97.8	1693	205
	27	68	5	13.6	2406	101%	2.893	98%	96.6	1655	191
	25	70	5	14.0	2349	98%	2.901	98%	95.4	1617	178
	23	72	5	14.4	2291	96%	2.909	98%	94.1	1577	164
	34	56	10	5.6	2566	107%	2.880	97%	102.2	1751	244
	32	58	10	5.8	2516	105%	2.887	98%	101.0	1717	231
	30	60	10	6.0	2464	103%	2.894	98%	99.8	1683	217
	28	62	10	6.2	2411	101%	2.901	98%	98.5	1648	204
	26	64	10	6.4	2357	98%	2.909	98%	97.3	1613	190
	24	66	10	6.6	2302	96%	2.917	99%	96.1	1575	177
	22	68	10	6.8	2245	94%	2.929	99%	94.7	1537	164
	20	70	10	7.0	2187	91%	2.937	99%	93.5	1497	150
	18	72	10	7.2	2128	89%	2.946	100%	92.2	1457	137
	29	56	15	3.7	2410	101%	2.909	98%	100.5	1639	217
	27	58	15	3.9	2359	99%	2.916	99%	99.3	1605	203

[0294]

	wt% R32	wt% R1234yf	Wt% R152a	1234yf/ 152a 比率	Cap (kJ/m ³)	相对 R-22 的 Cap 能量 损耗率	COP	相对 R-22 的 COP 能量 损耗率	排放 温度 (°C)	排放 压力 (kPa)	GWP
	25	60	15	4.0	2306	96%	2.923	99%	98.1	1570	190
	23	62	15	4.1	2253	94%	2.931	99%	96.8	1534	176
	21	64	15	4.3	2198	92%	2.943	99%	95.5	1497	163
	19	66	15	4.4	2142	89%	2.951	100%	94.2	1459	149
	17	68	15	4.5	2084	87%	2.960	100%	92.9	1419	136
	15	70	15	4.7	2025	85%	2.968	100%	91.6	1379	123
	13	72	15	4.8	1965	82%	2.977	101%	90.3	1337	109
	24	56	20	2.8	2256	94%	2.937	99%	98.8	1528	189
	22	58	20	2.9	2204	92%	2.944	99%	97.6	1494	176
	20	60	20	3.0	2150	90%	2.956	100%	96.2	1458	162
	18	62	20	3.1	2096	88%	2.964	100%	94.9	1421	149
	16	64	20	3.2	2040	85%	2.972	100%	93.7	1383	135
	14	66	20	3.3	1982	83%	2.981	101%	92.4	1343	122
	12	68	20	3.4	1924	80%	2.990	101%	91.0	1303	109
	10	70	20	3.5	1863	78%	2.999	101%	89.7	1261	95
	8	72	20	3.6	1802	75%	3.008	102%	88.3	1218	82
重量 % R- 134a											
	29	56	5	11.2	2445	102%	2.897	98%	99.1	1673	347
	22	58	10	5.8	2231	93%	2.934	99%	96.1	1522	306
	15	60	15	4.0	2016	84%	2.975	101%	92.9	1369	265
	8	62	20	3.1	1797	75%	3.012	102%	89.5	1213	224

[0295] 这些数据表明本发明的某些组合物将充当对于现有制冷剂,诸如R-134a、R-22和R-407C的优良的替代品。值得注意的是,包含56至72%HF0-1234yf、8至39%HFC-32和5至20%HFC-152a的组合物,其表现出为R-22和R-407C冷却能力的75至114%的冷却能力,R-22的能量效率至多96至102%的能量效率,和更低的排放温度(从而增加压缩机寿命)。又如,包含56至62%HF0-1234yf、8至29%HFC-32和5至20%HFC-152a和10%R-134a的组合物表现出为R-22和R-407C冷却能力的75至102%的冷却能力,和98至102%的能量效率。这些组合物还表现出更低的压缩机排放温度。最优选的为在R-22和R-407C的约+/-10%的冷却能力的组合物,因为它们可为直接插入式替代品。

[0296] 实例2

[0297] 冷却性能

[0298] 测定对于包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze、HFC-32和HFC-152a的组合物冷却性能,并且在表2中相比于R-134a、R-22、R-407C和R-404A展示。所述压力、排放温度、COP(能量效率)和冷却能力(cap)由对于下列具体条件的物理特性测量计算(如典型对于空调的):

蒸发器温度 -10℃
 冷凝器温度 40℃
 [0299] 过冷量 6°K
 返回气体温度 18℃
 压缩机效率 70%

[0300] 要注意的是,过热被包括在冷却能力中。

[0301] 表2

[0302]

	32/1234/152a (重量%)	HFO/152a 比率	Cap (kJ/m ³)	Cap 能量 损耗率, 相对:	COP	COP 能量 损耗率, 相对:	排放 温度 (℃)	排放 压力 (kPa)	GWP
				134a		134a			
R-134a			1497	100%	3.063	100%	89.8	1017	1430
32/1234yf	10/90		1876	125%	2.966	97%	84.3	1297	71
32/1234yf/152a	10/85/5	17.0	1878	125%	2.975	97%	85.6	1290	77
32/1234yf/152a	10/80/10	8.0	1876	125%	2.984	97%	87.0	1282	83
32/1234yf/152a	10/75/15	5.0	1871	125%	2.992	97%	88.3	1272	89
32/1234yf/152a	10/30/60	0.5	1740	116%	3.041	99%	100.9	1151	143
32/1234yf/152a	10/20/70	0.3	1702	114%	3.049	100%	103.6	1151	155
32/t-1234ze	10/90		1494	100%	3.026	99%	93.0	1038	73
32/t-1234ze/152a	10/85/5	17.0	1511	101%	3.030	99%	94.0	1044	79
32/t-1234ze/152a	10/80/10	8.0	1526	102%	3.034	99%	95.0	1049	85
32/t-1234ze/152a	10/75/15	5.0	1540	103%	3.037	99%	95.9	1052	91
32/1234ze/152a	10/30/60	0.5	1611	108%	3.058	100%	104.0	1067	144
32/1234ze/152a	10/20/70	0.3	1619	108%	3.061	100%	105.7	1067	156
				R-22		R-22			
R-22			2394	100%	2.959	100%	116.8	1532	1810
R-407C			2368	99%	2.917	99%	101.6	1627	1774
32/1234yf	21.5/78.5		2259	94%	2.907	98%	91.8	1566	148
32/1234yf/152a	21.5/73.5/5	14.7	2246	94%	2.92	99%	93.1	1547	154

[0303]

	32/1234/152a (重量%)	HFO/152a 比率	Cap (kJ/m ³)	Cap 能量 损耗率, 相对:	COP	COP 能量 损耗率, 相对:	排放 温度 (°C)	排放 压力 (kPa)	GWP
32/1234yf/152a	21.5/68.5/10	6.9	2230	93%	2.931	99%	94.4	1527	160
32/1234yf/152a	21.5/63.5/15	4.2	2212	92%	2.941	99%	95.8	1506	166
32/1234yf/152a	21.5/58.5/20	2.9	2190	91%	2.946	100%	97.2	1485	172
				404A		404A			
404A			2602	100%	2.836	100%	84.9	1833	3922
32/1234yf	36/64		2678	103%	2.846	100%	100.8	1848	246
32/1234yf/152a	36/59/5	11.9	2648	102%	2.861	101%	102.1	1816	252
32/1234yf/152a	36/54/10	5.4	2616	101%	2.874	101%	103.4	1783	258
32/1234yf/152a	36/49/15	3.3	2580	99%	2.885	102%	104.8	1750	264
32/1234yf/152a	36/44/20	2.2	2543	98%	2.895	102%	106.3	1718	270
32/1234yf	42.5/57.5		2846	109%	2.827	100%	105.7	1957	289
32/1234yf/152a	42.5/52.5/5	10.5	2809	108%	2.842	100%	106.0	1919	295
32/1234yf/152a	42.5/47.5/10	4.8	2769	106%	2.855	101%	107.4	1882	301
32/1234yf/152a	42.5/42.5/15	2.8	2726	105%	2.867	101%	108.9	1844	307
32/1234yf/152a	42.5/37.5/20	1.9	2681	103%	2.876	101%	110.3	1807	313
32/t-1234ze	42.5/57.5		2485	96%	2.857	101%	112.4	1715	290
32/t-1234ze/152a	42.5/52.5/5	10.5	2478	95%	2.867	101%	113.2	1701	296
32/t-1234ze/152a	42.5/47.5/10	4.8	2469	95%	2.876	101%	113.9	1686	302
32/t-1234ze/152a	42.5/42.5/15	2.8	2461	95%	2.884	102%	114.7	1672	308
32/t-1234ze/152a	42.5/37.5/20	1.9	2450	94%	2.892	102%	115.5	1658	314
32/1234yf	57.5/42.5		3200	123%	2.802	99%	113.7	2170	390
32/1234yf/152a	57.5/37.5/5	7.5	3143	121%	2.815	99%	115.2	2122	396
32/1234yf/152a	57.5/32.5/10	3.3	3083	118%	2.825	100%	116.8	2074	402
32/1234yf/152a	57.5/27.5/15	1.8	3021	116%	2.834	100%	118.3	2027	408
32/1234yf/152a	57.5/22.5/20	1.1	2961	114%	2.841	100%	119.9	1982	414
32/t-1234ze	57.5/42.5		2878	111%	2.806	99%	120.6	1970	391
32/t-1234ze/152a	57.5/37.5/5	8.5	2861	110%	2.818	99%	121.2	1948	397
32/t-1234ze/152a	57.5/32.5/10	3.3	2843	109%	2.829	100%	121.9	1926	402
32/t-1234ze/152a	57.5/27.5/15	1.8	2823	108%	2.838	100%	122.6	1904	408
32/t-1234ze/152a	57.5/22.5/20	1.1	2803	108%	2.846	100%	123.3	1883	414

[0304] 这些数据表明本发明的某些组合物将充当对于现有制冷剂,诸如R-134a、R-22、R-407C和R-404A优良的替代品。值得注意的是,包含75至85% HFO-1234yf、10% HFC-32和5至15% HFC-152a的组合物,其表现出为R-134a冷却能力的125%的冷却能力,高于R-134a能量效率至多6%,和更低的排放温度(从而增加压缩机寿命)。又如,包含75至85% 反式-HFO-1234ze(在表中指定为t-1234ze)、10% HFC-32和5至15% HFC-152a的组合物表现出等同于R-134a冷却能力的冷却能力和高7%的能量效率。又如,包含约58至74% HFO-1234yf,约21.5% HFC-32和5至20% HFC-152a的组合物表现出为R-22和R-407C冷却能力的90至95%的冷却能力,优于3至4%的能量效率和更低的排放温度。相似地,包含44至59% HFO-1234yf、

36% HFC-32和5至20% HFC-152a的组合物表现出等同于R-404A冷却能力的能量效率和冷却能力。又如,包含约37至53% HFO-1234yf,约42.5% HFC-32和5至20% HFC-152a的组合物表现出为R-404A冷却能力的103至108%的冷却能力,和等同的能量效率。又如,包含约37至53% 反式-HFO-1234ze,约42.5% HFC-32和5至20% HFC-152a的组合物表现出在R-404A冷却能力的6%之内的冷却能力和等同的能量效率。又如,包含22至38% HFO-1234yf、57.5% HFC-32和5至20% HFC-152a的组合物表现出为R-404A的冷却能力的114至121%的冷却能力和等同的能量效率。又如,包含22至38% 反式-HFO-1234ze、57.5% HFC-32和5至20% HFC-152a的组合物表现出为R-404A的冷却能力的108至110%的冷却能力和等同的能量效率。

[0305] 实例3

[0306] 对于本发明的组合物相对于R-32的燃烧速度通过测量在12-升的容器中压力的上升测量。HFC-32的燃烧速度为6.7cm/s (ISO-817)。在25℃和大气压下,组合物以在空气中化学计量的量被引入至12-升的容器中。组合物使用熔化的镍铬线点火器点燃,并且达到2个大气压的时间被测量。报道了对于每个组合物相对于关于R-32达到2个atm的时间的时间比率。该值然后被用于估计假定R-32的燃烧速度为6.7cm/s的对于每个混合物的燃烧速度。结果示于下表1中:

[0307] 表3

[0308]

R-152a (重量%)	HFO-1234yf (重量%)	R-32 (重量%)	重量%比率 1234yf/重量 % 152a	至 2 个 atm 的时 间 (s)	相对 R- 32 至 2 个 atm 的时间比率	估计的燃烧速 度 (cm/s)
0.0	0.0	100.0	#N/A	0.297	1.000	6.7
20.0	22.5	57.5	1.1	0.150	1.983	13.3
20.0	44.0	36.0	2.2	0.153	1.944	13.0
20.0	37.5	42.5	1.9	0.157	1.894	12.7

[0309]

R-152a (重量%)	HFO-1234yf (重量%)	R-32 (重量%)	重量%比率 1234yf/重量 % 152a	至 2 个 atm 的时 间 (s)	相对 R- 32 至 2 个 atm 的时间比率	估计的燃烧速 度 (cm/s)
20.0	58.5	21.5	2.9	0.200	1.487	10.0
15.0	27.5	57.5	1.8	0.220	1.355	9.1
15.0	42.5	42.5	2.8	0.224	1.328	8.9
10.0	47.5	42.5	4.8	0.315	0.946	6.3
15.0	49.0	36.0	3.3	0.342	0.870	5.8
10.0	32.5	57.5	3.3	0.352	0.845	5.7
15.0	63.5	21.5	4.2	0.394	0.755	5.1
10.0	54.0	36.0	5.4	0.406	0.733	4.9
10.0	68.5	21.5	6.9	0.562	0.530	3.5

[0310] 表3.1

[0311]

R-152a (重量%)	HFO (重量%)	R-32 (重量%)	1234yf重 量%/152a 重量%比率	至 2 个 atm 的时 间 (s)	相对 R- 32 至 2 个 atm 的时 间比率	估计的燃烧 速度 (cm/s)
20.0 参见实例 3	37.5 (1234yf)	42.5	1.9	0.157	1.894	12.7
20.0	37.5 (反式-HFO- 1234ze)	42.5	1.9	0.152	1.957	13.1

[0312] 结果表明至多约15重量%HFC-152a可被添加到R32/HFO-1234yf和/或R32/反式-HFO-1234ze组合物中并且保持燃烧速度低于约10cm/s,该速度根据ASHRAE标准34将被认为是2L易燃性。作为另外一种选择,在组合物中HFO-1234yf与HFC-152a的重量%比率在图1中相对估计的燃烧速度作图。图表明,如果HFO-1234yf/HFC-152的比率为至少约2.8,32/152a/1234yf混合物将具有低于约10cm/s的燃烧速度。

[0313] 实例4[0314] 全球变暖潜势

[0315] 对于一些所公开的组合物的全球变暖潜势 (GWP) 值相比于对于现有制冷剂,诸如R-22、HFC-134a、R-404A和R-407C的GWP值列于表4中。列出对于纯组分的GWP用于参照。对于包含多于一种的组分的GWP值作为各个组分的GWP值的加权平均值计算。对于HFC的值取自“Climate Change 2007-IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)Fourth Assessment Report on Climate Change”,得自名称为“Working Group 1 Report:“The Physical Science Basis”的部分,第2章,第212-213页,表2.14。对于HFO-1234yf的值公布于Papadimitriou等人的Physical Chemistry Chemical Physics,2007年第9卷,第1-13页。具体地,使用100年时间的水平GWP值。对于反式-HFO-1234ze的值由Higashi在2010年International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Technology,2010年2月17-19日,Tokyo,Japan上发表。

[0316] 表4

[0317]

组分或组成	GWP
R-22	1810
HFC-134a	1430
R-404A	3922
R-407C	3985
HFC-32	675
HFC-152a	124
HFO-1234yf	4
反式-HFO-1234ze	6
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (85/10/5 重量%)	77
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (80/10/10 重量%)	83
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (75/10/15 重量%)	89
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (85/10/5 重量%)	79
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (80/10/10 重量%)	85
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (75/10/15 重量%)	91
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (73.5/21.5/5 重量%)	154
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (68.5/21.5/10 重量%)	160
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (63.5/21.5/15 重量%)	166
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (73.55/21.5/5 重量%)	156
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (68.5/21.5/10 重量%)	162
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (63.5/21.5/15 重量%)	168
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (59/36/5 重量%)	252
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (59/36/5 重量%)	253

[0318]

组分或组成	GWP
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (37.5/57.5/5 重量%)	396
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (32.5/57.5/10 重量%)	402
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a (27.5/57.5/15 重量%)	408
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (37.5/57.5/5 重量%)	396
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (32.5/57.5/10 重量%)	402
反式-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-152a (27.5/57.5/15 重量%)	408

[0319] 许多如本文所公开的组合物提供对于现有制冷剂,诸如R-22、R-404A、R-407C和HFC-134a显著更低GWP的供选择替代方案。同样,本发明组合物中的许多提供比纯HFC-32更低的GWP,同时一些提供比甚至纯HFC-152a更低的GWP。

[0320] 实例5

[0321] 冷却性能

[0322] 测定对于包含HF0-1234yf、HFC-32、HFC-152和/或HF0-1243zf以及任选地至少一种饱和HFC的组合物的冷却性能,并且在表5中相比于R-134a、R-22、R-407C和R-404A展示。所述压力、排放温度、COP (能量效率) 和冷却能力(cap)由对于下列具体条件的物理特性测量计算(如典型对于空调的):

蒸发器温度 -10℃

冷凝器温度 40℃

[0323] 过冷量 6°K

返回气体温度 18℃

压缩机效率 70%

[0324] 要注意的是,过热被包括在冷却能力中。

[0325]

	重量% R32	重量% R1234yf	重量% R152a	重量% 1243zf	1234yf/ (152a+ 1243zf) 比率	Cap (kJ/m ³)	相对 R-22 的 Cap 能量损 耗率	COP	相对 R- 22 的 COP 能 量损耗 率	排放 温度 (C)	排放 压力 (kPa)	GWP
R-22						2394	100%	2.959	100%	116.8	1532	1810

[0326]

R-407C						2368	99%	2.917	99%	101.6	1627	1774
R-134a						1497	63%	3.063	104%	89.8	1017	1430
	39	56	0	5	11.2	2714	113%	2.846	96%	103.2	1865	266
	37	58	2.5	2.5	11.6	2669	111%	2.855	96%	102.3	1832	255
	31	64	0	5	12.8	2504	105%	2.872	97%	98.3	1727	212
	29	66	2.5	2.5	13.2	2456	103%	2.883	97%	97.4	1692	202
	25	70	0	5	14.0	2334	97%	2.895	98%	94.6	1613	172
	23	72	2.5	2.5	14.4	2283	95%	2.911	98%	93.7	1575	161
	34	56	0	10	5.6	2547	106%	2.870	97%	100.7	1750	232
	32	58	5	5	5.8	2506	105%	2.882	97%	100.2	1717	225
	26	64	0	10	6.4	2332	97%	2.899	98%	95.7	1607	179
	24	66	5	5	6.6	2289	96%	2.912	98%	95.3	1572	171
	20	70	0	10	7.0	2157	90%	2.927	99%	91.9	1488	138
	18	72	5	5	7.2	2113	88%	2.941	99%	91.4	1452	131
	29	56	0	15	3.7	2383	100%	2.895	98%	98.2	1635	199
	27	58	7.5	7.5	3.9	2346	98%	2.909	98%	98.1	1603	194
	21	64	0	15	4.3	2160	90%	2.929	99%	93.0	1486	145
	19	66	7.5	7.5	4.4	2123	89%	2.944	99%	93.0	1453	141
	15	70	0	15	4.7	1980	83%	2.954	100%	89.1	1362	105
	13	72	7.5	7.5	4.8	1942	81%	2.971	100%	89.1	1328	100
	24	56	0	20	2.8	2218	93%	2.919	99%	95.5	1521	165
	20	60	20		3.0	2131	89%	2.948	100%	94.6	1453	162
	18	62	0	20	3.1	2047	86%	2.946	100%	91.6	1406	125
	16	64	10	10	3.2	2017	84%	2.964	100%	92.0	1375	123
	14	66	0	20	3.3	1927	80%	2.964	100%	88.9	1323	98
	12	68	10	10	3.4	1897	79%	2.982	101%	89.3	1292	97
wt% R-134a												
10	29	56	0	5	11.2	2436	102%	2.892	98%	98.3	1672	341
10	22	58	5	5	5.8	2222	93%	2.933	99%	95.1	1520	300
10	15	60	0	15	4.0	1981	83%	2.962	100%	90.2	1358	247
10	8	62	10	10	3.1	1774	74%	3.006	102%	87.6	1203	212

[0327] 这些数据表明本发明的某些组合物将充当对于现有制冷剂,诸如R-134a、R-22和R-407C的优良替代品。值得注意的是,包含56-72%HF0-1234yf、12-39%HFC-32和0-20%HFC-152a以及0-20%HF0-1243zf的组合物,其表现出为R-22和R-407C冷却能力的79-113%的冷却能力,R-22和R-407C能量效率至多96-101%的能量效率,和更低的排放温度(从而增加压缩机寿命)。又如,包含56-62%HF0-1234yf、8-29%HFC-32和0-10%HFC-152a、0-15%HF0-1243zf以及10%R-134a的组合物表现出为R-22和R-407C冷却能力的74-102%的冷却能力和98-102%的能量效率。这些组合物还表现出更低的压缩机排放温度。最优选的为在R-22和R-407C的约+/-10%的冷却能力的组合物,因为它们可为直接插入式替代品。

[0328] 选择的实施例

[0329] 实施例A-I: 包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物的组合物;其中所述HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物为所述组合物的总重量的至少56重量%。

[0330] 实施例A-II: 包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物的组合物;其中所述HFC-32所述组合物的总重量的最多29重量%;

[0331] 实施例A-III: 包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物的组合物;其中所述HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物为所述组合物的总重量的至少56重量%。

[0332] 实施例A-IV: 包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物的组合物;其中所述HFC-32为所述组合物的总重量的至少56重量%。

[0333] 实施例A-V: 包含HF0-1234vf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物的组合物,其中所述组合物包含反式-HF0-1234ze;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0334] 实施例A-VI: 包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物的组合物;其中所述HF0-1243zf或其与HFC-152a的混合物为所述组合物的总重量的最多20重量%。

[0335] 实施例B-I: 如在实施例A-I至A-VI中任一个所列举的组合物,其中所述组合物具有至少一种现有制冷剂的约75%至约130%范围内的冷却能力。

[0336] 实施例B-II: 如在实施例A-I至A-VI中任一个所列举的组合物,其中所述组合物具有至少一种现有制冷剂的约80%至约120%范围内的冷却能力。

[0337] 实施例B-III: 如在实施例A-I至A-VI中任一个所列举的组合物,其中所述组合物具有至少一种现有制冷剂的约90%至约110%范围内的冷却能力。

[0338] 实施例B-IV: 如在实施例A-I至A-VI或B-I至B-III中任一个所列举的组合物,其中所述现有制冷剂选自R-22、HFC-134a、R-404A和R-407C。

[0339] 实施例B-V: 如在实施例A-I至A-VI或B-I至B-IV中任一个所列举的组合物,其中所述组合物的易燃性分类为最多2L。

[0340] 实施例C-I: 如在实施例A-I、A-II、A-V、A-VI或B-I至B-V中任一个所列举的组合物,其包含约56至约98重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;约1-29重量%HFC-32;和约1至约18重量%HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0341] 实施例C-II: 如在实施例A-I、A-II、A-V、A-VI或B-I至B-V中任一个所列举的组合物,其包含约60至约98重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;约5-25重量%HFC-32;和约5至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0342] 实施例C-III: 如在实施例A-I、A-II、A-V、A-VI或B-I至B-V中任一个所列举的组合物,其包含约75至约85重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;约10重量%HFC-32;和约5至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0343] 实施例C-IV: 如在实施例A-I、A-II、A-V、A-VI或B-I至B-V中任一个所列举的组合物

物,其包含约58至约73.5重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;约21.5重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0344] 实施例C-V:如在实施例A-I、A-II、A-V、A-VI或B-I至B-V中任一个所列举的组合物,其包含约56至约98重量%HF0-1234yf或HF0-1234ze或它们的混合物;约1至约43重量%HFC-32;和约1至约18重量%HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0345] 实施例C-VI:如在实施例A-I、A-V、A-VI或B-I至B-V中任一个所列举的组合物,其包含约56至约98重量%HF0-1234yf或HF0-1234ze或它们的混合物;约1至约43重量%HFC-32;和约1至约15重量%HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0346] 实施例C-VII:如在实施例A-I、A-V、A-VI或B-I至B-V中任一个所列举的组合物,其包含约56至约98重量%反式-HF0-1234ze;约1至约43重量%HFC-32;和约1至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0347] 实施例C-VIII:如在实施例A-IV、A-V、A-VI或B-I至B-V中任一个所列举的组合物,其包含约22至约38重量%HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;约57.5重量%HFC-32;和约5至约20重量%HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物。

[0348] 实施例D-I:如在实施例A-I至A-VI、B-I至B-V或C-I至C-VIII中任一个所列举的组合物,所述组合物还包含大于0重量%至约10重量%范围内的至少一种饱和HFC。

[0349] 实施例D-II:如在实施例D-I中所列举的组合物,其中所述至少一种饱和HFC为HFC-134a。

[0350] 实施例D-III:如在实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-II中任一个所列举的组合物,其中所述组合物的GWP小于至少一种制冷剂的GWP,所述制冷剂选自R-134a、R-22、R-407C和R-404A。

[0351] 实施例D-IV:如在实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-III中任一个所列举的组合物,其中所述HF0-1234yf、反式-HF0-1234ze或它们的混合物与HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物的比率在约1:1至约20:1的范围内。

[0352] 实施例D-V:如在实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个所列举的组合物,所述组合物还包含至少一种润滑剂,所述润滑剂选自矿物油、烷基苯、合成链烷烃、合成环烷烃、聚 α 烯烃、聚亚烷基二醇、二元酸酯、聚酯、新戊酯、聚乙烯醚、有机硅、硅酸酯、氟化合物、磷酸酯以及它们的混合物。

[0353] 实施例D-VI:如在实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-V中任一个所列举的组合物,所述组合物还包含至少一种添加剂,所述添加剂选自润滑剂、染料(包括UV染料)、增溶剂、增容剂、稳定剂、示踪剂、全氟聚醚、抗磨剂、极压剂、腐蚀和氧化抑制剂、金属表面能减小剂、金属表面减活化剂、自由基清除剂、泡沫控制剂、粘度指数改善剂、倾点下降剂、洗涤剂、粘度调节剂、以及它们的混合物。

[0354] 实施例E-I:产生冷却的方法,包括冷凝实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物,并且其后在待冷却主体的附近蒸发所述组合物。

[0355] 实施例E-II:产生热的方法,包括在待加热主体的附近冷凝实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物,并且其后蒸发所述组合物。

[0356] 实施例E-III:一种用于分别替代适于与所述现有制冷剂一起使用的系统中的现有制冷剂的方法,其中所述方法包括向所述系统提供实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-

VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物。

[0357] 实施例E-IV:一种用于分别替代设计成使用所述现有制冷剂的系统中的现有制冷剂的方法,其中所述方法包括向所述系统提供实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物。

[0358] 实施例E-V:如在实施例E-IV中所列举的方法,其中所述现有制冷剂选自R-22、R-404A、R-407C和R-134a。

[0359] 实施例E-VI:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-III、B-V或C-I至C-VIII中任一个作为对于R-22的替代品。

[0360] 实施例E-VII:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-III、B-V或C-I至C-VIII中任一个作为对于R407的替代品。

[0361] 实施例E-VIII:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-III、B-V或C-I至C-VIII中任一个作为对于R-404A的替代品。

[0362] 实施例E-IX:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-III、B-V或C-I至C-VIII中任一个作为对于R-134a的替代品。

[0363] 实施例F-I:包含实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物制冷、空调或热泵装置。

[0364] 实施例F-II:包含实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物固定式空调装置。

[0365] 实施例F-III:包含实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物固定式制冷系统。

[0366] 实施例F-IV:包含实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物机动车空调器或热泵。

[0367] 实施例F-V:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物作为动力循环工作流体。

[0368] 实施例F-VI:用于回收热的方法,其包括:(a)使包含实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物的工作流体传送通过与产生热的工艺连通的第一换热器;(b)从所述第一换热器移除所述工作流体;(c)将所述工作流体传送至产生机械能的装置;以及(d)将所述工作流体传送至第二换热器。

[0369] 实施例F-VII:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物作为制冷、空调或热泵系统中的制冷剂。

[0370] 实施例F-VIII:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物作为固定式空调系统中的制冷剂。

[0371] 实施例F-IX:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物作为固定式制冷系统中的制冷剂。

[0372] 实施例F-X:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物作为移动式空调系统中的制冷剂。

[0373] 实施例F-XI:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物作为汽车空调或热泵系统中的制冷剂。

[0374] 实施例F-XII:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一

个的组合物作为冷却器中的制冷剂。

[0375] 实施例F-XIII:使用实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物作为离心式冷却器中的制冷剂。

[0376] 实施例G-I:包含HF0-1234yf或反式-HF0-1234ze或它们的混合物;HFC-32;和HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物的组合物;其中所述HFC-152a、HF0-1243zf或它们的混合物在约14重量%至约16重量%的范围内,并且其中所述组合物具有在约75%至约130%范围内的至少一种选自R-22、HFC-134a、R-404A和R-407C制冷剂的冷却能力。

[0377] 实施例G-II:如在实施例G-I中所列举的组合物,所述组合物还包含至少一种润滑剂,所述润滑剂选自矿物油、烷基苯、合成链烷烃、合成环烷烃、聚 α 烯烃、聚亚烷基二醇、二元酸酯、聚酯、新戊酯、聚乙烯醚、有机硅、硅酸酯、氟化合物、磷酸酯以及它们的混合物。

[0378] 实施例G-III:如在实施例G-I至G-II中任一个所列举的组合物,所述组合物还包含至少一种添加剂,所述添加剂选自润滑剂、染料(包括UV染料)、增溶剂、增容剂、稳定剂、示踪剂、全氟聚醚、抗磨剂、极压剂、腐蚀和氧化抑制剂、金属表面能减小剂、金属表面减活化剂、自由基清除剂、泡沫控制剂、粘度指数改善剂、倾点下降剂、洗涤剂、粘度调节剂、以及它们的混合物。

[0379] 实施例G-IV:产生冷却的方法,包括冷凝实施例G-I的组合物,并且其后在待冷却主体的附近蒸发所述组合物。

[0380] 实施例G-V:产生热的方法,包括在待加热主体的附近冷凝实施例G-I的组合物,并且其后蒸发所述组合物。

[0381] 实施例G-VI:包含实施例G-I至G-III中任一个的组合物的制冷、空调或热泵装置。

[0382] 实施例G-VII:包含实施例G-I至G-III中任一个的组合物的固定式空调装置。

[0383] 实施例G-VIII:包含实施例G-I至G-III中任一个的组合物的固定式制冷系统。

[0384] 实施例G-IX:包含实施例G-I至G-III中任一个的组合物的机动车空调器或热泵。

[0385] 实施例G-X:使用实施例G-I至G-III中任一个的组合物作为动力循环工作流体。

[0386] 实施例G-XI:用于回收热的方法,其包括:(a)使包含实施例G-I至G-III的组合物的工作流体传送通过与产生热的工艺连通的第一换热器;(b)从所述第一换热器移除所述工作流体;(c)将所述工作流体传送至产生机械能的装置;以及(d)将所述工作流体传送至第二换热器。

[0387] 实施例H-I:一种用于分别替代设计成使用R-22、R-404A、R-407C、或R-134a的系统中R-22、R-404A、R-407C、或R-134a的方法,其中所述方法包括向所述系统提供实施例A-I至A-VI、B-I至B-V、C-I至C-VIII或D-I至D-IV中任一个的组合物。

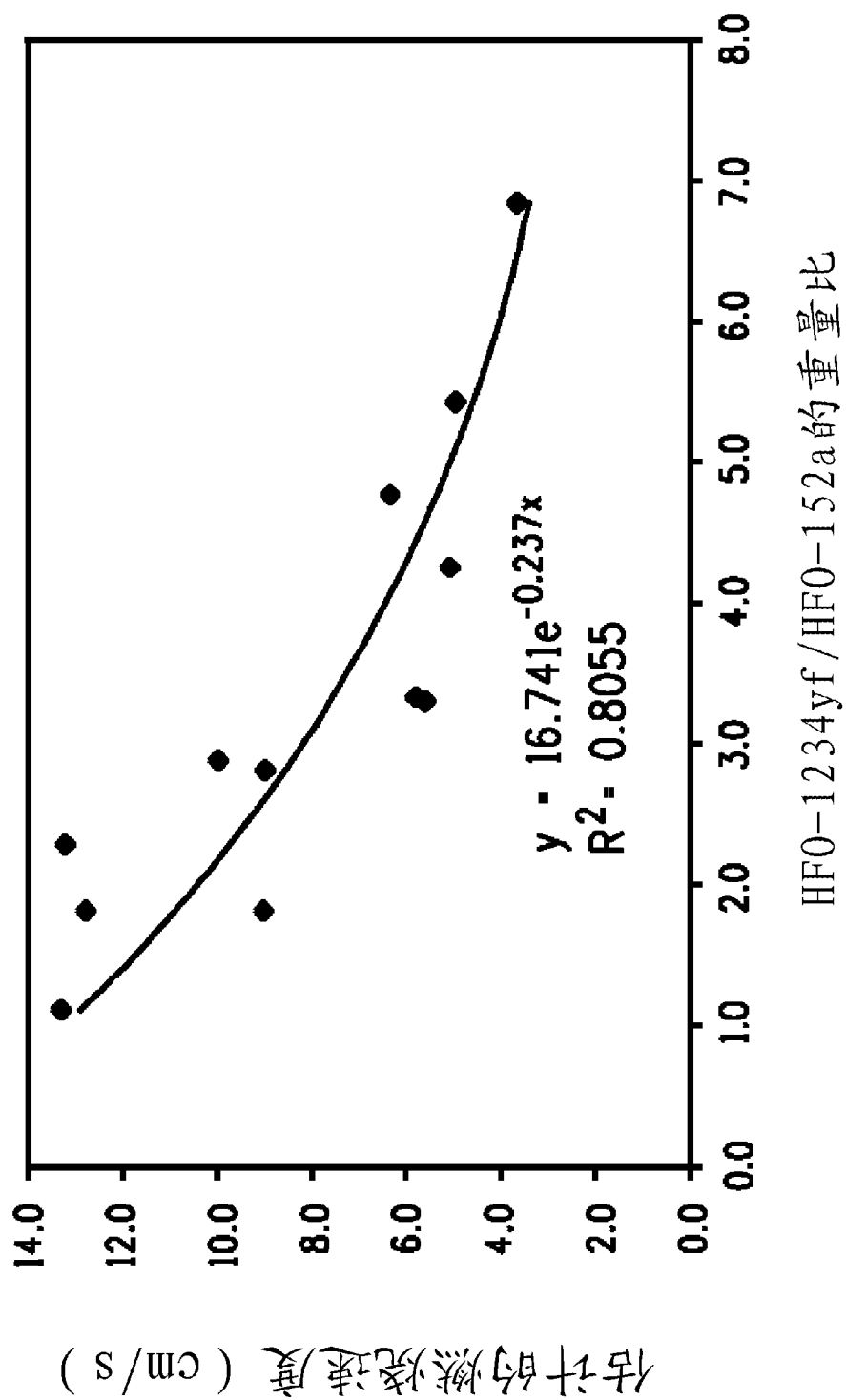


图 1