

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 9 月 23 日 (23.09.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/184735 A1

(51) 国际专利分类号:

C09K 5/04 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2020/120214

(22) 国际申请日:

2020 年 10 月 10 日 (10.10.2020)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

202010199221.1 2020年3月20日 (20.03.2020) CN

(71) 申请人: 珠海格力电器股份有限公司

(**GREE ELECTRIC APPLIANCES, INC. OF ZHUHAI**)

[CN/CN]; 中国广东省珠海市前山金鸡西路,

Guangdong 519070 (CN)。

(72) 发明人: 雷佩玉 (**LEI, Peiyu**); 中国广东省珠海市前山金鸡西路, Guangdong 519070 (CN)。

钟权 (**ZHONG, Quan**); 中国广东省珠海市前山金鸡西路, Guangdong 519070 (CN)。

赵桓 (**ZHAO, Huan**); 中国广东省珠海市前山金鸡西路, Guangdong 519070 (CN)。

黄宇杰 (**HUANG, Yujie**); 中国广东省珠海市前山金鸡西路, Guangdong 519070 (CN)。

(74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限公司 (**KANGXIN PARTNERS, P.C.**); 中国北京市海淀区知春路甲 48 号盈都大厦 A 座

16 层, Beijing 100098 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家

保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区

保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** ENVIRONMENTALLY FRIENDLY MIXED REFRIGERANT FOR REPLACING R290

(54) 发明名称: 一种替换R290的环保混合制冷剂

(57) **Abstract:** An environmentally friendly mixed refrigerant for replacing R290, comprising a first component, a second component, and a third component, where: the first component is 1,1-difluoroethane (R152a), the second component is 2,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234yf), and the third component is one among propane (R290), isobutane (R600a), and propene (R1270). The global warming potential (GWP) of the environmentally friendly mixed refrigerant is no greater than 150; moreover, the ODP is zero, and, the flammability is less than that of R290, the safety performance is greater than that of R290, and the thermal performance is also on par or better than that of refrigerant R290; hence, the refrigerant can be used a complete replacement for R290 in refrigeration equipment, specifically household air conditioning.

(57) 摘要: 一种替换R290的环保混合制冷剂, 其包括第一组分、第二组分和第三组分, 其中: 第一组分为1,1-二氟乙烷(R152a), 第二组分为2,3,3,3-四氟丙烯(R1234yf), 第三组分为丙烷(R290)、异丁烷(R600a)以及丙烯(R1270)中的一种, 其中环保混合制冷剂具有不大于150的全球变暖潜力(GWP); 且ODP为零, 而且可燃性低于R290, 安全性能优于R290, 热力性能也与R290制冷剂相当甚至更优, 完全可以替代R290在制冷设置尤其是在家用空调上使用。

WO 2021/184735 A1

一种替换 R290 的环保混合制冷剂

技术领域

本发明涉及一种制冷技术，尤其涉及一种替换 R290 的环保混合制冷剂。

背景技术

随着环保趋势的日益严重，对于 HFCs 的“温室效应”，蒙特利尔议定书修订案要求一种既不破坏臭氧层又具有较低 GWP 值的制冷剂来替代目前高 GWP 制冷剂，并有效应用于空调系统中。由于自然工质 R290 的环保性能比较好，常被用来在家用空调系统中使用，但是由于其是 A3 类可燃制冷剂，安全性方面有很大不足，因此急需一种环保性能好，安全性高，热力性能与 R290 相当甚至更好的制冷剂进行替代。

发明内容

鉴于此，本发明提供了一种替换 R290 的环保混合制冷剂，该环保混合制冷剂环保性能好，不仅不破坏大气臭氧层即 ODP 为零，而且具有较低的 GWP（GWP 低于 150），安全性能优于 R290，同时热力性能与 R290 相差不大甚至更优，解决目前家用空调 R290 制冷剂安全性能差的技术问题。

本发明为实现上述目的，采用的技术方案是：一种替换 R290 的环保混合制冷剂，包括第一组分、第二组分和第三组分，其中：所述第一组分为 1,1-二氟乙烷（R152a），所述第二组分为 2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf），所述第三组分为丙烷（R290）、异丁烷（R600a）以及丙烯（R1270）中的一种，其中所述环保混合制冷剂具有不大于 150 的全球变暖潜力（GWP）。

进一步可选地，以摩尔百分比计，所述第一组分为 4%-48%，所述第二组分为 28%-92%，所述第三组分为 4%-28%。该配方制备得到的环保混合制冷剂的安全性能优于 R290，且热力性能与 R290 相当甚至更优。

进一步可选地，以摩尔百分比计，所述第一组分为 4%-40%，所述第二组分为 56%-84%，所述第三组分为 4%-20%。该配方制备得到的环保混合制冷剂的安全性能优于 R290，且相对 R290 的热力性能大于 0.99。

进一步可选地，以摩尔百分比计，所述第一组分为 28%-40%，所述第二组分为 56%-68%，所述第三组分为 4%-12%。该配方制备得到的环保混合制冷剂的安全性能优于 R290，且相对 R290 的热力性能大于 0.99。

进一步可选地，所述第三组分为异丁烷（R600a）。该配方制备得到的环保混合制冷剂的安全性能优于 R290，且相对 R290 的热力性能大于 0.99。

进一步可选地，以摩尔百分比计，所述第一组分、第二组分和第三组分的摩尔百分比之和为 100%，其中：所述第一组分为 4%-48%，所述第二组分为 28%-92%，所述第三组分为 4%-28%。

进一步可选地，所述环保混合制冷剂的可燃性为 A2 或 A2L。

本发明还提供了一种组合物，其包含润滑剂和上述任一项所述的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，以摩尔百分比计，所述润滑剂为 1%-5%，所述一种替换 R290 的环保混合制冷剂为 95%-99%。

进一步可选地，其中所述润滑剂选自：硅油、多烷基苯(PAB)、多元醇酯(POE)、聚亚烷基二醇(PAG)、聚亚烷基二醇酯(PAG 酯)、聚乙烯醚(PVE)、聚(α -烯烃)的中至少一种物质或至少两种物质的组合。

本发明还提供一种制冷系统，其使用上述任一项所述的环保混合制冷剂或所述的组合物。

本发明还提供一种制冷设备，所述制冷设备采用上述的制冷系统。

进一步可选地，所述制冷设备为中央空调、热泵空调和家用空调中的任一种。

本发明中的环保混合制冷剂相比 R290 制冷剂，具备明显的环保优势，热传递组合物具备良好的热力性能，其 GWP 低于 150，ODP 为 0；且应用于制冷系统中后，其相对单位容积制冷量和相对效率 COP 与使用 R290 制冷剂的制冷系统相当甚至更优，同时安全性能优于 R290，能够替代 R290 在制冷系统中使用。

本发明中各组分可商购获得，或可由本领域已经的方法制得。本发明中各组分的含量配比经由大量筛选获得，是保证对环保混合制冷剂优良性能的条件。

具体实施方式

本发明的制冷系统使用的环保混合制冷剂的制备方法是将 1,1-二氟乙烷 (R152a)，3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf)，丙烷 (R290)，异丁烷 (R600a) 以及丙烯 (R1270) 等多种组分，根据上述技术方案按不同的摩尔配比在常温常压液相状态下进行物理混合成，混合均匀后形成环保混合制冷剂。各组分物质的基本参数见表 1。

表 1 环保混合制冷剂中各组分物质的基本参数

组元	名称	化学式	分子量 g/mol	标准沸 点 ℃	临界温 度 ℃	临 界 压 力 MPa	ODP	GWP
R152a	1,1-二氟乙烷	CH ₃ CHF ₂	66.05	-24.02	113.26	4.517	0	124
R1234yf	2,3,3,3-四氟丙烯	CF ₃ CF=CH ₂	114.04	-29.4	94.7	3.382	0	4
R290	丙烷	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44.096	-42.1	96.74	4.251	0	3
R600a	异丁烷	CH(CH ₃) ₂ CH ₃	58.1	-12	134.66	3.629	0	20
R1270	丙烯	CH ₃ CH=CH ₂	42.1	-48	91.06	4.555	0	1.8

下面给出多个具体实施例和对比例，其中组分的比例均为摩尔比，每种环保混合制冷剂的组分物质的摩尔比之和为 100%。每种实施例中都是将各组分常温常压液相状态下按固定的摩尔比进行液相物理混合，混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 1，将 1,1-二氟乙烷（R152a）、2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）和丙烷（R290）三种组分在常温常压液相下按 24:72:4 的摩尔比进行物理混合，混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 2，将 1,1-二氟乙烷（R152a）、2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）和丙烷（R290）三种组分在常温常压液相下按 28:68:4 的摩尔比进行物理混合，混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 3，将 1,1-二氟乙烷（R152a）、2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）和丙烷（R290）三种组分在常温常压液相下按 32:64:4 的摩尔比进行物理混合，混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 4，将 1,1-二氟乙烷（R152a）、2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）和丙烷（R290）三种组分在常温常压液相下按 36:60:4 的摩尔比进行物理混合，混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 5，将 1,1-二氟乙烷（R152a）、2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）和丙烷（R290）三种组分在常温常压液相下按 48:48:4 的摩尔比进行物理混合，混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 6，将 1,1-二氟乙烷（R152a）、2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）和异丁烷（R600a）三种组分在常温常压液相下按 20:72:8 的摩尔比进行物理混合，混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 7，将 1,1-二氟乙烷（R152a）、2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）和异丁烷（R600a）三种组分在常温常压液相下按 24:68:8 的摩尔比进行物理混合，混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 8, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 28:68:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 9, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 32:64:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 10, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 36:60:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 11, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 40:56:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 12, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 44:28:28 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 13, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烯 (R1270) 三种组分在常温常压液相下按 4:92:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 14, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烯 (R1270) 三种组分在常温常压液相下按 8:88:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 15, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烯 (R1270) 三种组分在常温常压液相下按 12:84:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 16, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烯 (R1270) 三种组分在常温常压液相下按 16:80:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 17, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烯 (R1270) 三种组分在常温常压液相下按 20:76:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 18, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烯 (R1270) 三种组分在常温常压液相下按 24:72:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 19, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烯 (R1270) 三种组分在常温常压液相下按 48:48:4 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 20, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 4:84:12 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 21, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 8:72:20 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 22, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 8:80:12 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

实施例 23, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 12:68:20 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种环保混合制冷剂。

对比例 1, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烷 (R290) 三种组分在常温常压液相下按 32:4:64 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种混合制冷剂。

对比例 2, 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 20:12:68 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种混合制冷剂。

对比例 3: 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和异丁烷 (R600a) 三种组分在常温常压液相下按 2:70:28 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种混合制冷剂。

对比例 4: 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烷 (R290) 三种组分在常温常压液相下按 50:28:22 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种混合制冷剂。

对比例 5: 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烷 (R290) 三种组分在常温常压液相下按 48:24:28 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种混合制冷剂。

对比例 6: 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烯 (R1270) 三种组分在常温常压液相下按 4:94:2 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种混合制冷剂。

对比例 7: 将 1,1-二氟乙烷 (R152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (R1234yf) 和丙烯 (R1270) 三种组分在常温常压液相下按 42:28:30 的摩尔比进行物理混合, 混合均匀得到一种混合制冷剂。

表 2 比较了上述实施例和对比例与 R290 的分子量、临界温度及环境性能等基本参数, 其中可燃性是根据 NIST 机构于 2019 年发表论文中的理论模型进行计算得到的, 其中理论计算结果中可燃性按照 A3, A2, A2L 的顺序降低。

表 2 混合制冷剂的基本参数

制冷剂	分子量 g/mol	临界温度 ℃	临界压力 MPa	GWP	可燃性
R290	44.096	96.74	4.251	3	A3
实施例 1	99.725	99.24	3.689	22.8	A2L
实施例 2	97.805	99.98	3.735	26.9	A2L
实施例 3	95.885	100.72	3.780	31.2	A2L
实施例 4	93.966	101.46	3.825	35.7	A2L
实施例 5	88.207	103.69	3.962	50.1	A2
实施例 6	99.967	101.61	3.629	19.99	A2L
实施例 7	98.047	102.35	3.674	24.1	A2L
实施例 8	98.365	101.50	3.710	27.2	A2L
实施例 9	96.446	102.24	3.755	31.5	A2L
实施例 10	94.526	102.98	3.800	35.9	A2L
实施例 11	92.606	103.72	3.846	40.6	A2L
实施例 12	77.261	114.06	3.951	56.5	A2
实施例 13	109.242	95.30	3.474	4.3	A2L
实施例 14	107.323	96.04	3.520	7.8	A2L
实施例 15	105.404	96.78	3.565	11.3	A2L
实施例 16	103.484	97.52	3.611	15	A2L
实施例 17	101.564	98.27	3.656	18.8	A2L
实施例 18	99.645	99.01	3.701	22.8	A2L
实施例 19	88.127	103.46	3.974	50.3	A2
实施例 20	105.408	100.24	3.457	5.69	A2L
实施例 21	99.013	104.18	3.522	10.54	A2
实施例 22	103.488	100.98	3.502	9.28	A2L
实施例 23	97.093	104.92	3.568	14.46	A2
对比例 1	53.919	101.94	4.301	41.95	A3
对比例 2	66.403	125.58	3.777	38.88	A3
对比例 3	97.417	106.26	3.474	10.88	A2
对比例 4	74.657	104.429	4.141	63.846	A2
对比例 5	71.42	104.18	4.17	61.404	A2
对比例 6	110.682	95.37	3.45	8.746	A2
对比例 7	72.302	101.403	4.211	55.27	A2L

本实施还提供一种组合物，其包含润滑剂和上述任一项的实施例中的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，以摩尔百分比计，润滑剂为 1%-5%，一种替换 R290 的环保混合制冷剂为 95%-99%。优选的，其中润滑剂选自：硅油、多烷基苯(PAB)、多元醇酯(POE)、聚亚烷基二

醇(PAG)、聚亚烷基二醇酯(PAG 酯)、聚乙烯醚(PVE)、聚(α -烯烃)的中至少一种物质或至少两种物质的组合。使用该组合物的制冷系统不仅有良好的制冷效果和环保效果,且减少制冷系统中压缩机的机件如电动机、曲轴和连杆装置转动时的磨损,使机件的转动更加灵活。

本实施例还提供一制冷设备该制冷设备中央空调、热泵空调和家用空调中的任一种,其采用了的制冷系统使用上述实施例中任一种环保混合制冷剂或组合物。进一步优选的,该制冷系统采用实施例中任一项的环保混合制冷剂。

本实施例和对比例提供的三元制冷剂应用于家用空调系统中的,在空调机组中换热、被压缩、节流,替代 R290 制冷剂。

表 3 比较了上述实施例中的环保混合制冷剂和对比例的混合制冷剂在制冷工况下(蒸发器出口温度为 283.15 K,冷凝器出口温度为 313.15 K,蒸发器出口的气相为过热状态,过热度为 5 K,冷凝器出口的液相为过冷状态,过冷度为 5 K,压缩机的绝热效率为 0.75),按照等熵压缩计算,上述实施例与 R290 的热力参数(即压缩比和排气温度)及相对热力性能(即相对单位容积制冷量和相对效率 COP)。

表 3 混合制冷剂与 R290 的性能对比结果

制冷剂	排气温度 K	压缩比	相对容积制冷量	相对 COP
R290	326.758	2.159	1	1
实施例 1	324.155	2.425	0.768	0.955
实施例 2	324.675	2.430	0.770	0.956
实施例 3	325.218	2.437	0.771	0.956
实施例 4	325.787	2.444	0.771	0.956
实施例 5	327.672	2.470	0.771	0.954
实施例 6	321.882	2.333	0.761	0.997
实施例 7	322.324	2.337	0.763	0.998
实施例 8	322.873	2.351	0.761	1.000
实施例 9	323.358	2.355	0.763	1.001
实施例 10	323.864	2.360	0.763	1.001
实施例 11	324.392	2.365	0.764	1.003
实施例 12	324.552	2.328	0.761	1.001
实施例 13	321.971	2.404	0.757	0.952
实施例 14	322.379	2.406	0.760	0.954
实施例 15	322.802	2.409	0.763	0.955
实施例 16	323.240	2.412	0.765	0.957
实施例 17	323.698	2.415	0.767	0.958
实施例 18	324.171	2.419	0.769	0.959
实施例 19	327.552	2.456	0.771	0.963
实施例 20	323.654	2.405	0.751	0.992
实施例 21	324.665	2.408	0.75	0.992
实施例 22	323.546	2.410	0.754	0.993
实施例 23	323.658	2.413	0.754	0.994
对比例 1	328.12	2.18	1.09	0.98
对比例 2	330.41	2.93	0.52	0.79
对比例 3	320.26	2.33	0.73	0.98
对比例 4	333.58	2.63	0.84	0.84
对比例 5	333.69	2.60	0.87	0.84
对比例 6	321.20	2.37	0.75	0.87
对比例 7	334.33	2.59	0.88	0.85

结合表 2 和表 3 分析可知本实施例中的环保混合制冷剂与对比例中的混合制冷剂相比，通过各组分之间的协同作用，使制备的环保混合制冷剂的可燃性，GWP，相对容积制冷量等性能保持在一个良好的状态。

通过对比例 1 和对比例 2 不难发现，当配方中的第二组分和第三组分的摩尔百分比不在本发明提供的数值范围即第二组分低于本发明提供的最低值 28%，第三组分超出本发明给出的摩尔百分比 28%，制备得到的混合制冷剂具有强可燃性为 A3 制冷剂，且相对于与 R290 制冷剂来说，其热力性能几乎没有任何提升，特别是对比例 2，相对容积制冷量仅有 R290 制冷剂的 50%，因此，不能作为替代 R290 制冷剂的优选替代制冷剂。

通过对比例 3-7 可以发现，当配方中的第一组分、第二组分和第三组分中的任一种物质的摩尔百分比不在本发明提供的数值范围即超过或低于本发明提供的范围，制备得到的混合制冷剂的可燃性相对于 R290 而言，有进一步的降低，但是相对 R290 制冷剂的能效有较大幅度的降低，最高只能达到 R290 的 87%，热力性能较差。因此，也不能作为 R290 制冷剂的优选替代制冷剂。

因此本发明提供的混合环保制冷剂，通过第一组分、第二组分和第三组分的之间的协同作用，使其 GWP 均小于 150，环保性好，并且所有制冷剂的可燃性均为 A2L/A2，安全性能优于 R290。

由表 2 和 3 可知，本实施例提供的环保混合制冷剂的容积制冷量虽然只有 R290 的 77% 左右，但是 COP 值与 R290 相当，甚至更优，可成为替代 R290 的环保制冷剂。从实施例 6-11，实施例 20-23 分析得出，第三组分优选为异丁烷（R600a），具有该组分的环保混合制冷剂的可燃性低于 R290 的前提下，且相对 COP 优于第三组分为丙烷（R290）和丙烯（R1270）中的一种；更进一步分析出，在第三组分为异丁烷（R600a）的配方下，优选的，以摩尔百分比计，1,1-二氟乙烷（R152a）为 4%-40%，2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）为 56%-84%，异丁烷（R600a）为 4%-20% 的配方制备得到的混合环保制冷剂的相对 COP 大于 0.9；再进步分析出，进一步优选的，以摩尔百分比计，1,1-二氟乙烷（R152a）为 28%-40%，2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）为 56%-68%，异丁烷（R600a）为 4%-12% 的配方制备得到的环保混合制冷剂的相对 COP 由于 R290，即大于 0.99。进一步优选的，以摩尔百分比计，1,1-二氟乙烷（R152a）：2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf）：异丁烷（R600a）为 40:56:4 的配方制备得到环保混合制冷剂的相对 COP 最高为 1.003，为最优的配方。

本实施例提供的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，不仅具有 GWP 低于 150，ODP 为零的环保特性，而且可燃性低于 R290，安全性能优于 R290，热力性能也与 R290 制冷剂相当甚至更优，完全可以替代 R290 在制冷设置尤其是在家用空调上使用。

综上，本发明提供一种替换 R290 的环保混合制冷剂，其包括第一组分、第二组分和第三组分，其中：第一组分为 1,1-二氟乙烷（R152a），第二组分为 2,3,3,3-四氟丙烯（R1234yf），第三组分为丙烷（R290）、异丁烷（R600a）以及丙烯（R1270）中的一种，其中环保混合制冷剂具有不大于 150 的全球变暖潜力（GWP）；且 ODP 为零，而且可燃性低于 R290，安全性能

优于 R290，热力性能也与 R290 制冷剂相当甚至更优，完全可以替代 R290 在制冷设置尤其是在家用空调上使用。

以上具体地示出和描述了本公开的示例性实施例。应可理解的是，本公开不限于这里描述的详细结构、设置方式或实现方法；相反，本公开意图涵盖包含在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等效设置。

权利要求书

1. 一种替换 R290 的环保混合制冷剂，其特征在于，包括第一组分、第二组分和第三组分组成，其中：所述第一组分为 1,1-二氟乙烷，所述第二组分为 2,3,3,3-四氟丙烯，所述第三组分为丙烷、异丁烷以及丙烯中的一种，其中所述环保混合制冷剂具有不大于 150 的全球变暖潜力。
2. 如权利要求 1 所述的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，其特征在于，以摩尔百分比计，所述第一组分为 4%-48%，所述第二组分为 28%-92%，所述第三组分为 4%-28%。
3. 如权利要求 2 所述的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，其特征在于，以摩尔百分比计，所述第一组分为 4%-40%，所述第二组分为 56%-84%，所述第三组分为 4%-20%。
4. 如权利要求 2 所述的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，其特征在于，以摩尔百分比计，所述第一组分为 28%-40%，所述第二组分为 56%-68%，所述第三组分为 4%-12%。
5. 如权利要求 2 所述的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，其特征在于，所述第三组分为异丁烷。
6. 如权利要求 1 所述的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，其特征在于，以摩尔百分比计，所述第一组分、第二组分和第三组分的摩尔百分比之和为 100%，其中：所述第一组分为 4%-48%，所述第二组分为 28%-92%，所述第三组分为 4%-28%。
7. 如权利要求 1-6 任一项所述的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，其特征在于，所述环保混合制冷剂的可燃性为 A2 或 A2L。
8. 一种组合物，其特征在于，包含润滑剂和权利要求 1-7 任一项所述的一种替换 R290 的环保混合制冷剂，以摩尔百分比计，所述润滑剂为 1%-5%，所述一种替换 R290 的环保混合制冷剂为 95%-99%。
9. 如权利要求 8 所述的组合物，其特征在于，其中所述润滑剂选自：硅油、多烷基苯、多元醇酯、聚亚烷基二醇、聚亚烷基二醇酯、聚乙烯醚、聚(α -烯烃)的中至少一种物质或至少两种物质的组合。
10. 一种制冷系统，其特征在于，使用权利要求 1-7 中任一项所述的环保混合制冷剂或 8-9 任一项所述的组合物。
11. 一种制冷设备，其特征在于，所述制冷设备采用权利要求 10 所述的制冷系统。
12. 如权利要求 11 所述的制冷设备，其特征在于，所述制冷设备为中央空调、热泵空调和家用空调中的任一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/120214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 5/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI: 1234yf, 152a, propene, propane, isobutane, 四氟丙烯, 二氟乙烷

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101671542 A (SHANDONG DONGYUE CHEMICAL CO. LTD.) 17 March 2010 (2010-03-17) embodiment 8, description pages 4-5	1-12
X	CN 102216411 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 12 October 2011 (2011-10-12) table 5; description paragraphs 0028, 0078, 0080	1-12
X	CN 110317576 A (GREE ELECTRIC APPLIANCES, INC. OF ZHUHAI) 11 October 2019 (2019-10-11) embodiments 15 and 20	1-12
X	US 2009272931 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 05 November 2009 (2009-11-05) table 4	1-12
X	US 2015007592 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 08 January 2015 (2015-01-08) table 3	1-12
X	US 2014283537 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 25 September 2014 (2014-09-25) table 4	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 December 2020

Date of mailing of the international search report

30 December 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/120214

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101671542	A	17 March 2010	WO	2011038570	A1	07 April 2011
CN	102216411	A	12 October 2011	EP	2373756	A1	12 October 2011
				CN	104788708	B	04 September 2018
				EP	2899247	A1	29 July 2015
				AU	2009316676	A1	27 May 2010
				KR	20110097849	A	31 August 2011
				CA	2742112	A1	27 May 2010
				CN	104788708	A	22 July 2015
				JP	2015110795	A	18 June 2015
				PL	2899247	T3	28 February 2019
				CA	2742112	C	28 March 2017
				AU	2009316676	B2	23 January 2014
				EP	2373756	B1	08 July 2015
				US	2015007592	A1	08 January 2015
				ES	2700288	T3	14 February 2019
				AR	074382	A1	12 January 2011
				JP	5689809	B2	25 March 2015
				EP	2899247	B1	12 September 2018
				BR	PI0915258	A2	16 February 2016
				WO	2010059685	A1	27 May 2010
				MX	2011005244	A	06 June 2011
				JP	2012509392	A	19 April 2012
				US	8871112	B2	28 October 2014
				TR	201818961	T4	21 January 2019
				US	2010123095	A1	20 May 2010
				CN	102216411	B	29 April 2015
				ES	2548018	T3	13 October 2015
				JP	6030675	B2	24 November 2016
CN	110317576	A	11 October 2019	None			
US	2009272931	A1	05 November 2009	US	2018273818	A1	27 September 2018
				US	2009250650	A1	08 October 2009
				US	9670393	B2	06 June 2017
				US	7879253	B2	01 February 2011
				JP	2014237828	A	18 December 2014
				US	2020087557	A1	19 March 2020
				US	2018100092	A1	12 April 2018
				JP	2012229422	A	22 November 2012
				AR	057792	A1	19 December 2007
				EP	2004773	A2	24 December 2008
				US	2020087556	A1	19 March 2020
				US	2018100093	A1	12 April 2018
				US	2015083957	A1	26 March 2015
				US	10533120	B2	14 January 2020
				RU	2008142994	A	10 May 2010
				EP	2316902	A2	04 May 2011
				US	2016137898	A1	19 May 2016
				CA	2642689	A1	08 November 2007
				US	9879165	B2	30 January 2018
				NO	20084602	L	21 November 2008
				US	7914698	B2	29 March 2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/120214

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		US 7906037 B2	15 March 2011
		US 2011204279 A1	25 August 2011
		US 7862742 B2	04 January 2011
		MX 2008012461 A	10 October 2008
		AU 2006342814 A1	08 November 2007
		NO 20084602 A	21 November 2008
		MY 159032 A	15 December 2016
		EP 2314656 A2	27 April 2011
		MY 152132 A	15 August 2014
		JP 5980272 B2	31 August 2016
		US 7862741 B2	04 January 2011
		US 2009278072 A1	12 November 2009
		US 2009249864 A1	08 October 2009
		US 2019256755 A1	22 August 2019
		US 7862740 B2	04 January 2011
		WO 2007126414 A2	08 November 2007
		US 10513645 B2	24 December 2019
		WO 2007126414 A3	24 January 2008
		US 2009249809 A1	08 October 2009
		KR 101334009 B1	27 November 2013
		JP 5777566 B2	09 September 2015
		US 7569170 B2	04 August 2009
		US 2014283537 A1	25 September 2014
		US 2017073559 A1	16 March 2017
		KR 20090007377 A	16 January 2009
		US 2008230738 A1	25 September 2008
		US 2009277194 A1	12 November 2009
		US 7959825 B2	14 June 2011
US 2015007592 A1	08 January 2015	CN 102216411 A	12 October 2011
		EP 2373756 A1	12 October 2011
		CN 104788708 B	04 September 2018
		EP 2899247 A1	29 July 2015
		AU 2009316676 A1	27 May 2010
		KR 20110097849 A	31 August 2011
		CA 2742112 A1	27 May 2010
		CN 104788708 A	22 July 2015
		JP 2015110795 A	18 June 2015
		PL 2899247 T3	28 February 2019
		CA 2742112 C	28 March 2017
		AU 2009316676 B2	23 January 2014
		EP 2373756 B1	08 July 2015
		ES 2700288 T3	14 February 2019
		AR 074382 A1	12 January 2011
		JP 5689809 B2	25 March 2015
		EP 2899247 B1	12 September 2018
		BR PI0915258 A2	16 February 2016
		WO 2010059685 A1	27 May 2010
		MX 2011005244 A	06 June 2011
		JP 2012509392 A	19 April 2012
		US 8871112 B2	28 October 2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/120214

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
				TR	201818961	T4	21 January 2019
				US	2010123095	A1	20 May 2010
				CN	102216411	B	29 April 2015
				ES	2548018	T3	13 October 2015
				JP	6030675	B2	24 November 2016
US	2014283537	A1	25 September 2014	US	2018273818	A1	27 September 2018
				US	2009250650	A1	08 October 2009
				US	9670393	B2	06 June 2017
				US	7879253	B2	01 February 2011
				JP	2014237828	A	18 December 2014
				US	2020087557	A1	19 March 2020
				US	2018100092	A1	12 April 2018
				JP	2012229422	A	22 November 2012
				AR	057792	A1	19 December 2007
				EP	2004773	A2	24 December 2008
				US	2020087556	A1	19 March 2020
				US	2018100093	A1	12 April 2018
				US	2015083957	A1	26 March 2015
				US	10533120	B2	14 January 2020
				RU	2008142994	A	10 May 2010
				EP	2316902	A2	04 May 2011
				US	2016137898	A1	19 May 2016
				CA	2642689	A1	08 November 2007
				US	9879165	B2	30 January 2018
				NO	20084602	L	21 November 2008
				US	7914698	B2	29 March 2011
				US	7906037	B2	15 March 2011
				US	2011204279	A1	25 August 2011
				US	7862742	B2	04 January 2011
				MX	2008012461	A	10 October 2008
				AU	2006342814	A1	08 November 2007
				NO	20084602	A	21 November 2008
				MY	159032	A	15 December 2016
				EP	2314656	A2	27 April 2011
				MY	152132	A	15 August 2014
				JP	5980272	B2	31 August 2016
				US	7862741	B2	04 January 2011
				US	2009278072	A1	12 November 2009
				US	2009249864	A1	08 October 2009
				US	2019256755	A1	22 August 2019
				US	7862740	B2	04 January 2011
				WO	2007126414	A2	08 November 2007
				US	10513645	B2	24 December 2019
				US	2009272931	A1	05 November 2009
				WO	2007126414	A3	24 January 2008
				US	2009249809	A1	08 October 2009
				KR	101334009	B1	27 November 2013
				JP	5777566	B2	09 September 2015
				US	7569170	B2	04 August 2009
				US	2017073559	A1	16 March 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/120214

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		KR 20090007377 A	16 January 2009
		US 2008230738 A1	25 September 2008
		US 2009277194 A1	12 November 2009
		US 7959825 B2	14 June 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/120214

A. 主题的分类

C09K 5/04 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C09K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

WPI; EPDOC; CNPAT; CNKI: 1234yf, 152a, propene, propane, isobutane, 四氟丙烯, 二氟乙烷

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101671542 A (山东东岳化工有限公司) 2010年 3月 17日 (2010 - 03 - 17) 实施例8、说明书第4-5页	1-12
X	CN 102216411 A (纳慕尔杜邦公司) 2011年 10月 12日 (2011 - 10 - 12) 表5; 说明书第0028、0078、0080段	1-12
X	CN 110317576 A (珠海格力电器股份有限公司) 2019年 10月 11日 (2019 - 10 - 11) 实施例15、20	1-12
X	US 2009272931 A1 (DU PONT) 2009年 11月 5日 (2009 - 11 - 05) 表4	1-12
X	US 2015007592 A1 (DU PONT) 2015年 1月 8日 (2015 - 01 - 08) 表3	1-12
X	US 2014283537 A1 (DU PONT) 2014年 9月 25日 (2014 - 09 - 25) 表4	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 12月 3日

国际检索报告邮寄日期

2020年 12月 30日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

陈宁

电话号码 86-(10)-53962316

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/120214

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101671542	A	2010年 3月 17日	WO	2011038570	A1	2011年 4月 7日
CN	102216411	A	2011年 10月 12日	EP	2373756	A1	2011年 10月 12日
				CN	104788708	B	2018年 9月 4日
				EP	2899247	A1	2015年 7月 29日
				AU	2009316676	A1	2010年 5月 27日
				KR	20110097849	A	2011年 8月 31日
				CA	2742112	A1	2010年 5月 27日
				CN	104788708	A	2015年 7月 22日
				JP	2015110795	A	2015年 6月 18日
				PL	2899247	T3	2019年 2月 28日
				CA	2742112	C	2017年 3月 28日
				AU	2009316676	B2	2014年 1月 23日
				EP	2373756	B1	2015年 7月 8日
				US	2015007592	A1	2015年 1月 8日
				ES	2700288	T3	2019年 2月 14日
				AR	074382	A1	2011年 1月 12日
				JP	5689809	B2	2015年 3月 25日
				EP	2899247	B1	2018年 9月 12日
				BR	PI0915258	A2	2016年 2月 16日
				WO	2010059685	A1	2010年 5月 27日
				MX	2011005244	A	2011年 6月 6日
				JP	2012509392	A	2012年 4月 19日
				US	8871112	B2	2014年 10月 28日
				TR	201818961	T4	2019年 1月 21日
				US	2010123095	A1	2010年 5月 20日
				CN	102216411	B	2015年 4月 29日
				ES	2548018	T3	2015年 10月 13日
				JP	6030675	B2	2016年 11月 24日
CN	110317576	A	2019年 10月 11日	无			
US	2009272931	A1	2009年 11月 5日	US	2018273818	A1	2018年 9月 27日
				US	2009250650	A1	2009年 10月 8日
				US	9670393	B2	2017年 6月 6日
				US	7879253	B2	2011年 2月 1日
				JP	2014237828	A	2014年 12月 18日
				US	2020087557	A1	2020年 3月 19日
				US	2018100092	A1	2018年 4月 12日
				JP	2012229422	A	2012年 11月 22日
				AR	057792	A1	2007年 12月 19日
				EP	2004773	A2	2008年 12月 24日
				US	2020087556	A1	2020年 3月 19日
				US	2018100093	A1	2018年 4月 12日
				US	2015083957	A1	2015年 3月 26日
				US	10533120	B2	2020年 1月 14日
				RU	2008142994	A	2010年 5月 10日
				EP	2316902	A2	2011年 5月 4日
				US	2016137898	A1	2016年 5月 19日
				CA	2642689	A1	2007年 11月 8日
				US	9879165	B2	2018年 1月 30日
				NO	20084602	L	2008年 11月 21日
				US	7914698	B2	2011年 3月 29日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/120214

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
		US 7906037 B2	2011年 3月 15日
		US 2011204279 A1	2011年 8月 25日
		US 7862742 B2	2011年 1月 4日
		MX 2008012461 A	2008年 10月 10日
		AU 2006342814 A1	2007年 11月 8日
		NO 20084602 A	2008年 11月 21日
		MY 159032 A	2016年 12月 15日
		EP 2314656 A2	2011年 4月 27日
		MY 152132 A	2014年 8月 15日
		JP 5980272 B2	2016年 8月 31日
		US 7862741 B2	2011年 1月 4日
		US 2009278072 A1	2009年 11月 12日
		US 2009249864 A1	2009年 10月 8日
		US 2019256755 A1	2019年 8月 22日
		US 7862740 B2	2011年 1月 4日
		WO 2007126414 A2	2007年 11月 8日
		US 10513645 B2	2019年 12月 24日
		WO 2007126414 A3	2008年 1月 24日
		US 2009249809 A1	2009年 10月 8日
		KR 101334009 B1	2013年 11月 27日
		JP 5777566 B2	2015年 9月 9日
		US 7569170 B2	2009年 8月 4日
		US 2014283537 A1	2014年 9月 25日
		US 2017073559 A1	2017年 3月 16日
		KR 20090007377 A	2009年 1月 16日
		US 2008230738 A1	2008年 9月 25日
		US 2009277194 A1	2009年 11月 12日
		US 7959825 B2	2011年 6月 14日
US 2015007592 A1	2015年 1月 8日	CN 102216411 A	2011年 10月 12日
		EP 2373756 A1	2011年 10月 12日
		CN 104788708 B	2018年 9月 4日
		EP 2899247 A1	2015年 7月 29日
		AU 2009316676 A1	2010年 5月 27日
		KR 20110097849 A	2011年 8月 31日
		CA 2742112 A1	2010年 5月 27日
		CN 104788708 A	2015年 7月 22日
		JP 2015110795 A	2015年 6月 18日
		PL 2899247 T3	2019年 2月 28日
		CA 2742112 C	2017年 3月 28日
		AU 2009316676 B2	2014年 1月 23日
		EP 2373756 B1	2015年 7月 8日
		ES 2700288 T3	2019年 2月 14日
		AR 074382 A1	2011年 1月 12日
		JP 5689809 B2	2015年 3月 25日
		EP 2899247 B1	2018年 9月 12日
		BR PI0915258 A2	2016年 2月 16日
		WO 2010059685 A1	2010年 5月 27日
		MX 2011005244 A	2011年 6月 6日
		JP 2012509392 A	2012年 4月 19日
		US 8871112 B2	2014年 10月 28日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/120214

检索报告引用的专利文件				公布日 (年/月/日)		同族专利		公布日 (年/月/日)	
				TR	201818961	T4		2019年 1月 21日	
				US	2010123095	A1		2010年 5月 20日	
				CN	102216411	B		2015年 4月 29日	
				ES	2548018	T3		2015年 10月 13日	
				JP	6030675	B2		2016年 11月 24日	
US	2014283537	A1	2014年 9月 25日	US	2018273818	A1		2018年 9月 27日	
				US	2009250650	A1		2009年 10月 8日	
				US	9670393	B2		2017年 6月 6日	
				US	7879253	B2		2011年 2月 1日	
				JP	2014237828	A		2014年 12月 18日	
				US	2020087557	A1		2020年 3月 19日	
				US	2018100092	A1		2018年 4月 12日	
				JP	2012229422	A		2012年 11月 22日	
				AR	057792	A1		2007年 12月 19日	
				EP	2004773	A2		2008年 12月 24日	
				US	2020087556	A1		2020年 3月 19日	
				US	2018100093	A1		2018年 4月 12日	
				US	2015083957	A1		2015年 3月 26日	
				US	10533120	B2		2020年 1月 14日	
				RU	2008142994	A		2010年 5月 10日	
				EP	2316902	A2		2011年 5月 4日	
				US	2016137898	A1		2016年 5月 19日	
				CA	2642689	A1		2007年 11月 8日	
				US	9879165	B2		2018年 1月 30日	
				NO	20084602	L		2008年 11月 21日	
				US	7914698	B2		2011年 3月 29日	
				US	7906037	B2		2011年 3月 15日	
				US	2011204279	A1		2011年 8月 25日	
				US	7862742	B2		2011年 1月 4日	
				MX	2008012461	A		2008年 10月 10日	
				AU	2006342814	A1		2007年 11月 8日	
				NO	20084602	A		2008年 11月 21日	
				MY	159032	A		2016年 12月 15日	
				EP	2314656	A2		2011年 4月 27日	
				MY	152132	A		2014年 8月 15日	
				JP	5980272	B2		2016年 8月 31日	
				US	7862741	B2		2011年 1月 4日	
				US	2009278072	A1		2009年 11月 12日	
				US	2009249864	A1		2009年 10月 8日	
				US	2019256755	A1		2019年 8月 22日	
				US	7862740	B2		2011年 1月 4日	
				WO	2007126414	A2		2007年 11月 8日	
				US	10513645	B2		2019年 12月 24日	
				US	2009272931	A1		2009年 11月 5日	
				WO	2007126414	A3		2008年 1月 24日	
				US	2009249809	A1		2009年 10月 8日	
				KR	101334009	B1		2013年 11月 27日	
				JP	5777566	B2		2015年 9月 9日	
				US	7569170	B2		2009年 8月 4日	
				US	2017073559	A1		2017年 3月 16日	

国际申请号
PCT/CN2020/120214

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
		KR 20090007377 A	2009年 1月 16日
		US 2008230738 A1	2008年 9月 25日
		US 2009277194 A1	2009年 11月 12日
		US 7959825 B2	2011年 6月 14日