



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216411 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 200980146232. 5

C08J 9/14(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/116, 041 2008. 11. 19 US

US 2006243944 A1, 2006. 11. 02, 权利要求
3, 14, 15, 45, 46, 55.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

审查员 胡新涛

2011. 05. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/064933 2009. 11. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/059685 EN 2010. 05. 27

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 B·H·米诺尔 T·J·莱克

D·B·比文斯 A·约科泽基

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09K 3/30(2006. 01)

C09K 5/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

包含 2,3,3,3- 四氟丙烯和烃的组合物及其
用途

(57) 摘要

本发明涉及用于制冷、空调和热泵系统中的
组合物,其中所述组合物包含 2,3,3,3- 四氟丙烯
(HFC-1234yf) 和至少一种烃。本发明的组合物在
制冷或制热方法中可用作热传递流体、泡沫发泡
剂和气溶胶推进剂。

1. 组合物,所述组合物包含近共沸组合物,所述近共沸组合物由以下物质组成:
 - 1 重量%至 99 重量%的 HF0-1234yf 和 99 重量%至 1 重量%的环丙烷;
 - 1 重量%至 98 重量%的 HF0-1234yf, 1 重量%至 98 重量%的 HFC-152a, 和 1 重量%至 98 重量%的环丙烷;或
 - 1 重量%至 98 重量%的 HF0-1234yf; 1 重量%至 98 重量%的 HFC-134a, 和 1 重量%至 98 重量%的环丙烷。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述近共沸组合物由以下物质组成:
 - 25°C 和 123.8psia 下 65.4 重量%的 HF0-1234yf, 和 34.6 重量%的环丙烷;或
 - 25°C 和 124.4psia 下 52.6 重量%的 HF0-1234yf, 11.1 重量%的 HFC-152a, 和 36.3 重量%的环丙烷。
3. 权利要求 1 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、聚 α -烯烃、聚亚烷基二醇、多元醇酯、聚乙烷基醚、以及它们的混合物。
4. 权利要求 1 的组合物,所述组合物还包含至少一种添加剂,所述添加剂选自乙酸盐、硼酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、硝酸盐、氢氧化物、氧化物、钼酸盐、溴化物、溴酸盐、氯酸盐、氯化物、或碘化物、磷酸酯、有机膦酸酯和~~磷~~盐、硼酸、有机硼化合物、溴化合物、氯化链烷烃、多磷酸铵、三聚氰胺、水与聚亚烷基二醇或多元醇酯的混合物、全氟化润滑剂、氟酮、氟碘化合物、或它们的混合物。
5. 制冷方法,所述方法包括冷凝权利要求 1 的组合物,然后在待冷却物体附近蒸发所述组合物。
6. 制热方法,所述方法包括在待加热物体附近冷凝权利要求 1 的组合物,然后蒸发所述组合物。
7. 用于替代使用、使用过或设计使用 R134a、R22、R12、R404A、R410A、R407C、R413A、R417A、R422A、R422B、R422C 和 R422D、R423A、R424A、R426A、R428A、R430A、R434A、R437A、R438A、R507A、R502 和 R437A 的系统中的 R134a、R22、R12、R404A、R410A、R407C、R413A、R417A、R422A、R422B、R422C 和 R422D、R423A、R424A、R426A、R428A、R430A、R434A、R437A、R438A、R507A、R502 和 R437A 的方法,其中所述方法包括向所述系统提供权利要求 1 的组合物。
8. 包含权利要求 1 的组合物制冷、空调或热泵设备。
9. 包含权利要求 1 的组合物固定式空调设备。
10. 包含权利要求 1 的组合物固定式制冷系统。
11. 包含权利要求 1 的组合物泡沫发泡剂。
12. 形成泡沫的方法,所述方法包括:
 - (a) 将权利要求 1 的组合物加入到可发泡组合物中;和
 - (b) 在有效形成泡沫的条件下,使所述可发泡组合物起反应。
13. 包含权利要求 1 的组合物可喷雾组合物。
14. 用于制备气溶胶产品的方法,所述方法包括在气溶胶容器中将权利要求 1 的组合物加入到活性成分中的步骤,其中所述组合物用作推进剂。

包含 2,3,3,3- 四氟丙烯和烃的组合物及其用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2008 年 11 月 19 日提交的美国临时专利申请 61/116,041 的优先权利益。

[0003] 发明背景

[0004] 1. 公开领域

[0005] 本公开涉及用于制冷、空调和热泵系统的组合物,其中所述组合物包含四氟丙烯和至少一种烃。本发明的组合物可用于制冷或制热的过程,如热传递流体、泡沫发泡剂、气溶胶推进剂、以及阻燃剂和灭火剂。

[0006] 2. 背景技术

[0007] 由于蒙特利尔议定书规定逐步停止使用损耗臭氧层的氯氟烃 (CFC) 和氢氯氟烃 (HCFC), 因此在过去几十年来, 制冷产业一直致力于寻找替代制冷剂。对大多数制冷剂产商而言, 解决方案一直是氢氟烃 (HFC) 制冷剂的商品化。目前应用最广泛的新型 HFC 制冷剂 HFC-134a 具有零臭氧损耗潜势, 因此不受当前《蒙特利尔议定书》逐步淘汰规定的影响。

[0008] 另外的环保法规可能会最终导致全球性地逐步淘汰某些 HFC 制冷剂。目前, 汽车业正面临与用于移动空调的制冷剂的全球变暖潜势有关的法规约束。因此, 移动空调市场目前迫切需要找到全球变暖潜势较低的新型制冷剂。如果对例如固定式空调和制冷系统的法规约束在将来更加广泛实施, 则对能够用于制冷和空调产业所有领域的制冷剂的需求将感到甚至更加迫切。

[0009] 目前提出的 HFC-134a 替代性制冷剂包括 HFC-152a、纯烃如丁烷或丙烷、或“天然”制冷剂如 CO₂。这些建议的替代物中许多是有毒、易燃和 / 或能效低的。还提出了 HCFC-22、R404A、R407C、R410A 等等的新型替代物。因此, 正在寻求新型替代性制冷剂。

[0010] 发明简述

[0011] 本公开的主旨是提供新型制冷剂组合物和热传递流体组合物, 与当前制冷剂相比, 所述组合物提供独特的特征以符合低或零臭氧损耗潜势和低全球变暖潜势的要求。

[0012] 本文所公开的是组合物, 所述组合物包含:

[0013] HF0-1234yf 和环丙烷;

[0014] HF0-1234yf 和丙烯;

[0015] HF0-1234yf、HFC-152a 和环丙烷;

[0016] HF0-1234yf、HFC-152a 和丙烷; 以及

[0017] HF0-1234yf、HFC-134a 和环丙烷。

[0018] 本文还公开了制冷和制热的方法以及替代其它制冷剂的方法。

[0019] 发明详述

[0020] 在提出下述实施方案详情之前, 先定义或阐明一些术语。

[0021] 定义

[0022] 如本文所用, 术语热传递组合物是指用于将热量从热源传递到散热器的组合物。

[0023] 热源被定义为希望从此处添加、转移、迁移或转运热量的任何空间、场所、实物或

物体。热源的实例是需要冷冻或冷却的空间（开放或密闭的），如超级市场内的冷藏机或冷冻柜、需要空调的建筑空间、工业水冷却器或需要空调的汽车乘客室。在一些实施方案中，热传递组合物可在整个转移过程中保持恒定状态（即不气化或冷凝）。在其它实施方案中，蒸发冷却工艺也可使用热传递组合物。

[0024] 散热器被定义为能够吸热的任何空间、场所、实物或物体。蒸汽压缩制冷系统是此类散热器的一个实例。

[0025] 热传递系统是用于在特定空间内产生加热或冷却效应的系统（或设备）。热传递系统可以是移动系统或固定系统。

[0026] 热传递系统的实例包括但不限于空调、冷冻机、冷藏机、热泵、水冷却器、满液式蒸发冷却器、直接膨胀式冷却器、步入式冷藏柜、热泵、移动式冷藏机、移动式空调装置、以及它们的组合。

[0027] 如本文所用，移动式热传递系统是指整合到公路、铁路、海洋或空中运输装置中的任何制冷、空调或加热设备。此外，移动式制冷或空调装置包括独立于任何移动载体并被称为“联合运输”系统的那些设备。此类联合运输系统包括“集装箱”（海路 / 陆路联合运输）以及“可拆卸货厢”（公路 / 铁路联合运输）。

[0028] 如本文所用，固定式热传递系统是在运转期间固定在一个地方的系统。固定式热传递系统可结合到任何类型建筑之中或连结到其上，或者可以是位于户外的独立式装置，诸如软饮料自动贩卖机。这些固定式应用可以是固定式空调和热泵（包括但不限于冷却器，高温热泵，住宅、商业或工业空调系统，并且包括窗式冷却器、无管式冷却器、导管式冷却器、整体式末端冷却器，以及在建筑外部但与建筑连接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、工业或住宅冷藏机和冷冻机、制冰机、整体式冷却机和冷冻机、满液式蒸发冷却器、直接膨胀式冷却器、步入式和手取式冷却机和冷冻机，以及系统的组合。在一些实施方案中，所公开的组合物可用于超市制冷系统中。此外，固定式系统包括采用初级制冷剂和次级热传递流体的二次回路系统。

[0029] 制冷量（还被称为冷却容量）是定义蒸发器中制冷剂焓变 / 磅循环制冷剂的术语，或是定义被蒸发器中制冷剂移除的热量 / 单位体积离开蒸发器的制冷剂蒸汽的术语（体积容量）。制冷量是制冷剂或热传递组合物制冷能力的量度。因此，制冷量越高，产生冷却效果越大。冷却速率是指每单位时间内被蒸发器内制冷剂移除的热量。

[0030] 性能系数 (COP) 是移除的热量与运转循环所需的能量输入的比值。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设备或空调设备在一组具体内温和外温下的效率等级。

[0031] 术语“过冷”是指液体温度降至给定压力下的液体饱和点以下。饱和点是蒸汽组合物被完全冷凝成液体时的温度（还被称为泡点）。但是在给定压力下，过冷持续将液体冷却成更低温度的液体。通过将液体冷却至饱和温度以下，能够提高净制冷量。因而，过冷改善了系统的制冷量和能量效率。过冷量是冷却到饱和温度以下的量值（以度为单位）或液体组合物被冷却至其饱和温度以下的程度

[0032] 过热是定义蒸汽组合物被加热至其饱和蒸汽温度（如果组合物被冷却，形成第一滴液体时的温度，还被称为“露点”）以上的程度的术语。

[0033] 温度滑移（有时被简称为“滑移”）是除任何过冷或过热外，因制冷系统组件内的

制冷剂而致的相变过程中起始温度与最终温度间的绝对差值。该术语可用于描述近共沸或非共沸组合物的冷凝或蒸发。

[0034] 共沸组合物是指行为如同单一物质的两种或更多种物质的恒沸混合物。一种表征共沸组合物的方法是：由液体部分蒸发或蒸馏产生的蒸汽与从其中蒸发或蒸馏的液体具有相同的组成，即混合物蒸馏/回流，而不发生组分变化。恒沸组合物具有共沸特征，因为与相同化合物的非共沸混合物的沸点相比，它们表现出最高或最低沸点。操作期间，共沸组合物不会在制冷或空调系统中发生可能降低系统热传递和效率的分馏。此外，共沸组合物在从制冷和或空调系统中漏出时不会发生分馏。

[0035] 近共沸组合物（还通常被称为“类共沸组合物”）是行为基本上如同单一物质的两种或更多种物质的基本上恒沸的液体混合物。一种表征近共沸组合物的方法是：由液体部分蒸发或蒸馏产生的蒸汽与从其中蒸发或蒸馏的液体具有基本上相同的组成，即所述混合物蒸馏/回流，而组成没有显著变化。表征近共沸组合物的另一种方法是，具体温度下组合物的泡点蒸汽压和露点蒸汽压基本上相同。本文中，如果在通过诸如蒸发或煮沸移除 50 重量%的组合物后，原组合物与 50 重量%原组合物被移除后的剩余组合物之间的蒸汽压差小于约 10%，则组合物是近共沸的。

[0036] 非共沸组合物是行为如同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是，由液体部分蒸发或蒸馏产生的蒸汽与从其中蒸发或蒸馏的液体具有显著不同的组成，即所述混合物蒸馏/回流，同时基本组成改变。表征非共沸组合物的另一种方法是，具体温度下组合物的泡点蒸汽压和露点蒸汽压显著不同。本文中，如果在通过如蒸发或煮练移除 50 重量%的组合物后，原组合物与 50 重量%原组合物被移除后的剩余组合物之间的蒸汽压差大于约 10%，则组合物是非共沸的。

[0037] 如本文所用，术语“润滑剂”是指加入到组合物或压缩机中（并且与任何热传递系统中所用的任何热传递组合物接触）以向所述压缩机提供润滑作用，有助于防止部件卡住的任何材料。

[0038] 如本文所用，增容剂是改善所公开组合物中氢氟烃在热传递系统润滑剂中溶解度的化合物。在一些实施方案中，所述增容剂改善了压缩机回油性。在一些实施方案中，所述组合物与系统润滑剂一起使用，以降低富油相粘度。

[0039] 如本文所用，回油性是指热传递组合物携带润滑剂通过热传递系统并且使其返回到压缩机中的能力。也就是说，在使用中，屡见不鲜的是一部分压缩机润滑剂被热传递组合物从压缩机带离进到系统其它部分中。在此类系统中，如果润滑剂未有效地返回到压缩机，则压缩机将因缺乏润滑而最终出故障。

[0040] 如本文所用，“紫外”染料定义为吸收电磁波频谱在紫外或“近”紫外区域内的光的紫外荧光或磷光组合物。在发射至少一部分波长在 10 纳米至约 775 纳米范围内的辐射的紫外光照射下，可检测到由紫外荧光染料产生的荧光。

[0041] 全球变暖潜势 (GWP) 是由空气排放一千克具体温室气体与排放一千克二氧化碳相比而得的评估相对全球变暖影响的指数。计算不同时间范围的 GWP，显示指定气体的大气寿命效应。100 年时间范围的 GWP 是通常所参考的值。就混合物而言，可根据每种组分的单独 GWP 来计算加权平均数。

[0042] 臭氧损耗潜势 (ODP) 是涉及由物质造成的臭氧损耗量的数值。ODP 是化学物质对

臭氧的影响与相似量的 CFC-11 (三氯氟甲烷) 所产生影响相比较的比率。因此, CFC-11 的 ODP 被定义为 1.0。其它 CFC 和 HCFC 具有 0.01 至 1.0 范围内的 ODP。HFC 具有零 ODP, 因为它们不包含氯。

[0043] 如本文所用, 术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它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、步骤、方法、制品或设备不必仅限于那些元素, 而可以包括其它未明确列出的元素, 或此类组合物、步骤、方法、制品或设备固有的元素。此外, 除非有相反的明确说明, “或”是指包含性的“或”, 而不是指排他性的“或”。例如, 以下任何一种情况均满足条件 A 或 B: A 是真实的 (或存在的) 且 B 是虚假的 (或不存在的), A 是虚假的 (或不存在的) 且 B 是真实的 (或存在的), 以及 A 和 B 都是真实的 (或存在的)。

[0044] 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, 则此类词限制权利要求, 以不包含除了通常与之伴随的杂质以外不是所述那些的物质。当短语“由... 组成”出现在权利要求正文的条款中, 而不是紧接在前序之后时, 该短语限定只在该条款中列出的要素; 其他元素总的来说没有被排除在权利要求之外。

[0045] 连接短语“基本上由... 组成”用于限定组合物、方法或设备除了照字面所公开的那些以外, 还包括物质、步骤、部件、组分或元素, 前提条件是这些另外包括的物质、步骤、部件、组分或元素确实在很大程度上影响了受权利要求书保护的本发明的一个或多个基本特征和新颖特征。术语“基本上由... 组成”居于“包含”和“由... 组成”之间。

[0046] 当申请人已经用开放式术语如“包含”定义了本发明或其一部分, 则应易于理解 (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”描述本发明。

[0047] 同样, 使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便, 并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个, 并且该单数也包括复数, 除非很明显地另指他意。

[0048] 除非另有定义, 本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。虽然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方案的实践或测试中, 但是适宜的方法和材料是下文所述的。除非引用具体段落, 否则本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均以全文引用方式并入本文。如发生矛盾, 以本说明书所包括的定义为准。此外, 材料、方法和实施例仅是示例性的, 并不旨在进行限制。

[0049] 组合物

[0050] 公开了包含 2,3,3,3- 四氟丙烯 (HFO-1234yf) 和至少一种其它化合物的组合物。HFO-1234yf 可由本领域已知的方法制得。

[0051] 在一个实施方案中, 在包含 HFO-1234yf 的本发明的组合物中, 其它化合物包含至少一种烃。在另一个实施方案中, 在包含 HFO-1234yf 的本发明的组合物中, 其它化合物包含至少一种选自丙烷、环丙烷和丙烯的烃。

[0052] 在另一个实施方案中, 所公开的组合物还包含其它氟化化合物, 所述氟化化合物选自四氟乙烷、五氟乙烷 (HFC-125)、和二氟乙烷 (1,1- 二氟乙烷或 HFC-152a)。四氟乙烷可以是 1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC-134a) 或 1,1,2,2- 四氟乙烷 (HFC-134)。这些氟化化合物

是可商购获得的,或可由本领域已知的方法制得。

[0053] 在一个实施方案中,公开了组合物,所述组合物包含:

[0054] HFO-1234yf 和环丙烷;

[0055] HFO-1234yf 和丙烯;

[0056] HFO-1234yf、HFC-152a 和环丙烷;

[0057] HFO-1234yf、HFC-152a 和丙烷;以及

[0058] HFO-1234yf、HFC-134a 和环丙烷。

[0059] 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、载液、置换干燥剂、抛光研磨剂、聚合介质、聚烯烃和聚氨酯的膨胀剂、和气体电介质。所公开的组合物以液体或气体形式用作工作流体,以用于将热量从热源传递到散热器。此类热传递组合物还可用作其中流体经历相变的循环中的制冷剂;相变即从液体变为气体,并且再变回液体,或者反之亦然。

[0060] 在一个实施方案中,当 HFO-1234yf 的含量为约 1 重量%至约 99 重量%时,所公开的二元组合物一般是可用的。在另一个实施方案中,可用的组合物包含约 20 重量%至约 99 重量%的 HFO-1234yf。在另一个实施方案中,可用的组合物包含约 40 重量%至约 98 重量%的 HFO-1234yf。并且在另一个实施方案中,可用的组合物包含约 50 重量%至约 98 重量%的 HFO-1234yf。

[0061] 在一个实施方案中,当 HFO-1234yf 的含量为总组合物的约 1 重量%至约 98 重量%时,所公开的包含 HFO-1234yf、烃和附加氟烃的三元组合物一般是可用的。在另一个实施方案中,可用的组合物包含约 20 重量%至约 98 重量%的四氟丙烯。在另一个实施方案中,可用的组合物包含约 40 重量%至约 98 重量%的四氟丙烯。并且在另一个实施方案中,可用的组合物包含约 50 重量%至约 98 重量%的四氟丙烯。

[0062] 在一个实施方案中,当组分浓度含量在所列的 ± 2 重量%内,通常认为所公开的组合物保持所期望的特性和功能。

[0063] 在一些实施方案中,发现所公开的组合物是近共沸的。已在指定温度下鉴定包含 2,3,3,3- 四氟丙烯的近共沸组合物,如表 1 中所列。

[0064] 表 1

[0065]

组分	近共沸物范围 (重量百分比)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
HFO-1234yf/环丙烷	1-99/99-1	25
HFO-1234yf/丙烯	1-86/99-14 和 95-99/5-1	25
HFO-1234yf/HFC-152a/环丙烷	1-98/1-98/1-98	25
HFO-1234yf/HFC-152a/丙烷	1-98/1-98/20-98	0
HFO-1234yf/HFC-134a/环丙烷	1-98/1-98/1-98	25

[0066] 在一些实施方案中,发现所公开的组合物是共沸的。已在指定温度下鉴定包含 2,3,3,3- 四氟丙烯的共沸组合物,如表 2 中所列。

[0067] 表 2

[0068]

组合物 (A/B/C)	浓度, 重量%			温度, °C	压力, psia (Kpa)
	A	B	C		
HFO-1234yf/环丙烷	65.4	34.6		25	123.8
HFO-1234yf/丙烯	23.9	76.1		25	167.7
HFO-1234yf/152a/环丙烷	52.6	11.1	36.3	25	124.4
HFC-1234yf/152a/丙烷	18.2	27.5	54.3	0	76.0

[0069] 本发明的某些组合物是非共沸组合物。

[0070] 与共沸或近共沸混合物相比,非共沸组合物可具有某些优点。非共沸组合物是行为如同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是,由液体部分蒸发或蒸馏产生的蒸汽与从其中蒸发或蒸馏的液体具有显著不同的组成,即所述混合物蒸馏/回流,同时基本组成改变。表征非共沸组合物的另一种方法是,具体温度下组合物的泡点蒸汽压和露点蒸汽压显著不同。本文中,如果在通过如蒸发或煮沸而移除了 50 重量%的组合物后,原组合物与 50 重量%原组合物被移除后的剩余组合物之间的蒸汽压差大于约 10%,则组合物是非共沸的。

[0071] 在一些实施方案中,除了 HFO-1234yf、烃和任选的附加氟化合物以外,所公开的组合物还可包含任选的其它组分。

[0072] 在一些实施方案中,本文所公开组合物中的任选其它组分(本文中还被称作添加剂)可包括一种或多种组分,所述组分选自润滑剂、染料、增溶剂、增容剂、稳定剂、示踪剂、全氟聚醚、抗磨剂、极压添加剂、腐蚀和氧化抑制剂、金属表面能降低剂、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、降凝剂、洗涤剂、粘度调节剂、以及它们的混合物。实际上,这些任选其他组分中有许多属于这些类别中的一种或多种,并且可具有使它们自身适于获得一种或多种性能特征的特性。

[0073] 在一些实施方案中,相对于总组合物,一种或多种添加剂以少量存在于所公开的组合物中。在一些实施方案中,一种或多种添加剂在所公开组合物中的浓度值为小于约 0.1 重量%至多达约 5 重量%的总添加剂。在一些实施方案中,添加剂在所公开组合物中的含量介于约 0.1 重量%至约 3.5 重量%之间。根据功用和/或单独的设备元件或系统要求,选择一种或多种选择用于所公开组合物中的添加剂组分。

[0074] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种润滑剂,所述润滑剂选自矿物油(源自矿物质的油)、合成润滑剂、以及它们的混合物。

[0075] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种润滑剂,所述润滑剂选自适于和制冷或空调设备一起使用的那些。在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种合成油,所述合成油选自压缩制冷润滑领域现成已知的那些。

[0076] 在一些实施方案中,至少一种任选组分是矿物油润滑剂。在一些实施方案中,所述矿物油润滑剂选自链烷烃(包括直链饱和烃、支链饱和烃、以及它们的混合物)、环烷烃(包括饱和环以及环结构)、芳烃(具有包含一个或多个环的不饱和烃的那些、其中一个或多个环的特征在于交替的碳-碳双键)和非烃(包含原子如硫、氮、氧以及它们混合的那些分子)、以及它们的混合物和组合。

[0077] 某些实施方案可包含一种或多种合成润滑剂。在一些实施方案中,所述合成润滑剂选自烷基取代的芳烃(如被直链烷基、支链烷基、或直链和支链烷基混合取代的苯或萘,

通常被统称为烷基苯)、合成链烷烃和环烷烃、聚(α -烯烃)、聚二醇(包括聚亚烷基二醇)、二元酸酯、聚酯、新戊基酯、聚乙烯基醚(PVE)、硅氧烷、硅酸酯、氟化合物、磷酸酯、以及它们的混合物和组合。

[0078] 在一些实施方案中,如本文所公开的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、聚 α -烯烃、聚亚烷基二醇、多元醇酯、聚乙烯基醚、以及它们的混合物。

[0079] 在一些实施方案中,本文所公开的组合物包含至少一种可商购获得的润滑剂。在一些实施方案中,本文所公开的组合物包含至少一种润滑剂,所述润滑剂选自BVM 100N(由BVA Oils出售的链烷烃矿物油)、Suniso[®] 1GS、Suniso[®] 3GS和Suniso[®] 5GS(由Crompton Co.出售的环烷烃矿物油)、Sontex[®] 372LT(由Pennzoil出售的环烷烃矿物油)、Calumet[®] R0-30(由Calumet Lubricants出售的环烷烃矿物油)、Zerol[®] 75、Zerol[®] 150和Zerol[®] 500(由Shrieve Chemicals出售的直链烷基苯)以及HAB 22(由Nippon Oil出售的支链烷基苯)、多元醇酯(POE)如Castrol[®] 100(Castrol, United Kingdom)、聚亚烷基二醇(PAG)如得自Dow(Dow Chemical, Midland, Michigan)的RL-488A、以及它们的混合物。

[0080] 在一些实施方案中,所述润滑剂的含量小于总组合物的5.0重量%。在其它实施方案中,润滑剂的含量介于总组合物的约0.1和3.5重量%之间。

[0081] 尽管上文提供了本文所公开组合物的重量比,但是应当理解,在某些热传递系统中,在所述组合物被使用时,可能从此热传递系统的一个或多个设备组件获得额外的润滑剂。例如,在某些制冷、空调和热泵系统中,可将润滑剂加入到压缩机和/或压缩机润滑剂槽中。此润滑剂将是此系统制冷剂中存在的任何润滑剂添加剂的补充。在使用时,制冷剂组合物在位于压缩机中时,可携带一定量的设备润滑剂,改变制冷剂-润滑剂组合物的起始比率。

[0082] 在此类热传递系统中,即使在大多数润滑剂驻留在系统压缩机部分内时,整个系统仍可包含其中多达约75重量%至低达约1.0重量%的组合物是润滑剂的总组合物。在一个实施方案中,在某些系统如超市冷冻陈列柜中,所述系统可包含约3重量%的润滑剂(除了加入到系统中之前存在于制冷剂组合物中的任何润滑剂以外的)和97重量%的制冷剂。在另一个实施方案中,在某些系统如移动式空调系统中,所述系统可包含约20重量%的润滑剂(除了加入到系统中之前存在于制冷剂组合物中的任何润滑剂以外的)和约80重量%的制冷剂。

[0083] 在一些实施方案中,所公开的组合物可包含添加剂以降低所述组合物的易燃特征。已知制冷剂是易燃化合物,并且在某些应用中,期望降低易燃特征。可包含于所公开组合物中的添加剂包括盐(例如乙酸盐、硼酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、硝酸盐、氢氧化物、氧化物、钼酸盐、溴化物、溴酸盐、氯酸盐、氯化物或碘化物)、磷化合物(包括磷酸酯、有机磷酸酯和磷盐)、硼酸、有机硼化合物、溴化合物、氯化链烷烃、多磷酸铵、三聚氰胺、水与聚亚烷基二醇或多元醇酯的混合物、全氟化润滑剂、氟酮、氟碘化合物、或它们的混合物。

[0084] 用于降低易燃性的代表性盐包括但不限于:乙酸钠($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$)、乙酸钾($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$)、碳酸钾(K_2CO_3)、碳酸铁(II)(FeCO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、碳酸氢钾(KHCO_3)、磷酸铵($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)、硝酸钾(KNO_3)、氯化钠(NaCl)、氯化钾

(KCl)、氯化钴 (CoCl_2)、氯化铷 (RbCl)、氯化钛 (TiCl_4)、溴化钠 (NaBr)、溴化钾 (KBr)、溴化铷 (RbBr)、碘化钾 (KI)、碘化铷 (RbI)、氢氧化镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、氢氧化铝 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、硼酸锌 ($3\text{ZnO}:2\text{B}_2\text{O}_3$)、氧化锌 (ZnO)、钼酸锌 (ZnMoO_4)、钼酸钙 (CaMoO_4)、氧化铜 (Cu_2O 和 CuO)、和氧化锑 (包括但不限于三氧化锑 (Sb_2O_3) 和五氧化锑 (Sb_2O_5)) 等等。此类盐得自许多化学品供应商如 Aldrich (Milwaukee, Wisconsin)。

[0085] 在一些实施方案中,如本文所公开的组合物还可包含磷化合物以用于降低易燃性,包括但不限于磷酸酯,其包括但不限于:磷酸三烷基酯、磷酸三芳基酯、混合磷酸烷基-芳基酯(烷基二芳基、二烷基芳基、或烷基化芳基)和环状磷酸酯。代表性的磷酸三烷基酯包括:磷酸三甲酯 ($(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$);磷酸三乙酯 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{PO}_4$);磷酸三丁酯 ($(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$);磷酸三辛酯 ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}_4$);和磷酸三(2-乙基己基)酯 ($(\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_4)_3\text{PO}_4$)。代表性的磷酸三芳基酯包括:磷酸三苯酯 ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$);磷酸三甲苯酯 (TCP, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$);和磷酸三二甲苯酯 ($((\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_3\text{PO}$)。代表性的混合磷酸烷基芳基酯包括:磷酸异丙基苯基苯基酯 (IPPP, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2((\text{CH}_3)_2\text{CHO})\text{PO}$) 和磷酸双(叔丁基苯基)苯基酯 (TBPP, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2((\text{CH}_3)_3\text{C})\text{PO}$)。此类磷化合物得自多个化学品供应商,如 Aldrich (Milwaukee, Wisconsin); Alfa Aesar (Ward Hill, MA);或 Akzo Nobel (Amhem, the Netherlands)。其它代表性的磷化合物是 Syn-0-Ad 8784,其是得自 Akzo Nobel (Amhem, the Netherlands) 的磷酸丁基化三苯酯; Durad 620,其是得自 Great Lakes Chemical Corporation (GLCC, West Lafayette, IN) 的磷酸叔丁基化三苯酯;以及 Durad 220 和 110,其是同样得自 GLCC 的磷酸异丙基化三苯酯。

[0086] 在一些实施方案中,所公开的组合物还可包含用于降低易燃性的有机磷酯和磷盐,其包括但不限于:磷酸三(一氯丙基)酯 (TMCPP, 不同异构体,磷酸三(2-氯异丙基)酯和磷酸三(2-氯丙基)酯);磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯 (TDCPP, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{OH})_4\text{Cl}$);磷酸二甲酯 ($\text{PHO}(\text{OCH}_3)_2$);和四(羟甲基)氯化磷 ($\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{Cl}$) 等等。这些磷化合物也得自 Aldrich、Alfa Aesar、或 Akzo Nobel。

[0087] 在一些实施方案中,所公开的组合物还可包含硼化合物,如硼酸 (H_3BO_3)、三苯基硼烷 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) 以及其它硼盐如硼酸钠。

[0088] 在一些实施方案中,所公开的组合物还可包含溴化有机化合物如六溴环十二烷或十溴二苯醚。溴化有机化合物还包括脂族化合物,如二溴新戊二醇 (DBNPG, $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$, Specialchem FR-522);磷酸三溴新戊酯 (Specialchem FR-370/FR-372, $(\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3\text{CH}_2\text{O})\text{PO}$)、三溴新戊醇 (TBNPA, $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Br})\text{OH}$)、和六溴环十二烷 (HBCD, 环 $(-\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2-)$)。

[0089] 溴化有机化合物还包括芳族化合物,如十溴二苯醚 (DECA, $\text{O}(\text{C}_6\text{Br}_5)_2$, Specialchem FR-1210);三(三溴苯基)三嗪 (Specialchem FR-245);四溴双酚 A 双(2,3-二溴丙醚) (Specialchem FR-720);八溴二苯醚 (OCTA, Specialchem FR-1208);四溴双酚 A ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{OH})_2$, Specialchem FR-1524);和溴化三甲基苯基茛满 (Specialchem FR-1808)。

[0090] 在本文所公开组合物中用作降低易燃性的添加剂的溴化有机化合物包括溴化环氧化物如 Specialchem F-2016(低聚物)等等。所有上文所列脂族溴化化合物、芳族溴化化合物和溴化环氧化物均得自 Specialchem S. A. (Paris, France)。

[0091] 在一些实施方案中,如本文所公开的组合物还可包含分子中具有 10-30 个碳原子

并且具有约 35 重量%至约 70 重量%氯的氯化链烷烃。氯化链烷烃包括以下列商品名由 Dover Chemical Corporation (Dover, Ohio) 出售的那些 : **Chlorez[®]** / **Hordaresin[®]** 阻燃添加剂 ; **Doversperse[®]** 树脂状和液体氯化链烷烃的分散体和乳液 ; **Doverguard[®]** 溴化氯化链烷烃 ; **Paroil[®]** ; 和 **Chlorowax[®]** 液体氯化链烷烃。此外, 本发明的氯化链烷烃包括以下列商品名由 Pioneer (Houston, Texas) 出售的化合物 : **Cereclor[®]** 42、42SS、48、70、LCCP 44 和 46 阻燃剂氯化链烷烃和 **Cereclor[®]** S-45、51L、S-52、S-52HV、S-55、S-56、S-56B 和 MCCP 54C₁₄-C₁₇ 氯化链烷烃。

[0092] 在一些实施方案中, 如本文所公开的组合物还可包含多磷酸铵 (APP) [NH₄PO₃]_n 作为降低易燃性的添加剂。多磷酸铵可以是直链或支链并且交联的分子。多磷酸铵能够涂覆有硅烷、三聚氰胺或其它物质。本发明旨在包含涂覆或未涂覆的多磷酸铵制剂。这些 APP 制剂的代表是 FR CROS 484 (未涂覆的)、RF CROS 486 (表面反应的硅烷涂层)、和 FR CROS 484 (表面反应的三聚氰胺涂层), 其均得自 Specialchem S. A. (Paris, France)。

[0093] 在一些实施方案中, 如本文所公开的组合物还可包含水与聚亚烷基二醇 (PAG) 或多元醇酯 (POE) 润滑剂的混合物作为降低易燃性的添加剂, 所述混合物任选含有抗腐蚀、抗磨、稳定剂和 / 或润滑性添加剂。含水制剂可包含 30 重量%或更高的水, 如以商品名 **EMKAROX[®]** HV 45 和 **EMKAROX[®]** HV 20 (PAG) 由 Uniqema (Gouda, The Netherlands) 出售的那些。由于所述 PAG/ 水和 POE/ 水也可用作润滑剂, 因此可能不需要额外的润滑剂。作为另外一种选择, 可根据润滑的需要, 将额外的润滑剂加入到 PAG/ 水或 POE/ 水混合物中。

[0094] 在一些实施方案中, 如本文公开的组合物还可包含全氟烃或全氟聚醚润滑剂作为降低易燃性的添加剂。实例包括但不限于以下列商品名出售的全氟聚醚 : **Krytox[®]** (DuPont, Wilmington, DE) ; **Fomblin[®]** (Solvay Solexis, Italy) ; 和 Demnum[™] (由 Daikin America, Inc. (Osaka, Japan) 提供)。代表性的此类润滑剂是 **Krytox[®]** 1531XP 或 **Krytox[®]** GLP 系列、**Fomblin[®]** Z-Dol、Z-Tetraol、AM 2001 或 AM 3001、Demnum[™] LR-200 或 S-65、以及其它 Demnum[™] 油。由于所述全氟化润滑剂还可用作润滑剂, 因此在包含降低火灾危险的所述全氟化试剂的组合物中无需其它润滑剂。作为另外一种选择, 可包含所述全氟化润滑剂作为如本文所述其它润滑剂的添加剂。

[0095] 在一些实施方案中, 如本文所公开的组合物还可包含三聚氰胺作为降低易燃性的添加剂。此类三聚氰胺包括三聚氰胺 (2, 4, 6- 三氨基 -1, 3, 5- 三嗪) 以及三聚氰胺的同系物和衍生物。此类三聚氰胺同系物包括多环结构, 如蜜白胺 (1, 3, 5- 三嗪 -2, 4, 6- 三胺 -N-(4, 6- 二氨基 -1, 3, 5- 三嗪 -2- 基))、蜜勒胺 (2, 5, 8- 三氨基 -1, 3, 4, 6, 7, 9, 9b- 七氮杂非那烯)、和三聚二氰亚胺 (聚 [8- 氨基 -1, 3, 4, 6, 7, 9, 9b- 七氮杂非那烯 -2, 5- 二基])。此类三聚氰胺衍生物包括氰尿酸三聚氰胺和 (一 / 焦 / 多) 磷酸三聚氰胺, 如以商品名 **Melapur[®]** MP (单磷酸三聚氰胺) 和 **Melapur[®]** 200 (多磷酸三聚氰胺) 由 Specialchem S. A. (Paris, France) 出售的那些三聚氰胺。

[0096] 在一些实施方案中, 本文所公开的组合物还可包含氟酮作为降低易燃性的添加剂, 其中所述氟酮由式 R¹COR² 表示, 其中 R¹ 和 R² 独立地选自直链或支链、饱和或不饱和的脂族或脂环族部分或完全氟化的烃基。此外, R¹ 和 R² 可合在一起形成环状氟酮环。所述

氟酮可包含约 2 至 10 个碳原子。优选的氟酮包含 4 至 8 个碳原子。本发明的氟酮还可包含杂原子如氧,从而形成附加的酮基、醚基、醛基、或酯基。此类氟酮的实例是 1,1,1,2,2,4,5,5,5- 九氟 -4-(三氟甲基)-3- 戊酮或全氟乙基异丙基酮 (PEIK);1,1,1,3,4,4,4- 七氟 -3-(三氟甲基)-2- 丁酮或全氟甲基异丙基酮 (PMIK);1,1,1,2,4,5,5,5- 八氟 -2,4- 双(三氟甲基)-3- 戊酮;1,1,1,2,4,4,5,5- 八氟 -2-(三氟甲基)-3- 戊酮;1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6- 十一氟 -2-(三氟甲基)-3- 己酮;和 1,1,2,2,4,5,5,5- 八氟 -1-(三氟甲氧基)-4-(三氟甲基)-3- 戊酮。PEIK 得自 3M™ (St. Paul, MN), 而所列的其它氟酮可根据以引用方式并入本文的美国专利 No. 3, 185, 734 和 6, 478, 979 以及 1962 年“J. Am. Chem. Soc.” 第 84 卷第 4285-88 页中所述制得。

[0097] 在一些实施方案中,如本文所公开的组合物还可包含氟碘化合物如三氟碘甲烷(CF₃I) 作为降低易燃性的添加剂。

[0098] 降低易燃性的添加剂的浓度将根据加入这些添加剂的组合物易燃性特征而变化。任何所公开组合物中的降低易燃性的添加剂的浓度可足以将易燃性降低至可接受的程度,或完全消除所述组合物的易燃性。在一个实施方案中,降低易燃性的添加剂相对于所公开组合物的浓度可按总组合物计为约大于零重量%至约 50 重量%。在另一个实施方案中,降低易燃性的添加剂的浓度将为约 0.1 重量%至约 20 重量%。在另一个实施方案中,降低易燃性的添加剂的浓度按所述总组合物计将为约 0.1 重量%至约 5 重量%。

[0099] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种染料。在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种紫外 (UV) 染料。

[0100] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种为荧光染料的紫外染料。在一些实施方案中,所述组合物包含至少一种为荧光染料的紫外染料,所述荧光染料选自萘二甲酰亚胺、花、香豆素、蒽、菲、氧杂蒽、噻吨、苯并夹氧杂蒽、荧光素、以及所述染料的衍生物及其组合。

[0101] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含约 0.001 重量%至约 1.0 重量%的紫外染料。在其它实施方案中,所述紫外染料的含量为约 0.005 重量%至约 0.5 重量%;并且在其它实施方案中,所述紫外染料的含量为所述总组合物的 0.01 重量%至约 0.25 重量%。

[0102] 在一些实施方案中,所述紫外染料是通过使人在设备(例如制冷装置、空调或热泵) 渗漏点处或附近观察染料荧光,用于检测组合物渗漏的可用组分。人可在紫外光下观察到由染料发出的紫外光例如荧光。因此,如果包含此紫外染料的组合物从设备指定点渗出,则能够在渗漏点处或渗漏点附近检测到荧光。

[0103] 在一些实施方案中,所述组合物还包含至少一种增溶剂,选择所述增溶剂以改善一种或多种染料在所公开组合物中的溶解度。在一些实施方案中,染料与增溶剂的重量比在约 99 : 1 至约 1 : 1 范围内。

[0104] 在一些实施方案中,所公开组合物中的增溶剂包括至少一种选自下列的化合物: 烃、烃醚、聚氧化亚烷基二醇醚(如双环丙二醇二甲基醚)、酰胺、腈、酮、氯烃(如二氯甲烷、三氯乙烯、氯仿、或它们的混合物)、酯、内酯、芳醚、氟代醚和 1,1,1- 三氟烷烃、以及它们的混合物。

[0105] 在一些实施方案中,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。在一些实施方案中,所述增容剂选自烃、烃醚、聚氧化亚烷基二醇醚(如双环

丙二醇二甲基醚)、酰胺、腈、酮、氯烃(如二氯甲烷、三氯乙烯、氯仿、或它们的混合物)、酯、内酯、芳醚、氟代醚、1,1,1-三氟烷烃、以及它们的混合物。

[0106] 在一些实施方案中,一种或多种增溶剂和/或增容剂选自仅包含碳、氢和氧的醚组成的烃醚,如二甲醚(DME)、以及它们的混合物。

[0107] 在一些实施方案中,所公开的组合物包括至少一种包含5至15个碳原子的直链或环状脂族或芳族烃增容剂。在一些实施方案中,所述增容剂选自至少一种烃;在其它实施方案中,所述增容剂为烃,所述烃选自下列至少一种:戊烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、从Exxon Chemical(USA)商购获得的商品名为Isopar[®]H(高纯度C₁₁至C₁₂异链烷烃)、Aromatic 150(C₉至C₁₁芳烃)、Aromatic 200(C₉至C₁₅芳烃)和Naphtha 140的那些、以及它们的混合物。

[0108] 在一些实施方案中,所公开的组合物包括至少一种聚合物增容剂。在一些实施方案中,所公开的组合物包括至少一种聚合物增容剂,所述聚合物增容剂选自为氟化和非氟化丙烯酸酯无规共聚物的那些,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;并且R²、R⁴和R⁶独立地选自基于碳链的含C和F的基团,并且还可包含H、Cl、醚氧或硫醚、亚砷或砷基形式的硫、以及它们的混合物。此类聚合物增容剂的实例包括以商品名Zonyl[®]PHS从E. I. du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE, 19898, USA)商购获得的那些。Zonyl[®]PHS是通过40重量%的CH₂=C(CH₃)CO₂CH₂CH₂(CF₂CF₂)_mF(还被称为Zonyl[®]氟代甲基丙烯酸酯或ZFM)(其中m为1至12,主要为2至8)与60重量%的甲基丙烯酸月桂酯(CH₂=C(CH₃)CO₂(CH₂)₁₁CH₃,还被称为LMA)的聚合制得的无规共聚物。

[0109] 在一些实施方案中,所述增容剂组分包含约0.01至30重量%(按增容剂总量计)的添加剂,所述添加剂通过降低润滑剂对金属的粘附力,降低了存在于换热器中的金属铜、铝、钢或其它金属及其金属合金的表面能。降低金属表面能的添加剂的实例包括可以商品名Zonyl[®]FSA、Zonyl[®]FSP、和Zonyl[®]FSJ从DuPont商购获得的那些。

[0110] 在一些实施方案中,所公开的组合物还包含金属表面减活化剂。在一些实施方案中,至少一种金属表面减活化剂选自草酰基双(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)、2,2'-草酰胺基双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸乙酯)(CAS注册号70331-94-1)、N,N'-(二亚水杨基)-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。

[0111] 在一些实施方案中,本文所公开的组合物还包含至少一种稳定剂,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、有机磷酸酯或亚磷酸酯、芳烷醚、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、芳基硫醚、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。

[0112] 在一些实施方案中,所述至少一种稳定剂选自生育酚;对苯二酚;叔丁基对苯二酚;一硫代磷酸酯;和可以商品名Irgalube[®]63从Ciba Specialty Chemicals(Basel, Switzerland,下文称为“Ciba”)商购获得的二硫代磷酸酯;可分别以商品名Irgalube[®]353

和Irgalube[®] 350从Ciba商购获得的二烷基硫代磷酸酯;可以商品名Irgalube[®] 232从Ciba商购获得的丁基化硫代磷酸三苯酯;可以商品名Irgalube[®] 349(Ciba)从Ciba商购获得的氢磷;可以商品名Irgafos[®] 168从Ciba商购获得的受阻亚磷酸酯和可以商品名Irgafos[®] OPH从Ciba商购获得的亚磷酸三(二叔丁基苯基)酯;(亚磷酸二正辛酯);以及可以商品名Irgafos[®] DDPP从Ciba商购获得的亚磷酸异癸基二苯酯;磷酸三烷基酯如磷酸三甲酯、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);以及混合磷酸烷基-芳基酯,包括磷酸异丙基苯基酯(IPPP)和磷酸二(叔丁基苯基)苯基酯(TBPP);丁基化磷酸三苯酯,如可以商品名Syn-0-Ad[®]商购获得的那些,包括Syn-0-Ad[®] 8784;叔丁基化磷酸三苯酯,如可以商品名Durad[®] 620商购获得的那些;异丙基化磷酸三苯酯,如可以商品名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(具体地讲d-柠檬烯);视黄醛;蒎烯;薄荷醇;香叶醇;金合欢醇;植醇;维生素A;蒎品烯; Δ -3-蒎烯;蒎品油烯;水芹烯;葑烯;二戊烯;类胡萝卜素如番茄红素、 β -胡萝卜素,和叶黄素如玉米黄质;类视色素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)-氧杂环丁烷如OXT-211(Toagosei Co., Ltd);3-乙基-3-((2-乙基己氧基)甲基)-氧杂环丁烷如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-硫烷基丙酸);硫辛酰胺(1,2-二硫戊环-3-戊酰胺);可以商品名Irganox[®] HP-136从Ciba商购获得的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;苄基苯基硫醚;二苯硫醚;二异丙基胺;可以商品名Irganox[®] PS 802(Ciba)从Ciba商购获得的3,3'-硫代二丙酸双十八烷酯;可以商品名Irganox[®] PS 800从Ciba商购获得的硫代丙酸双十二烷基酯;可以商品名Tinuvin[®] 770从Ciba商购获得的癸二酸二-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯;可以商品名Tinuvin[®] 622LD(Ciba)从Ciba商购获得的聚-(N-羟基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶基)琥珀酸酯;甲基双牛脂胺;双牛脂胺;苯酚- α -萘胺;双(二甲基氨基)甲基硅烷(DMAMS);三(三甲基甲硅烷基)硅烷(TTMSS);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;二苯硫醚;二苄硫醚;离子液体;以及它们的混合物和组合。

[0113] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种离子液体稳定剂,所述离子液体稳定剂选自在室温(约25°C)下为液体的有机盐,那些盐包含阳离子和阴离子,所述阳离子选自吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓和三唑鎓、以及它们的混合物;所述阴离子选自[BF₄]-、[PF₆]-、[SbF₆]-、[CF₃SO₃]-、[HCF₂CF₂SO₃]-、[CF₃HFCCF₂SO₃]-、[HCC1FCF₂SO₃]-、[(CF₃SO₂)₂N]-、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]-、[(CF₃SO₂)₃C]-、[CF₃CO₂]-和F-、以及它们的混合物。在一些实施方案中,离子液体稳定剂选自emim BF₄(1-乙基-3-甲基四氟硼酸咪唑);bmimBF₄(1-丁基-3-甲基咪唑四硼酸盐);emim

PF₆(1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐);以及bmim PF₆(1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐),以上所有化合物均得自Fluka(Sigma-Aldrich)。

[0114] 在一些实施方案中,至少一种稳定剂为受阻酚,其是任何被取代的苯酚化合物,包括包含一个或多个取代的或环状、直链或支链的脂族取代基的苯酚,如烷基化一元酚,包括2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚;2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚;2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚;生育酚;等等,对苯二酚和烷基化对苯二酚,包括叔丁基对苯二酚,对苯二酚的其他衍生物;等等,羟基化硫代二苯醚,包括4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-硫代二(3-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基苯酚);等等,亚烷基双酚,包括:4,4'-亚甲基二(2,6-二叔丁基苯酚);4,4'-二(2,6-二叔丁基苯酚);2,2'-或4,4'-联苯二酚衍生物;2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-亚异丙基二(2,6-二叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-壬基苯酚);2,2'-异亚丁基二(4,6-二甲基苯酚);2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-或4,4'-联苯二酚,包括2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚);丁基化羟基甲苯(BHT,或2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚),包含杂原子的双酚,包括2,6-二叔丁基- α -二甲基氨基对甲酚、4,4'-硫代二(6-叔丁基间甲酚);等等;酰氨基酚;2,6-二叔丁基-4-(N,N'-二甲基氨基甲基苯酚);硫化物,包括:二(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)硫化物;二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物、以及它们的混合物和组合。

[0115] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种示踪剂。在一些实施方案中,所公开组合物中的示踪剂添加剂来自同类化合物或不同类化合物的两种或更多种示踪剂化合物组成。

[0116] 在一些实施方案中,所述示踪剂组分或示踪剂共混物在所述组合物中的总浓度含量为约50重量份每百万份(ppm)至约1000ppm。在其它实施方案中,所述示踪剂化合物或示踪剂共混物的总浓度含量为约50ppm至约500ppm。在其它实施方案中,所述示踪剂化合物或示踪剂共混物的总浓度含量为约100ppm至约300ppm。

[0117] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种示踪剂,所述示踪剂选自氢氟烃(HFC)、氘代氢氟烃、全氟烃、氟代醚、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。所公开组合物的某些实施方案包含至少一种选自下列的示踪剂:氟乙烷、1,1-二氟乙烷、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、全氟烃、氟代醚、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。在一些实施方案中,所述示踪剂添加剂为包含两种或更多种氢氟烃、或一种氢氟烃与一种或多种全氟烃组合的示踪剂共混物。

[0118] 在一些实施方案中,以预定量向所公开组合物中加入至少一种示踪剂组合物,以能够检测所述组合物的任何稀释、污染或其它变化。

[0119] 在其它实施方案中,本文所公开的组合物还可包含全氟聚醚。全氟聚醚的共同特征是存在全氟烷基醚部分。全氟聚醚与全氟聚烷基醚同义。常用的其它同义术语包括“PFPE”、“PFAE”、“PFPE油”、“PFPE流体”、和“PFPPE”。在一些实施方案中,全氟聚醚具有式

$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}]_{j'}-\text{R}'\text{f}$, 并且可以商标 **Krytox**[®] 从 DuPont 商购获得。在即上化学式中, j' 为 2-100, 包括端值在内, 并且 $\text{R}'\text{f}$ 为 CF_2CF_3 、 C_3 至 C_6 全氟烷基、或它们的组合。

[0120] 还可使用分别以商品名 **Fomblin**[®] 和 **Galden**[®] 从 Ausimont (Milan, Italy) 和 Montedison S.p.A. (Milan, Italy) 商购获得的以及通过全氟烯烃光致氧化制得的其它 PFPE。

[0121] 可以商品名 **Fomblin**[®]-Y 商购获得的 PFPE 可具有式 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O})_m, (\text{CF}_2-\text{O})_n, -\text{R}_{1f}$ 。还适宜的是 $\text{CF}_3\text{O}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_m, (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_o, (\text{CF}_2\text{O})_n, -\text{R}_{1f}$ 。在所述式中, R_{1f} 为 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 , 或其中两种或更多种的组合; $(m' + n')$ 为 8 至 45, 包括端值在内; 并且 m'/n' 为 20 至 1000, 包括端值在内; o' 为 1; $(m' + n' + o')$ 为 8 至 45, 包括端值在内; m'/n' 为 20 至 1000, 包括端值在内。

[0122] 可以商品名 **Fomblin**[®]-Z 商购获得的 PFPE 可具有式 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_p, (\text{CF}_2-\text{O})_q, \text{CF}_3$, 其中 $(p' + q')$ 为 40-180, 并且 p'/q' 为 0.5-2, 包括端值在内。

[0123] 还可使用以商品名 Demnum[™] 从 Daikin Industries (Japan) 商购获得的另一类 PFPE。它可通过 2,2,3,3-四氟氧杂环丁烷的连续低聚和氟化制备, 获得式 $\text{F}-[(\text{CF}_2)_3-\text{O}]_t, -\text{R}_{2f}$, 其中 R_{2f} 为 CF_3 、 C_2F_5 、或它们的组合, 并且 t' 为 2 至 200, 包括端值在内。

[0124] 在一些实施方案中, PFPE 是未官能化的。在非官能化全氟聚醚中, 所述端基可以是支链或直链的全氟烷基端基。此类全氟聚醚的实例可具有式 $\text{C}_r\text{F}_{(2r'+1)}-\text{A}-\text{C}_r\text{F}_{(2r'+1)}$ 结构, 其中每个 r' 独立地为 3 至 6; A 可以是 $\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_w, \text{O}-(\text{CF}_2-\text{O})_x, (\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_y, \text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4-\text{O})_w, \text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4-\text{O})_x, (\text{C}_3\text{F}_6-\text{O})_y, \text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_x, (\text{CF}_2-\text{O})_y, \text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_w, \text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_x, (\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_y, -(\text{CF}_2-\text{O})_z$, 或其中两种或更多种的组合; A 优选为 $\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_w, \text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4-\text{O})_w, \text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4-\text{O})_x, (\text{C}_3\text{F}_6-\text{O})_y, \text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_w$, 或其中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。具体实例包括但不限于 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O})_9-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O})_9-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、以及它们的组合。在此类 PFPE 中, 至多 30% 的卤素原子可以是不是氟的卤素, 例如氯原子。

[0125] 在其它实施方案中, 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 PFPE 是其中全氟聚醚两个端基中的至少一个的至少一个卤素原子被选自下列的基团取代的 PFPE, 所述基团选自酯、羟基、胺、酰胺、氰基、羧酸、磺酸、或它们的组合。

[0126] 在一些实施方案中, 代表性的酯端基包括 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 。

[0127] 在一些实施方案中, 代表性的羟基端基包括 $-\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0128] 在一些实施方案中, 代表性的胺端基包括 $-\text{CF}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$, 其中 R^1 和 R^2 独立地为 H 、 CH_3 或 CH_2CH_3 。

[0129] 在一些实施方案中, 代表性的酰胺端基包括 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$, 其中 R^1 和 R^2 独立地为 H 、 CH_3 、或 CH_2CH_3 。

[0130] 在一些实施方案中, 代表性的氰基端基包括 $-\text{CF}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 。

H_2CN 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 。

[0131] 在一些实施方案中,代表性的羧酸端基包括 $-\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

[0132] 在一些实施方案中,磺酸端基选自 $-\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, 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 。

[0133] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含为磷酸三芳基酯类 EP(极压)润滑性添加剂成员的添加剂,如丁基化磷酸三苯酯(BTPP)、或其它烷基化磷酸三芳基酯例如得自 Akzo Chemicals 的 Syn-0-Ad[®] 8478、磷酸三甲苯酯以及相关化合物。此外,二烷基二硫代磷酸金属盐(例如二烷基二硫代磷酸锌(或 ZDDP))用于所公开的组合物中,包括可商购获得的 Lubrizol 1375 以及此类化学物质的其它成员。其它抗磨添加剂包括天然产物油和不对称的多羟基润滑添加剂,如可商购获得的 Synergol TMS(International Lubricants)。

[0134] 在一些实施方案中,包含稳定剂如抗氧化剂、自由基清除剂、和去水剂、以及它们的混合物。该类中的此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。

[0135] 在一个实施方案中,本文所公开的组合物可由将所需量单独组分混合的任何便利方法制得。优选的方法是称量所需组分量,然后在适当的容器中将组分混合。如果需要,可使用搅拌。

[0136] 在另一个实施方案中,本文所公开的组合物可由下述方法制得,所述方法包括(i)从至少一个制冷剂容器中回收一定体积的制冷剂组合物的一种或多种组分,(ii)移除杂质,以足以能够再次使用所述一种或多种回收组分,(iii)并且任选将所有或一部分所述体积的回收组分与至少一种附加制冷剂组合物或组分混合。

[0137] 制冷剂容器可为其中储存已用于制冷设备、空调设备或热泵设备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设备、空调设备、或热泵设备。此外,制冷剂容器可为用于收集回收的制冷剂共混物组分的存储容器,包括但不限于高压气瓶。

[0138] 残余制冷剂是指可由用于传送制冷剂共混物或制冷剂共混物组分的任何已知方法从制冷剂容器中移出的任何量制冷剂共混物或制冷剂共混物组分。

[0139] 杂质可以是由于制冷剂共混物或制冷剂共混物组分在制冷设备、空调设备或热泵设备中的使用而存在于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为本文早先描述的那些制冷润滑剂、可能由制冷设备、空调设备或热泵设备产生的颗粒(包括但不限于金属、金属盐或弹性体颗粒)、以及可能不利地影响制冷剂共混组合物性能的任何其它污染物。

[0140] 此类杂质可被充分移除,以能够再次使用制冷剂共混物或制冷剂共混物组分,而

不会不利地影响性能或其中将使用制冷剂共混物或制冷剂共混物组分的设备。

[0141] 可能需要向残余的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分提供额外的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分,以制得符合指定产品所需技术要求的组合物。例如,如果制冷剂共混物具有 3 种特定重量百分比范围内的组分,则它可能需要加入一种或多种指定量的组分,以使所述组合物回复到技术要求的界限内。

[0142] 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)。此外,本发明的组合物将具有小于当前使用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全球变暖潜能小于 1000,小于 500,小于 150,小于 100,或小于 50 的制冷剂。

[0143] 使用方法

[0144] 本文所公开的组合物可用作当前所用制冷剂的低全球变暖潜势 (GWP) 替代物,当前所用制冷剂包括但不限于 R134a(或 HFC-134a,1,1,1,2- 四氟乙烷)、R22(或 HCFC-22,二氟一氯甲烷)、R12(CFC-12,二氯二氟甲烷);R407C(52 重量% R134a、25 重量% R125(五氟乙烷)、和 23 重量% R32(二氟甲烷)的共混物的 ASHRAE 命名);R410A(50 重量% R125 和 50 重量% R32 的共混物的 ASHRAE 命名);R417A(46.6 重量% R125、50.0 重量% R134a、和 3.4 重量% 正丁烷的共混物的 ASHRAE 命名);R419A(包含 R125、R134a 和 DME 的共混物的 ASHRAE 命名);R422A、R422B、R422C 和 R422D(不同组分浓度的 R125、R134a、异丁烷的共混物的 ASHRAE 命名);R404A(44 重量% R125、52 重量% R143a(1,1,1- 三氟乙烷)、和 4.0 重量% R134a 的共混物的 ASHRAE 命名);R413A(包含 R218、R134a 和异丁烷的共混物的 ASHRAE 命名);R423A(包含 52.5 重量% R134a 和 47.5 重量% R227ea(1,1,1,2,3,3,3- 七氟丙烷)的共混物的 ASHRAE 命名);R424A(包含 R125、R134a、异丁烷、正丁烷、和异戊烷的共混物的 ASHRAE 命名);R426A(包含 R125、R134a、正丁烷和异戊烷的共混物的 ASHRAE 命名);R428A(包含 R125、R143a、丙烷和异丁烷的共混物的 ASHRAE 命名);R430A(包含 R152a 和异丁烷的共混物的 ASHRAE 命名);R434A(包含约 63.2 重量% R125、约 16 重量% R134a、约 18 重量% R143a、和约 2.8 重量% 异丁烷的共混物的 ASHRAE 命名);R437A(包含约 19.5 重量% R125、约 78.5 重量% R134a、约 1.4 重量% 正丁烷、和约 0.6 重量% 正戊烷的共混物的 ASHRAE 命名);R438A(包含约 8.5 重量% R32、约 45 重量% R125、约 44.2 重量% R134a、约 1.7 重量% 正丁烷、和约 0.6 重量% 异戊烷的共混物的 ASHRAE 命名);和 R507A(50 重量% R125 和 50 重量% R143a 的共混物的 ASHRAE 命名)。此外,本文所公开的组合物可用作 R12(CFC-12,二氯二氟甲烷)或 R502(51.2 重量% CFC-115(五氟氯乙烷)和 48.8 重量% HCFC-22 的共混物的 ASHRAE 命名)的替代物。

[0145] 通常如果能够用于设计用于不同制冷剂的原制冷设备,则替代制冷剂是最有用的。具体地讲,如本文所公开的组合物可用作原设备中 R12、R134a、R407C、R417A 和 R422D 等的替代物。此外,在设计用于 R410A、R507、R404A、502 和 R422A 等的设备中,通过某些系统改造,本文所公开的组合物可用作这些制冷剂的替代物。此外,如本文所公开的组合物可用于替代专门改造或完全制造以用于这些新型组合物的设备中的任何上述制冷剂。

[0146] 在许多应用中,所公开组合物的一些实施方案可用作制冷剂,并且提供与寻求替代物的制冷剂至少相当的冷却性能(是指冷却容量和能量效率)。

[0147] 在一些实施方案中,上文所公开组合物的用途包括使用所述组合物作为制热过程中的热传递组合物,所述制热过程包括使本文所公开的组合物在待加热物体附近冷凝,然

后蒸发所述组合物。

[0148] 本文还公开了上文所公开组合物作为制冷过程中热传递组合物的用途,所述制冷过程包括冷凝本文所公开的组合物,然后在待冷却物体附近蒸发所述组合物。

[0149] 在一些实施方案中,上文所公开组合物的用途包括使用所述组合物作为制冷过程中的热传递组合物,其中首先在压力下冷却并且储存所述组合物,并且当与温热环境接触时,所述组合物吸收一部分环境热量,膨胀,从而冷却温热环境。

[0150] 在另一个实施方案中,提供了再装载热传递系统的方法,所述热传递系统包含待替代的制冷剂和润滑剂,所述方法包括将待替代的制冷剂从所述热传递系统中移除,同时保留所述系统中的大部分润滑剂,并且向所述热传递系统中加入本文所公开组合物中的一种。在另一个实施方案中,提供了包含本文所公开组合物的热交换系统,其中所述系统选自空调、冷冻机、冷藏机、热泵、水冷却器、满液式蒸发冷却器、直接膨胀式冷却器、步入式冷藏柜、热泵、移动式冷藏机、移动式空调装置、和具有它们组合的系统。此外,如本文所公开的组合物可用于二次回路系统中,其中这些组合物用作初级制冷剂,从而冷却次级热传递流体,由此冷却远端地点。

[0151] 在另一个实施方案中,提供了替换制冷、空调或热泵设备中高 GWP 制冷剂的方法,其中所述高 GWP 制冷剂选自 R134a、R22、R12、R404A、R410A、R407C、R413A、R417A、R422A、R422B、R422C 和 R422D、R423A、R507A、R502、和 R437A,所述方法包括向使用、使用过或设计使用所述高 GWP 制冷剂的所述制冷、空调或热泵设备提供如本文公开的组合物;其中所述组合物选自:

[0152] HF0-1234yf 和环丙烷;

[0153] HF0-1234yf 和丙烯;

[0154] HF0-1234yf、HFC-152a 和环丙烷;

[0155] HF0-1234yf、HFC-152a 和丙烷;以及

[0156] HF0-1234yf、HFC-134a 和环丙烷。

[0157] 在另一个实施方案中,用于替换高 GWP 制冷剂的方法还可包括向使用、使用过或设计使用所述高 GWP 制冷剂的所述制冷、空调或热泵设备提供组合物,其中所述组合物选自:

[0158] HF0-1234yf 和环丙烷;

[0159] HF0-1234yf 和丙烯;

[0160] HF0-1234yf、HFC-152a 和环丙烷;

[0161] HF0-1234yf、HFC-152a 和丙烷;以及

[0162] HF0-1234yf、HFC-134a 和环丙烷。

[0163] 蒸汽压缩制冷、空调或热泵系统包括蒸发器、压缩机、冷凝器和膨胀装置。蒸汽压缩循环在多个步骤中反复使用制冷剂,在一个步骤中产生冷却效果,而在一个不同步骤中产生加热效果。该循环可以简单描述如下。液体制冷剂通过膨胀装置进入蒸发器,并且通过在低温下从环境中吸热,液体制冷剂在所述蒸发器中沸腾形成气体并且制冷。低压气体进入压缩机,气体在其中被压缩,从而使其压力和温度上升。然后压力升高(压缩)的气态制冷剂进入到冷凝器中,其中所述制冷剂冷凝并且将其热量排放到环境中。所述制冷剂返回到膨胀装置,通过所述膨胀装置,所述液体从冷凝器中的高压水平膨胀至蒸发器中的低

压水平,从而重复所述循环。

[0164] 在一个实施方案中,提供了包含如本文所公开组合物的热传递系统。在另一个实施方案中,公开了包含如本文所公开组合物的制冷、空调或热泵设备。在另一个实施方案中,公开了包含如本文所公开组合物的固定式制冷或空调设备。在另一个实施方案中,公开了包含如本文所公开组合物的移动式制冷或空调设备。

[0165] 在另一个实施方案中,提供了制冷的方法,所述方法包括使任何所公开的组合物在待冷却物体附近蒸发,然后冷凝所述组合物。

[0166] 在另一个实施方案中,提供了制热的方法,所述方法包括在待加热物体附近冷凝任何如本文所公开的组合物,然后蒸发所述组合物。

[0167] 在另一个实施方案中,公开了使用本发明组合物作为热传递流体组合物的方法。所述方法包括将所述组合物从热源传送至散热器。

[0168] 在另一个实施方案中,本发明涉及泡沫膨胀剂组合物,所述组合物包含本文所述的含有氟代烯烃的本发明组合物以用于制备泡沫。在其它实施方案中,本发明提供可发泡组合物,并且优选聚氨酯和多异氰酸酯泡沫组合物,并且提供制备泡沫的方法。在此类泡沫实施方案中,包含一种或多种含有氟代烯烃的本发明组合物作为可发泡组合物中的泡沫膨胀剂,所述组合物优选包含一种或多种能够在适当条件下反应和发泡的附加组分,以形成泡沫或多孔结构。

[0169] 本发明还涉及产生泡沫的方法,所述方法包括:(a) 向可发泡组合物中加入包含氟代烯烃的本发明组合物;和(b) 在有效形成泡沫的条件下,使可发泡组合物起反应。

[0170] 本发明的另一个实施方案涉及使用本文所述的含有氟代烯烃的组合物,以用作可喷雾组合物中的推进剂。此外,本发明涉及可喷雾组合物,所述组合物包含本文所述的含有氟代烯烃的组合物。待喷雾的活性成分以及惰性成分、溶剂和其它物质也可存在于可喷雾组合物中。所述可喷雾组合物优选为气溶胶。适用于喷雾的活性物质包括但不限于化妆品物质,诸如除臭剂、香料、发胶、清洁剂、和抛光剂,以及医药物质诸如抗哮喘药物和除口臭药物。

[0171] 本发明还涉及制备气溶胶产品的方法,所述方法包括在气溶胶容器中将含有氟代烯烃的本文所述组合物加入到活性成分中的步骤,其中所述组合物用作推进剂。

实施例

[0172] 本文所公开的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制权利要求中描述的发明范围。

[0173] 实施例 1

[0174] 蒸汽渗漏的影响

[0175] 在指定温度下向容器中加入起始组合物,并且测定所述组合物的起始蒸汽压。使所述组合物从容器中漏出,同时使温度保持恒定,直至移出 50 重量%的起始组合物,此时测定保留于容器中的组合物的蒸汽压。评定结果示于表 3 中。

[0176] 表 3

[0177]

组合物 重量%	初始 P (Psia)	初始 P (kPa)	渗漏 50%后 (Psia)	渗漏 50%后 (kPa)	ΔP (%)
HFO-1234yf/环丙烷 (25℃ 下)					
65.4/34.6	123.8	853.6	123.8	853.6	0.0%
80/20	121.8	839.8	120.4	830.1	1.1%
90/10	115.6	797.0	111.9	771.5	3.2%
99/1	101.0	696.4	99.7	687.4	1.3%
50/50	122.5	844.6	121.6	838.4	0.7%
30/70	117.9	812.9	114.6	790.1	2.8%
10/90	110.2	759.8	107.5	741.2	2.5%
1/99	105.6	728.1	105.2	725.3	0.4%
HFO-1234yf/丙烯 (25℃ 下)					
23.9/76.1	167.7	1156.3	167.7	1156.3	0.0%
10/90	167.1	1152.1	167.0	1151.4	0.1%
1/99	166.1	1145.2	166.1	1145.2	0.0%
40/60	166.8	1150.1	166.4	1147.3	0.2%
60/40	161.9	1116.3	158.7	1094.2	2.0%
80/20	147.8	1019.1	136.6	941.8	7.6%
85/15	141.0	972.2	127.4	878.4	9.6%
86/14	139.3	960.4	125.4	864.6	10.0%
87/13	137.6	948.7	123.4	850.8	10.3%
95/5	118.1	814.3	106.7	735.7	9.7%
97/3	111.2	766.7	103.0	710.2	7.4%
99/1	103.0	710.2	99.8	688.1	3.1%

[0178]

组合物 重量%	初始 P (Psia)	初始 P (kPa)	渗漏 50%后 (Psia)	渗漏 50%后 (kPa)	ΔP (%)
HFO-1234yf/HFC-152a/环丙烷 (25℃ 下)					
52.6/11.1/36.3	124.4	857.7	124.4	857.9	0.0%
98/1/1	101.2	697.8	99.9	688.8	1.3%
1/98/1	88.0	606.7	86.7	597.8	1.5%
1/1/98	106.5	734.3	105.6	728.1	0.8%
80/10/10	116.0	799.8	112.5	775.7	3.0%
10/80/10	104.2	718.4	97.4	671.6	6.5%
10/10/80	116.3	801.9	112.7	777.0	3.1%
60/20/20	121.6	838.4	119.9	826.7	1.4%
20/60/20	115.3	795.0	110.7	763.3	4.0%
20/20/60	121.8	839.8	120.7	832.2	0.9%
40/30/30	122.9	847.4	122.1	841.9	0.7%
30/40/30	121.5	837.7	120.2	828.8	1.1%
30/30/40	123.3	850.1	123.2	849.4	0.1%
10/40/50	121.6	838.4	121.4	837.0	0.2%
50/40/10	112.8	777.7	108.3	746.7	4.0%
5/90/5	96.1	662.6	91.0	627.4	5.3%
80/17/3	106.4	733.6	103.8	715.7	2.4%
60/37/3	104.5	720.5	101.6	700.5	2.8%
15/70/15	110.5	761.9	104.2	718.4	5.7%
HFO-1234yf/HFC-152a/丙烷 (0℃ 下)					
18.2/27.5/54.3	76.0	524.0	76.0	524.0	0.0%
98/1/1	48.3	333.0	46.0	317.2	4.8%
1/98/1	46.4	319.9	38.7	266.8	16.6%
1/1/98	69.4	478.5	69.1	476.4	0.4%
70/15/15	68.5	472.3	61.0	420.6	10.9%
70/5/25	72.5	499.9	69.4	478.5	4.3%
80/5/15	68.1	469.5	61.0	420.6	10.4%
50/25/25	72.9	502.6	69.5	479.2	4.7%
40/40/20	71.2	490.9	64.6	445.4	9.3%
60/20/60	71.2	490.9	65.9	454.4	7.4%
40/20/40	75.4	519.9	74.9	516.4	0.7%
30/10/60	75.6	521.2	75.4	519.9	0.3%
15/5/80	73.4	506.1	72.4	499.2	1.4%
5/5/90	71.6	493.7	70.6	486.8	1.4%
HFO-1234yf/134a/环丙烷 (25℃ 下)					
98/1/1	101.4	699.1	100.0	689.5	1.4%
80/10/10	118.7	818.4	114.7	790.8	3.4%
70/15/15	123.9	854.3	121.1	835.0	2.3%
60/20/20	127.4	878.4	125.8	867.4	1.3%
40/30/30	131.8	908.7	131.2	904.6	0.5%
20/40/40	134.3	926.0	133.4	919.8	0.7%
10/45/45	135.1	931.5	133.7	921.8	1.0%

[0179]

组合物 重量%	初始 P (Psia)	初始 P (kPa)	渗漏 50%后 (Psia)	渗漏 50%后 (kPa)	ΔP (%)
1/49/50	135.7	935.6	133.4	919.8	1.7%
10/85/5	117.3	808.8	107.7	742.6	8.2%
5/90/5	117.2	808.1	107.0	737.7	8.7%
1/98/1	103.3	712.2	99.6	686.7	3.6%
1/1/98	106.8	736.4	105.4	726.7	1.3%
5/5/90	113.2	780.5	107.5	741.2	5.0%
10/10/80	119.6	824.6	111.3	767.4	6.9%
20/20/60	128.2	883.9	122.6	845.3	4.4%
80/17/3	109.7	756.4	106.3	732.9	3.1%
20/60/20	133.2	918.4	131.0	903.2	1.7%

[0180] 表 3 表明哪种组合物与其中原组合物和 50 重量%被移除后的剩余组合物之间的蒸汽压差小于约 10%的那些组合物一样是近共沸的。

[0181] 实施例 2

[0182] 循环性能

[0183] 表 4 示出了本文所公开的各种制冷剂组合物与 HFC-134a、HCFC-22、R407C 和 HFO-1234yf 相比的冷却性能。在所述表中,Evap Pres 是蒸发器压力,Cond Pres 是冷凝器压力,Comp Exit T 是压缩机出口温度,COP 是性能系数(与能量效率类似),并且 Cap 为冷却容量。数据基于下列条件:

[0184]

冷凝器温度	54℃
蒸发器温度	4℃
过冷温度	4℃
返回气体温度	18℃
压缩机效率	70%

[0185] 表 4

[0186]

组合物	Evap pres, kPa	Cond pres, kPa	Comp exit temp, ℃	Cond/ Evap 平 均温度滑 移, ℃	COP	Cap, kJ/m ³	相对于 HFC- 134a 的 COP	相对于 HFC- 134a 的 Cap	适用作... 的替代物
HFC-134a	337	1458	85.3	0	3.016	2184	100%	100%	
HCFC-22	565	2128	109.6	0	2.970	3402	98%	156%	
R-407C	558	2286	97.0	4.2	2.830	3302	94%	151%	
HFO-1234yf	359	1429	73.6	0	2.876	2026	95%	93%	

[0187]

组合物	Evap pres, kPa	Cond pres, kPa	Comp exit temp, ℃	Cond/ Evap 平 均温度滑 移, ℃	COP	Cap, kJ/m ³	相对于 HFC- 134a 的 COP	相对于 HFC- 134a 的 Cap	适用作... 的替代物
HFO-1234yf/环丙烷 (97/3 重量%)	379	1489	75.0	0.5	2.873	2124	95%	97%	HFC- 134a
HFO-1234yf/环丙烷 (95/5 重量%)	390	1523	75.8	0.7	2.875	2182	95%	100%	HFC- 134a
HFO-1234yf/环丙烷 (90/10 重量%)	415	1590	77.6	0.8	2.887	2308	96%	106%	HFC- 134a
HFO-1234yf/环丙烷 (65.4/34.6 重量%)	465	1683	84.9	0	3.014	2642	100%	121%	HCFC-22 或 R407C
HFO-1234yf/丙烯 (97/3 重量%)	388	1531	75.0	1.3	2.855	2160	95%	99%	HFC- 134a
HFO-1234yf/丙烯 (95/5 重量%)	406	1593	75.9	1.9	2.834	2239	94%	103%	HFC- 134a
HFO-1234yf/丙烯 (90/10 重量%)	448	1728	77.7	2.7	2.801	2414	93%	111%	HFC- 134a
HFO-1234yf/丙烯 (23.9/76.1 重量%)	333	2256	89.0	0	2.860	3401	95%	156%	HCFC-22 或 R407C
HFO-1234yf/HFC- 152a/环丙烷 (80/17/3 重量%)	380	1503	79.3	0.4	2.934	2212	97%	101%	HFC- 134a
HFO-1234yf/HFC- 152a/环丙烷 (50/40/10 重量%)	399	1565	87.0	1.1	3.004	2408	100%	110%	HFC- 134a
HFO-1234yf/ HFC-152a (40/40/20 重量%)	496	1928	86.2	4.3	2.911	2862	97%	131%	HCFC-22 或 R407C
HFO-1234yf/HFC- 152a/丙烷 (50/25/25 重量%)	540	2025	83.2	2.5	2.815	2902	93%	133%	HCFC-22 或 R407C
HFC-1234yf/HFC- 134a/环丙烷 (80/17/3 重量%)	388	1542	76.8	0.6	2.897	2222	96%	102%	HFC- 134a
HFC-1234yf/HFC- 134a/环丙烷 (80/10/10 重量%)	423	1626	78.6	0.9	2.896	2371	96%	109%	HFC- 134a

[0188] 应当指出的是,如上所列的所有共混物均具有比纯 HFO-1234yf 高的冷却容量。此外,大多数共混物具有比 R407C(当前所用的可接受的制冷剂共混物)小的滑移。最后,能够看出,各种共混物是 HFC-134a、HCFC-22 或 R407C 的潜在替代物,如表 4 所示。

[0189] 实施例 3

[0190] 全球变暖潜势

[0191] 某些所公开组合物的全球变暖潜势 (GWP) 值示于表 5 中。列出纯组分的 GWP 以

供参考。HFC 和烃的所述值取自“Climate Change 2007-IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)Fourth Assessment Report on Climate Change”,题目为“Working Group 1 Report:“The Physical Science Basis””第 2 章第 212-215 页表 2.14 和 2.15 段。HFO-1234yf 和 HFO-1234ze 的所述值公布于 Papadimitriou 等人的 2007 年“Physical Chemistry Chemical Physics”第 9 卷第 1-13 页中。使用环丙烷 $GWP = 3(*)$ 的估值,因为在本文参考的表中没有列出数值。具体地讲,使用 100 年时间的水平值。按单独组分 GWP 值的加权平均数,计算包含一种以上组分的组合物的 GWP 值。

[0192] 表 5

[0193]

组分或组合物	GWP
比较实施例	
HCFC-22	1810
HFC-32	675
HFC-134a	1430
HFC-125	3500
HFC-227ea	3220
环丙烷	3*
丙烷	3.3
丙烯	1.8
正丁烷	4
异丁烷	4**
二甲基醚	1
HFO-1234yf	4
R404A	3922
R407C	1802
R410A	2088
R417A	2346
R419A	2969
R422D	2729
R423A	2281
R428A	3617

[0194]

组分或组合物	GWP
R437A	1806
R438A	2264
如下文所公开的组合物	
HFO-1234yf/环丙烷 (97/3 重量%)	4.0
HFO-1234yf/环丙烷 (95/5 重量%)	4.0
HFO-1234yf/环丙烷 (90/10 重量%)	3.9
HFO-1234yf/环丙烷 (65.4/34.6 重量%)	3.7
HFO-1234yf/丙烯 (97/3 重量%)	3.9
HFO-1234yf/丙烯 (95/5 重量%)	3.9
HFO-1234yf/丙烯 (90/10 重量%)	3.8
HFO-1234yf/丙烯 (23.9/76.1 重量%)	2.3
HFO-1234yf/HFC-152a/环丙烷 (80/17/3 重量%)	24
HFO-1234yf/HFC-152a/环丙烷 (50/40/10 重量%)	52
HFO-1234yf/HFC-152a/环丙烷 (52.6/11.1/36.3 重量%)	17
HFO-1234yf/HFC-152a/丙烷 (40/40/20 重量%)	52
HFO-1234yf/HFC-152a/丙烷 (50/25/25 重量%)	34
HFO-1234yf/HFC-152a/丙烷 (18.2/27.5/54.3 重量%)	38
HFO-1234yf/HFC-134a/环丙烷 (80/17/3 重量%)	246
HFO-1234yf/HFC-134a/环丙烷 (80/10/10 重量%)	147

[0195] 环丙烷的估计 GWP 值。

[0196] ** 基于正丁烷的值的异丁烷估计 GWP 值。

[0197] 上文所列的本文所公开组合物的 Gwp 值低于 HFC-134a 和 HCFC-22 以及当前所用制冷剂共混物 R404A、R407C、R410A 与上表所列其它的那些值。