



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201412965 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102128951

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl. : **C09K5/04 (2006.01)**

(30)優先權：2012/08/23 美國

61/692,314

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：麥諾 芭芭拉 哈維蘭 MINOR, BARBARA HAVILAND (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 68 頁

(54)名稱

含四氟丙烯、二氟甲烷、及可選擇地含二氟乙烷的冷媒混合物及其運用

REFRIGERANT MIXTURES COMPRISING TETRAFLUOROPROPENES, DIFLUOROMETHANE,
AND OPTIONALLY DIFLUOROETHANE AND USES THEREOF

(57)摘要

本發明揭示組成物。該等組成物由下列組成：(A)一冷媒組分，其主要由下列組成：(1)至少一具有一小於 400 之職業暴露限度(OEL)之冷媒；以及(2)一冷媒之組合物，各冷媒具有一大於 400 之 OEL，該組合物主要由下列組成：(i)至少一選自由 HFC-32 及 HFC-152a 所組成的群組之冷媒；以及(ii)反-HFO-1234ze；及可選擇地之(B)一非冷媒組分；其中該冷媒組分之組分(A)(2)係以足以為該冷媒組分提供一至少 400 之整體 OEL 之一量存在。該冷媒組分之冷媒混合物可用來作為亦包含非冷媒組分(如潤滑劑)之組成物中之組分、產生冷凍之方法中之組分、取代冷媒 R404A、R407A、R407F 或 R-507A 之方法中之組分及冷凍裝置中之組分。

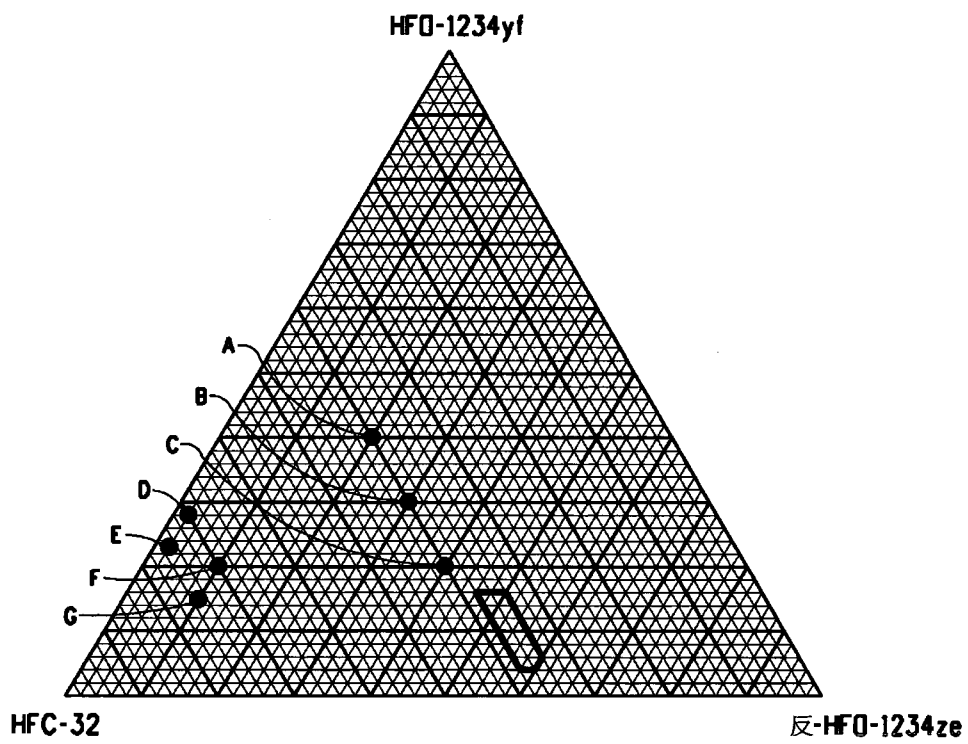


圖1



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201412965 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102128951

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl. : C09K5/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/23 美國

61/692,314

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：麥諾 芭芭拉 哈維蘭 MINOR, BARBARA HAVILAND (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 68 頁

(54)名稱

含四氟丙烯、二氟甲烷、及可選擇地含二氟乙烷的冷媒混合物及其運用

REFRIGERANT MIXTURES COMPRISING TETRAFLUOROPROPENES, DIFLUOROMETHANE,
AND OPTIONALLY DIFLUOROETHANE AND USES THEREOF

(57)摘要

本發明揭示組成物。該等組成物由下列組成：(A)一冷媒組分，其主要由下列組成：(1)至少一具有一小於 400 之職業暴露限度(OEL)之冷媒；以及(2)一冷媒之組合物，各冷媒具有一大於 400 之 OEL，該組合物主要由下列組成：(i)至少一選自由 HFC-32 及 HFC-152a 所組成的群組之冷媒；以及(ii)反-HFO-1234ze；及可選擇地之(B)一非冷媒組分；其中該冷媒組分之組分(A)(2)係以足以為該冷媒組分提供一至少 400 之整體 OEL 之一量存在。該冷媒組分之冷媒混合物可用來作為亦包含非冷媒組分(如潤滑劑)之組成物中之組分、產生冷凍之方法中之組分、取代冷媒 R404A、R407A、R407F 或 R-507A 之方法中之組分及冷凍裝置中之組分。

發明摘要

※ 申請案號：102128957

※ 申請日：102. 8. 13

※IPC 分類：C09K 5/04 (2006.01)

【發明名稱】 含四氟丙烯、二氟甲烷、及可選擇地含二氟乙烷的冷媒混合物及其運用

REFRIGERANT MIXTURES COMPRISING
TETRAFLUOROPROPENES, DIFLUOROMETHANE,
AND OPTIONALLY DIFLUOROETHANE AND USES
THEREOF

【中文】

本發明揭示組成物。該等組成物由下列組成：(A)一冷媒組分，其主要由下列組成：(1)至少一具有一小於 400 之職業暴露限度(OEL)之冷媒；以及(2)一冷媒之組合物，各冷媒具有一大於 400 之 OEL，該組合物主要由下列組成：(i)至少一選自由 HFC-32 及 HFC-152a 所組成的群組之冷媒；以及(ii)反-HFO-1234ze；及可選擇地之(B)一非冷媒組分；其中該冷媒組分之組分(A)(2)係以足以為該冷媒組分提供一至少 400 之整體 OEL 之一量存在。該冷媒組分之冷媒混合物可用來作為亦包含非冷媒組分（如潤滑劑）之組成物中之組分、產生冷凍之方法中之組分、取代冷媒 R404A、R407A、R407F 或 R-507A 之方法中之組分及冷凍裝置中之組分。

【英文】

In accordance with the present invention compositions are disclosed. The compositions consist of: (A) a refrigerant component consisting essentially of (1) at least one refrigerant having an OEL less than 400; and (2) a combination of refrigerants, each having an OEL greater than 400, consisting essentially of (i) at least one refrigerant selected from the group consisting of HFC-32 and HFC-152a; and (ii) trans-HFO-1234ze; and optionally (B) a non-refrigerant component; wherein component (A)(2) of the refrigerant component is present in an amount sufficient to provide an overall OEL for the refrigerant component of at least 400. The refrigerant mixtures of the refrigerant component are useful as components in compositions also containing non-refrigerant components (e.g. lubricants), in processes to produce refrigeration, in methods for replacing refrigerant R404A, R407A, R407F or R-507A, and in refrigeration apparatus.

【代表圖】

- **【本案指定代表圖】：**圖1。
- **【本代表圖之符號簡單說明】：**

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 含四氟丙烯、二氟甲烷、及可選擇地之二氟乙烷的冷媒混合物及其運用

REFRIGERANT MIXTURES COMPRISING
TETRAFLUOROPROPENES, DIFLUOROMETHANE,
AND OPTIONALLY DIFLUOROETHANE AND USES
THEREOF

【技術領域】

【0001】 本揭露涉及用於冷凍系統之組成物，其中該組成物包含四氟丙烯、二氟甲烷及可選擇地之二氟乙烷。本發明之組成物可用於產生冷卻之方法、取代冷媒之方法及冷凍裝置。

【先前技術】

【0002】 根據應蒙特婁議定書，必須將耗竭臭氧的氟氯碳化物(CFC)及氫氟氯碳化物(HCFC)逐步淘汰，因此冷凍工業於過去數十年來不斷尋找替代冷媒。多數冷媒製造者的解決方案，係氫氟碳化物(HFC)冷媒之商。新的 HFC 冷媒中以 HFC-134a 為目前最廣泛使用者，此種冷媒不具臭氧耗竭潛勢，因此不受蒙特婁議定書規範特定冷媒必須逐步淘汰之規定的影響。

【0003】 但進一步之環境規範最終可能造成某些 HFC 冷媒的全球停用。目前，產業在移動式空調使用的冷媒方面也受到全球暖化潛勢(GWP)相關規範的約束。若此等規範於未來擴大實施，例如用於固定式空調及冷凍系統，則於冷凍及空調產業各方面將展現更

大之冷媒需求。由於尚無法確定對於 GWP 的最終管制規範，已經迫使產業考慮多種候選的化合物與混合物。

【0004】 先前提出用以替代 HFC 冷媒與冷媒摻合物之冷媒包括 HFC-152a、純烴如丁烷或丙烷等，或「天然」冷媒如 CO₂。所提出之這些替代物各具有其問題，包括毒性、可燃性、低能量效率或需要進行主要設備之設計變更。新興替代物亦被提出以替代特別是 HCFC-22、R-134a、R-404A、R-507A、R-407C 與 R-410A。對於最終採用之 GWP 管制規範的不確定性，已經迫使產業考慮多種候選的化合物與混合物，其在低 GWP、大於 400 ppm 之職業暴露限度(OEL)、不可燃性及現存系統之性能參數之需求間達到平衡。

【發明內容】

【0005】 某些包含四氟丙烯、二氟甲烷及可選擇地之二氟乙烷之組成物已被發現具有適當性質，能被用來作為目前使用之較高 GWP 冷媒之替代物，特別是 R404A、R407A、R407F 及 R507A。

【0006】 根據本發明係揭示組成物。該等組成物由下列組成：
(A)一冷媒組分，其主要由下列組成：(1)至少一具有一小於 400 之職業暴露限度(OEL)之冷媒；以及(2)一冷媒之組合物，各冷媒具有一大於 400 之 OEL，該組合物主要由下列組成：(i)至少一選自由 HFC-32 及 HFC-152a 所組成的群組之冷媒；以及(ii)反-HFO-1234ze；及可選擇地之(B)一非冷媒組分；其中該冷媒組分之組分(A)(2)係以足以為該冷媒組分提供一至少 400 之整體 OEL 之一量存在。

【0007】 該冷媒組分之冷媒混合物可用來作為亦含有非冷媒組分（如潤滑劑）之組成物中之組分、產生冷凍之方法中之組分、取代冷媒 R404A、R407A、R407F 或 R-507A 之方法中之組分及冷凍裝置中之組分。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 為本發明主張之組成物範圍之一實施例及特定的其他已知資料點之圖。三角形之各頂點對應該標示組分 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 之 100%。

圖 2 以燃燒速度對 wt% HFO-1234 與 wt% HFC-152a 之比率作圖。此圖係用於預估含有 HFO-1234yf、HFC-32、HFC-152a 及反-HFO-1234yf 之組成物的燃燒速度。

【實施方式】

【0009】 在提出下述實施例之細節前，先對某些術語加以定義或闡明。

定義

【0010】 如本文中所用者，術語熱傳流體意指一種用於自一熱源攜帶熱至一散熱裝置的組成物。

【0011】 一熱源係定義為任何欲加入、傳遞、移動或移除熱之空間、位置、物體或主體。熱源之實例包括需要冷凍或冷卻之空間（開放或封閉），例如超市中的冷凍櫃或冰櫃、需要空調的建築空

間、工業用水冷凍器或者需要空調之汽車乘客隔間。在某些實施例中，該熱傳組成物可在整個傳遞過程中維持穩定狀態（亦即未蒸發或冷凝）。在其他實施例中，蒸發冷卻過程亦可利用熱傳組成物。

【0012】 一散熱裝置係定義為任何能夠吸收熱之空間、位置、物體或主體。蒸氣壓縮冷凍系統為此一散熱裝置的一個實例。

【0013】 冷媒係定義為一種熱傳流體，其在用於傳遞熱之循環中自液體經歷相改變成氣體，然後又變回液體。

【0014】 一熱傳系統為用以在一特定空間中產生一加熱或冷卻效果之系統（或裝置）。熱傳系統可為一移動式系統或一固定式系統。

【0015】 熱傳系統之實例為任何類型之冷凍系統及空調系統，包括但不限於空調機、冷凍櫃、冰箱、熱泵、水冷卻器、浸沒式蒸發冷卻器、直接膨脹冷卻器、走入式冷庫、移動式冰箱、移動式空調設備、除濕機及彼等之組合。

【0016】 如本文中所用者，移動式熱傳系統係指任何結合於一公路、鐵路、海上或空中運輸裝置之冷凍、空調機或加熱裝置。此外，移動式冷凍或空調機裝置包括獨立於任何移動載具且已知為「聯合運輸(intermodal)」系統的那些裝置。此類聯合運輸系統包括「貨櫃」（聯合海上/陸上運輸）以及「可換車廂(swap bodies）」（聯合公路/鐵路運輸）。

【0017】 如本文中所用者，固定式熱傳系統為操作期間位置固定之系統。固定式熱傳系統可結合於或連接至各式不同建築，或可

為位於門外之獨立裝置，例如清涼飲料販賣機。這些固定式應用可為固定式空調與熱泵，包括但不限於冷凍器、高溫熱泵、住宅用、商用或工業用空調系統(包括住宅用熱泵)，並且包括窗戶、無導管、管道中、終端機組(packaged terminal)以及位於外部但連結於該建築物，例如屋頂系統。在固定式冷凍應用中，所揭露之組成物可用於設備包括商用、工業用或住宅用冷凍機與冷凍器、製冰機、自供式冷卻器與冷凍器、浸沒式蒸發冷凍器、直接膨脹冷凍器、步入式及取放式(reach-in)冷卻器與冷凍器以及組合式系統。在某些實施例中，所揭露之組成物可用於超市冷凍系統。此外，固定式應用可利用一輔助循環系統，其使用一主要冷媒在一位置產生冷卻效果並經由一輔助熱傳流體傳遞到一遠端位置。

【0018】 冷凍能力（亦稱為冷卻能力）一詞定義為一蒸發器中每磅循環冷媒之冷媒焓變化，或該蒸發器中每單位體積冷媒蒸氣離開該蒸發器時冷媒所移除之熱（體積容量）。冷凍能力用來評量冷媒或熱傳遞組成物產生冷卻之能力。因此，能力愈高，產生之冷卻愈大。冷卻率意指每單位時間蒸發器內冷媒移除之熱。

【0019】 性能係數(COP)為移除的熱量除以操作該循環所需的能源輸入。COP 愈高，則能源效率愈高。COP 與能源效率比(EER)直接相關，EER 係指冷凍或空調設備在一組特定內部及外部溫度之效率評等。

【0020】 術語「過冷(subcooling)」係指一液體其溫度降至低於該液體在一給定壓力下之飽和點。該飽和點為蒸氣完全冷凝為一液

體之溫度，但過冷會持續冷卻該液體使其成為一較低溫液體（在該給定壓力下）。藉由冷卻一液體至低於該飽和溫度（或泡點溫度），可提高其淨冷凍能力。過冷因而改善一系統的冷凍能力與能量效率。過冷量為低於該飽和溫度之冷卻量（以度計）。

【0021】 過熱為定義加熱一蒸氣組成物超過其飽和蒸氣溫度多少之一術語(飽和蒸氣溫度為若冷卻該組成物，則形成第一滴液體時之溫度，亦稱為「露點」)。

【0022】 溫度滑移（temperature glide，有時僅稱為「滑移」）為一冷媒於一冷媒系統之一組件中之相變化過程之起始與結束溫度間的絕對差值，並且排除任何過冷或過熱。此術語可用於描述一近共沸或非共沸組成物之冷凝或蒸發。在提及一冷凍、空調或熱泵系統之溫度滑移時，通常所提供之平均溫度滑移為該蒸發器中之溫度滑移與該冷凝器中之溫度滑移之平均。

【0023】 所謂共沸組成物意指兩種或以上物質之恆沸混合物，其表現有如一單一物質。一種特徵化共沸組成物之方式為該液體之部分蒸發或蒸餾所產生之蒸氣具有與該液體（該蒸氣係蒸發或蒸餾自該液體）相同之組成，亦即該混合物蒸餾/回流時不會發生組成改變。恆沸組成物之特徵為具有共沸性質，因為相較於相同化合物之非共沸混合物，它們會展現一最高或最低沸點。在操作期間，共沸組成物在一冷凍或空調系統中不會發生分餾現象。此外，共沸組成物從一冷凍或空調系統漏出時不會發生分餾現象。

【0024】 類共沸組成物（亦通稱為「近共沸組成物」）為兩種或以上之物質的一實質上恆沸液體摻和物，其表現基本上有如一單一物質。一種特徵化類共沸組成物的方式是由液體之部分蒸發或蒸餾所產生的蒸氣與被蒸發或蒸餾的液體兩者具有實質上相同的組成，換言之，該摻合物在沒有發生實質組成改變的情形下蒸餾/回流。另一種特徵化類共沸組成物的方式是，該組成物的泡點蒸氣壓與露點蒸氣壓在一定溫度為實質上相同。於本文中，若於 50 重量百分比的組成物被移除後（例如透過蒸發或沸騰），在原組成物與被移除 50 重量百分比之原組成物後剩餘的組成物之間兩者的蒸氣壓差異小於百分之 10，則該組成物即定義為類共沸者。

【0025】 非共沸組成物是二或多種物質之混合物，其表現有如簡單混合物而非單一物質。一種特徵化非共沸組成物之方式為該液體之部分蒸發或蒸餾所產生之蒸氣具有實質上與該液體（該蒸氣係蒸發或蒸餾自該液體）不同之組成，亦即該混合物蒸餾/回流時會發生實質上的組成改變。另一種特徵化非共沸組成物之方式為在一特定溫度下，該組成物之泡點蒸氣壓與露點蒸氣壓實質上不同。在本文中，若一組成物例如藉由蒸發或煮沸而移除其 50 重量百分比後，該原始組成物與移除 50 重量百分比後之組成物間的蒸氣壓差大於約 10 百分比，則該組成物即為非共沸。

【0026】 如本文中所用者，術語「潤滑劑」意指任何添加至一組成物或一壓縮機（並且與任何熱傳系統中使用的任何熱傳組成物接觸）的材料，從而提供該壓縮機潤滑效果以幫助避免零件卡住。

【0027】 如本文中所用者，相容劑(*compatibilizer*)為可增進所揭露組成物之氫氟碳化物在熱傳系統潤滑劑中之溶解度的化合物。

在某些實施例中，該相容劑使回油(*oil return*)至該壓縮機之能力得以改善。在某些實施例中，該組成物係與一系統潤滑劑一起使用以降低富含油相之黏度。

【0028】 如本文中所用者，回油係指一熱傳組成物攜帶潤滑劑通過一熱傳系統並將潤滑劑帶回到該壓縮機之能力。亦即在使用中，該熱傳組成物將該壓縮機潤滑劑的某些部分帶離該壓縮機並進入該系統之其他部分的現象並非不尋常。在此類系統中，若該潤滑劑無法有效回到該壓縮機，則該壓縮機最終會因缺乏潤滑而故障。

【0029】 如本文中所用者，「紫外」染料係定義為一 UV 螢光或磷光組成物，其吸收在電磁光譜之紫外區或「近」紫外區的光。該 UV 螢光染料在一 UV 光照射下所產生之螢光可被偵測，該 UV 光係發射至少一些波長範圍在 10 奈米至約 775 奈米的輻射。

【0030】 可燃性術語意指一組成物燃燒與/或傳播火焰之能力。對於冷媒與其他熱傳組成物而言，可燃性下限(「LFL」)為空氣中熱傳組成物之最低濃度，其可在 ASTM (美國材料試驗協會) E681-04 所規定的測試條件下，透過空氣與組成物的均質混合物延續火焰。可燃性上限(「UFL」)為空氣中熱傳組成物之最高濃度，其可在相同測試條件下透過組成物與空氣的均質混合物延續火焰。為了被 ASHRAE (美國加熱冷凍空調協會) 分類為不可燃，一冷媒在

配製為液相與氣相時皆必須在 ASTM E681-04 條件下為不可燃，並且在漏出狀況期間所導致之液相與氣相亦皆須為不可燃。

【0031】 ASHRAE 亦對燃燒速度低於 10 cm/sec 之組成物給予「較低可燃性」之 2L 級可燃性分級。燃燒速度可藉由與 R-32 或 R-152a 之已知燃燒速度比較加以估計。

【0032】 全球暖化潛勢(GWP)為一種指數，其係以二氧化碳之一公斤排放為基準，評估一公斤特定溫室氣體之大氣排放的相對全球暖化貢獻。透過計算不同時間範圍之 GWP，可瞭解一特定氣體於大氣中留存時間之效應。通常以百年時間範圍之 GWP 為參考值。對於混合物，可基於各組分之個別 GWP 計算其加權平均數。

【0033】 臭氧耗竭潛勢(ODP)為一物質所造成臭氧耗竭之量化表示。ODP 為，一化學物對臭氧之衝擊相較於相當質量之 CFC-11（氟三氯甲烷）之衝擊的比率。因此，CFC-11 之 ODP 定義為 1.0。其他 CFCs 與 HCFCs 具有之 ODPs 範圍為 0.01 至 1.0。HFC 之 ODP 為零，因為它們不含氯。

【0034】 職業暴露限度(OEL)係指特定材料或材料類別在工作場所空氣中之物質可接受濃度上限。物質之 OEL 表示對於一工作天 8 小時、每周工作 5 天之工作生命期無不良健康影響之可接受暴露。OEL 400 ppm 或更高之冷媒被 ASHRAE 歸類為 A 級冷媒，表示毒性程度較低。OEL 低於 400 ppm 之冷媒被 ASHRAE 歸類為 B 級冷媒，表示毒性程度較高。其他產業使用不同術語，包括 TLV-TWA（時間權重平均低限值）、WEEL（工作環境暴露限值）及 PEL（允許暴露

限值)。混合物之 OEL 為各個別組分之莫耳分率(mf)除以各自 OEL 之倒數相加。方程式為：

$$1/(mf_1/OEL_1 + mf_2/OEL_2 + \dots + mf_n/OEL_n)$$

其中 mf_n 為組分「n」之莫耳分率， OEL_n 為組分「n」之 OEL。

【0035】 為了被 ASHRAE 分類為 A 級低毒性，冷媒調配物在原始配製及漏出狀況皆必須具有高於 400 之 OEL。按照 ASHRAE 標準 34-2010，發展標稱配方並給予製造公差（因為生產實務上不會製造完全相同之配方）。選擇最不利配方(WCF)以代表根據該等個別組分之 OEL 可能最具毒性之在這些公差內之配方。WCF 之改變係於數種條件下進行蒸氣洩漏測定，其中一例係以充滿 90%質量之鋼瓶在 WCF 之泡點溫度+ 10 度 C 或在-40 度 C 下（視何者為高）按照標準進行洩漏。還有一些其他狀況條件被描述，產生最不利 WCF 之狀況條件被用於該項分析。蒸氣洩漏條件持續直到該調配物達到大氣壓力，測定最不利分餾配方(WCFF)顯示預期具有最低 OEL 之殘餘液體或蒸氣組成物。若該按配方調配及該 WCFF 之組成物的 OEL 高於 400 ppm，則被視為 A 級低毒性冷媒組成物。若該按配方調配或該 WCFF 之組成物的 OEL 低於 400 ppm，則被視為 B 級高毒性冷媒組成物。

【0036】 如本文所用之術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其他變型意欲涵蓋非排他性的包括物。例如，含有清單列出的複數元素的一組合物、製程、方法、製品或裝置不一定僅限於清單上

所列出的這些元素而已，而是可以包括未明確列出或是該組合物、製程、方法、製品或裝置固有的其他元素。此外，除非有相反明確說明，「或」是指涵括性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如，以下任何一種情況均滿足條件 A 或 B：A 是真實的（或存在的）且 B 是虛假的（或不存在的），A 是虛假的（或不存在的）且 B 是真實的（或存在的），以及 A 和 B 都是真實的（或存在的）。

【0037】 連接詞「由……所組成」(consisting of)排除任何未具體說明之元件、步驟或組分。若用於申請專利範圍，除了通常與其相關之雜質外，此語應將該項申請專利範圍侷限於其所列舉材料之範圍。當「由……構成」這一措辭出現在一請求主文之一子句中，而非立即跟隨在前文之後時，其僅限制在該子句中提出的元件；整體而言並未在請求項中排除其他元素。

【0038】 該連接詞「主要由……所組成」(consisting essentially of)係用於定義一包括文字所揭露者以外之材料、步驟、特徵、組分或元件的組成物、方法或裝置，前提是該等額外包括之材料、步驟、特徵、組分或元件確實實質上影響本發明基本及新穎特徵。「主要由……所組成」一語之涵義介於「包含」與「由……所組成」之間。通常，冷媒混合物之組分及冷媒混合物本身可包含少量（如少於約 0.5 總重量百分比）之雜質及/或副產物（例如來自冷媒組分之製造或自其他系統再生冷媒組分），該雜質及/或副產物不會實質影響該冷媒混合物之新穎及基本特徵。舉例來說，HFC-134a 可能包含少量之 HFC-134，其為製造 HFC-134a 之副產物。關於本發明應特別注

意反-HFO-1234ze，其可為生產 HFO-1234yf 之某些過程的副產物(見例如 US2009/0278075)。然而，應注意本發明之某些實施例藉由將反-HFO-1234ze 稱為分開組分以包含反-HFO-1234ze，不論其存在(單獨或與其他本身不會實質影響該冷媒混合物之新穎及基本特徵之雜質及/或副產物一起) 是否實質影響該冷媒混合物之新穎及基本特徵。

【0039】 若申請人以開放式用語如「包含」定義一發明或其部分，則表示(除非另有說明) 該敘述應解讀為亦以「主要由……所組成」或「由……所組成」描述該發明。

【0040】 又，使用「一」或「一個」來描述本文所述的元件和組件。這樣做僅僅是為了方便，並且對本發明範疇提供一般性的意義。除非很明顯地另指他意，這種描述應被理解為包括一個或至少一個，並且該單數也同時包括複數。

【0041】 除非另有定義，本文所用之所有技術與科學術語均與本發明所屬技術領域具有一般知識者所通常理解的意義相同。雖然類似或等效於本文所述者之材料可用於實施或測試該所揭示組成物的實施例，但合適之方法及材料係如下如述。除非引用特定段落，否則本文中所提及之所有公開案、專利申請案、專利及其他參考文獻均以引用方式全文併入本文中。在發生衝突的情況下，以包括定義在內之本說明書為準。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而不意欲為限制拘束。

【0042】 2,3,3,3-四氟丙烯亦可稱為 HFO-1234yf、HFC-1234yf 或 R1234yf。HFO-1234yf 可由該項技術領域中之習知方法製得，例如脫氫氟化 1,1,1,2,3-五氟丙烷(HFC-245eb)或 1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)。

【0043】 二氟甲烷（HFC-32 或 R-32）為商購可得或者可由該項技術領域中之習知方法製得，例如脫氯氟化二氯甲烷。

【0044】 1,1-二氟乙烷（HFC-152a 或 R-152a）為商購可得或可由該項技術領域中之習知方法製得，例如藉由在催化劑存在下與 HF 反應之氯乙烯的脫氯加氫氟化。

【0045】 1,3,3,3-四氟丙烯（反-HFO-1234ze）可藉由脫氫氟化 1,1,1,2,3-五氟丙烷（HFC-245eb、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ ）或 1,1,1,3,3-五氟丙烷（HFC-245fa、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ ）製備。該脫氫氟化反應可發生在有或無催化劑存在之蒸氣相，亦可藉由與腐蝕劑（如 NaOH 或 KOH）反應而發生於液相。這些反應更詳細描述於美國專利公開號 2006/0106263，其藉由參照方式納入此處。HFO-1234ze 可能以順式-或反式-二種構形異構物（亦分別稱為 E-及 Z-異構物）之一種存在。反-HFO-1234ze 可自某些氟碳化合物製造商（如 Honeywell International Inc., Morristown, NJ）購得。

組成物

【0046】 本發明揭示由下列組成之組成物：(A)一冷媒組分，其主要由下列組成：(1)至少一具有一小於 400 之職業暴露限度(OEL)

之冷媒；以及(2)一冷媒之組合物，各冷媒具有一大於 400 之 OEL，該組合物主要由下列組成：(i)至少一選自由 HFC-32 及 HFC-152a 所組成的群組之冷媒；以及(ii)反-HFO-1234ze；及可選擇地之(B)一非冷媒組分；其中該冷媒組分之組分(A)(2)係以足以為該冷媒組分提供一至少 400 之整體 OEL 之一量存在。

【0047】 在一實施例中，該冷媒組分之最不利分餾配方(WCFF)具有一至少 400 之整體 OEL。

【0048】 在另一實施例中，該組成物之整體冷媒組分之燃燒速度係小於 10 cm/sec。

【0049】 在一實施例中，該冷媒組分具有一小於 600 之全球增溫潛勢(GWP)。在另一實施例中，該冷媒組分具有一小於 500 之全球增溫潛勢(GWP)。在另一實施例中，該冷媒組分具有一小於 300 之全球增溫潛勢(GWP)。

【0050】 組分(A)(1)係選自 OEL 小於 400 之冷媒化合物。該等冷媒化合物包括烯冷媒。烯冷媒包括 1,1,1,2,3-五氟丙烯(HFO-1225ye)及 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。在一實施例中，組分(A)(1)主要由 HFO-1234yf 組成。

【0051】 在一實施例中，該組成物之冷媒組分適合用來作為 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之替代物，且主要由 4 至 32 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 HFC-32 及約 32 至約 60 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。在另一實施例中，該組成物之冷媒組分主要由包含 4 至 16 重量百分比、4 至 17 重量百分比、4

至 18 重量百分比、4 至 19 重量百分比或 4 至 20 重量百分比之 HFO-1234yf 的 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 之混合物組成。同樣在另一實施例中，該冷媒組分包含 34 至 37 重量百分比、34 至 36 重量百分比或 34 至 35 重量百分比之 HFC-32。又在另一實施例中，該冷媒組分包含 40 至 60 重量百分比、42 至 60 重量百分比、44 至 60 重量百分比、46 至 60 重量百分比或 48 至 60 重量百分比之反-HFO-1234ze。

【0052】 在一實施例中，該組成物之冷媒組分主要由 4 至 16 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 HFC-32 及約 48 至約 60 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。

【0053】 在一實施例中，該組成物之冷媒組分主要由 4 至 8 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 HFC-32 及約 56 至約 60 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。

【0054】 圖 1 顯示本發明主張之組成物的範圍之一實施例，即 4 至 16 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 HFC-32 及 48 至 60 重量百分比之反-HFO-1234ze，並不納入先前揭示之組成物。圖 1 中之點所顯示之組成物為：

A 40 重量% HFO1234yf、40 重量% HFC-32 及 20 重量%反-HFO-1234ze；

B 30 重量% HFO1234yf、40 重量% HFC-32 及 30 重量%反-HFO-1234ze；

C 20 重量% HFO1234yf、40 重量% HFC-32 及 40 重量%反-HFO-1234ze；

D 28 重量% HFO1234yf、70 重量% HFC-32 及 2 重量%反-HFO-1234ze；

E 23 重量% HFO1234yf、75 重量% HFC-32 及 2 重量%反-HFO-1234ze；

F 20 重量% HFO1234yf、70 重量% HFC-32 及 10 重量%反-HFO-1234ze；以及

G 15 重量% HFO1234yf、75 重量% HFC-32 及 10 重量%反-HFO-1234ze。

【0055】 組成物 A 至 G 全都不在此處主張之範圍內。除此之外，已發現組成物 A 至 G 會以產生 OEL 小於 400 之組成物的方式分餾（若設定 HFO-1234yf 為 100 或更低）。因此，當 HFO-1234yf 之 OEL 被設定在 100 或更低，組成物 A 至 G 將被 ASHRAE（按照 ASHRAE 標準 34）分類為 B 級冷媒。

【0056】 包含 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 之本發明之組成物提供標稱組成物及 OEL 超過 400 ppm 之 WCFE 組成物，其按 ASHRAE 標準 34-2010 屬於 A 級低毒性。此外，這些組成物具有小於 10 cm/sec 之燃燒速度，因此根據 ASHRAE 標準 34-2010 屬於 2L 低可燃性分級。

【0057】 在另一實施例中，該組成物之冷媒組分適合用來作為 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之替代物，且主要由 5 至 39 重量

百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 HFC-32、約 10 至 16 重量百分比之 HFC-152a 及約 13 至約 45 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。在另一實施例中，該組成物之冷媒組分主要由包含 5 至 19 重量百分比、5 至 20 重量百分比、5 至 21 重量百分比、5 至 25 重量百分比、5 至 28 重量百分比、5 至 30 重量百分比、5 至 33 重量百分比或 5 至 35 重量百分比之 HFO-1234yf 的 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 之混合物組成。同樣在另一實施例中，該冷媒組分包含 34 至 37 重量百分比、34 至 36 重量百分比或 34 至 35 重量百分比之 HFC-32。同樣在另一實施例中，該冷媒組分包含 11 至 16 重量百分比之 HFC-152a。又在另一實施例中，該冷媒組分包含 18 至 45 重量百分比、20 至 45 重量百分比、23 至 45 重量百分比、28 至 45 重量百分比、30 至 45 重量百分比或 32 至 45 重量百分比之反-HFO-1234ze。

【0058】 在一實施例中，該組成物之冷媒組分主要由 5 至 19 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 HFC-32、11 至 16 重量百分比之 HFC-152a 及約 32 至約 45 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。

【0059】 在一實施例中，該組成物之冷媒組分主要由 5 至 9 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 HFC-32、12 至 16 重量百分比之 HFC-152a 及約 41 至約 45 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。

【0060】 包含 HFO-1234yf、HFC-32、HFC-152a 及反-HFO-1234ze 之本發明之組成物提供標稱組成物及 OEL 超過 400 ppm 之 WCFF 組成物，其按 ASHRAE 標準 34 屬於 A 級低毒性。此外，這些組成物具有小於 10 cm/sec 之燃燒速度，因此根據 ASHRAE 標準 34 屬於 2L 低可燃性分級。

【0061】 在一實施例中，組分(A)(1)係選自具有一約 200 或小於 200 之 OEL 之冷媒。該等冷媒可能包括 HFO-1225ye 及 HFO-1234yf。在另一實施例中，組分(A)(1)係選自具有一約 100 或小於 100 之 OEL 之冷媒。該等冷媒可能包括 HFO-1225ye 及 HFO-1234yf。

【0062】 HFO-1234yf 與包含 HFO-1234yf 之混合物皆被認為是低 GWP 替代物，藉以取代某些具有相對高 GWP 之冷媒與冷媒混合物。特別是，R-404A(ASHRAE 指定為含有 44 wt% HFC-125、52 wt% HFC-143a (1,1,1-三氟乙烷)與 4 wt% HFC-134a 之混合物)之 GWP 為 3922 並且將會需要替代物。再者，R-507A (ASHRAE 指定為含有 50 wt% HFC-125 與 50 wt% HFC-143a 之混合物)具有與 R404A 近乎相同之性質而可使用於許多 R404A 系統，其 GWP 等於 3985，因此無法作為 R404A 之較低 GWP 替代物，而其本身亦需要替代物。R407A (ASHRAE 指定為 20 重量百分比 R32、40 重量百分比 R125 (五氟乙烷)與 40 重量百分比 R134a 之摻合物)及 R407F(ASHRAE 指定為 30 重量百分比 R32、30 重量百分比 R125 (五氟乙烷)與 40 重量百分比 R134a 之摻合物)之 GWP 分別為 2107 及 1825，兩者也

都需要被替代。本發明之組成物為目前使用之所有這些冷媒提供低 GWP 替代物。

【0063】 在一些實施例中，除了四氟丙烯、二氟甲烷及可選擇地之二氟乙烷之外，該揭示之組成物可能包含可選擇地之非冷媒組分。

【0064】 在某些實施例中，本文中所揭露之組成物中的選擇性非冷媒組分（本文中亦稱為添加劑）可包含一種或以上之組分，該組分係選自由潤滑劑、染料（包括 UV 染料）、助溶劑、相容劑、安定劑、示蹤劑、全氟聚醚、抗磨劑、極壓劑(extreme pressure agent)、腐蝕與氧化抑制劑、金屬表面能降低劑、金屬表面去活化劑、自由基清除劑、發泡控制劑、黏度指數增進劑、流點抑制劑(pour point depressants)、清潔劑、黏度調整劑與上述組分之混合物所組成之群組。實際上，許多這些選擇性非冷媒組分適於一種或以上之這些分級，並且可具有使其達到一種或以上之性能特徵的性質。

【0065】 在一些實施例中，一或多種非冷媒組分相對於整體組成物以少量存在。在某些實施例中，在所揭露組成物中之添加劑濃度量係小於約 0.1 重量百分比至多達約 5 重量百分比之總組成物。在本發明之某些實施例中，在所揭露組成物中之添加劑存在量為介於約 0.1 重量百分比至約 5 重量百分比之總組成物，或介於約 0.1 重量百分比至約 3.5 重量百分比之量。所揭露組成物選用之（多種）添加劑組分係依用途與/或個別設備組件或系統要求而選擇。

【0066】 在某些實施例中，該潤滑劑為一礦物油潤滑劑。在某些實施例中，該礦物油潤滑劑係選自由石蠟（包括直碳鏈飽和烴、分枝碳鏈飽和烴與上述物質之組合）、環烷（包括飽和環狀與環結構）、芳族（具有含有一個或以上之環的不飽和烴者，其中該一個或以上之環的特徵為交替出現的碳-碳雙鍵）以及非烴類（含有原子如硫、氮、氧及上述原子之混合的分子者）以及上述物質之混合物及組合所組成之群組。

【0067】 某些實施例可含有一種或以上之合成潤滑劑。在某些實施例中，該合成潤滑劑係選自於經烷基取代芳族化物（例如被直鏈、支鏈或直鏈及支鏈烷基混合物取代之苯或萘，通常稱為烷基苯）、合成石蠟及環烷、聚(阿伐烯烴)、聚甘醇（包括聚烷甘醇）、二元酸酯、聚酯、多元酯、新戊酯、聚乙烯醚(PVE)、聚矽氧、矽酸酯、氟化化合物、磷酸酯、聚碳酸酯及其混合物（即本段落中揭示之任何潤滑劑的混合物）所組成之群組。

【0068】 本文中所揭露之潤滑劑可為商購可得之潤滑劑。舉例而言，潤滑劑可為石蠟性礦物油，購自 BVA Oils 之 BVM 100 N；購自 Crompton Co.，商標為 Suniso[®] 1GS、Suniso[®] 3GS 及 Suniso[®] 5GS 之環烷礦物油；購自 Pennzoil，商標為 Sontex[®] 372LT 之環烷礦物油；購自 Calumet Lubricants，商標為 Calumet[®] RO-30 之環烷礦物油；購自 Shrieve Chemicals，商標為 Zerol[®] 75、Zerol[®] 150 及 Zerol[®] 500 之直鏈烷苯；以及購自 Nippon Oil 名為 HAB 22 之支鏈烷苯；聚醇酯(POE)，商標名為 Castrol[®] 100，購自 Castrol, United

Kingdom; 聚烷甘醇(PAGs), 例如 RL-488A, 購自 Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan); 以及其混合物, 即本段落中揭示之任何潤滑劑的混合物。

【0069】 與本發明一起使用之潤滑劑可設計為與氫氟碳化物冷媒一同使用, 並且在壓縮冷凍與空調裝置之操作條件下, 可與本文中所揭露之組成物互溶。在某些實施例中, 該潤滑劑係藉由考量一給定之壓縮機要求下與該潤滑劑將曝露之環境下而選擇。

【0070】 在包括一潤滑劑之本發明實施例中, 該潤滑劑之存在量相對於總組成物為低於 5.0 重量百分比。在其他實施例中, 潤滑劑的存在量係介於總組成物的約 0.1 及 3.5 重量百分比之間。

【0071】 儘管本文中已揭露上述組成物之重量比例, 應理解在某些熱傳系統中雖然已使用該組成物, 但此熱傳系統之一個或以上之設備組件仍可能需要額外之潤滑劑。例如, 在某些冷凍、空調與熱泵系統中, 可將潤滑劑注入該壓縮機與/或該壓縮機之潤滑劑貯槽。此潤滑劑為存在於此一系統之冷媒中的潤滑添加劑以外者。在使用中, 該冷媒組成物在該壓縮機中時, 可能拾取某些量之設備潤滑劑而改變其冷媒-潤滑劑組成並與其起始比例不同。

【0072】 在此類熱傳系統中, 即使該潤滑劑大多數留置於該系統之壓縮機部分中, 整個系統仍可含有一具有下列條件之總組成, 即多達約 75 重量百分比至少至約 1.0 重量百分比的組成物為潤滑劑。在某些系統中(例如超市冷凍展示櫃), 該系統可含有約 3 重量

百分比潤滑劑（在該冷媒組成物注入系統前已存在之任何潤滑劑以外者）與 97 重量百分比冷媒。

【0073】 與本發明之組成物一起使用之非冷媒組分可能包括至少一種染料。該染料可為至少一種紫外(UV)染料。該 UV 染料可為一螢光染料。該螢光染料可選自由萘二甲醯亞胺(naphthalimides)、芘、香豆素、蔥、菲(phenanthracenes)、【□+山】【□+星】(xanthenes)、硫【□+山】【□+星】(thioxanthenes)、萘并【□+山】【□+星】(naphthoxanthenes)、螢光黃及該染料之衍生物與上述物質之組合，該組合意指此段落中所揭露之任何前述染料或其衍生物的混合物。

【0074】 在某些實施例中，所揭露組成物含有約 0.001 重量百分比至約 1.0 重量百分比 UV 染料。在其他實施例中，該 UV 染料之存在量為約 0.005 重量百分比至約 0.5 重量百分比；而在其他實施例中，該 UV 染料之存在量為約 0.01 重量百分比至約 0.25 重量百分比之總組成物。

【0075】 UV 染料藉由使他人可觀察到染料在一裝置（例如冷凍裝置、空調機或熱泵）之洩漏點或洩漏點附近所發出的螢光，而成為偵測組成物漏出的有用組分。該 UV 發射（例如來自該染料之螢光）可在一紫外光照射下而觀察到。因此，若一含有此一 UV 染料之組成物自一裝置的特定點洩漏，可在該洩漏點或該洩漏點附近偵測到螢光。

【0076】 可與本發明組成物一起使用之另一非冷媒組分可包括至少一種助溶劑，該助溶劑係選用以改善一種或以上之染料在所揭露組成物中之溶解度。在某些實施例中，染料對助溶劑的重量比範圍為約 99:1 至約 1:1。該助溶劑包括至少一選自於由以下物質所組成群組之化合物：烴、烴醚、聚氧伸烷二醇醚（例如二丙二醇二甲醚）、醯胺、腈、酮、氯碳化物（例如二氯甲烷、三氯乙烯、氯仿或其混合物）、酯、內酯、芳香酯、氟醚及 1,1,1-三氟烷及其混合物，即本段落中揭示助溶劑之任一種混合物。

【0077】 在一些實施例中，該非冷媒組分包含至少一種相容劑以改善一或多種潤滑劑與該揭露組成物之相容性。該相容劑包括至少一種化合物，該化合物係選自由烴、烴醚、聚氧伸烷二醇醚（例如二丙二醇二甲醚）、醯胺、腈、酮、氯碳化物（例如二氯甲烷、三氯乙烷、氯仿或上述物質之混合物）、酯、內酯、芳族醚、氟醚、1,1,1-三氟烷與上述物質之混合物所組成之群組，該混合物意指此段落所揭露之任何相容劑的混合物。

【0078】 該助溶劑與/或相容劑可選自由烴醚（由僅含碳、氫與氧之醚所組成，例如二甲醚(DME)）及其混合物所組成之群組，該混合物意指此段落所揭露之任何烴醚的混合物。

【0079】 該相容劑可為線性或環狀脂族或芳族烴相容劑且含有 6 至 15 個碳原子。該相容劑可為至少一種烴，其可選自由至少己烷、辛烷、壬烷與癸烷等所組成之群組。市售烴相容劑包括但不限於購自 Exxon Chemical (USA)商標為 Isopar[®] H 者（其為十一烷(C₁₁)

及十二烷(C₁₂)之混合物(一種高純度 C₁₁ 至 C₁₂ 異石蠟性)、Aromatic 150 (為 C₉ 至 C₁₁ 芳香烴)、Aromatic 200 (為 C₉ 至 C₁₅ 芳香烴)及 Naptha 140 (為 C₅ 至 C₁₁ 石蠟、環烷及芳香烴之混合物)及其混合物，該混合物意指此段落所揭露之任何烴的混合物。

【0080】 該相容劑另可為至少一種聚合性相容劑。該聚合性相容劑可為氟化與非氟化丙烯酸酯之一雜亂共聚物，其中該聚合物包含至少一種單體之重複單元，該單體係表示為式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^4$ 以及 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}^6$ ，其中 X 為氧或硫；R¹、R³ 與 R⁵ 係獨立選自由 H 與 C₁-C₄ 烷基自由基所組成之群組；並且 R²、R⁴ 與 R⁶ 係獨立選自由含有 C 與 F 之碳鏈為主之基團所組成之群組，並且可進一步含有、H、Cl、醚氧或硫（以硫醚之形式）、亞砷或砷基團與上述物質之混合物。此類聚合性相容劑之實例包括市售者，如來自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE, 19898, USA)，其商標為 Zonyl[®] PHS。Zonyl[®] PHS 為一雜亂共聚物，由聚合 40 重量百分比 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m\text{F}$ （亦稱為 Zonyl[®] 氟甲基丙烯酸酯或 ZFM，其中 m 為 1 至 12，主要為 2 至 8）與 60 重量百分比甲基丙烯酸月桂酯（ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ，亦稱為 LMA）而製得。

【0081】 在某些實施例中，該相容劑組分含有約 0.01 至 30 重量百分比（基於相容劑總量）的一添加劑，其降低發現於熱交換器中之金屬銅、鋁、鋼或其他金屬或金屬合金的表面能，而在某種程度上降低潤滑劑對金屬的黏附性。金屬表面能降低劑之實例包括商

購可得者，如來自 DuPont 並以 Zonyl® FSA、Zonyl® FSP 與 Zonyl® FSJ 為商標者。

【0082】 另一可與本發明之組成物一起使用之非冷媒組分可能為一金屬表面去活化劑。該金屬表面去活化劑係選自由（草醯基雙(苯亞甲基)醯肼(CAS 登錄號 6629-10-3)、N,N'-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基氫桂皮醯基肼(CAS 登錄號 32687-78-8)、2,2'-草醯胺基雙-乙基-(3,5-二-三級丁基-4-羥基氫桂皮酸酯(CAS 登錄號 70331-94-1)、N,N'-(二亞柳基)-1,2-二胺基丙烷(CAS 登錄號 94-91-7)與乙二胺四-乙酸(CAS 登錄號 60-00-4)及其鹽與上述物質之混合物，該混合物意指此段落中所揭露之任何金屬表面去活化劑的混合物。

【0083】 與本發明組成物一起使用之非冷媒組分另可為一安定劑，其係選自由受阻(hindered)酚、硫磷酸鹽、丁基化三苯基偶磷硫磺酸鹽(butylated triphenylphosphorothionates)、有機磷酸鹽或亞磷酸鹽、芳基烷基醚、萜烯、類萜、環氧化物、氟化環氧化物、環氧丙烷(oxetanes)、抗壞血酸、硫醇、內酯、硫醚、胺、硝基甲烷、烷基矽烷、二苯基酮衍生物、芳基硫化物、二乙烯基對酞酸、二苯基對酞酸、離子液體與上述物質之混合物，該混合物意指此段落中所揭露之任何安定劑的混合物。

【0084】 所述安定劑係可選自由以下項目所組成之群組：生育酚；氫醌；三級丁基氫醌；單硫磷酸鹽；二硫磷酸鹽，商購得自 Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland（以下簡稱 Ciba），其商標為

Irgalube[®] 63；二烷基硫磷酸酯，商購得自 Ciba，商標分別為 Irgalube[®] 353 及 Irgalube[®] 350；丁基化三苯基硫代磷酸酯，商購得自 Ciba，其商標為 Irgalube[®] 232；胺磷，商購得自 Ciba，其商標為 Irgalube[®] 349 (Ciba)；受阻亞磷酸鹽，商購可得自 Ciba 並名為 Irgafos[®] 168 及參-(二-三級-丁基苯基)亞磷酸鹽，商購可得自 Ciba 並以 Irgafos[®] OPH 為商標；(二-正-辛基亞磷酸鹽)；與異癸基二苯基亞磷酸鹽，商購可得自 Ciba 並以 Irgafos[®] DDPP 為商標；磷酸三烷基酯，例如磷酸三甲基酯、磷酸三乙基酯、磷酸三丁基酯、磷酸三辛基酯與磷酸三(2-乙基己基酯)；磷酸三芳基酯，包括磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯與磷酸三荏基酯(trixylenyl phosphate)；與混合之烷基-芳基磷酸鹽，包括磷酸異丙苯基酯(IPPP)與磷酸雙(三級丁基苯基)苯基酯(TBPP)；丁基化三苯基磷酸酯，如該些商標為 Syn-O-Ad[®] 包括 Syn-O-Ad[®] 8784 之可商購者；三級丁基化三苯基磷酸酯，如該些商標為 Durad[®] 620 之可商購者；異丙基化三苯基磷酸酯，如該些商標為 Durad[®] 220 及 Durad[®] 110 之可商購者；苯甲醚；1,4-二甲氧基甲苯；1,4-二乙氧基甲苯；1,3,5-三甲氧基甲苯；月桂油烯、別羅勒烯、檸檬烯（特別是 d-檸檬烯）；視網醛；蒎烯；薄荷腦；香葉草醇；茵綠烯醇；植醇；維生素 A；萜品烯； δ -3-萜烯(delta-3-carene)；萜品油烯；茴香萜；葑烯；雙戊烯；類胡蘿蔔素，如番茄紅素、貝他胡蘿蔔素與葉黃素，如玉米黃質；類視色素，如環氧維生素 A 與異維生素 A；苡烷；1,2-環氧丙烷；1,2-環氧丁烷；正丁基環氧丙基醚；三氟甲基環氧丙烷；1,1-二(三氟甲基)環氧丙烷；3-乙基-3-羥甲基-

氧環丁烷，如 OXT-101 (Toagosei Co., Ltd); 3-乙基-3-((苯氧基)甲基)-氧環丁烷，如 OXT-211 (Toagosei Co., Ltd); 3-乙基-3-((2-乙基-己氧基)甲基)-氧環丁烷，如 OXT-212 (Toagosei Co., Ltd); 抗壞血酸；甲硫醇(甲基硫醇)；乙硫醇(乙基硫醇)；輔酶 A；二巯基琥珀酸(dimercaptosuccinic acid, DMSA)；葡萄柚硫醇((R)-2-(4-甲基環己-3-烯基)丙烷-2-硫醇))；半胱胺酸((R)-2-胺基-3-硫基-丙酸)；硫辛醯胺(1,2-二噻【口+束】-3-戊醯胺)；5,7-雙(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，商購可得自 Ciba 並以 Irganox[®] HP-136 為商標；苄基苯基硫醚；二苯基硫醚；二異丙胺；3,3'-硫二丙酸二(十八基)酯，商購可得自 Ciba 並以 Irganox[®] PS 802 (Ciba)為商標；3,3'-硫二丙酸二(十八基)酯，商購可得自 Ciba 並以 Irganox[®] PS 800 為商標；二-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，商購可得自 Ciba 並以 Tinuvin[®] 770 為商標；聚-(N-羥乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基-哌啶基琥珀酸酯，商購可得自 Ciba 並以 Tinuvin[®] 622LD (Ciba)為商標；雙牛脂甲基胺；雙牛脂胺；苯基-阿伐-蔡胺；雙(二甲基胺基)甲矽烷(DMAMS)；參(三甲基矽烷基)矽烷(TTMSS)；乙烯基三乙氧基矽烷；乙烯基三甲氧基矽烷；2,5-二氟二苯基酮；2',5'-二羥基苯乙酮；2-胺基二苯基酮；2-氯基二苯基酮；苄基苯基硫醚；二苯基硫醚；二苄基硫醚；離子液體；與上述物質之混合物與組合。

【0085】 與本發明組成物一起使用之添加劑可另為一離子液體安定劑。該離子液體安定劑可選自由下列所組成之群組：在常溫（約 25℃）下為液體之有機鹽、含有選自由吡啶陽離子、嗒【口+

井】陽離子、嘧啶陽離子、吡【口+井】陽離子、咪唑啉陽離子、吡
 啉陽離子、噻唑啉陽離子、【口+𠂔】啉陽離子及三唑啉陽離子
 與彼等之混合物所組成之群組的陽離子之鹽；及選自由 $[\text{BF}_4]^-$ 、
 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、
 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、
 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 及 F-與彼等之混合物所組成之群組的陰離子。在某些實施
 例中，離子液體安定劑係選自由下列所組成之群組： emim BF_4 (1-
 乙基-3-甲基咪唑陽離子四氟硼酸酯)； bmim BF_4 (1-丁基-3-甲基咪唑
 陽離子四硼酸鹽)； emim PF_6 (1-乙基-3-甲基咪唑陽離子六氟磷酸
 鹽)；與 bmim PF_6 (1-丁基-3-甲基咪唑陽離子六氟磷鹽)，所有上述
 者皆可得自 Fluka (Sigma-Aldrich)。

【0086】 在某些實施例中，該安定劑可為一受阻酚，其為任何
 經取代之酚化合物，包括包含一個或以上之經取代或環狀、直鏈或
 分枝脂族取代基基團之酚，如烷基化單酚，其包括 2,6-二-三級丁基
 -4-甲基酚；2,6-二-三級丁基-4-乙基酚；2,4-二甲基三級-6-丁基酚；
 生育酚；與類似者，氫醌與烷基化氫醌，其包括三級丁基氫醌、氫
 醌之其他衍生物；與類似者，羥化硫二苯醚，包括 4,4'-硫基-雙(2-
 甲基-6-三級丁基酚)；4,4'-硫雙(3-甲基-6-三級丁基酚)；2,2'-硫雙(4
 甲基-6-三級丁基酚)；及類似者，亞烷基-雙酚，包括：4,4'-亞甲雙
 (2,6-二-三級丁基酚)；4,4'-雙(2,6-二-三級丁基酚)；2,2'-或 4,4-聯苯
 酚二醇之衍生物；2,2'-亞甲雙(4-乙基-6-三級丁基酚)；2,2'-亞甲雙(4-
 甲基-6-三級丁基酚)；4,4-亞丁雙(3-甲基-6-三級丁基酚)；4,4-亞異丙

基雙(2,6-二-三級丁基酚)；2,2'-亞甲雙(4-甲基-6-壬基酚)；2,2'-亞異丁基雙(4,6-二甲基酚；2,2'-亞甲雙(4-甲基-6-環己基酚、2,2-或 4,4-聯苯二醇包括 2,2'-亞甲雙(4-乙基-6-三級丁基酚)；丁基化羥基甲苯(BHT，或 2,6-二-三級丁基-4-甲基酚)、包含雜原子之雙酚，其包括 2,6-二-三級- α -二甲基胺基-對-甲酚、4,4-硫基雙(6-三級丁基-間-甲酚)；與類似者；醯基胺苯酚；2,6-二-三級丁基-4(N,N'-二甲基胺基甲基苯酚)；硫醚，其包括：雙(3-甲基-4-羥基-5-三級丁基苄基)硫醚；雙(3,5-二-三級丁基-4-羥苄基)硫醚與上述物質之混合物，該混合物意指此段落所揭露之任何酚的混合物。

【0087】 與本發明之組成物一起使用之非冷媒組分可另為示蹤劑。該示蹤劑可為兩種或以上之示蹤劑化合物，且來自相同種類之化合物或來自不同種類之化合物。在某些實施例中，該示蹤劑存在於該組成物中之總濃度為約以重量計每百萬 50 份(ppm)至約 1000 ppm，此係基於該總組成物之重量。在其他實施例中，該示蹤劑存在之總濃度為約 50 ppm 至約 500 ppm。或者，該示蹤劑存在之總濃度為約 100 ppm 至約 300 ppm。

【0088】 該示蹤劑可選自由氫氟碳化物(HFCs)、氟化氫氟碳化物、全氟碳化物、氟醚、溴化化合物、碘化化合物、醇、醛與酮、一氧化二氮與上述物質之組合所組成之群組。或者，該示蹤劑可選自由氟乙烷、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、碘三氟甲烷、氟化烴、氟化氫氟碳化物、全氟碳化物、氟醚、溴化化合物、碘化化合物、醇、醛、酮、一氧化二氮(N_2O)與上述物質之混合物所組成之群組。在某些實施例中，該示蹤劑為一含有兩種或以上之氫氟碳化物的摻合物，或者一種氫氟碳化物與一種或以上之全氟碳化物的組合。

【0089】 該示蹤劑可以預定量添加至本發明組成物中，以能夠偵測任何組成物發生的稀釋、汙染或其他改變。

【0090】 與本發明之組成物一起使用之添加劑可另為如 US2007-0284555 中詳加說明之全氟聚醚，該文獻以參照方式併入此處。

【0091】 將理解的是，某些上述適於作為非冷媒組分之添加劑已被識別為可能的冷媒。然而根據本發明，當使用該些添加劑時，它們不會以會影響本發明之冷媒混合物的新穎及基本特徵之量存在。較佳地，該冷媒混合物及包含彼等之本發明之組成物除了 HFO-1234yf、HFC-32、反-HFO-1234ze 及當存在之 HFC-152 以外，包含不超過約 0.5 重量百分比之該等冷媒。

【0092】 在一實施例中，本文中所揭露之組成物可以任何便利之方法製備，以組合所欲量之個別組分。一較佳方法為秤出所欲之組分重量，而後在一合適容器中組合該些組分。若需要時，可使用攪拌。

【0093】 本發明組成物具有零臭氧耗竭潛勢與低全球暖化潛勢(GWP)。此外，本發明組成物具有較許多目前使用之氫氟碳化物

冷媒為低之全球暖化潛勢。本發明之一種態樣為提供一全球暖化潛勢低於 1000、低於 600、低於 500、低於 400、低於 300、低於 150、低於 100 或低於 50 之冷媒。

裝置、方法及使用方法

【0094】 本文揭露之組成物可用來做為傳熱組成物或冷媒。特別是，包含 HFO-1234yf、HFC-32 及 HFO-1234ze 和可選擇地之 HFC-152a 之組成物可用來作為冷媒。又，包含 HFO-1234yf、HFC-32 及 HFO-1234ze 和可選擇地之 HFC-152a 之組成物可用來做為冷凍系統中之 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之替代物。

【0095】 蒸氣壓縮冷凍系統包括一蒸發器、一壓縮機、一冷凝機與一膨脹裝置。一冷凍循環在多個步驟重複使用冷媒，其中於一步驟產生一冷卻效果而於另一步驟產生一加熱效果。該循環可簡述如下。液體冷媒通過一膨脹裝置而進入蒸發器，並且該液體冷媒藉由在低溫下從環境中吸取熱而於該蒸發器中沸騰，以形成一氣體並產生冷卻。通常空氣或傳熱流體流過或流經該蒸發器，以轉移藉由該冷媒於該蒸發器中蒸發所造成之冷卻效應至待冷卻之主體。該低壓氣體進入一壓縮機，該氣體在此處壓縮以提高其壓力與壓度。該高壓（壓縮）氣體冷媒而後進入該冷凝器，該冷媒在此處冷凝並將其熱排至環境中。該冷媒回到該膨脹裝置中，該液體通過此處而由較高壓程度（在該冷凝器中）膨脹為較低壓程度（該蒸發器中），從而重複該循環。

【0096】 本發明提供一種用於取代冷凍設備中之 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之方法，該冷凍設備包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器。該方法包含以本發明之由 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 和可選擇地之 HFC-152a 組成之冷媒取代該 R404A、R407A、R407F 或 R507A。

【0097】 在一實施例中，本發明提供一種用於適合使用 R404A、R407A、R407F 或 R507A 作為一冷媒之冷凍設備以產生冷凍的方法。該方法包含使用由 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 和可選擇地之 HFC-152a 組成之本發明之冷媒作為冷媒以於該設備產生冷凍。

【0098】 在一實施例中，本發明提供一種包含一冷媒組成物且適於使用一冷媒組成物（其中 R404A、R407A、R407F 或 R507A 為該冷媒組成物之冷媒組分）之冷凍裝置。該裝置之特徵在於：包含由 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 和可選擇地之 HFC-152a 組成之本發明之該冷媒組成物。

【0099】 在另一實施例中，本發明提供一種包含一冷媒組成物且包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器的冷凍裝置。該裝置之特徵在於：包含由 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 和可選擇地之 HFC-152a 組成之本發明之該冷媒組成物。

【0100】 在一實施例中，本文中所揭露者為一產生冷卻之方法，其包含冷凝一如本文中所揭露之冷媒混合物，而後在一待冷卻主體附近蒸發該組成物。

【0101】 待冷卻主體可被定義為希望能為其提供冷卻之任何空間、位置、物件或主體。實例包括需要冷凍或冷卻之空間（開放或封閉），如在超市之冰箱或冷凍櫃。

【0102】 所謂附近係指包含該冷媒混合物之該系統的蒸發器位於待冷卻主體之內或靠近該待冷卻主體，以使移動經過該蒸發器之空氣將移動至該待冷卻主體之中或之外圍。

【0103】 在某些實施例中，本文中所揭露之冷媒混合物可特別用於冷凍應用，包括中或低溫冷凍。中溫冷凍系統包括用於飲料、乳品、新鮮食物運送或其他需要冷藏之物品的超市或便利商店冷藏櫃。低溫冷凍系統包括超市與便利商店冷凍櫃以及展示櫃、製冰機與冷凍食品運輸工具。其他特定者如用於商用、工業用或住宅用冷凍機與冷凍器、製冰機、自供式冷卻器與冷凍器、超市上架與配送系統、步入式及取放式冷卻器與冷凍器以及組合式系統。特別受到注意的是包含本發明之組成物的低溫冷凍系統。

【0104】 此外，在某些實施例中，所揭露之組成物可在一輔助循環系統作用為主要冷媒，該系統係藉由使用一輔助熱傳流體而在遠端位置提供冷卻效果，該熱傳流體可包含水、二醇、二氧化碳或氟化烴流體。在此例中，該第二熱傳流體為待冷卻主體因為其靠近該蒸發器，且在移動至遠處待冷卻主體之前被冷卻。

【0105】 本文中所揭露之組成物可用於作為目前使用之冷媒的低 GWP（全球暖化潛勢）替代物，目前使用之冷媒包括 R404A（ASHRAE 指定為 44 重量百分比 R125、52 重量百分比 R143a (1,1,1-三氟乙烷)與 4.0 重量百分比 R134a 之摻合物)；R407A（ASHRAE 指定為 20 重量百分比 R32、40 重量百分比 R125（五氟乙烷）與 40 重量百分比 R134a 之摻合物)；R407F（ASHRAE 指定為 30 重量百分比 R32、30 重量百分比 R125（五氟乙烷）與 40 重量百分比 R134a 之摻合物）及 R-507A（ASHRAE 指定為 50 重量百分比 R125 與 50 重量百分比 R143a 之摻合物）。

【0106】 通常替代物冷媒若能夠使用於原有冷凍設備（設計用於一不同冷媒），則可發揮最大效用。此外，本文中所揭露之組成物可用於作為 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之替代物，而設計使用 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之設備則需要一些系統修改。再者，本文中所揭露之組成物（包含 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 與可選擇地之 HFC-152a）可用於替代 R404A、R407A、R407F 或 R507A，而設備係經特別修改或針對這些新的組成物（包含 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 與可選擇地之 HFC-152a）重新生產。

【0107】 在許多應用中，所揭露組成物之一些實例可用於作為冷媒，並提供至少與尋求替代物之冷媒類似的冷卻性能（意指冷卻能力與能量效率）。

【0108】 在另一實施例中，本發明提供一種用於取代一選自由 R404A、R407A、R407F 及 R507A 所組成之群組的冷媒之方法。該方法包含以此處描述之包含 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 與可選擇地之 HFC-152a 之冷媒混合物裝填一冷凍裝置。在一實施例中，該冷凍裝置適合搭配 R404A、R407A、R407F 或 R507A 使用。在另一實施例中，該冷凍裝置包括蒸發溫度介於約-40℃至約 0℃之範圍的系統。值得注意的是其中該冷凍裝置包括蒸發溫度介於約-40℃至約-20℃之範圍的系統的實施例。亦值得注意的是其中該冷凍裝置包括蒸發溫度介於約-20℃至約 0℃之範圍的系統的實施例。

【0109】 在另一實施例中所提供者為一用於再次裝料一熱傳系統之方法，該系統含有一待替代之冷媒與一潤滑劑，該方法包含自該熱傳系統移除該待替代之冷媒，同時保留一實質量之潤滑劑於該系統中並且引入本文中所揭露組成物之一者至該熱傳系統中。

【0110】 在另一實施例中，本發明提供包含此處揭示之組成物的熱交換系統，其中該系統係選自由冷凍櫃、冰箱、走入式冷庫、超市冷藏或冷凍系統、移動式冰箱及具有彼等之組合的系統所組成之群組。

【0111】 在一實施例中，所提供者為一含有本文中所揭露組成物之熱傳系統。在另一實施例中，所揭露者為一含有本文中所揭露組成物之冷凍裝置。在另一實施例中係揭露含有本文中所揭露組成物之固定式冷凍裝置。在一特定實施例中，所揭露者為一含有本發明組成物之中溫冷凍裝置。在另一特定實施例中，所揭露者為一含

有本發明組成物之低溫冷凍裝置。該裝置通常包括一蒸發器、一壓縮機、一冷凝機與一膨脹裝置。

【0112】 在又一實施例中，所揭露者為一含有本文中所揭露組成物之移動式冷凍裝置。

實例

【0113】 本文中所揭露之概念將以下列實例進一步說明之，該等實例不限制申請專利範圍中所描述之本發明範疇。

實例 1

HFC-32/HFO-1234yf/反-HFO-1234ze 組成物之蒸氣洩漏

【0114】 本發明之組成物係於 ASHRAE 標準 34「冷媒命名及安全性分類(Designation and Safety Classification of Refrigerants)」所述之蒸氣洩漏條件下評估，以了解能符合至少 400 ppm 之職業暴露限度(OEL)之規定的狀況。如此將允許 ASHRAE A 級低毒性分級，HVAC&R 工業偏好該分級。按照標準，發展標稱配方並給予製造公差(因為生產實務上不會製造完全相同之配方)。選擇最不利配方(WCF)以代表根據該等個別組分之 OEL 可能最具毒性之配方。WCF 之改變係於最不利條件下進行蒸氣洩漏測定，以本發明之組成物來說為按標準於 WCF 之泡點溫度+ 10 度 C 或在-40 度 C 下(視何者為高)進行洩漏。持續蒸氣洩漏條件直到該調配物到達大氣壓力(此實例中在洩漏約 53-63%之後)，測定最不利分餾配方(WCFF)

以顯示預期最具可燃性或最具毒性之該殘餘液體或蒸氣組成物。若該 OEL 超過 400 ppm 且預期該 WCFF 不具可燃性，則其被視為較佳之混合物。下表 1 顯示之結果為 HFO-1234yf 在可能的 OEL 範圍 50 ppm、100 ppm、150 ppm 及 200 ppm 下，組成物據此調整以符合 A 級標準。亦根據 IPCC AR4 值（若有的話）計算 GWP。

表 1

	wt%				
	HFC-32	HFO-1234yf	反-HFO-1234ze	OEL (ppm)	GWP
R404A				1000	3922
R-407F				1000	1825
R-507A				1000	3985
R-407A				1000	2107
若 HFO-1234yf OEL = 50					
標稱	36	6	58	527	247
MFR 公差	34-38	4-8	56-60		
WCF	34	8	58	458	
WCFF（泡點溫度+10C = -36C，在洩漏 53%後之液體組成），90%滿	9.6	7.2	83.2	414	
若 HFO-1234yf OEL = 100					
標稱	36	14	50	508	247
MFR 公差	34-38	12-16	48-52		
WCF	34	16	50	473	
WCFF（泡點溫度+10C = -37C，在洩漏 57%後之液體組成），90%滿	9.1	15.6	75.3	410	
若 HFO-1234yf OEL = 150					
標稱	36	22	42	514	246
MFR 公差	34-38	20-24	40-44		
WCF	34	24	42	490	
WCFF（泡點溫度+10C = -37C，在洩漏 60%後之液體組成），90%滿	8.7	25.3	66.0	408	

	wt%				
	HFC-32	HFO-1234yf	反-HFO-1234ze	OEL (ppm)	GWP
若 HFO-1234yf OEL = 200					
標稱	36.0	30	34	527	246
MFR 公差	34-38	28-32	32-36		
WCF	34	32	34	507	
WCFF (泡點溫度+10C = -38C，在洩漏 63%後之液體組成)，90%滿	8.4	36.4	55.2	408	

【0115】 該資料顯示本發明之組成物（包含 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze）提供標稱組成物及 OEL 超過 400 ppm 之 WCFF 組成物，表示其按 ASHRAE 標準 34 屬於 A 級低毒性。此外，該等組成物具有小於 10 cm/sec 之燃燒速度，根據 ASHRAE 標準 34 屬於 2L 低可燃性分級，因為所有組分之燃燒速度皆小於 10 cm/sec。

實例 2

HFC-32/HFO-1234yf/反-HFO-1234ze 組成物之冷卻性能

【0116】 本發明之組成物的冷卻性能係經測定並顯示於表 2，與 R-404A、R-507A、R-407F 及 R-407A 比較。藉由在下列特定條件下所進行之物理性質量測結果，以計算得到其壓縮機排放溫度、COP（能量效率）與冷凍能力(cap)：

- 蒸發器溫度 -30℃
- 冷凝器溫度 40℃
- 過冷量 4°K
- 回氣溫度 -5℃
- 壓縮機效率 70%

請留意過熱係包括於冷卻能力中。亦根據 IPCC AR4 值（若有的話）計算 GWP。

表 2

	wt%			OEL (ppm)	GWP	排放溫 度(C)	Cap (kJ/m ³)	相對於 404A 之 Cap	COP	相對於 404A 之 COP
	32	1234yf	反- 1234ze							
R404A				1000	3922	81	1105	100%	1.616	100%
R-407F				1000	1825	123	1105	100%	1.694	105%
R-507A				1000	3985	91	1133	103%	1.606	99%
R-407A				1000	2107	113	1030	93%	1.686	104%
	34	10	56	408	233	125	971	88%	1.713	106%
	36	6	58	527	247	127	989	90%	1.712	106%
	38	4	58	616	260	129	1012	92%	1.711	106%
	36	14	50	508	247	126	1015	92%	1.706	106%
	36	22	42	514	246	124	1040	94%	1.700	105%

【0117】 表 2 中之資料顯示，本發明之組成物可作為 R-404A、R-507A、R-407A 及 R-407F 之良好替代物。該等組成物顯示與現有冷媒相差約 10%以內之冷卻能力，且相較於 R-404A、R-507A 及 R-407A 改善能量效率。它們也具有顯著減少之 GWP。因此，本發明之組成物提供具有最佳平衡性質之 R-404A、R-507A、R-407F 及 R-407A 之替代物。

實例 3

HFC-32/HFC-152a/HFO-1234yf/反-HFO-1234ze 組成物之蒸氣洩漏

【0118】 本發明之組成物係於上述實例 1 之蒸氣洩漏條件下評估。持續蒸氣洩漏條件直到該調配物到達大氣壓力（此實例中在洩漏約 55-65%之後），測定最不利分餾配方(WCFF)以顯示預期最具毒性之該殘餘液體或蒸氣組成物。計算該 WCFF 之 OEL。若超過 400 ppm，該組成物可被分類為 A 級毒性（低毒性）。下表 5 顯示 HFO-1234yf 之 OEL 為 50 ppm 及 100 ppm 時之結果。此外，表 5 提供預估燃燒速度（預估燃燒速度之方法請見實例最後）。

表 3

1234yf 之不同 OEL	wt%				OEL (ppm)	GWP	預估 BV (cm/sec)
	HFC- 32	HFC- 152a	HFO- 1234yf	反-HFO- 1234ze			
1234yf OEL = 50							
標稱	36	14	7	43	516	263	7.2
MFR 公差	34-38	12-16	5-9	41-45			
WCF	34	16	9	41	456		8.0
WCFF（泡點溫度 +10C = -35C，在 洩漏 55%後之蒸 氣組成），90%滿	35.5	16.5	10.6	37.4	423		8.4
WCFF = 2.9 時 HFOs/152a 之比 率							
1234yf OEL = 100							
標稱	36	13	17	34	485	262	6.6
MFR 公差	34-38	11-15	15-19	32-36			
WCF	34	15	19	32	458		7.5
WCFF（泡點溫度 +10C = -36C，在 洩漏 59%後之液 體組成），90%滿	10.9	22.2	19.0	47.9	414		8.2

1234yf 之不同 OEL	wt%				OEL (ppm)	GWP	預估 BV (cm/sec)
	HFC- 32	HFC- 152a	HFO- 1234yf	反-HFO- 1234ze			
WCFF = 3.0 時 HFOs/152a 之比 率							
1234yf OEL = 150							
標稱	19	23	27	24	7	541	6.0
MFR 公差	17-21	21-25	25-29	22-26	5-9		
WCF	21	26	25	21	7		6.9
WCFF (泡點溫度 +10C = -37C, 在 洩漏 65%後之液 體組成), 90%滿	27.9	5.4	12.9	41.0	12.8	407	8.1
WCFF = 2.9 時 HFOs/152a 之比 率							

【0119】 該資料顯示本發明之組成物（包含 HFO-1234yf、HFC-32、HFC-152a 及反-HFO-1234ze）提供標稱組成物及 OEL 超過 400 ppm 之 WCFF 組成物，表示其按 ASHRAE 標準 34 屬於 A 級低毒性。此外，這些組成物據估具有小於 10 cm/sec 之燃燒速度，顯示根據 ASHRAE 標準 34 屬於 2L 低可燃性分級。

實例 4

HFC-32/HFC-152a/HFO-1234yf/反-HFO-1234ze 組成物之冷卻性能

【0120】 本發明之組成物的冷卻性能係經測定並顯示於表 4，與 R-404A、R-507A、R-407F 及 R-407A 比較。藉由在下列特定條件下所進行之物理性質量測結果，以計算得到其壓縮機排放溫度、COP（能量效率）與冷凍能力(cap)：

蒸發器溫度 -30℃
凝滯器溫度 40℃
過冷量 4°K
回氣溫度 -5℃
壓縮機效率 70%

【0121】 請留意過熱係包括於冷卻能力中。亦根據 IPCC AR4 值（若有的話）計算 GWP。

表 4

	wt%				OEL (ppm)	GWP	排放 溫度 (C)	Cap (kJ/m3)	相對於 404A 之 Cap	COP	相對於 404A 之 COP
	32	152a	1234yf	反- 1234ze							
R-404A					1000	3922	81	1105	100%	1.616	100%
R-407F					1000	1825	123	1105	100%	1.694	105%
R-507A					1000	3985	91	1133	103%	1.606	99%
R-407A					1000	2107	113	1030	93%	1.686	104%
	34	14	8	44	480	250	129	959	87%	1.727	107%
	36	14	7	43	516	263	131	986	89%	1.723	107%
	38	14	6	42	555	277	133	1004	91%	1.720	106%
	36	13	17	34	485	262	129	1017	92%	1.715	106%
	36	12	27	25	488	260	126	1048	95%	1.709	106%
	36	12	37	15	500	260	124	1080	98%	1.704	105%

【0122】 資料顯示，本發明之組成物可作為 R-404A、R-507A、R-407A 及 R-407F 之良好替代物。該等組成物顯示與現有冷媒相差約 10%以內之冷卻能力，且相較於 R-404A、R-507A 及 R-407A 改善能量效率。它們也具有減少之 GWP。因此，本發明之組成物提供

具有最佳平衡性質之 R-404A、R-507A、R-407F 及 R-407A 之替代物。

實例 5

比較例：其他 HFC-32/HFO-1234yf/反-HFO-1234ze 組成物之蒸氣洩漏

【0123】 其他包含 HFO-1234yf、HFC-32 及反-HFO-1234ze 之組成物係於實例 1 所述之蒸氣洩漏條件下評估。持續蒸氣洩漏條件直到該調配物到達大氣壓力（此實例中在洩漏約 67-97%之後），測定最不利分餾配方(WCFF)以顯示預期最具毒性之該殘餘液體或蒸氣組成物。計算該 WCFF 之 OEL。若超過 400 ppm，該組成物可被分類為 A 級毒性(低毒性)。下表 5 顯示 HFO-1234yf 之 OEL 為 50 ppm 及 100 ppm 時之結果。

表 5

例 1		
最初組成物(A)		在-38.9℃ 洩漏 67.1%後之液體組成物(WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	40	11.1
1234yf	40	50.6
反-1234ze	20	38.3
1234yf OEL		WCFF 摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	162	104
100	288	196
例 2		

最初組成物(B)		在-38.5℃洩漏 63.0%後之液體組成物(WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	40	12.7
1234yf	30	34.5
反-1234ze	30	52.8
1234yf OEL	摻合物 OEL	WCFF 摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	204	147
100	347	262
例 3		
最初組成物(C)		在-38.1℃洩漏 58.4%後之液體組成物(WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	40	14.3
1234yf	20	20.9
反-1234ze	40	64.8
1234yf OEL	摻合物 OEL	WCFF 摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	275	221
100	437	364
例 4		
最初組成物(D)		在-40℃洩漏 97.3%後之液體組成物(WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	70	10
1234yf	28	73.6
反-1234ze	2	16.4
1234yf OEL	摻合物 OEL	WCFF 摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	256	74
100	421	144
例 5		
最初組成物(E)		在-40℃洩漏 97.3%後之液體組成物(WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	75	10.9
1234yf	23	65.9
反-1234ze	2	23.2

1234yf OEL	摻合物 OEL	WCFF 摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	302	82
100	477	159
例 6		
最初組成物(F)		在-40℃洩漏 97.3%後之液體組成物(WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	70	15.6
1234yf	20	33.3
反-1234ze	10	51.1
1234yf OEL	摻合物 OEL	WCFF 摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	324	155
100	501	275
例 7		
最初組成物(G)		在-40℃洩漏 97.3%後之液體組成物(WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	75	17.4
1234yf	15	23.6
反-1234ze	10	59.0
1234yf OEL	摻合物 OEL	WCFF 摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	397	207
100	579	347

【0124】 該資料顯示組成物 A 至 G 在洩漏期間產生 OEL 小於 400 之 WCFF 組成物。因此該些組成物將被 ASHRAE 分級為 B 級較高毒性之冷媒。

實例 6

比較例：其他 HFC-32/HFO-1234yf/反-HFO-1234ze 組成物之蒸氣洩漏

【0125】 其他包含 HFO-1234yf、HFC-32、反-HFO-1234ze 及 HFC-152a 之組成物係於實例 1 所述之蒸氣洩漏條件下評估。持續蒸氣洩漏條件直到該調配物到達大氣壓力（在洩漏約 67-97%之後），測定最不利分餾配方(WCFF)以顯示預期最具毒性之該殘餘液體或蒸氣組成物。計算該 WCFF 之 OEL。若超過 400 ppm，該組成物可被分類為 A 級毒性（低毒性）。下表 5 顯示 HFO-1234yf 之 OEL 為 50 ppm 及 100 ppm 時之結果。此外，各例之最初組成物與 WCFF 組成物的預估燃燒速度(BV)係顯示於表 5（預估燃燒速度之方法請見實例最後）。

表 6

例 8		
最初組成物		在-37.9℃洩漏 61.5%後之液體組成物 (WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	40	13.9
R152a	5	7.8
1234yf	25	27.3
反-1234ze	30	51.0
BV 預估值(cm/sec)		1.6
1234yf OEL	摻合物 OEL	摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	239	187
100	394	321
例 9		

最初組成物		在-37.4℃洩漏 59.5%後之液體組成物 (WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	40	15.1
R152a	10	15.1
1234yf	20	20.8
反-1234ze	30	49.0
BV 預估值(cm/sec)	5.1	5.6
1234yf OEL	摻合物 OEL	摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	286	240
100	452	393

例 10

最初組成物		在-36.8℃洩漏 57.8%後之液體組成物 (WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	40	15.8
R152a	15	22.1
1234yf	15	14.8
反-1234ze	30	47.3
BV 預估值(cm/sec)	8.2	8.6
1234yf OEL	摻合物 OEL	摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	352	315

例 11

最初組成物		在-36.3℃洩漏 55.7%後之液體組成物 (WCFF)
化合物	wt%	wt%
R32	40	16.6
R152a	20	28.6
1234yf	10	9.4
反-1234ze	30	45.4
BV 預估值(cm/sec)	10.4	10.6

1234yf OEL	摻合物 OEL	摻合物 OEL
Ppm	Ppm	Ppm
50	451	425

【0126】 表 6 之資料顯示該等已知之組成物不是顯示小於 400 之 OEL，就是具有大於 10 之燃燒速度。因此該等組成物將被 ASHRAE 分級為 B 級高毒性冷媒（除了例 11 以外）。然而，例 11 包含 40% R32、20% R152a、10% 1234yf 及 30%反-1234ze 且燃燒速度大於 10 cm/sec，將被分級為第 2 級可燃性冷媒，而非本發明之 2L 級可燃性冷媒。

用於估計燃燒速度之方法

【0127】 包含 HFO1234yf、HFC-152a 及 HFC-32 之組成物的燃燒速度係使用藉由測量燃燒期間 12 升容器中之壓力上升相對 R-32 所產生之壓力上升所得之方程式估計。組成物以空氣中的理想比之量導入 25℃ 及大氣壓力下之 12 升容器內。使用融接鎳鉻合金線點火器點燃組成物，並量測到達 2 大氣壓力的時間。報告各組成物的時間相對於 R-32 到達 2 atm 的時間比例。利用此數值估計各混合物的燃燒速度，假設 R-32 燃燒速度為 6.7 cm/s。結果如下表 7 所示：

表 7

HFC-152a (wt%)	HFO-1234yf (wt%)	HFC-32 (wt%)	wt% 1234yf/wt% 152a 之比例	到達 2 atm 之時間(s)	到達 2 atm 之時間 vs R- 32 比例	估計燃燒 速度 (cm/s)
0.0	0.0	100.0	#不適用	1.000	6.7	1.000

HFC-152a (wt%)	HFO-1234yf (wt%)	HFC-32 (wt%)	wt% 1234yf/wt% 152a 之比例	到達 2 atm 之時間(s)	到達 2 atm 之時間 vs R- 32 比例	估計燃燒 速度 (cm/s)
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
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

【0128】 包含反-HFO-1234ze 之一組成物相較於 HFO-1234yf 之一個資料點證實類似結果，見下表 7.1。因此認為 HFO-1234 (1234yf 加上 1234ze) 之總濃度可用於該等估計。

表 7.1

R-152a (wt%)	HFO (wt%)	R-32 (wt%)	wt% 1234yf/wt% 152a 之比例	到達 2 atm 之時間(s)	到達 2 atm 之時間 vs R- 32 比例	估計燃 燒速度 (cm/s)
20.0 (見表 7)	37.5 (1234yf)	42.5	1.9	0.157	1.894	12.7
20.0	37.5 (反- HFO-1234ze)	42.5	1.9	0.152	1.957	13.1

【0129】 圖 2 代表包含 HFO-1234、HFC-32 及 HFC-152a 之組成物的估計燃燒速度（如表 7 及 7.1 所列）對 wt% HFO-1234（表示 HFO-1234yf、反-HFO-1234ze 或其組合）與 wt% HFC-152a 之比例

作圖。來自圖 2 之方程式接著被用於根據該比例(wt% HFO-1234/wt% HFC-152a)以估計組成物之燃燒速度。這些燃燒速度之數值為提供於此處實例中之數值。

選定之實施例

【0130】 實施例 A1。一種組成物，其由下列組成：(A)一冷媒組分，其主要由下列組成：(1)至少一具有一小於 400 之職業暴露限度(OEL)之冷媒；以及(2)一冷媒之組合物，各冷媒具有一大於 400 之 OEL，該組合物主要由下列組成：(i)至少一選自由 HFC-32 及 HFC-152a 所組成的群組之冷媒；以及(ii)反-HFO-1234ze；及可選擇地之(B)一非冷媒組分；其中該冷媒組分之組分(A)(2)係以足以為該冷媒組分提供一至少 400 之整體 OEL 之一量存在。

【0131】 實施例 A2。如實施例 A1 之組成物，其中該冷媒組分之最不利分餾配方具有一至少 400 之整體 OEL。

【0132】 實施例 A3。如實施例 A1 至 A2 中任一例之組成物，其中該冷媒組分具有一小於 600 之全球增溫潛勢(GWP)。

【0133】 實施例 A4。如實施例 A1 至 A3 中任一例之組成物，其中該冷媒組分具有一小於 500 之全球增溫潛勢(GWP)。

【0134】 實施例 A5。如實施例 A1 至 A4 中任一例之組成物，其中該冷媒組分具有一小於 300 之全球增溫潛勢(GWP)。

【0135】 實施例 A6。如實施例 A1 至 A5 中任一例之組成物，其中組分(A)(1)係選自烯冷媒。

【0136】 實施例 A7。如實施例 A1 至 A5 中任一例之組成物，其中組分(A)(1)主要由 HFO-1234yf 組成。

【0137】 實施例 A8。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之替代物，且主要由 4 至 16 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32 及 48 至 60 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。

【0138】 實施例 A8a。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R404A 之替代物，且主要由 4 至 16 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32 及 48 至 60 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。

【0139】 實施例 A8b。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R407A 之替代物，且主要由 4 至 16 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32 及 48 至 60 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。

【0140】 實施例 A8c。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R407F 之替代物，且主要由 4 至 16 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32 及 48 至 60 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。

【0141】 實施例 A8d。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R507A 之替代物，且主要由 4 至 16 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32 及 48 至 60 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成。

【0142】 實施例 A9。如實施例 A1 至 A8 中任一例之組成物，其中該整體冷媒組分之燃燒速度係小於 10 cm/sec。

【0143】 實施例 A10。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之替代物，且主要由 5 至 9 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32、1 至 16 重量百分比之 HFC-152a 及 41 至 45 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成；其中該整體冷媒組分之燃燒速度係小於 10 cm/sec。

【0144】 實施例 A10a。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R404A 之替代物，且主要由 5 至 9 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32、1 至 16 重量百分比之 HFC-152a 及 41 至 45 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成；其中該整體冷媒組分之燃燒速度係小於 10 cm/sec。

【0145】 實施例 A10b。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R407A 之替代物，且主要由 5 至 9 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32、1 至 16 重量百分比之 HFC-152a 及 41 至 45 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成；其中該整體冷媒組分之燃燒速度係小於 10 cm/sec。

【0146】 實施例 A10c。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R407F 之替代物，且主要由 5 至 9 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32、1 至 16 重量

百分比之 HFC-152a 及 41 至 45 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成；其中該整體冷媒組分之燃燒速度係小於 10 cm/sec。

【0147】 實施例 A10d。如實施例 A1 至 A7 中任一例之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為 R507A 之替代物，且主要由 5 至 9 重量百分比之 HFO-1234yf、34 至 38 重量百分比之 32、1 至 16 重量百分比之 HFC-152a 及 41 至 45 重量百分比之反-HFO-1234ze 組成；其中該整體冷媒組分之燃燒速度係小於 10 cm/sec。

【0148】 實施例 A11。如實施例 A1 至 A10 中任一例之組成物，其中組分(A)(1)係選自具有一約 100 或小於 100 之 OEL 之冷媒。

【0149】 實施例 A12。如實施例 A1 至 A11 中任一例之組成物，其中組分(A)(1)係選自具有一約 50 或小於 50 之 OEL 之冷媒。

【0150】 實施例 A13。如實施例 A1 至 A12 中任一例之組成物，其中組分(A)(1)係選自具有一約 100 或小於 100 之 OEL 之冷媒。

【0151】 實施例 B1。一種用於取代冷凍設備中之 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之方法，該冷凍設備包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器，該方法包含以實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物取代該 R404A、R407A、R407F 或 R507A。

【0152】 實施例 B2。一種用於取代冷凍設備中之 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之方法，該冷凍設備包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器，該方法包含以實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物取代該 R404A。

【0153】 實施例 B3。一種用於取代冷凍設備中之 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之方法，該冷凍設備包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器，該方法包含以實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物取代該 R407A。

【0154】 實施例 B4。一種用於取代冷凍設備中之 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之方法，該冷凍設備包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器，該方法包含以實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物取代該 R407F。

【0155】 實施例 B5。一種用於取代冷凍設備中之 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之方法，該冷凍設備包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器，該方法包含以實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物取代該 R507A。

【0156】 實施例 C1。一種用於適合使用 R404A、R407A、R407F 或 R507A 作為一冷媒之冷凍設備中以產生冷凍的方法，該方法包含使用如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物作為一冷媒以於該設備中產生冷凍。

【0157】 實施例 C2。一種用於適合使用 R404A 作為一冷媒之冷凍設備中以產生冷凍的方法，該方法包含使用如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物作為一冷媒以於該設備中產生冷凍。

【0158】 實施例 C3。一種用於適合使用 R407A 作為一冷媒之冷凍設備中以產生冷凍的方法，該方法包含使用如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物作為一冷媒以於該設備中產生冷凍。

【0159】 實施例 C4。一種用於適合使用 R407F 作為一冷媒之冷凍設備中以產生冷凍的方法，該方法包含使用如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物作為一冷媒以於該設備中產生冷凍。

【0160】 實施例 C5。一種用於適合使用 R507A 作為一冷媒之冷凍設備中以產生冷凍的方法，該方法包含使用如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之組成物作為一冷媒以於該設備中產生冷凍。

【0161】 實施例 D1。一種包含一冷媒組成物且適於使用一冷媒組成物（其中 R404A、R407A、R407F 或 R507A 為該冷媒組成物之冷媒組分）之冷凍裝置，其特徵在於：包含如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之該冷媒組成物。

【0162】 實施例 D2。一種包含一冷媒組成物且適於使用一冷媒組成物（其中 R404A 為該冷媒組成物之冷媒組分）之冷凍裝置，其特徵在於：包含如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之該冷媒組成物。

【0163】 實施例 D3。一種包含一冷媒組成物且適於使用一冷媒組成物（其中 R407A 為該冷媒組成物之冷媒組分）之冷凍裝置，其特徵在於：包含如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之該冷媒組成物。

【0164】 實施例 D4。一種包含一冷媒組成物且適於使用一冷媒組成物（其中 R407F 為該冷媒組成物之冷媒組分）之冷凍裝置，其特徵在於：包含如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之該冷媒組成物。

【0165】 實施例 D5。一種包含一冷媒組成物且適於使用一冷媒組成物（其中 R507A 為該冷媒組成物之冷媒組分）之冷凍裝置，其特徵在於：包含如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之該冷媒組成物。

【0166】 實施例 E1。一種包含一冷媒組成物且包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器的冷凍裝置，其特徵在於：包含如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之該冷媒組成物。

【0167】 實施例 F1。一種用於產生冷卻之方法，該方法包含冷凝如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之一組成物之一冷媒組分，而後在一待冷卻主體附近蒸發該冷媒組分。

【0168】 實施例 G1。一種如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之一組成物於適於使用 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之設備中作為一冷媒之用途。

【0169】 實施例 G2。一種如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之一組成物於適於使用 R404A 之設備中作為一冷媒之用途。

【0170】 實施例 G3。一種如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之一組成物於適於使用 R407A 之設備中作為一冷媒之用途。

【0171】 實施例 G1。一種如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之一組成物於適於使用 R407F 之設備中作為一冷媒之用途。

【0172】 實施例 G1。一種如實施例 A1 至 A8 或 A10 中任一例之一組成物於適於使用 R507A 之設備中作為一冷媒之用途。

【符號說明】

申請專利範圍

1. 一種組成物，其係由下列組成：

(A) 一冷媒組分，其主要由下列組成：

(1) 至少一具有一小於 400 之職業暴露限度(OEL)之冷媒；

以及

(2) 一冷媒之組合物，各冷媒具有一大於 400 之 OEL，該組合物主要由下列組成：

(i) 至少一選自於由 HFC-32 及 HFC-152a 所組成的群組之冷媒；以及

(ii) 反-HFO-1234ze；

及可選擇地之

(B) 一非冷媒組分；

其中該冷媒組分之組分(A)(2)係以足以為該冷媒組分提供一至少 400 之整體 OEL 之一量存在。

2. 如請求項 1 之組成物，其中該冷媒組分之最不利分餾配方案具有一至少 400 之整體 OEL。

3. 如請求項 1 之組成物，其中該冷媒組分具有一小於 600 之全球增溫潛勢(GWP)。

4. 如請求項 3 之組成物，其中該冷媒組分具有一小於 500 之 GWP。

5. 如請求項 4 之組成物，其中該冷媒組分具有一小於 300 之 GWP。

6. 如請求項 1 之組成物，其中組分(A)(1)係選自烯冷媒。

7. 如請求項 6 之組成物，其中組分(A)(1)主要由 HFO-1234yf 組成。

8. 如請求項 1 之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為一 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之取代物，且主要由下列組成：

從 4 至 16 重量百分比之 HFO-1234yf、

從 34 至 38 重量百分比之 32，及

從 48 至 60 重量百分比之反-HFO-1234ze。

9. 如請求項 8 之組成物，其中該整體冷媒組分之燃燒速度係小於 10 cm/sec。

10. 如請求項 1 之組成物，其中該冷媒組分適合用來作為一 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之取代物，且主要由下列組成：

從 5 至 9 重量百分比之 HFO-1234yf、

從 34 至 38 重量百分比之 32、

從 1 至 16 重量百分比之 HFC-152a，及

從 41 至 45 重量百分比之反-HFO-1234ze；

其中該整體冷媒組分之燃燒速度係小於 10 cm/sec。

11. 如請求項 1 之組成物，其中組分(A)(1)係選自具有一約 100 或小於 100 之 OEL 之冷媒。

12. 如請求項 1 之組成物，其中組分(A)(1)係選自具有一約 50 或小於 50 之 OEL 之冷媒。

13. 一種用於取代冷凍設備中之 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之方法，該冷凍設備包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器，
該方法包含：

以一如請求項 8 之組成物取代該 R404A、R407A、R407F 或 R507A。

14. 一種用於適合使用 R404A、R407A、R407F 或 R507A 作為一冷媒之冷凍設備以產生冷凍的方法，該方法包含：

使用一如請求項 8 之組成物作為一冷媒以於該設備中產生冷凍。

15. 一種包含一冷媒組成物且適於使用一冷媒組成物（其中 R404A、R407A、R407F 或 R507A 為該冷媒組成物之冷媒組分）之冷凍裝置，其特徵在於：包含如請求項 8 之該冷媒組成物。

16. 一種包含一冷媒組成物且包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器的冷凍裝置，
其特徵在於：包含如請求項 8 之該冷媒組成物。

17. 一種用於取代冷凍設備中之 R404A、R407A、R407F 或 R507A 之方法，該冷凍設備包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器，
該方法包含：

以一如請求項 10 之組成物取代該 R404A、R407A、R407F 或 R507A。

18. 一種用於適合使用 R404A、R407A、R407F 或 R507A 作為一冷媒之冷凍設備以產生冷凍的方法，該方法包含：

使用一如請求項 10 之組成物作為一冷媒以於該設備中產生冷凍。

19. 一種包含一冷媒組成物且適於使用一冷媒組成物（其中 R404A、R407A、R407F 或 R507A 為該冷媒組成物之冷媒組分）之冷凍裝置，其特徵在於：包含如請求項 10 之該冷媒組成物。
20. 一種包含一冷媒組成物且包括一設計用於一介於約-40℃與約 0℃之冷媒蒸發溫度之蒸發器的冷凍裝置，其特徵在於：包含如請求項 10 之該冷媒組成物。

圖式

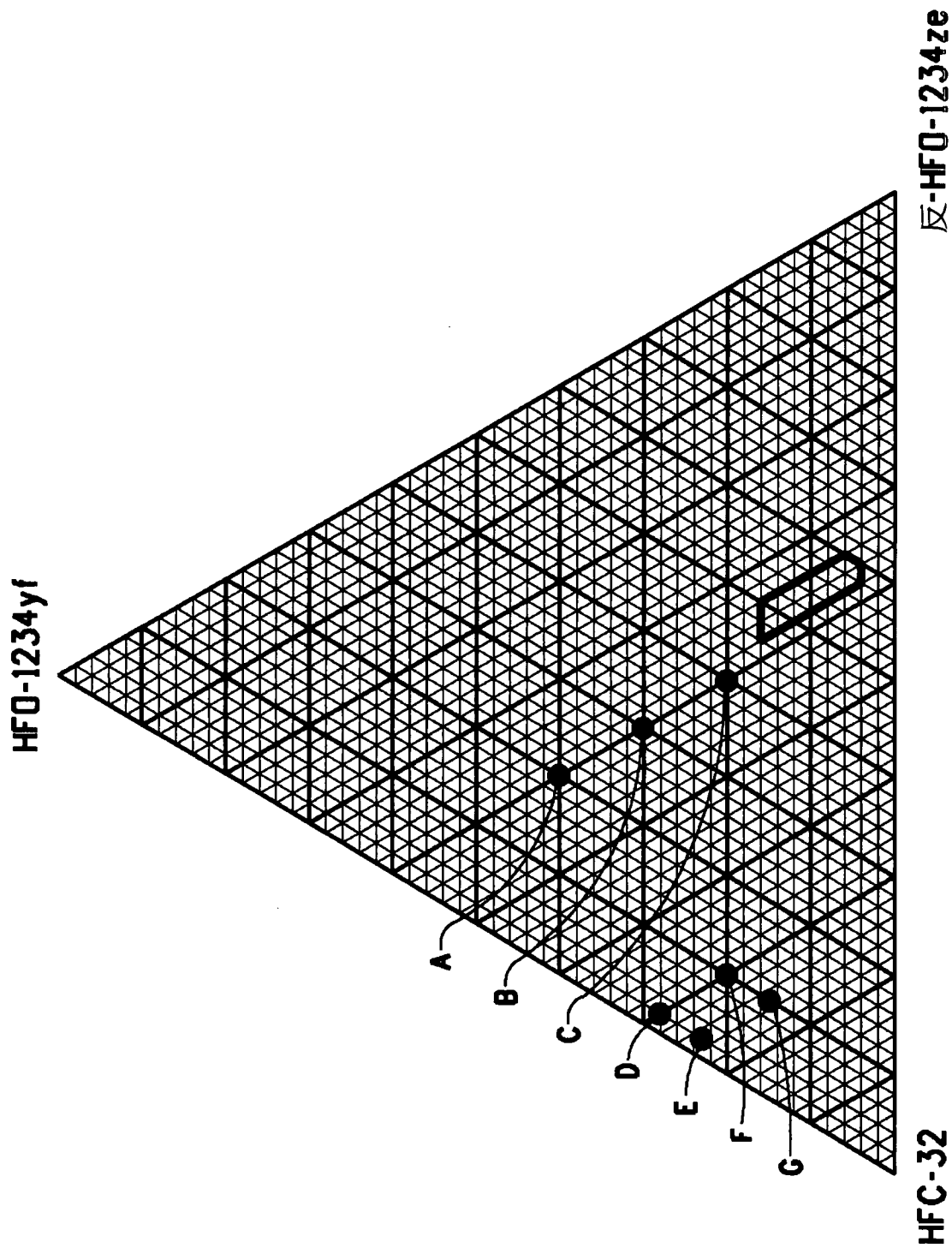


圖1

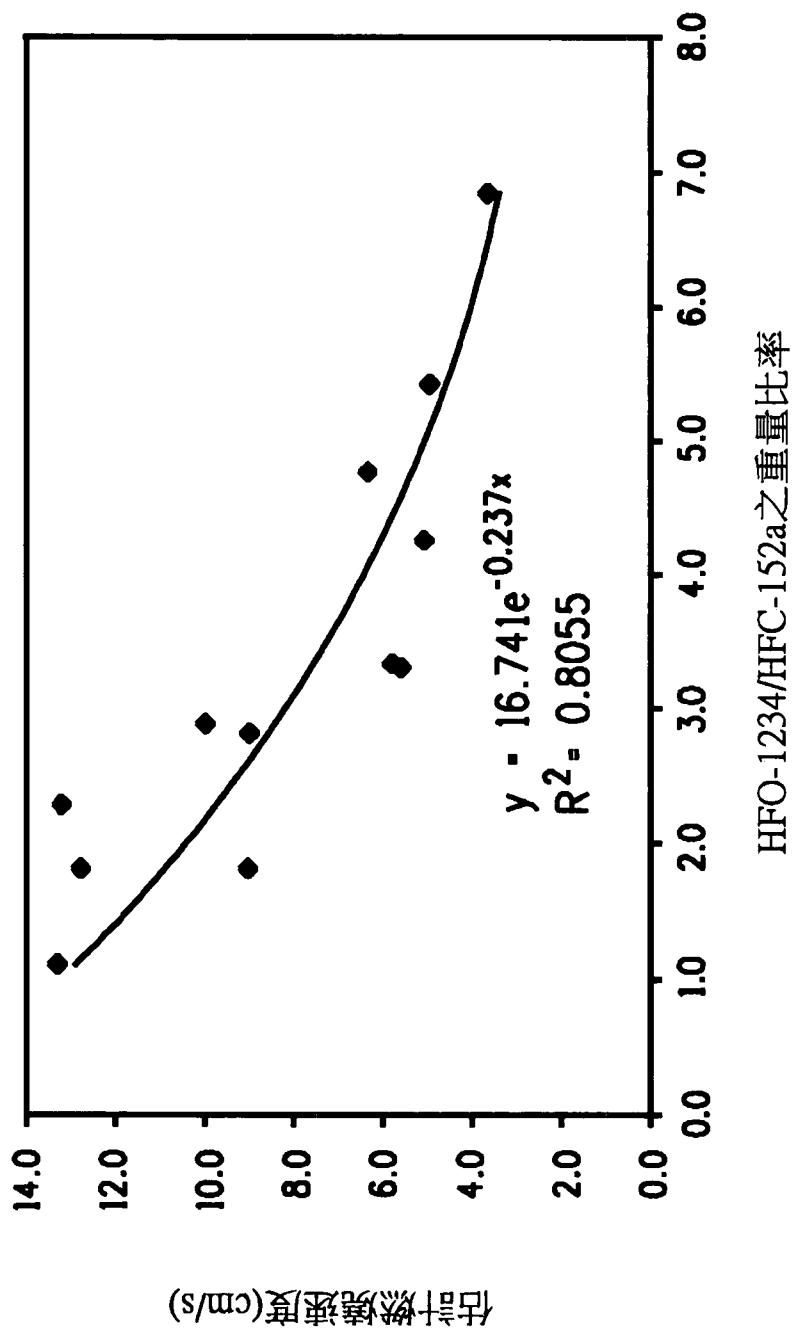


圖2

