



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102215917 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 200980146245. 2

C09K 5/04(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/116029 2008. 11. 19 US

61/180201 2009. 05. 21 US

CN 101283071 A, 2008. 10. 08, 说明书第 14 页第 1 段 - 第 15 页第 1 段.

WO 2008/040969 A3, 2008. 04. 10, 全文.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 19

CN 101297016 A, 2008. 10. 29, 说明书第 2 页第 3-4 段, 第 9 页中的表 1, 第 12 页表 2, 第 29 页倒数第 2 段第 1 行 - 第 30 页第 14 行, 第 53 页第 1 行, 权利要求 17、45-46、55、59, .

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/064921 2009. 11. 18

审查员 刘杨威

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/059677 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

(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.

A62D 1/00(2006. 01)

C08J 9/14(2006. 01)

C09K 3/30(2006. 01)

权利要求书1页 说明书33页

(54) 发明名称

四氟丙烯组合物及其使用

(57) 摘要

本发明涉及用于制冷、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其它组分。本发明的组合物可用于制冷或制热的过程,作为热传递流体、泡沫发泡剂、气溶胶推进剂以及阻燃和灭火剂。

1. 组合物,所述组合物包含近共沸组合物,所述近共沸组合物选自由下列组分组成的组合物:

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 HFC-125;

1 重量%至 98 重量%的 HF0-1234yf, 1 重量%至 98 重量%的 HFC-125, 和 1 重量%至 98 重量%的 HFC-134a;

1 重量%至 98 重量%的 HF0-1234yf, 1 重量%至 4 重量%的 HFC-32, 和 1 重量%至 98 重量%的 HFC-134a;

1 重量%至 55 重量%的 HF0-1234yf; 45 重量%至 98 重量%的 HFC-32, 和 1 重量%至 55 重量%的 HFC-134a, 其中所述组合物的所有组分的重量百分数的和是 100%;

1 重量%至 97 重量%的 HF0-1234yf, 1 重量%至 97 重量%的 HFC-134a, 1 重量%至 97 重量%的 HFC-125, 和 1 重量%至 5 重量%的 HFC-32;

1 重量%至 35 重量%的 HF0-1234yf, 1 重量%至 40 重量%的 HFC-134a, 30 重量%至 78 重量%的 HFC-125, 和 6 重量%至 39 重量%的 HFC-32, 其中所述组合物的所有组分的重量百分数的和是 100%; 和

1 重量%至 50 重量%的 HF0-1234yf, 1 重量%至 40 重量%的 HFC-134a, 1 重量%至 50 重量%的 HFC-125, 和 40 重量%至 97 重量%的 HFC-32;

其中所述近共沸组合物是这样的组合物: 在通过蒸发或煮沸除去 50 重量%的组合物后, 原组合物与 50 重量%原组合物被除去后剩余组合物之间的蒸汽压差小于 10%。

2. 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、合成链烷烃、合成环烷烃、聚 α 烯烃、聚亚烷基二醇、二元酸酯、聚酯、新戊基酯、聚乙烯基醚、硅酮、硅酸酯、氟化合物、磷酸酯以及它们的混合物。

3. 用于制冷的方法, 所述方法包括将权利要求 1 的组合物冷凝, 随后在待冷却物体附近使所述组合物蒸发。

4. 用于制热的方法, 所述方法包括在待加热物体附近使权利要求 1 的组合物冷凝, 随后使所述组合物蒸发。

5. 用于替代使用、使用过或设计使用 R12, R134a, R22, R404A, R407A, R407C, R408A, R410A, R413A, R417A, R419A, R422A, R422B, R422C, R422D, R423A, R424A, R426A, R428A, R430A, R434A, R437A, R438A, R502, R507A, R507B 和 R508 的系统中的 R12, R134a, R22, R404A, R407A, R407C, R408A, R410A, R413A, R417A, R419A, R422A, R422B, R422C, R422D, R423A, R424A, R426A, R428A, R430A, R434A, R437A, R438A, R502, R507A, R507B 和 R508 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。

6. 包含权利要求 1 的组合物制冷、空调或热泵设备。

7. 包含权利要求 1 的组合物固定式空调设备。

8. 包含权利要求 1 的组合物固定式制冷系统。

四氟丙烯组合物及其使用

[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 61/116,029 和 2009 年 5 月 21 日提交的美国临时专利申请 61/180,281 的优先权利益。

[0003] 发明背景

[0004] 1. 公开领域

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

2. 背景技术

[0006] 在过去几十年来,制冷工业一直在致力于寻找替代制冷剂,以替代蒙特利尔议定书中逐步淘汰的损耗臭氧层的氯氟烃 (CFC) 和氢氯氟烃 (HCFC)。对大多数制冷剂生产商而言,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。

[0007] 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,汽车工业正面临着与移动式空调所用制冷剂引起的全球变暖潜势有关的法规。因此,就移动式空调市场而言,目前迫切需要找到全球变暖潜势较低的新型制冷剂。将来所述的法规将会应用得更加广泛,例如就固定式空调和制冷系统而言,对于可用于所有致冷和空调工业领域中制冷剂将会有更大的需求。

[0008] 目前建议的 HFC-134a 替代性制冷剂包括 HFC-152a、诸如丁烷或丙烷之类的纯烃、或诸如 CO₂ 之类的“天然”制冷剂。这些建议的替代物中许多是有毒、易燃和 / 或低能量效率的。也建议了 HCFC-22、R404A、R407C 和 R410A 等等的新替代物。因此,正在寻找新型供选择的替代制冷剂。

发明内容

[0009] 本公开的目的是提供新型制冷剂组合物和热传递流体组合物,所述组合物提供独特的特征以满足与现有制冷剂相比低或零臭氧损耗潜势和低全球变暖潜势的要求。

[0010] 本文公开了组合物,所述组合物选自包含下列的组合物:

[0011] HF0-1234yf, HFC-152a 和 HFC-134a;

[0012] HF0-1234yf, HFC-125 和 HFC-152a;

[0013] HF0-1234yf, HFC-125 和 HFC-134a;

[0014] HF0-1234yf, HFC-32 和 HFC-134a;

[0015] HF0-1234yf, HFC-32, HFC-125 和 HFC-134a;

[0016] HF0-1234ze 和 HFC-32;

[0017] HF0-1234ze 和 HFC-125;

[0018] HF0-1234ze, HFC-125 和 HFC-152a;

[0019] HF0-1234ze, HFC-125 和 HFC-134a ;

[0020] HF0-1234ze, HFC-32 和 HFC-134a ;

[0021] 和

[0022] HF0-1234ze, HFC-32, HFC-125 和 HFC-134a。

[0023] 本文还公开了包含不超过约 60 重量% HF0-1234yf 和至少约 40 重量% HFC-134a 的不易燃组合物。

[0024] 本文还公开了包含至少约 85 重量% HF0-1234yf 和至多约 15 重量% HFC-32 的组合物。

[0025] 发明详述

[0026] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0027] 定义

[0028] 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。

[0029] 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。热源的实例为需要制冷或冷却的空间(开放或密闭的),如超市内的冷藏机或冰冻机、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(即不蒸发或冷凝)。在其它实施方案中,蒸发冷却过程也可使用热传递组合物。

[0030] 散热器被定义为能够吸热的任何空间、场所、物体或主体。蒸汽压缩制冷系统是此类散热器的一个实例。

[0031] 热传递系统是用于在特定空间内产生加热或冷却效果的系统(或设备)。热传递系统可为移动式系统或固定式系统。

[0032] 热传递体系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、移动式冷藏机、移动式空调装置,除湿器以及它们的组合。

[0033] 如本文所用,移动式热传递体系是指整合到公路、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)。

[0034] 如本文所用,固定式热传递系统为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、商业或工业空调体系,并且包括窗式、无管式、导管式、整体式末端冷却器,以及在建筑外部但与建筑连接的那些,如屋顶体系)。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、工业或家用冷藏机和冷冻机、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,以及组合系统。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,固定式应用可使用二次回路系统,该系统使用初级制冷剂在一个位置制冷,然后通过次级热传递流体将其传送到远处的位置。

[0035] 制冷量(有时称为冷却容量)是定义蒸发器中每磅循环制冷剂的制冷剂焓变的术

语,即在给定时间内,由蒸发器中的制冷剂移走的热量。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,产生的冷却效果越大。

[0036] 性能系数 (COP) 是移走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 (EER) 直接相关,所述能量效率比为制冷或空调设备在一组具体内部和外部温度下的效率等级。

[0037] 术语“过冷”是指液体温度降至给定压力下液体的饱和点以下。饱和点是在给定压力下蒸汽完全冷凝成液体,但不过冷(继续使液体冷却至更低温度的液体)的温度。通过将液体冷却至饱和温度(或泡点温度)以下,可增加净制冷量。因此过冷提高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(单位为度)。

[0038] 术语过热定义为蒸汽组合物被加热超过其饱和蒸汽温度(在此温度下,如果组合物冷却,将形成第一滴液体,也称为“露点”)的多少。

[0039] 温度滑移(有时简称为滑移)定义为除任何过冷或过热外,制冷系统组件内制冷剂相变过程的起始温度与最终温度之差的绝对值。此术语可用于描述近共沸或非共沸组合物的冷凝或蒸发。

[0040] 共沸组合物是指表现得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它从其中蒸发或蒸馏的液体具有相同的组成,即混合物蒸馏/回流无组成变化。恒沸组合物的特征为共沸,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,制冷或空调系统中的共沸组合物不分馏。此外,共沸组合物在从制冷或空调系统中渗漏时不分馏。

[0041] 近共沸组合物(还通常被称为“类共沸组合物”)是表现得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它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/回流无显著组成变化。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除去 50 重量%的组合物后,原组合物与 50 重量%原组合物被除去后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。

[0042] 非共沸组合物为两种或更多种物质的混合物,它表现得如同简单混合物而不是单一物质。一种表征非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它从其中蒸发或蒸馏的液体具有显著不同的组成,也就是说,所述混合物蒸馏/回流,发生了基本的组成变化。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,如果通过例如蒸发或煮沸除去 50 重量%的组合物后,原组合物与 50 重量%原组合物被除去后剩余的组合物之间的蒸汽压差大于约 10%,则该组合物是非共沸的。

[0043] 如本文所用,术语“润滑剂”是指加入到组合物或压缩机中(并且接触任何热传递系统所使用的任何热传递组合物)为压缩机提供润滑作用以防止部件卡住的任何材料。

[0044] 如本文所用,增容剂为改善所公开组合物的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,增容剂增加了压缩机的回油性。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。

[0045] 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将其返回压

缩机的能力。也就是说,在使用时,常见的是一部分压缩机润滑剂被热传递组合物从压缩机带走到系统的其它部分。在此类系统中,如果润滑剂未有效地返回压缩机,则压缩机将因缺少润滑而最终失效。

[0046] 如本文所用,“紫外”染料被定义为可吸收电磁波频谱在紫外或“近”紫外区域内光的紫外荧光组合物或磷光组合物。在至少一些辐射下发出的波长在 10 纳米至约 775 纳米范围内的紫外光照射下,可检测到紫外荧光染料发出的荧光

[0047] 使用术语易燃性来表示组合物点燃和/或蔓延火焰的能力。就制冷剂和其他热传递组合物而言,易燃下限(“LFL”)为热传递组合物在空气中能够在 ASTM(美国材料与测试协会)E681 指定的测试条件下通过组合物的均匀混合物和空气产生火焰的最小浓度。易燃上限(“UFL”)是在相同的测试条件下热传递组合物在空气中能够通过组合物的均匀混合物和空气产生火焰的最大浓度。易燃性测试 ASTM E681 是在 ASHRAE(美国加热、制冷和空调工程师协会)在 ASHRAE 标准 34 中所指定的特定温度下,在存在于液体上方的密闭容器内的液相和蒸汽相进行的。为了被 ASHRAE 分类为不易燃,当配制在液相和蒸汽相中以及在渗漏事件中,制冷剂必须在 ASTM E681 的条件下为不易燃的。

[0048] 全球变暖潜势(GWP)是由大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 通常是参考值。就混合物而言,可根据每种组分的单个 GWP 来计算加权平均值。

[0049] 臭氧损耗潜势(ODP)是指由物质所导致臭氧损耗量的数值。ODP 是一种化学物质对臭氧的影响与相同质量的 CFC-11(三氯氟甲烷)影响的比率。因此,CFC-11 的 ODP 被定义为 1.0。其它 CFC 和 HCFC 具有在 0.01 至 1.0 范围内的 ODP。HFC 具有零 ODP,因为它们不含氯。

[0050] 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,除非有相反的确切说明,“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)。

[0051] 连接短语“由...组成”不包括任何未指定的元素、步骤或成分。如果是在权利要求中,则此类短语将权利要求限定为不包括所描述物质之外的物质,除非所述物质为伴随所描述物质的常见杂质。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。

[0052] 连接短语基本上由...组成用于限定,所述组合物、方法或设备除了字面公开的那些以外,还包括物质、步骤、部件、组分或元素,前提条件是这些附加包含的物质、步骤、部件、组分或元素确实上影响了受权利要求书保护的本发明的基本特征和新颖特征。术语基本上由...组成居于包含和由...组成的中间。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。尽管在所公开组合物的实施方案的实施或测试中,也可使用与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料,但是下文将描述合适的方法和材料。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。

[0056] 组合物

[0057] 本发明公开了包含四氟丙烯和至少一种其它化合物的组合物。四氟丙烯可为1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)或2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。HF0-1234ze可以不同的构型异构体E-(反式-)或Z-(顺式-)或立体异构体存在。本发明旨在包括所有单一构型异构体、单一立体异构体或它们的任何组合或混合物。

[0058] HF0-1234ze和HF0-1234yf都可用本领域已知的方法制造。

[0059] 所公开的组合物还包含其他氟化化合物,选自二氟甲烷(HFC-32)、四氟乙烷(HFC-125)和二氟乙烷(1,1-二氟乙烷或HFC-152a)。四氟乙烷可为1,1,1,2-四氟乙烷((HFC-134a)或1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)。这些氟化化合物可商购获得,或可由本领域已知的方法制造。

[0060] 在一个实施方案中,所公开的组合物包含:

[0061] HF0-1234yf和HFC-32;

[0062] HF0-1234yf和HFC-134a;

[0063] HF0-1234yf,HFC-152a和HFC-134a;

[0064] HF0-1234yf,HFC-125和HFC-152a;

[0065] HF0-1234yf,HFC-125和HFC-134a;

[0066] HF0-1234yf,HFC-32和HFC-134a;

[0067] HF0-1234yf,HFC-32和HFC-125;

[0068] HF0-1234yf,HFC-32,HFC-125和HFC-134a;

[0069] HF0-1234ze和HFC-32;

[0070] HF0-1234ze和HFC-125;

[0071] HF0-1234ze,HFC-125和HFC-152a;

[0072] HF0-1234ze,HFC-125和HFC-134a;

[0073] HF0-1234ze,HFC-32和HFC-134a;

[0074] HF0-1234ze,HFC-32和HFC-125;以及

[0075] HF0-1234ze,HFC-32,HFC-125和HFC-134a。

[0076] 在另一个实施方案中,所公开的组合物基本上由以下物质组成:

[0077] HF0-1234yf和HFC-32;

- [0078] HF0-1234yf 和 HFC-134a ;
- [0079] HF0-1234yf, HFC-152a 和 HFC-134a ;
- [0080] HF0-1234yf, HFC-125 和 HFC-152a ;
- [0081] HF0-1234yf, HFC-125 和 HFC-134a ;
- [0082] HF0-1234yf, HFC-32 和 HFC-134a ;
- [0083] HF0-1234yf, HFC-32 和 HFC-125 ;
- [0084] HF0-1234yf, HFC-32, HFC-125 和 HFC-134a ;
- [0085] HF0-1234ze 和 HFC-32 ;
- [0086] HF0-1234ze 和 HFC-125 ;
- [0087] HF0-1234ze, HFC-125 和 HFC-152a ;
- [0088] HF0-1234ze, HFC-125 和 HFC-134a ;
- [0089] HF0-1234ze, HFC-32 和 HFC-134a ;
- [0090] HF0-1234ze, HFC-32 和 HFC-125 ;以及
- [0091] HF0-1234ze, HFC-32, HFC-125 和 HFC-134a。

[0092] 在一个实施方案中,当四氟丙烯的含量为总体组合物的约 1 重量%至约 99 重量%时,任何所公开的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 99 重量%的四氟丙烯。并且在另一个实施方案中,可用组合物包含约 50 重量%至约 99 重量%的四氟丙烯。

[0093] 对于如本文所述的三元组合物,在一个实施方案中,所述组合物可包含约 1 重量%至约 98 重量%的四氟丙烯。在另一个实施方案中,所述组合物包含约 20 重量%至约 98 重量%的四氟丙烯。在另一个实施方案中,所述组合物包含约 40 重量%至约 98 重量%的四氟丙烯。并且在另一个实施方案中,所述组合物包含约 50 重量%至约 98 重量%的四氟丙烯。在某些实施方案,所公开的组合物包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-125,包含约 80 重量%至约 99 重量%的反式 HF0-1234ze 和约 20 重量%至约 1 重量%的 HFC-125。在其它实施方案中,所述组合物包含约 85 重量%至约 95 重量%的 HF0-1234ze 和约 15 重量%至约 5 重量%的 HFC-125。

[0094] 在一些实施方案中,包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的所公开组合物包含约 20 重量%至约 90 重量%的反式 HF0-1234ze 和约 80 重量%至约 10 重量%的 HFC-32。

[0095] 在一个实施方案中,当所述组分存在的浓度为所列浓度 ± 2 重量%时,所公开的组合物一般被认为保持期望的特性和功能性。

[0096] 在一些实施方案中,发现所公开的组合物为近共沸的。包含四氟丙烯的近共沸组合物可在表 1 所列的特定温度下进行鉴别。

[0097] 表 1

[0098]

组分	近共沸物范围 (重量%)	温度 (°C)
HFO-1234yf/HFC-152a/HFC-134a	1-98/1-98/1-98	23
HFO-1234yf/152a/125	1-98/1-98/1-98	23
HFO-1234yf/HFC-125/HFC-134a	1-98/1-98/1-98	23
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a	1- 98/1-4/1-98 和 2- 1-55/45-98/1-55	23
HFO-1234yf/HFC-134a/HFC-125/HFC-32	1- 97/1-97/1-97/1-5, 2- 1-35/1-40/30-78/6-39, 和 3- 1-50/1-40/1-50/40-97	23

[0099] 某些本发明的组合物为非共沸组合物。非共沸组合物可具有一些优于共沸或近共沸混合物的优点。在逆流流动换热器排列中,非共沸组合物的温度滑移是有利的。

[0100] 在一些实施方案中,按照使用 ASTM(美国材料与试验协会)E681-2004,测量制冷剂易燃性的标准测试方法来确定时,所公开的组合物为不易燃的。

[0101] 在一个实施方案中,在约 60 °C 时所述组合物为包含不超过约 60 重量 % HFO-1234yf 和至少约 40 重量 % HFC-134a 的不易燃组合物。

[0102] 在另一个实施方案中,在约 100 °C 时所述组合物为包含不超过约 53 重量 % HFO-1234yf 和至少约 47 重量 % HFC-134a 的不易燃组合物。

[0103] 在一个实施方案中,具有一定温度滑移的制冷剂混合物是工业上可接受的,或者甚至具有本文前述的优点。R407C 是具有滑移的商业制冷剂产品的实例。已证实如本文所公开的某些组合物提供了一种制冷剂组合物,其温度滑移接近 R407C 的温度滑移。

[0104] 在一个实施方案中,所述组合物包含至少约 85 重量 % 的 HFO-1234yf 和至多约 15 重量 % 的 HFC-32。已证实此类组合物具有最小的温度滑移,并且冷却容量和能量效率保持在与 R407C 相近的水平。在另一个实施方案中,所述组合物包含至少约 90 重量 % 的 HFO-1234yf 和至多约 10 重量 % 的 HFC-32。在另一个实施方案中,所述组合物包含至少约 95 重量 % 的 HFO-1234yf 和至多约 5 重量 % 的 HFC-32。

[0105] 在一些实施方案中,除了四氟丙烯和氟化合物以外,所公开的组合物还可包含任选其他组分。

[0106] 在一些实施方案中,本文所公开组合物中的任选其他组分(本文也称之为添加剂)可包括一种或更多种组分,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、粘度指数提高剂、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的许多符合一种或更多种这些类别,并且可具有使它们自身获得一种或更多种性能特征的性质。

[0107] 在一些实施方案中,一种或更多种添加剂在所公开组合物中的含量相对于总体组合物来言是少量的。在一些实施方案中,所公开组合物中添加剂浓度的量为小于总添加剂的约 0.1 重量 % 至多达约 5 重量 %。在某些情况下,所公开组合物中添加剂的含量介于约 0.1 重量 % 至约 3.5 重量 % 之间。为所公开组合物所选择的添加剂组分是根据有效用的和/或单个设备组件或系统的需要来选择的。

[0108] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种润滑剂,其选自矿物油(矿物质来源的油)、合成润滑剂、以及它们的混合物。

[0109] 在一些实施方案中,所公开的组合物还包含至少一种润滑剂,其选自矿物油、烷基苯、合成链烷烃、合成环烷烃、聚 α 烯烃、聚亚烷基二醇、二元酸酯、聚酯、新戊基酯、聚乙烯基醚、硅酮、硅酸酯、氟化合物、磷酸酯、以及它们的混合物。

[0110] 在一些实施方案中,所公开的组合物包括至少一种润滑剂,其选自适用于制冷或空调设备的那些。在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种合成油,其选自压缩制冷润滑领域已知的那些。

[0111] 在一些实施方案中,至少一种任选组分为矿物油润滑剂。在一些实施方案中,所述矿物油润滑剂选自链烷烃(包括直链碳链饱和烃、支链碳链饱和烃、以及它们的混合物)、环烷烃(包括饱和环状和环结构)、芳族(具有包含一个或多个环的不饱和烃那些,其中一个或多个环的特征在于交替的碳-碳双键)和非烃类(包含如硫、氮、氧以及它们的混合的原子的分子),以及它们的混合物和组合。

[0112] 一些实施方案可包含一种或更多种合成润滑剂。在一些实施方案中,所述合成润滑剂选自烷基取代的芳族(如由直链烷基、支链烷基、或直链和支链烷基混合取代的苯或萘,一般常称为烷基苯)、合成链烷烃和环烷烃、聚(α 烯烃)、聚乙二醇(包括聚亚烷基二醇)、二元酸酯、聚酯、新戊基酯、聚乙烯基醚(PVE)、硅酮、硅酸酯、氟化合物、磷酸酯以及它们的混合物和组合。

[0113] 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,其选自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**[®] RO-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)和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RL-488A,购自Dow(Dow Chemical, Midland, Michigan)、以及它们的混合物。

[0114] 在其它实施方案中,至少一种润滑剂还包括已设计与氢氟烃制冷剂一起使用并且在压缩制冷和空调设备操作条件下可与本文所公开的组合物混溶的那些润滑剂。在一些实施方案中,通过考虑指定压缩机的要求以及润滑剂接触的环境来选择润滑剂。

[0115] 在一些实施方案中,润滑剂的含量为小于总组合物的5.0重量%。在其它实施方案中,润滑剂的量为介于总组合物的约0.1和3.5重量%之间。

[0116] 虽然本文所公开组合物具有上述重量比,但是应当理解在一些热传递系统中,使用所述组合物的同时,它可从此类热传递系统的一个或多个设备组件中获得附加的润滑剂。例如,在一些制冷、空调和热泵系统中,在压缩机和/或压缩机润滑剂油箱中都会加入润滑剂。此类润滑剂将是除此类系统的制冷剂中的润滑剂添加剂以外的。使用时,当处于压缩机中时,所述的制冷剂组合物可带走一定量的设备润滑剂,从而使制冷剂-润滑剂组合物的比率改变,不同于初始比率。

[0117] 在此类热传递系统中,即使当大部分润滑剂驻留在系统的压缩机部分时,整个系

统还可包含总组合物,其中所述组合物的多达约 75 重量%至最小约 1.0 重量%为润滑剂。在一个实施方案中,在一些系统中,例如超市制冷陈列柜,该系统可包含约 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,在一些系统中,例如移动式空调系统,该系统可包含约 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 80 重量%的制冷剂。

[0118] 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。

[0119] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种紫外染料,其为荧光染料。在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种紫外染料,其为选自苯酰亚胺、茛类、香豆素、蒽、菲(phenanthracenes)、咕吨类、噻吨、苯并夹氧杂蒽、荧光素的荧光染料,以及所述染料的衍生物及其组合。

[0120] 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%。

[0121] 在一些实施方案中,所述紫外染料为可用于检测组合物渗漏的组分,使我们能够在设备(例如,制冷单元、空调或热泵)中渗漏位置处或附近观察到染料的荧光。我们可在紫外光下观察到染料发出的紫外射线,如荧光。因此,如果包含此类紫外染料的组合物从设备中的给定位置渗漏,则可在渗漏位置或渗漏位置附近检测到荧光。

[0122] 在一些实施方案中,所述组合物还包含至少一种选来提高一种或更多种染料在所公开组合物中溶解度的增溶剂。在一些实施方案中,染料与增溶剂的重量比为约 99 : 1 至约 1 : 1。

[0123] 在一些实施方案中,所公开组合物中的增溶剂包含至少一种化合物,其选自烃、烃醚、聚氧化亚烷基二醇醚(如双丙二醇二甲基醚)、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、芳族醚、氟代醚和 1,1,1-三氟烷烃、以及它们的混合物。

[0124] 在一些实施方案中,选择至少一种增溶剂以提高一种或更多种润滑剂与所公开组合物的相容性。在一些实施方案中,所述增溶剂选自烃、烃醚、聚氧化亚烷基二醇醚(如双丙二醇二甲基醚)、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、芳族醚、氟代醚、1,1,1-三氟烷烃、以及它们的混合物。

[0125] 在一些实施方案中,一种或更多种增溶剂和/或增溶剂选自仅包含碳、氢和氧的醚组成的烃醚,如二甲基醚(DME)、以及它们的混合物。

[0126] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种包含 5 至 15 个碳原子的直链或环状脂族或芳族烃增溶剂。在一些实施方案中,所述增溶剂选自至少一种烃;在其它实施方案中,所述增溶剂为烃,选自至少戊烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷,可以商标 Isopar[®] H(高纯度 C₁₁ 至 C₁₂ 异构烷烃类)、Aromatic 150(C₉ 至 C₁₁ 芳族)、Aromatic 200(C₉ 至 C₁₅ 芳族)和 Naptha140、以及它们的混合物从 Exxon Chemical(USA)商购获得。

[0127] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种聚合物增溶剂。在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种聚合物增溶剂,选自为氟化和非氟化丙烯酸酯的无规

共聚物的那些,其中所述聚合物包含具有至少一个单体的重复单元,所述单体用以下化学式表示: $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^4$ 、和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^5)\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}^6$,其中 X 为氧或硫; R^1 、 R^3 和 R^5 独立地选自 H 和 C_1 - C_4 烷基基团;并且 R^2 、 R^4 和 R^6 独立地选自包含 C 和 F 的碳链基基团,还可包含 H、Cl、醚氧或硫醚、亚砷或砷基、以及它们的混合物形式的硫。此类聚合物增容剂的实例包括可以商标 **Zonyl**[®] PHS 从 E. I. du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE, 19898, USA) 商购获得的那些。**Zonyl**[®] PHS 是由 40 重量% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m\text{F}$ (也称之为 **Zonyl**[®] 氟代甲基丙烯酸酯或 ZFM),其中 m 为 1 至 12,主要为 2 到 8,和 60 重量%的甲基丙烯酸月桂酯 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$,也称为 LMA) 聚合而制得的无规聚合物。

[0128] 在一些实施方案中,所述增容剂组分包含按约 0.01 至 30 重量% (按增容剂的总量计) 的添加剂,所述添加剂通过减少润滑剂对金属的粘附,降低了存在于换热器中的金属铜、铝、钢或其它金属和其金属合金的表面能。金属表面能降低添加剂的实例包括可以商标 **Zonyl**[®] FSA、**Zonyl**[®] FSP 和 **Zonyl**[®] FSJ 从 DuPont 商购获得的那些。

[0129] 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 登记号 6629-10-3)、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰肼(CAS 登记号为 32687-78-8)、2,2',-草酰氨基双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯丙酸乙酯)(CAS 登记号 70331-94-1)、N,N'-(双亚水杨基)-1,2-二氨基丙烷和(CAS 登记号 94-91-7) 和乙二胺四乙酸(CAS 登记号 60-00-4) 及其盐、以及它们的混合物。

[0130] 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,其选自受阻酚、硫代磷酸盐、丁基化的硫代磷酸三苯酯、有机磷酸酯、或亚磷酸盐、芳基烷基醚、萘烯、萘类化合物、环氧化物、氟化环氧化物、氧杂环丁烷、抗坏血酸、硫醇、内酯、硫醚、胺、硝基甲烷、烷基硅烷、二苯甲酮衍生物、芳基硫醚、二乙烯基对苯二甲酸、二苯基对苯二甲酸酯、离子液体及其混合物。

[0131] 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 商购获得的氨磷;可以 **Irgafos**[®] 168 从 Ciba 商购获得的受阻亚磷酸酯和可以以商标 **Irgafos**[®] OPH 从 Ciba 商购获得的亚磷酸三-(二叔丁基苯基)酯;(亚磷酸二正辛基酯);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,如三甲基磷酸酯、磷酸三乙酯、三丁基磷酸酯、三辛基磷酸酯和三(2-乙基己基)磷酸酯;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,包括异丙基苯基磷酸酯 (IPPP) 和双(叔丁基苯基)苯基磷酸酯 (TBPP);丁基化的磷酸三苯酯,如可以商标 **Syn-O-Ad**[®] 商购获得的那些,包括 **Syn-O-Ad**[®] 8784;叔丁基化的磷酸三苯酯如

可以商标Durad® 620 商购获得的那些;异丙烯化的磷酸三苯酯如可以商标Durad® 220 和Durad® 110 商购获得的那些;甲氧基苯;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,右旋柠檬烯);视黄醛;蒎烯;薄荷醇;香叶醇;金合欢醇;植醇;维生素A;萜品烯; Δ -3-萜烯;萜品油烯;水芹烯;葑烯;二戊烯;类胡萝卜素(carotenoids),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;苧烷;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);柚子硫醇((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);可以商标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基酯;可以商标Irganox® PS 800 从Ciba 商购获得的硫代丙酸双十二烷基酯;以商标Tinuvin® 770 从Ciba 商购获得的二-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯;可以商标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。

[0132] 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,其选自在室温(大约25℃)下为液体的有机盐,包含阳离子和阴离子的那些盐,其中阳离子选自吡啶鎓、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;阴离子选自 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 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 BF_4 (1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐);bmim BF_4 (1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐);emim PF_6 (1-乙基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐);以及bmim PF_6 (1-丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐),以上所有化合物均得自Fluka(Sigma-Aldrich)。

[0133] 在一些实施方案中,至少一种稳定剂为受阻酚,所述受阻酚为任何包含苯酚的取代苯酚化合物,所述苯酚包含一个或多个取代的或环状的直链或支链脂族取代基,如烷基化的一元酚,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'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代双(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'-双(2,6-二叔丁基苯酚);2,2'-或4,4'-联苯二酚的衍生物;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-异亚丙基二(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- α -二甲基氨基对甲酚、4,4-硫代双(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;双(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。

[0134] 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由两种或更多种同类化合物或不同类化合物的示踪剂物质组成。

[0135] 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存在的总浓度为按重量计约50份每一百万份(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存在的总浓度为约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存在的总浓度为约100ppm至约300ppm。

[0136] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含至少一种示踪剂,选自氢氟烃(HFC)、氘代氢氟烃、全氟化碳、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。所公开组合物的一些实施方案包含至少一种示踪剂,选自氟乙烷、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、全氟化碳、氟代醚、溴化化合物、碘化化合物、醇、醛、酮、一氧化二氮(N_2O)、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的、或一种氢氟烃与一种或更多种全氟化碳组合的示踪剂共混物。

[0137] 在一些实施方案中,将至少一种示踪剂组合物以事先确定的量加入所公开的组合物中,以便能够检测组合物的任何稀释、污染或其他改变。

[0138] 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。其他经常使用的同义术语包括“PFPE”、“PFAE”、“PFPE油”、“PFPE流体”和“PFAE”。在一些实施方案中,所述全氟聚醚具有如下的化学式: $CF_3-(CF_2)_2-O-[CF(CF_3)-CF_2-O]_{j'}-R'f$,并且可以商标Krytox[®]从DuPont商购获得。在刚才前述的化学式中, j' 为2至100,包括端值在内,而 $R'f$ 为 CF_2CF_3 ,C3至C6的全氟烷基、或它们的组合。

[0139] 也可使用分别以商标Fomblin[®]和Galden[®]从Ausimont of Milan, Italy和Montedison S.p.A., of Milan, Italy,商购获得的以及通过全氟烯烃光致氧化制备的其它PFPE。

[0140] 可以商标Fomblin[®]-Y商购获得的PFPE具有化学式: $CF_3O(CF_2CF(CF_3)-O-)_m(CF_2-O-)_n-R_{1f}$ 结构。还适宜的是 $CF_3O[CF_2CF(CF_3)O]_m(CF_2CF_2O)_o(CF_2O)_n-R_{1f}$ 。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,包括端点在内;并且 m/n 为20至1000,包括端点在内; o' 为1; $(m'+n'+o')$ 为8至45,包括端点在内; $m'/$

n' 为 20 至 1000, 包括端点在内。

[0141] 可以商品名 **Fomblin®-Z** 商购获得的 PFPE 可具有化学式: $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{p'}(\text{CF}_2\text{O})_{q'}\text{CF}_3$, 其中 $(p' + q')$ 为 40 至 180, 而 p'/q' 为 0.5 至 2, 包括端点在内。

[0142] 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, 获得化学式 $\text{F}[(\text{CF}_2)_3\text{O}]_{t'}\text{R}_{2f}$, 其中 R_{2f} 为 CF_3 、 C_2F_5 、或它们的组合, 并且 t' 为 2 至 200, 包括端点在内。

[0143] 在一些实施方案中, PFPE 为未官能化的。在未官能化的全氟聚醚中, 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化学式: $\text{C}_{r'}\text{F}_{(2r'+1)}\text{A}\text{C}_{r'}\text{F}_{(2r'+1)}$, 其中各个 r' 独立地为 3 至 6; A 可为 $\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{w'}\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{x'}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{y'}\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{w'}\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{x'}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{y'}\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{x'}(\text{CF}_2\text{O})_{y'}\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{w'}\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{x'}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{y'}-(\text{CF}_2\text{O})_{z'}$, 或它们两种或更多种的组合; 优选地, A 为 $\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{w'}\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{w'}\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{x'}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{y'}\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{w'}\text{O}$, 或它们两种或更多种的组合; w' 为 4 至 100; x' 和 y' 各独立地为 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, 最多 30% 的卤素原子可为不是氟的卤素, 诸如氯原子。

[0144] 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。官能化的 PFPE 为这样一种 PFPE, 其中全氟聚醚的两个端基中至少一个的至少一个卤素原子被选自酯基、羟基、胺基、酰胺基、氰基、羧酸基、磺酸基或它们的组合的基团取代。

[0145] 在一些实施方案中, 代表性的酯端基包括 $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CF}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 。

[0146] 在一些实施方案中, 代表性的羟基端基包括 $-\text{CF}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0147] 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 。

[0148] 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 。

[0149] 在一些实施方案中, 代表性的氰基端基包括 $-\text{CF}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 。

[0150] 在一些实施方案中, 代表性的羧酸端基包括 $-\text{CF}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

[0151] 在一些实施方案中, 所述磺酸端基选自 $-\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, 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 。

[0152] 在一些实施方案中,所公开的组合物包含的添加剂为磷酸三芳基酯类的 EP(极压) 润滑性添加剂,如丁基化的磷酸三苯酯 (BTPP),或其他烷基化的三芳基磷酸酯,例如购自 Akzo Chemicals 的 **Syn-0-Ad[®]** 8478,磷酸三甲苯酯和相关的化合物。此外,在所公开的组合物中还使用金属二烷基二硫代磷酸盐(如,二烷基二硫代磷酸锌(或 ZDDP),包括可商购获得的 Lubrizol 1375 和此类化学物质中其他物质。其他抗磨添加剂包括天然产物油和不对称多羟基润滑添加剂,如可商购获得的 Synergol TMS(International Lubricants)。

[0153] 在一些实施方案中,包含稳定剂,如抗氧化剂、自由基清除剂和水清除剂、以及它们的混合物。在这种类别中的此类添加剂可包括但不限于丁基化的羟基甲苯 (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 (imidazole) 衍生物、以及取代的磺酸盐。

[0154] 在一个实施方案中,本文所公开的组合物可通过任何方便的方法将所需量的各个组分混合来制备。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。

[0155] 在另一个实施方案中,本文所公开的组合物也由一种方法制备,所述方法包括:(i) 从至少一个制冷剂容器回收一定体积的制冷剂组合物的一种或更多种组分,(ii) 充分除去杂质以使得能够再次使用所述一种或更多种回收的组分,(iii) 并且任选地,将所有或部分所述回收的组部分与至少一种附加制冷剂组合物或组分组合。

[0156] 制冷剂容器可为其中储存有制冷设备、空调设备或热泵设备中所用的制冷剂共混物组合物的任何容器。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,所述制冷剂容器可为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。

[0157] 残余的制冷剂是指可用任何用于传递制冷剂共混物或制冷剂共混物组分的已知方法从制冷剂容器移出的任何量的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分。

[0158] 杂质可以为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制冷润滑剂(本文前述的那些)、颗粒(包括但不限于金属、金属盐或弹性体颗粒,它们可能由制冷设备、空调设备或热泵设备产生)和任何其他污染物(它们可能对制冷剂共混物组合物的性能产生不利影响)。

[0159] 此类杂质可充分除去以使得能够再次使用制冷剂共混物或制冷剂共混物组分,而不会对性能或对其中将使用所述制冷剂共混物或制冷剂共混物组分的装置产生不利影响。

[0160] 可能有必要的是给残余的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分提供附加的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分,以便产生满足给定产品所需技术条件的组合物。例如,如果制冷剂共混物包含具有特定重量百分比范围的三种组分,可能有必要加入一定量的一种或更多种组分以便使所述组合物恢复到技术要求的界限内。

[0161] 本发明的组合物具有零臭氧损耗潜势以及低全球变暖潜势 (GWP)。此外,本发明的组合物将具有比当前使用的许多氢氟烃制冷剂低的全球变暖潜势。本发明的一个方面是提供全球变暖潜势小于 1000,小于 500,小于 150,小于 100,或小于 50 的制冷剂。

[0162] 使用方法

[0163] 本文所公开的组合物可用作热传递组合物、气溶胶推进剂、起泡剂、发泡剂、溶剂、

清洁剂、载液、替代型干燥剂、抛光研磨剂、聚合介质、聚烯烃和聚氨酯的膨胀剂、气体电介质、灭火剂和阻燃剂。此外,为液体或气体形式时,所公开的组合物可用作工作流体,用于将热从热源传递到散热片。此类热传递组合物也可在循环中用作制冷剂,在所述循环中流体发生相变;即从液体变为气体,并且再变回液体,或者反之亦然。

[0164] 本文所公开的组合物可用作替代当前所用制冷剂的低 GWP(全球变暖潜势)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),R404A(44 重量% R125,52 重量% R143a(1,1,1-三氟乙烷),和 4.0 重量% R134a 共混物的 ASHRAE 命名),R407A,R407B,R407C,R407D 和 R407E(不同组分浓度 R134a,R125(五氟乙烷)和 R32(二氟甲烷)共混物的 ASHRAE 命名),R408A(7 重量% R125,46 重量% R143a 和 47 重量% R22 共混物的 ASHRAE 命名);R410A(50 重量% R125 和 50 重量% R32 共混物的 ASHRAE 命名),R413A(包含 R218、R134a 和异丁烷的共混物的 ASHRAE 命名),R417A(46.6 和重量% R125,50.0 重量% R134a 和 3.4 重量% 正丁烷共混物的 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、异丁烷共混物的 ASHRAE 命名),R423A(包含 R134a 和 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(R227ea)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);R427A(15 重量% R32,25 重量% R125,50 重量% R134a 和 10 重量% R143a 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 R125、R134a、R143a 和异丁烷的共混物的 ASHRAE 命名);R437A(包含 R125、R134a、正丁烷和正戊烷的共混物的 ASHRAE 命名);R438A(包含 R32、R125、R134a、正丁烷和异戊烷的共混物的 ASHRAE 命名);R507A 和 R507B(不同组分浓度 R125 和 R143a 共混物的 ASHRAE 命名);以及 R508A 和 R508B(不同组分浓度的三氟甲烷(R23)和六氟乙烷(R116)共混物的 ASHRAE 命名)。

[0165] 此外,本文所公开的组合物还可用于替代 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 共混物的 ASHRAE 命名)。

[0166] 如果能够被用于为不同制冷剂设计的原始制冷设备中,通常替代的制冷剂是最有用的。具体地讲,本文所公开的组合物可用于替代原始设备中的 R12,R134a,R22,R404A,R407A,R407C,R408A,R410A,R413A,R417A,R419A,R422A,R422B,R422C,R422D,R423A,R424A,R426A,R428A,R430A,R434A,R437A,R438A,R502,R507A,R507B 和 R508 等。此外,本文所公开的组合物可在为这些制冷剂设计的设备中进行一些系统改动后,用于替代 R12,R134a,R22,R404A,R407A,R407C,R408A,R410A,R413A,R417A,R419A,R422A,R422B,R422C,R422D,R423A,R424A,R426A,R428A,R430A,R434A,R437A,R438A,R502,R507A,R507B 和 R508 等。此外,本文所公开的组合物可用于在为这些新组合物特别改动或完全生产的设备中替代任何上面提及的制冷剂。

[0167] 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,并且提供与正寻求替代物的制冷剂至少相当的冷却性能(指冷却容量和能量效率)。

[0168] 在一些实施方案中,本文所公开的组合物可用于为任何数量热传递组合物设计的任何正排量压缩机系统。此外,许多所公开的组合物可用于使用正排量压缩机的新型设备

中,以提供与上述制冷剂相似的性能。

[0169] 在一个实施方案中,本文所公开的是一种制冷的方法,所述方法包括使本文所公开的组合物冷凝,然后在待冷却物体附近使所述组合物蒸发。

[0170] 在另一个实施方案中,本文所公开的一种制热的方法,所述方法包括使本文所公开的组合物在待加热物体附近冷凝,然后使所述组合物蒸发。

[0171] 在一些实施方案中,以上所公开组合物的用途包括,在制冷过程中使用所述组合物作为热传递组合物,其中首先加压使所述组合物冷却并储存,然后当暴露于与温暖环境接触时,所述组合物吸收一部分环境热量,膨胀,从而使该温暖环境被冷却。

[0172] 在一些实施方案中,本文所公开的组合物特别可用于空调设备,所述空调设备包括但不限于冷却器,高温热泵,家用、商业或工业空调系统(包括家用热泵),并且包括窗式、无管式、导管式、整体式终端冷却器,以及在外部但与建筑相连的那些,如屋顶系统。

[0173] 在一些实施方案中,本文所公开的组合物特别可用于制冷应用,包括高、中或低温制冷,以及其它特殊用途,如在商业、工业或家用冷藏机和冷冻机、制冰机、整装冷却器和冷冻机、超市架式和分布式体系、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器和冷冻机,以及组合系统。

[0174] 此外,在一些实施方案中,所公开的组合物可用作二次回路系统中的初级制冷剂,所述二次回路系统是通过使用次级热传递流体来为较远的位置提供冷却。

[0175] 在另一个实施方案中,提供了一种为包含待替换制冷剂和润滑剂的热传递系统进行重新加装的方法,所述方法包括从热传递系统中除去待替换的制冷剂,同时将主要部分的润滑剂保留在所述体系中,然后将一种本文所公开的组合物引入所述热传递系统中。

[0176] 在另一个实施方案中,提供了一种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、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、移动式空调设备和具有它们的组合物的系统。

[0177] 在另一个实施方案中,提供了一种替代制冷、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, R407A, R407C, R413A, R417A, R422A, R422B, R422C 和 R422D, R423A, R427A, R507A, R507B, 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本文所公开的组合物;其中所述组合物选自:

[0178] HF0-1234yf 和 HFC-32;

[0179] HF0-1234yf 和 HFC-134a;

[0180] HF0-1234yf, HFC-152a 和 HFC-134a;

[0181] HF0-1234yf, HFC-125 和 HFC-152a;

[0182] HF0-1234yf, HFC-125 和 HFC-134a;

[0183] HF0-1234yf, HFC-32 和 HFC-134a;

[0184] HF0-1234yf, HFC-32 和 HFC-125;

[0185] HF0-1234yf, HFC-32, HFC-125 和 HFC-134a;

[0186] HF0-1234ze 和 HFC-32;

[0187] HF0-1234ze 和 HFC-125;

[0188] HF0-1234ze, HFC-125 和 HFC-152a;

[0189] HF0-1234ze, HFC-125 和 HFC-134a ;

[0190] HF0-1234ze, HFC-32 和 HFC-134a ;

[0191] HF0-1234ze, HFC-32 和 HFC-125 ;以及

[0192] HF0-1234ze, HFC-32, HFC-125 和 HFC-134a。

[0193] 在另一个实施方案中,用于替代高 GWP 制冷剂的方法还包括向使用、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一种组合物,其中所述组合物选自:

[0194] HF0-1234yf 和 HFC-32 ;

[0195] HF0-1234yf 和 HFC-134a ;

[0196] HF0-1234yf, HFC-152a 和 HFC-134a ;

[0197] HF0-1234yf, HFC-125 和 HFC-152a ;

[0198] HF0-1234yf, HFC-125 和 HFC-134a ;

[0199] HF0-1234yf, HFC-32 和 HFC-134a ;

[0200] HF0-1234yf, HFC-32 和 HFC-125 ;

[0201] HF0-1234yf, HFC-32, HFC-125 和 HFC-134a ;

[0202] HF0-1234ze 和 HFC-32 ;

[0203] HF0-1234ze 和 HFC-125 ;

[0204] HF0-1234ze, HFC-125 和 HFC-152a ;

[0205] HF0-1234ze, HFC-125 和 HFC-134a ;

[0206] HF0-1234ze, HFC-32 和 HFC-134a ;

[0207] HF0-1234ze, HFC-32 和 HFC-125 ;以及

[0208] HF0-1234ze, HFC-32, HFC-125 和 HFC-134a。

[0209] 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,然后液体制冷剂在蒸发器沸腾,通过从环境中吸收热量,从而在低温下形成气体并发生冷却。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。

[0210] 在一个实施方案中,本发明提供了一种包含本文所公开组合物的热传递系统。在另一个实施方案中,本发明公开了一种包含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,本发明公开了一种包含本文所公开组合物的固定式制冷、空调或热泵设备。在另一个实施方案中,本发明公开了一种包含本文所公开组合物的移动式制冷或空调设备。

[0211] 在另一个实施方案中,本发明公开了一种使用本发明的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递至散热片。

实施例

[0212] 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。

[0213] 实施例 1

[0214] 蒸汽渗漏的影响

[0215] 在约 23℃ 的温度下向容器中加入初始组合物,然后测量所述组合物的初始蒸汽压。使所述组合物从容器中渗漏,同时使温度保持恒定,直至除去 50 重量%的初始组合物,此时测定保留于容器中的组合物的蒸汽压。结果见表 2。

[0216] 表 2

[0217]

组合物重量%	初始 P (Psia)	初始 P (kPa)	50%渗漏后 (Psia)	50%渗漏后 (kPa)	ΔP (%)
1234yf/152a/134a					
40/40/20	91.0	627	90.5	624	0.5%
20/40/40	88.3	609	87.6	604	0.8%
40/20/40	93.1	642	92.7	639	0.4%
98/1/1	93.5	645	93.5	645	0.0%
1/98/1	81.6	563	81.6	563	0.0%
1/1/98	90.8	626	90.7	625	0.1%
80/10/10	95.0	655	95.0	655	0.0%
10/80/10	84.1	580	83.6	576	0.6%
10/10/80	90.6	625	90.2	622	0.4%
60/20/20	94.3	650	94.2	649	0.1%
20/60/20	86.9	599	86.1	594	0.9%
20/20/60	90.6	625	90.1	621	0.6%
45/45/10	91.2	629	90.7	625	0.5%

[0218]

组合物重量%	初始 P (Psia)	初始 P (kPa)	50%渗漏后 (Psia)	50%渗漏后 (kPa)	ΔP (%)
10/45/45	86.1	594	85.5	590	0.7%
45/10/45	94.9	654	94.7	653	0.2%
40/30/30	91.9	634	91.4	630	0.5%
30/40/30	89.8	619	89.1	614	0.8%
30/30/40	90.8	626	90.2	622	0.7%
86/4/10	95.1	656	95.0	655	0.1%
86/5/9	95.1	656	95.0	655	0.1%
65/5/30	96.2	663	96.2	663	0.0%
65/30/5	93.6	645	93.4	644	0.2%
5/65/30	84.0	579	83.6	576	0.5%
5/30/65	86.6	597	86.2	594	0.5%
30/5/65	94.5	652	94.2	649	0.3%
30/65/5	88.2	608	87.5	603	0.8%
90/5/5	94.5	652	94.5	652	0.0%
70/5/25	96.1	663	96.1	663	0.0%
1234yf/152a/125					
40/40/20	103.4	713	99.0	683	4.3%
20/40/40	114.6	790	106.6	735	7.0%
40/20/40	121.8	840	114.4	789	6.1%
98/1/1	94.2	649	93.8	647	0.4%
1/98/1	82.1	566	81.8	564	0.4%
1/1/98	186.3	1285	185.1	1276	0.6%
80/10/10	101.8	702	99.0	683	2.8%
10/80/10	89.3	616	86.6	597	3.0%
10/10/80	159.8	1102	152.2	1049	4.8%
60/20/20	107.7	743	103.3	712	4.1%
20/60/20	98.4	678	93.6	645	4.9%
20/20/60	136.6	942	127.4	878	6.7%
45/45/10	97.1	669	94.6	652	2.6%
10/45/45	115.5	796	106.5	734	7.8%
45/10/45	129.6	894	121.5	838	6.3%
40/30/30	111.8	771	105.8	729	5.4%
30/40/30	108.9	751	102.7	708	5.7%
30/30/40	118.2	815	110.6	763	6.4%
86/4/10	102.0	703	98.9	682	3.0%
86/5/9	101.1	697	98.4	678	2.7%
65/5/30	118.7	818	111.7	770	5.9%
65/30/5	96.6	666	95.4	658	1.2%
5/65/30	101.2	698	94.3	650	6.8%
5/30/65	134.8	929	124.2	856	7.9%
30/5/65	149.7	1032	141.6	976	5.4%
30/65/5	90.9	627	89.2	615	1.9%
90/5/5	97.9	675	96.3	664	1.6%

[0219]

组合物重量%	初始 P (Psia)	初始 P (kPa)	50%渗漏后 (Psia)	50%渗漏后 (kPa)	ΔP (%)
70/5/25	114.5	789	108.2	746	5.5%
1234yf/125/134a					
40/40/20	130.0	896	122.4	844	5.8%
20/40/40	128.8	888	121.0	834	6.1%
40/20/40	112.9	778	107.9	744	4.4%
98/1/1	94.3	650	93.9	647	0.4%
1/98/1	187.3	1291	186.6	1287	0.4%
1/1/98	91.8	633	91.4	630	0.4%
80/10/10	103.5	714	100.3	692	3.1%
10/80/10	167.5	1155	162.1	1118	3.2%
10/10/80	101.2	698	97.7	674	3.5%
60/20/20	112.9	778	107.7	743	4.6%
20/60/20	147.7	1018	140.0	965	5.2%
20/20/60	111.2	767	105.7	729	4.9%
45/45/10	134.3	926	126.2	870	6.0%
10/45/45	132.3	912	123.7	853	6.5%
45/10/45	104.8	723	102.0	703	2.7%
40/30/30	121.3	836	114.8	792	5.4%
30/40/30	129.6	894	122.1	842	5.8%
30/30/40	120.8	833	114.2	787	5.5%
86/4/10	98.3	678	96.9	668	1.4%
86/5/9	99.1	683	97.3	671	1.8%
65/5/30	100.9	696	99.4	685	1.5%
65/30/5	120.5	831	113.2	780	6.1%
5/65/30	151.1	1042	143.0	986	5.4%
5/30/65	117.8	812	109.9	758	6.7%
30/5/65	99.7	687	98.0	676	1.7%
30/65/5	153.1	1056	145.5	1003	5.0%
90/5/5	98.5	679	96.7	667	1.8%
70/5/25	100.7	694	99.1	683	1.6%
35/35/30	125.4	865	118.4	816	5.6%
50/30/20	121.4	837	114.7	791	5.5%
45/30/25	121.4	837	114.8	792	5.4%
50/25/25	117.2	808	111.3	767	5.0%
45/15/40	108.9	751	104.9	723	3.7%
50/12/38	106.6	735	103.3	712	3.1%
1234yf/32/134a					
40/40/20	185.3	1278	167.8	1157	9.4%
20/40/40	176.9	1220	158.6	1094	10.3%
40/20/40	148.4	1023	128.6	887	13.3%
98/1/1	97.8	674	94.7	653	3.2%
1/98/1	231.3	1595	230.9	1592	0.2%
1/1/98	93.5	645	92.1	635	1.5%

[0220]

组合物重量%	初始 P (Psia)	初始 P (kPa)	50%渗漏后 (Psia)	50%渗漏后 (kPa)	ΔP (%)
80/10/10	130.6	900	111.0	765	15.0%
10/80/10	220.2	1518	215.7	1487	2.0%
10/10/80	117.3	809	105.3	726	10.2%
60/20/20	153.8	1060	131.2	905	14.7%
20/60/20	203.9	1406	193.0	1331	5.3%
20/20/60	142.0	979	123.4	851	13.1%
45/45/10	195.0	1344	180.0	1241	7.7%
10/45/45	179.5	1238	161.6	1114	10.0%
45/10/45	126.0	869	111.5	769	11.5%
40/30/30	168.2	1160	148.0	1020	12.0%
30/40/30	181.2	1249	163.5	1127	9.8%
30/30/40	164.6	1135	144.6	997	12.2%
86/4/10	110.7	763	100.6	694	9.1%
86/5/9	114.3	788	102.0	703	10.8%
65/5/30	114.0	786	104.0	717	8.8%
65/30/5	176.6	1218	152.9	1054	13.4%
5/65/30	202.0	1393	190.1	1311	5.9%
5/30/65	154.1	1062	134.0	924	13.0%
30/5/65	109.8	757	102.0	703	7.1%
30/65/5	214.5	1479	207.8	1433	3.1%
90/5/5	114.1	787	101.4	699	11.1%
70/5/25	110.4	761	103.8	716	6.0%
90/4/6	110.4	761	100.0	689	9.4%
10/40/50	172.3	1188	153.2	1056	11.1%
30/45/25	188.7	1301	172.8	1191	8.4%
20/45/35	184.3	1271	167.5	1155	9.1%
1234yf/134a/125/32					
1/1/1/97	231.2	1594	230.9	1592	0.1%
1/1/97/1	188.8	1302	187.8	1295	0.5%
1/97/1/1	94.3	650	92.5	638	1.9%
97/1/1/1	98.6	680	95.2	656	3.4%
50/38/9/3	113.9	785	106.2	732	6.8%
50/38/8/4	116.1	800	107.2	739	7.7%
50/38/7/5	118.4	816	108.2	746	8.6%
20/20/20/40	193.8	1336	180.9	1247	6.7%
10/10/10/70	218.2	1504	213.1	1469	2.3%
5/5/5/85	226.2	1560	224.0	1544	1.0%
5/5/50/40	214.7	1480	210.4	1451	2.0%
50/5/5/40	193.4	1333	176.7	1218	8.6%
10/40/10/40	180.7	1246	163.9	1130	9.3%
37/50/10/3	113.5	783	106.1	732	6.5%
37/10/50/3	148.2	1022	137.8	950	7.0%
50/10/37/3	137.1	945	126.0	869	8.1%

[0221]

组合物重量%	初始 P (Psia)	初始 P (kPa)	50%渗漏后 (Psia)	50%渗漏后 (kPa)	ΔP (%)
10/50/37/3	132.8	916	122.7	846	7.6%
70/20/8/2	110.2	760	103.5	714	6.1%
20/70/8/2	106.6	735	101.0	696	5.3%
8/20/70/2	162.0	1117	154.3	1064	4.8%
70/8/20/2	119.4	823	110.1	759	7.8%
35/25/30/10	149.2	1029	134.7	929	9.7%
92/1/1/6	118.2	815	102.9	709	12.9%
1/92/1/6	106.3	733	98.5	679	7.3%
1/1/92/6	195.5	1348	193.7	1336	0.9%
74/10/10/6	125.3	864	110.7	763	11.7%
10/74/10/6	116.4	803	106.1	732	8.8%
10/10/74/6	177.0	1220	169.8	1171	4.1%
54/20/20/6	132.6	914	119.0	820	10.3%
20/54/20/6	127.3	878	115.7	798	9.1%
20/20/54/6	158.3	1091	147.7	1018	6.7%
34/30/30/6	138.5	955	126.2	870	8.9%
30/34/30/6	137.9	951	125.7	867	8.8%
30/30/34/6	141.4	975	129.3	891	8.6%
40/27/27/6	136.7	943	124.2	856	9.1%
27/40/27/6	134.7	929	122.8	847	8.8%
27/27/40/6	146.3	1009	134.5	927	8.1%
50/22/22/6	133.6	921	120.5	831	9.8%
22/50/22/6	129.5	893	117.7	812	9.1%
22/22/50/6	154.8	1067	143.7	991	7.2%
88/1/1/10	131.7	908	110.2	760	16.3%
1/88/1/10	115.2	794	103.6	714	10.1%
1/1/88/10	200.1	1380	198.0	1365	1.0%
70/10/10/10	137.5	948	118.6	818	13.7%
10/70/10/10	125.8	867	112.2	774	10.8%
10/10/70/10	182.3	1257	174.5	1203	4.3%
50/20/20/10	143.2	987	127.0	876	11.3%
20/50/20/10	137.1	945	122.9	847	10.4%
20/20/50/10	164.5	1134	152.5	1051	7.3%
40/25/25/10	145.7	1005	130.7	901	10.3%
25/40/40/10	142.7	984	128.4	885	10.0%
25/25/40/10	156.1	1076	142.8	985	8.5%
78/1/1/20	158.6	1094	131.4	906	17.2%
1/78/1/20	135.4	934	117.7	812	13.1%
1/1/78/20	209.3	1443	206.9	1427	1.1%
60/10/10/20	161.9	1116	139.8	964	13.7%
10/60/10/20	146.7	1011	128.7	887	12.3%
10/10/60/20	193.2	1332	184.8	1274	4.3%
40/20/20/20	165.1	1138	147.2	1015	10.8%

[0222]

组合物重量%	初始 P (Psia)	初始 P (kPa)	50%渗漏后 (Psia)	50%渗漏后 (kPa)	ΔP (%)
20/40/20/40	158.9	1096	141.9	978	10.7%
20/20/40/20	177.0	1220	163.5	1127	7.6%
30/25/25/20	166.5	1148	150.0	1034	9.9%
25/30/25/20	164.9	1137	148.6	1025	9.9%
25/25/30/20	169.4	1168	153.9	1061	9.1%
68/1/1/30	178.4	1230	154.0	1062	13.7%
1/68/1/30	153.1	1056	133.0	917	13.1%
1/1/68/30	215.9	1489	213.8	1474	1.0%
50/10/10/30	179.9	1240	160.6	1107	10.7%
10/50/10/30	164.9	1137	146.2	1008	11.3%
10/10/50/30	201.3	1388	193.3	1333	4.0%
40/15/15/30	180.7	1246	163.4	1127	9.6%
15/40/15/30	171.3	1181	153.8	1060	10.2%
15/15/40/30	193.7	1336	182.2	1256	5.9%
30/20/20/30	181.4	1251	165.6	1142	8.7%
20/30/20/30	177.6	1225	161.5	1114	9.1%
20/20/30/30	186.5	1286	173.0	1193	7.2%
59/1/1/39	191.9	1323	172.8	1191	10.0%
1/59/1/39	167.2	1153	147.4	1016	11.8%
1/1/59/39	220.3	1519	218.6	1507	0.8%
40/10/11/39	192.8	1329	177.80	1226	7.8%
10/40/11/39	180.1	1242	163.20	1125	9.4%
11/10/40/39	206.4	1423	198.70	1370	3.7%
30/15/16/39	193.0	1331	179.30	1236	7.1%
15/30/16/39	186.6	1287	171.70	1184	8.0%
16/15/30/39	199.4	1375	188.90	1302	5.3%

[0223] 当 50 重量%被除去后剩余的组合物小于约 10%时,表 2 中所列的组合物为近共沸的。

[0224] 实施例 2

[0225] 滑移减少

[0226] 测定包含 HFO-1234yf 和 HFC-32 的组合物温度滑移和其他冷却性能,列于表 3 中,与 R407C(包含 23 重量% HFC-32、25 重量% HFC 125 和 52 重量% HFC-134a 的制冷剂共混物的 ASHRAE 命名)进行比较。在以下条件下测定滑移、压力、排放温度、COP(能量效率)和冷却容量:

[0227]

蒸发器温度	41°F (5°C)
冷凝器温度	104°F (40°C)
过冷量	41°F (5°C)
返回气体温度	59°F (15°C)
压缩机效率为	70%

[0228] 表 3

[0229]

组合物	Pres evap, kPa	Pres cond, kPa	Disch Temp, ($^{\circ}\text{C}$)	COP	容量 (kJ/m^3)	滑移, $^{\circ}\text{C}$ (Cond/Evap)
R407C	584	1627	71.3	4.53	3978	5/4.8
HFO-1234yf	371	1016	54.6	4.722	2516	0
HFO-1234yf/HFC-32 (95/5wt%)	421	1159	57.5	4.598	2799	3.7/2.6
HFO-1234yf/HFC-32 (90/10wt%)	469	1291	60.1	4.5	3067	5.8/4.4
HFO-1234yf/HFC-32 (85/15wt%)	515	1412	62.5	4.45	3325	6.9/5.5
HFO-1234yf/HFC-32 (80/20wt%)	559	1523	64.6	4.416	3575	7.3/6
HFO-1234yf/HFC-32 (78.5/21.5wt%)	572	1556	65.3	4.408	3648	7.3/6.1

[0230] R407C 是恰好具有如上表所记录滑移的目前商业制冷剂产品。此数据表明 HFC-32 浓度为 15 重量%或更低时更接近于 R407C 的温度滑移,这是某些应用中可接受的量。

[0231] 实施例 3

[0232] 易燃性

[0233] 可通过按照 ASTM(美国材料与试验协会)E681-2004,使用电子点火源进行测试来鉴别易燃化合物。在 101kPa(14.7psia),50%相对湿度,以及 60°C 或 100°C ,以各种浓度对本公开的组合物在空气中进行此类易燃性测试,以便确定是否易燃,并且如果易燃,找到易燃下限(LFL)和易燃上限(UFL)。结果给出在表 4 中。

[0234] 表 4

[0235]

组合物	温度, $^{\circ}\text{C}$			
	60 $^{\circ}\text{C}$		100 $^{\circ}\text{C}$	
	LFL (体积%, 空气中)	UFL (体积%, 空气中)	LFL (体积%, 空气中)	UFL (体积%, 空气中)
HFO-1234yf/HFC-134a (50/50wt%)	不易燃	不易燃	不易燃	不易燃
HFO-1234yf/HFC-134a (52.5/47.5wt%)	不易燃	不易燃	不易燃	不易燃
HFO-1234yf/HFC-134a (53.75/46.25wt%)	不易燃	不易燃	10	10
HFO-1234yf/HFC-134a (55/45wt%)	不易燃	不易燃	9.0	10.5
HFO-1234yf/HFC-134a (57.5/42.5wt%)	不易燃	不易燃	8.0	12
HFO-1234yf/HFC-134a (60/40wt%)	不易燃	不易燃	未测试	未测试
HFO-1234yf/HFC-134a (60.6/39.4wt%)	10	11	未测试	未测试
HFO-1234yf/HFC-134a (62.5/37.5wt%)	8.8	10.8	未测试	未测试
HFO-1234yf/HFC-134a (65/35wt%)	8.0	12	未测试	未测试

[0236] 这些结果表明包含不超过约 60 重量% HFO-1234yf,其余为 HFC-134a 的组合物在 60°C 下为不易燃的。此外,包含不超过约 53 重量% HFC-1234yf,其余为 HFC-134a 的组合物在 100°C 下为不易燃的。包含不易燃氟烯烃的那些组合物为作为制冷剂或热传递流体组合物的更可接受的候选物。

[0237] 实施例 4

[0238] 全球变暖潜势

[0239] 一些所公开组合物的全球变暖潜势 (GWP) 值列于表 5 中, 与 HCFC-22、HFC-134a、R404A、R407C、R410A 和其它目前所用制冷剂的 GWP 值进行比较。列出纯组分的 GWP 供参考。包含一种以上组分组合物的 GWP 值按单个组分 GWP 值的加权平均值计算。HFC 的值取自“Climate Change2007-IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change) Fourth Assessment Report on Climate Change”, 题目为“Working Group 1 Report :“The Physical Science Basis”的部分, 第 2 章, 212-213 页, 表 2. 14。HF0-1234yf 的值公布在 Papadimitriou 等人的 Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 第 9 卷, 1-13 页。具体地讲, 使用了 100 年时间范围内的 GWP 值。

[0240] 表 5

[0241]

组分或组合物	GWP
HCFC-22	1810
HFC-134a	1430
HFC-152a	124
HFC-125	3500
HFC-32	675
HFC-143a	4470
HFO-1234ze	6
HFO-1234yf	4
R404A	3922
R407C	1802
R410A	2088
HFO-1234yf/HFC-134a (60/40wt%)	860
HFO-1234yf/HFC-134a (50/50wt%)	717
HFO-1234yf/HFC-32 (78.5/21.5wt%)	148
HFO-1234yf/HFC-32 (85/15wt%)	105
HFO-1234yf/HFC-32 (90/10wt%)	71
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (35/10/30/25wt%)	1476
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (97/1/1/1wt%)	57
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (1/97/1/1wt%)	704
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (1/1/97/1wt%)	3415
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (1/1/1/97wt%)	1490
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (92/5/1/1wt%)	87
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (50/40/5/5wt%)	519
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (34/6/30/30wt%)	1520
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (1/20/78/1wt%)	2879
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (74/6/10/10wt%)	254
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (27/6/27/40wt%)	1559
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125 (40/10/50wt%)	1819
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125 (8/50/42wt%)	1808
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125 (60/30/10wt%)	555
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125 (20/20/60wt%)	2236
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125 (44/20/36wt%)	1397
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125 (70/15/15wt%)	629
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125 (70/20/10wt%)	488
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125 (60/10/30wt%)	1120
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (1/1/98wt%)	1409
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (1/4/95wt%)	1386
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (95/4/1wt%)	45
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (1/98/1wt%)	676
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (98/1/1wt%)	25
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (54/45/1wt%)	320
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (1/45/54wt%)	1076

[0242]

组分或组合物	GWP
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (45/45/10wt%)	320
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (30/45/25wt%)	662
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-134a (30/65/5wt%)	511
HFO-1234yf/HFC-152a/HFC-134a (1/1/98wt%)	1401
HFO-1234yf/HFC-152a/HFC-134a (1/98/1wt%)	136
HFO-1234yf/HFC-152a/HFC-134a (98/1/1wt%)	19
HFO-1234yf/HFC-125/HFC-152a (1/1/98wt%)	157
HFO-1234yf/HFC-125/HFC-152a (98/1/1wt%)	40
HFO-1234yf/HFC-125/HFC-152a (1/98/1wt%)	3431
HFO-1234yf/HFC-125/HFC-134a (1/1/98wt%)	1436
HFO-1234yf/HFC-125/HFC-134a (1/98/1wt%)	3444
HFO-1234yf/HFC-125/HFC-134a (98/1/1wt%)	53
HFO-1234ze/HFC-134a (50/50wt%)	718
HFO-1234ze/HFC-134a (80/20wt%)	293
HFO-1234ze/HFC-125 (95/5wt%)	184
HFO-1234ze/HFC-125 (80/20wt%)	705
HFO-1234ze/HFC-32 (30/70wt%)	474
HFO-1234ze/HFC-32 (60/40wt%)	274
HFO-1234ze/HFC-32 (80/20wt%)	140

[0243] 许多本文所公开的组合物,如表5中所列的那些,提供了低GWP的HCFC-22, HFC-134a, R404A, R407C和/或R410A等的可供选择的替代方案。

[0244] 实施例5

[0245] 冷却性能

[0246] 表6显示了一些示例性组合物的性能与HCFC-22, HFC-134a, HFO-1234yf, R410A和R407C的比较。在表6中, Evap Pres为蒸发器压力, Cond Pres为冷凝器压力, Comp Disch T为压缩机排放温度, COP为性能系数(类似于能量效率),而CAP为容量。所述数据基于以下条件。

[0247]

蒸发器温度	45°F (7.2°C)
冷凝器温度	110°F (43.3°C)
过冷量	2.8°F (5°C)
返回气体温度	65°F (18°C)
压缩机效率为	70%

[0248] 注:蒸发器过热焓包括在冷却容量和能量效率测定中。

[0249] 表6

[0250]

组合物	Evap Press (kPa)	Cond Press (kPa)	Compr Disch Temp (°C)	CAP (kJ/m ³)	CAP, 相对于 R407C (%)	COP	COP, 相对于 R407C (%)	温度滑 移, °C (冷凝/ 蒸发)
R22	624	1660	85	4112	99.1	4.49	103	0
HFC-134a	377	1110	67	2709	65.3	4.58	105	0
HFO-1234yf	399	1104	59	2564	61.8	4.44	102	0
R410A	991	2589	83	5830	141	4.12	94.7	0.14/0.14
R407C	6.25	1767	76	4151	100	4.36	100	4.8/4.8
HFO-1234yf/HFC-134a (60/40wt%)	411	1164	62	2763	66.6	4.50	103	0.01
HFO-1234yf/HFC-32 (78.5/21.5wt%)	6101	1685	70	3835	92.4	4.29	98.4	7.1/6.1
HFO-1234yf/HFC-32 (82/18wt%)	578	1603	68	3654	88.0	4.31	98.9	7/5.8
HFO-1234yf/HFC-32 (85/15wt%)	549	1529	67	3493	84.1	4.32	99.3	6.8/5.4
HFO-1234yf/HFC- 32/HFC-125/HFC-134a (35/10/30/25wt%)	590	1638	67	3738	90.0	4.32	99.1	4.1/3.6

[0251] 若干个所述组合物具有的容量大于 HFC-134a、HFO-1234yf 的容量,并且在 R407C 容量的 10%以内。能量效率(如 COP 所示)在 R407C 效率的 2%以内。

[0252] 实施例 6

[0253] 加热性能

[0254] 表 7 显示了一些示例性组合物的性能与 HCFC-22、HFC-134a、HFO-1234yf 和 R410A 的比较。在表 7 中,Evap Pres 为蒸发器压力,Cond Pres 为冷凝器压力,Comp Disch T 为压缩机排放温度,COP 为性能系数(类似于能量效率),而 CAP 为容量。所述数据基于以下条件。

[0255]

冷凝器温度	20°F (-6.7°C)
蒸发器温度	80°F (26.7°C)
过冷量	10°F (5.6°C)
返回气体温度	65°F (18°C)
压缩机效率为	70%

[0256] 表 7

[0257]

组合物	Cond Press (kPa)	Evap Press (kPa)	Compr Disch Temp (°C)	CAP (kJ/m ³)	CAP, 相对于 HCFC-22 (%)	COP	COP, 相对于 HCFC-22 (%)	温度滑移, °C (冷凝/蒸发)
R22	397	1091	85	2948	100	4.85	100	0
HFC-134a	228	699	67	1897	64.3	5.02	104	0
HFO-1234yf	249	713	58	1914	64.9	5.03	104	0
R410A	393	1145	75	2965	101	4.74	97.8	0.55/0.52
HFO-1234yf/HFC-134a (50/50wt%)	251	744	63	2009	68.1	5.03	104	0/0.1
HFO-1234yf/HFC-32 (78.5/21.5wt%)	392	1109	69	2812	95.4	4.70	96.9	7.9/6.7
HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a (35/10/30/25wt%)	374	1069	66	2757	93.5	4.80	98.9	4.6/4.1

[0258] 若干个所述组合物具有的容量在 HCFC-22 容量的 7% 内。这些组合物的能量效率（如 COP 所示）比 HCFC-22 的效率好或在 HCFC-22 的效率的 4% 以内。

[0259] 实施例 7

[0260] 加热性能

[0261] 表 8 显示了一些示例性组合物性能与 HCFC-22 和 HFO-1234yf/HFC-32 组合物的比较。在表 8 中, Evap Pres 为蒸发器压力, Cond Pres 为冷凝器压力, Comp Disch T 为压缩机排放温度, COP 为性能系数（类似于能量效率）, 而 CAP 为容量。所述数据基于以下条件。

[0262]

蒸发器温度	32°C
冷凝器温度	-12°C
过冷量	9°C
返回气体温度	-9°C
压缩机效率为	70%

[0263] 表 8

[0264]

	100 年 GWP (IPCC AR4)	Cond Pressure (kPa)	Evap Pressure (kPa)	Compr Exit Temp (°C)	冷凝器/ 蒸发器 平均温度 滑移(°C)	COP	容量 (kJ/m ³)	COP, 相对于 R-22	Cap, 相对于 R-22
HCFC-22	1810	330	1254	76.9	0	4.598	3133.4	100%	103%
HFO-1234yf	4	205	824	42.7	0	4.533	1876.1	99%	62%
HFO-1234yf/ HFC-32 (85/15wt%)	105	290	1155	52.3	6.6	4.521	2657.0	98%	88%
HFO-1234yf/ HFC-32 (84/16wt%)	111	295	1174	52.9	6.7	4.520	2703.7	98%	89%
HFO-1234yf/ HFC-32 (82/18wt%)	125	305	1211	54.0	6.9	4.517	2795.4	98%	92%
HFO-1234yf/ HFC-32 (80/20wt%)	138	316	1247	55.1	7.1	4.513	2885.1	98%	95%
HFO-1234yf/ HFC-32 (79/21wt%)	145	321	1265	55.6	7.1	4.512	2929.1	98%	97%

[0265] 在加热模式下, 包含 79-85 重量% HFO-1234yf 和 15-21 重量% HFC-32 的组合物具有与 R-22 相当的能量效率和 R-22 容量的 88-97%。这些组合物也具有小于 150 的 100 年 GWP, 表明它们将是优异的热泵中 R-22 的低 GWP 替代物。

[0266] 实施例 8

[0267] 冷却性能

[0268] 表 9 显示了一些示例性组合物性能与 HFC-134a 的比较。在表 9 中, Evap Pres 为蒸发器压力, Cond Pres 为冷凝器压力, Comp Disch T 为压缩机排放温度, COP 为性能系数 (类似于能量效率), CAP 为冷却容量, 平均温度滑移为蒸发器和冷凝器中温度滑移的平均值。所述数据基于以下条件。

[0269]

蒸发器温度	-10°C
冷凝器温度	40.0°C
过冷量	6°C
返回气体温度	10°C
压缩机效率为	70%

[0270] 注: 蒸发器过热焓未包括在冷却容量和能量效率测定中。

[0271] 表 9

[0272]

组合物	Evap Press (kPa)	Cond Press (kPa)	Compr Disch Temp (°C)	CAP (kW)	CAP, 相对于 134a (%)	COP	COP, 相对于 134a (%)	平均温度滑移, °C	GWP*
HFC-134a	200.6	1016.5	81.4	2.231		2.742		0	1430
HFO-1234yf	220.5	1015.6	68.3	2.113	94.7	2.580	94.1	0	4
HFO-1234ze/HFC-125 (95/5wt%)	156.7	814.4	76.3	1.769	79	2.756	101	1.61	184
HFO-1234ze/HFC-125 (90/10wt%)	166.6	864.4	76.4	1.869	84	2.746	100	2.96	355
HFO-1234ze/HFC-125 (85/15wt%)	176.9	915.0	76.4	1.968	88	2.735	100	4.08	530
HFO-1234ze/HFC-125 (80/20wt%)	187.7	966.1	76.4	2.067	93	2.718	99	4.99	705

[0273] *HFC-134a的GWP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”的部分,第2章,212-213页,表2.14。HFO-1234yf的值公布在Papadimitriou等人的Physical Chemistry Chemical Physics, 2007,第9卷,1-13页。具体地讲,使用了100年时间范围的GWP值。包含HFC-134a和HFO-1234yf的组合物的GWP值按单组分GWP值的加权平均值计算。

[0274] 表9中的数据表明HFO-1234ze/HFC-125组合物可用作HFC-134a的替代物,具有与HFC-134a类似的性能。具体地讲,这些组合物在系统中提供了匹配的能量效率(如COP所示)、压力和温度,并且具有较低的GWP值,只是在冷却容量上略有减小。此外,所有组合物均具有相对低的温度滑移,并且可根据GWP的法规要求选择一种特定的组合物,目前尚未确定。

[0275] 实施例9

[0276] 冷却性能

[0277] 表10显示了某些组合物的性能与CO₂,R404A(包含HFC-125,HFC-134a和HFC-143a混合物的ASHRAE命名)、R410A(包含HFC-32和HFC-125的混合物的ASHRAE命名)和HFC-32的比较。在表10中,Evap Pres为蒸发器压力,Cond Pres为冷凝器压力,Comp Disch T为压缩机排放温度,COP为性能系数(类似于能量效率),CAP为容量,平均温度滑移为蒸发器和冷凝器中温度滑移的平均值,而GWP为全球变暖潜势。所述数据基于以下条件。

[0278]

蒸发器温度	-35°C
冷凝器温度	-6°C
过冷量	0°C
返回气体温度	-25°C
压缩机效率为	70%

[0279] 注:蒸发器过热焓未包含在冷却容量和能量效率测定中。

[0280] 表 10

[0281]

组合物	Evap Press (kPa)	Cond Press (kPa)	Compr Disch Temp (°C)	CAP (kW)	COP	平均温度 滑移, °C	GWP*
CO ₂	1204.7	2960.8	57.3	12.132	4.229	0	1
R404A	168.3	449.4	20.0	2.175	4.791	0.5	3922
HFO-1234yf/HFC-32 (63/37wt%)	163.6	503.5	31.5	2.271	4.875	6.7	252
R410A	220.1	654.1	38.3	2.966	4.836	0.1	2088
HFO-1234yf/HFC-32 (27.5/72.5wt%)	213.6	635.4	46.4	2.934	4.865	0.8	490
HFO-1234yf/HFC-32 (50/50wt%)	185.6	561.8	36.9	2.547	4.853	4.3	340
HFO-1234yf/HFC-32 (40/60wt%)	200.2	599.6	41.0	2.739	4.851	2.5	407

[0282]

HFO-1234yf/HFC-32 (20/80wt%)	218.2	649.8	50.2	3.015	4.852	0.3	541
HFC-32	221.0	666.3	60.8	3.126	4.833	0	675
HFO-1234ze/HFC-32 (90/10wt%)	60.8	220.1	28.6	0.982	4.947	4.7	73
HFO-1234ze/HFC-32 (80/20wt%)	74.7	266.2	33.2	1.201	4.958	7.5	140
HFO-1234ze/HFC-32 (70/30wt%)	89.1	311.4	37.4	1.419	4.968	9.1	207
HFO-1234ze/HFC-32 (60/40wt%)	104.1	356.1	41.4	1.637	4.958	9.8	274
HFO-1234ze/HFC-32 (50/50wt%)	119.6	400.9	45.2	1.855	4.944	9.8	341
HFO-1234ze/HFC-32 (40/60wt%)	135.9	446.6	48.8	2.074	4.927	9.2	407
HFO-1234ze/HFC-32 (35/65wt%)	144.1	469.9	50.6	2.185	4.907	8.6	441
HFO-1234ze/HFC-32 (30/70wt%)	153.0	493.8	52.4	2.298	4.892	8.0	474
HFO-1234ze/HFC-32 (25/75wt%)	162.1	518.4	54.1	2.413	4.875	7.2	508
HFO-1234ze/HFC-32 (20/80wt%)	171.7	543.9	55.7	2.532	4.858	6.2	541
HFO-1234ze/HFC-32 (10/90wt%)	193.1	599.4	58.7	2.793	4.830	3.7	608

[0283] *HFC 的 GWP value 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”的部分, 第 2 章, 第 212-213 页, 表 2. 14。HFO-1234yf 的值公布在 Papadimitriou 等人的 Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 第 9 卷, 第 1-13 页。具体地讲, 使用了 100 年时间范围内的 GWP 值。包含一

种以上组分组合物的 GWP 值按单个组分 GWP 值的加权平均值计算。

[0284] 包含 63 重量% HF0-1234yf 和 37 重量% HFC-32 的组合物实际上显示出相对于 R404A 更改善的 COP, 并且还具有显著较低的 GWP。包含 27.5 重量% HF0-1234yf 和 72.5 重量% HFC-32 的组合物与 R410A 的 COP 和容量相匹配, 具有非常低的温度滑移, 显示其具有类共沸行为, 并且还具有显著较低的 GWP。注: 所有四氟丙烯 (HF0-1234yf 和 HF0-1234ze) 和 HFC-32 的混合物具有比 CO₂ 改善的 COP (能量效率), 并且许多还具有比 R404A 和 R410A 改善的 COP。