



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I406934B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：098133850

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 06 日

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

(30)優先權：2008/10/08 法國 0856817

2008/10/09 法國 0856836

(71)申請人：艾克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：羅奇德 威森 RACHED, WISSAM (FR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2006/094303A2

審查人員：蔡怡婷

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

傳熱液

HEAT TRANSFER FLUID

(57)摘要

本發明係關於一種以四氟丙烯為基礎之組成物，且更特別係關於包含 60 重量%至 90 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 10 重量%至 40 重量%的至少一種選自二氟乙烷和二氟甲烷之化合物的組成物，其可作為傳熱液。

The present invention relates to compositions which are based on tetrafluoropropene and more particularly relates to compositions comprising 60% to 90% by weight of 2,3,3,3-tetrafluoropropene and 10% to 40% by weight of at least one compound selected from difluoroethane and difluoromethane, which can be used as a heat transfer fluid.

公告本

860402

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98133850

※申請日：98 年 10 月 06 日

※IPC 分類：C09k 5/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

傳熱液

Heat transfer fluid

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種以四氟丙烯為基礎之組成物，且更特別係關於包含 60 重量%至 90 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 10 重量%至 40 重量%的至少一種選自二氟乙烷和二氟甲烷之化合物的組成物，其可作為傳熱液。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to compositions which are based on tetrafluoropropene and more particularly relates to compositions comprising 60% to 90% by weight of 2,3,3,3-tetrafluoropropene and 10% to 40% by weight of at least one compound selected from difluoroethane and difluoromethane, which can be used as a heat transfer fluid.

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含氫氟烯烴之組成物及其作為傳熱液、發泡劑、溶劑和氣溶膠之用途。

【先前技術】

蒙特婁簽署的公約處理消耗大氣臭氧層（ODP：臭氧消耗潛能）的物質所引發的問題，其強制減少氯氟化碳（CFC）之製造和使用。此公約修正議題，其強制捨棄 CFC 且將規則擴及其他產品，其中包括氫氯氟化碳（HCFC）。

冷凍工業和空調工業已針對替代這些冷凍劑流體進行諸多研究，且此研究的結果為氫氟化碳（HFC）的商業化。

用來作為膨脹劑或溶劑的（氫）氯氟化碳亦被 HFC 所取代。

在汽車工業中，於許多國家銷售的載具的空調系統由氯氟化碳（CFC-12）冷凍劑流體改為氫氟化碳（1,1,1,2-四氟乙烷：HFC-134a），其對於臭氧層的危害較小。但是，就京都協定所設定的目標觀之，HFC-134a（GWP=1300）被視為具有高暖化潛能。流體對於溫室效應之貢獻以 GWP（地球暖化潛能）標準定量，此 GWP 係將二氧化碳設定為參考值 1 所得到的暖化潛能指標。

無毒性、非可燃性且 GWP 非常低的二氧化碳曾被用

來作為空調系統的冷凍劑流體，作為 HFC-134a 的替代品。但是，使用二氧化碳出現數個缺點，特別是關於其在現有設備和技術中作為冷凍劑流體時之非常高的壓力。

此外，由 44 重量 % 的五氟乙烷、52 重量 % 的三氟乙烷和 4 重量 % 的 HFC-134a 所組成的混合物 R-404A，廣泛作為超商（超市）和冷凍運輸中的冷凍劑流體。但此混合物的 GWP 為 3900。由 52 重量 % 的 HFC-134a、25 重量 % 的五氟乙烷和 23 重量 % 的二氟甲烷所組成的混合物 R-407C，作為空調和熱幫浦中的傳熱液。但此混合物的 GWP 為 1800。

專利案 JP 4110388 描述式 $C_3H_mF_n$ （其中 m 和 n 代表介於 1（含）和 5（含）之間的整數且 $m+n=6$ ）的氫氟丙烯作為傳熱液，特別是四氟丙烯和三氟丙烯。

專利案 WO 2004/037913 揭示包含至少一種具有三或四個碳原子的氟烯（更特別是五氟丙烯和六氟丙烯）之組成物作為傳熱液之用途，其 GWP 以不超過 150 為佳。

專利案 WO 2005/105947 提出將輔助發泡劑（如，二氟甲烷、五氟乙烷、四氟乙烷、二氟乙烷、七氟丙烷、六氟丙烷、五氟丙烷、五氟丁烷、水或二氧化碳）添加至四氟丙烯（以 1,3,3,3-四氟丙烯為佳）。

專利案 WO 2006/094303 揭示一種含有 7.4 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯（1234yf）和 92.6 重量 % 的二氟甲烷（HFC-32）之共沸組成物。此專利案亦揭示一種含有 91 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯和 9 重量 % 的二氟乙烷（HFC-152a

) 之共沸組成物。

申請人現發展出含有氫氟丙烯之組成物，其可作為傳熱液，其無前述缺點並兼具 0 ODP 和低於現有傳熱液（如，R-404A 或 R-407C 或 R22（氯二氟甲烷））的 GWP。

【發明內容】

根據本發明之組成物之特徵在於其包含 60 重量%至 90 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 10 重量%至 40 重量%的至少一種選自二氟乙烷和二氟甲烷之化合物。

【實施方式】

根據本發明的第一體系，該組成物包含 60 重量%至 79 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 21 重量%至 40 重量%的選自二氟乙烷和二氟甲烷之化合物。

較佳地，根據此第一體系之組成物包含 60 重量%至 70 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 30 重量%至 40 重量%的選自二氟乙烷和二氟甲烷之化合物。

有利地，根據此第一體系之組成物包含 60 重量%至 65 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 35 重量%至 40 重量%的選自二氟乙烷和二氟甲烷之化合物。

特別佳地，根據此第一體系之組成物包含 2,3,3,3-四氟丙烯和二氟甲烷。

有利地，這些組成物基本上含有 2,3,3,3-四氟丙烯和二氟甲烷。

根據本發明的第二體系，該組成物包含 60 重量%至 90 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 10 重量%至 40 重量%的由二氟甲烷和二氟乙烷所組成之混合物。

較佳地，根據此第二體系之組成物包含 60 重量%至 80 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 20 重量%至 40 重量%的由二氟甲烷和二氟乙烷所組成之混合物。

更佳地，根據此第二體系之組成物包含 60 重量%至 75 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 25 重量%至 40 重量%的由二氟甲烷和二氟乙烷所組成之混合物。

特別佳的組成物包含 60 重量%至 80 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 5 重量%至 35 重量%的二氟甲烷，和 5 至 35 重量%的二氟乙烷。

感興趣之組成物為基本上包含或含有 60 重量%至 80 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 10 重量%至 30 重量%的二氟甲烷，和 10 重量%至 30 重量%的二氟乙烷者。

根據本發明之組成物可包含用於 2,3,3,3-四氟丙烯之安定劑。此安定劑的量不超過以總組成物計為 5 重量%。

安定劑更特別包括硝基甲烷、抗壞血酸、對酞酸、唑類（如，甲苯並三唑或苯并三唑）、酚系化合物（如，生育酚、氫醌、三級丁基氫醌、2,6-二-三級丁基-4-甲酚）、環氧化物（烷基，視情況經氟化或全氟化，或烯系或芳族）（如，正丁基縮水甘油醚、己二醇二縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚和丁基苯基縮水甘油醚）、亞磷酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽、硫醇和內酯。

根據本發明之組成物可包含潤滑劑，如，礦油、烷基苯、聚烷二醇和聚乙醚。

根據本發明之組成物適合代替現有系統之冷凍機中的 R-404A 和 / 或空調機和熱幫浦中的 R-407C。其亦適合用以代替其中至少一階段係以根據本發明之組成物操作之階段式壓縮體制的冷凍系統中的 R-404A。特別感興趣之用以代替現有系統中之 R-404A 的組成物的範例包括那些基本上包含或含有 60 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯和 40 重量 % 的二氟甲烷者；70 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯和 30 重量 % 的二氟甲烷者；及 60 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯、30 重量 % 的二氟甲烷和 10 重量 % 的二氟乙烷者。

特別感興趣之用以代替以階段式壓縮體制操作的系統中之 R-404A 的組成物的範例包括基本上包含或含有 60 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯和 40 重量的 % 二氟乙烷者；70 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯和 30 重量 % 的二氟乙烷者；及 75 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯、20 重量 % 的二氟甲烷和 5 重量 % 的二氟乙烷者。

根據本發明之組成物亦可用以代替，例如，熱幫浦中的 R-407C。

特別感興趣之用以代替現有系統中之 R-407C 的組成物的範例包括基本上包含或含有 60 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯和 40 重量 % 的二氟甲烷者；70 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯和 30 重量 % 的二氟甲烷者；60 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯、30 重量 % 的二氟甲烷和 10 重量 % 的二氟乙烷者；及

70 重量 % 的 2,3,3,3-四氟丙烯、25 重量 % 的二氟甲烷和 5 重量 % 的二氟乙烷者。

此外，根據本發明之組成物可以作為發泡劑、氣溶膠和溶劑。

實驗部分

根據本發明之組成物在冷凍機之操作條件下的效能數據示於表 1。每一組成物的構份（1234yf、32 和 152a）值以重量 % 表示。

關於 R404A，在下列操作條件下，公稱操作壓力是 18 巴，體積熱容量是 1500 千焦耳 / 立方米，而 COP 是 1.8：

- 蒸發溫度：-20℃
- 冷凝溫度：40℃
- 壓縮機入口溫度：-5℃
- 過冷液體溫度：33℃
- 壓縮機的等熵產率：70%

BP：蒸發機處的壓力

HP：冷凝機處的壓力

比：壓縮比

T 壓縮機出口：壓縮機出口處的溫度

COP：效能係數－為了冷凍機之目的，定義為系統供應之有用的冷卻功率，定義為系統提供或消耗的功率比。

CAP：體積熱容量（千焦耳 / 立方米）

%CAP 或 COP 係混合物中之 CAP 或 COP 值相對於 R404A 之相同值的比。

表 1

組成物			BP (巴)	HP (巴)	比 (p/p)	T 壓縮機出口	% COP	%CAP
R404A			3	18	6.10	77	100	100
1234yf	32	152a						
60	40	0	2.7	21	7.57	111	96	102
70	30	0	2.4	19	8.02	104	94	89
75	25	0	2.2	18	8.19	101	94	83
1234yf	32	152a						
60	20	20	2.0	16	8.01	100	98	76
60	30	10	2.3	18	7.94	106	96	88
70	25	5	2.2	18	8.10	101	95	83
70	20	10	2.0	16	8.07	98	96	77
75	20	5	2.0	16	8.16	97	95	77
75	15	10	1.9	15	8.01	93	97	72
85	10	5	1.8	14	7.92	86	99	67
1234yf	32	152a						
60	0	40	1.5	10	6.60	79	114	59
70	0	30	1.5	10	6.53	76	113	59

根據本發明之組成物在熱幫浦和空調機操作條件下的效能數據示於表 2。每一組成物的構份（1234yf、32 和 152a）值以重量%表示。

用於 R407C，在下列操作條件下，公稱操作壓力是 34 巴，體積熱容量是 1461 千焦耳 / 立方米而 COP 是 2.1：

蒸發溫度 : -5°C

冷 凝 溫 度 : 70℃

壓縮機入口溫度 : 5°C

過冷液體溫度 : 65°C

壓縮機的等熵產率 : 70%

BP : 蒸發機處的壓力

HP : 冷凝機處的壓力

比 : 壓縮比

T 壓縮機出口 : 壓縮機出口處的溫度

COP : 效能係數 – 爲了於熱幫浦之目的，定義爲系統供應之有用的加熱功率，定義爲系統提供或消耗的功率比。

CAP : 體積熱容量 (千焦耳 / 立方米)

%CAP 或 COP 係混合物中之 CAP 或 COP 值相對於 R-407C 之相同值的比。

表 2

組成物			BP (巴)	HP (巴)	比 (p/p)	T 壓縮機出口	% COP	%CAP
R407C			3.9	34.4		127	100	100
1234yf	32	152a						
60	40	0	4.8	39.7	8.30	133	91.9	112
70	30	0	4.2	36.5	8.69	126	92.4	99
75	25	0	3.9	34.6	8.85	122	93.2	93
1234yf	32	152a						
60	20	20	3.5	30.1	8.64	121	101.5	89
60	30	10	4.1	35.0	8.60	128	97.1	101
70	25	5	3.9	33.9	8.74	123	95.5	94
70	20	10	3.6	31.2	8.70	119	98.3	88
75	20	5	3.6	31.8	8.79	118	96.4	88
75	15	10	3.3	28.9	8.64	113	99.3	82
85	10	5	3.1	26.7	8.58	107	99.3	75
1234yf	32	152a						
60	0	40	2.6	18.9	7.27	98	113.7	67
70	0	30	2.7	19.1	7.19	95	111.3	66

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其包含 60 重量%至 90 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 10 重量%至 40 重量%之至少一種選自二氟乙烷和二氟甲烷之化合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其包含 60 重量%至 79 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 21 重量%至 40 重量%的選自二氟乙烷和二氟甲烷之化合物。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其包含 60 重量%至 70 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 30 重量%至 40 重量%的選自二氟乙烷和二氟甲烷之化合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其包含 60 重量%至 80 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 20 重量%至 40 重量%的由二氟甲烷和二氟乙烷所組成之混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其包含 60 重量%至 80 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 5 重量%至 35 重量%的二氟甲烷，和 5 重量%至 35 重量%的二氟乙烷。
6. 如申請專利範圍第 1 或 5 項之組成物，其包含 60 重量%至 80 重量%的 2,3,3,3-四氟丙烯，和 10 重量%至 30 重量%的二氟甲烷，和 10 重量%至 30 重量%的二氟乙烷。
7. 一種傳熱液，其包含如申請專利範圍第 1 項之組成物。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其作為冰箱中的 R-404A 的替代品和 / 或作為熱幫浦或空調機中的 R-407C 的替代品。

9. 一種如申請專利範圍第 1-2 和 4-6 項中任一項之組成物之用途，其係作為傳熱液或作為冰箱中的 R-404A 的替代品和 / 或作為熱幫浦或空調機中的 R-407C 的替代品。

10. 一種如申請專利範圍第 3 項之組成物之用途，其係作為傳熱液或作為冰箱中的 R-404A 的替代品和 / 或作為熱幫浦或空調機中的 R-407C 的替代品。