



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102046752 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200980120282. 6

(22) 申请日 2009. 04. 03

(30) 优先权数据

61/042, 392 2008. 04. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/039423 2009. 04. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/146122 EN 2009. 12. 03

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 米勒纳·塞拉诺 约翰·W·施尔曼

奥斯卡·D·雷德瓦恩

阿龙·W·桑德斯

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C09K 5/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 7018558 B2, 2006. 03. 28, 摘要以及说明书第 8 栏第 30-42 行.

W0 2008027595 A1, 2008. 03. 06, 说明书第 3 页第 1 行 - 第 45 页第 20 行.

W0 2008027595 A1, 2008. 03. 06, 说明书第 3 页第 1 行 - 第 45 页第 20 行.

US 6299792 B1, 2001. 10. 09, 说明书第 16 栏第 20-25 行.

US 2001019120 A1, 2001. 09. 06, 权利要求 1-20.

US 2001019120 A1, 2001. 09. 06, 权利要求 1-20.

审查员 沙柯

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

制冷剂组合物

(57) 摘要

一种用于空调机中的包含制冷剂的改良制冷剂组合物或者改良制冷剂组合物的成套材料,其中所述制冷剂包含具有小于约 10 的 GWP 和约 0 的 ODP 的氢氟烃,所述氢氟烃存在的浓度为制冷剂组合物的至少约 50 重量%;润滑剂,其中所述润滑剂是极性、含氧的润滑剂;以及除酸剂,所述除酸剂包括硅氧烷、活化的芳族化合物或它们的任意混合物。

1. 一种用于空调机中的改良制冷剂组合物,所述制冷剂组合物包含:

i) 制冷剂,其中所述制冷剂包含碳氟化合物,所述碳氟化合物存在的浓度为所述制冷剂组合物的至少 50 重量%;

ii) 润滑剂,所述润滑剂减少制冷系统中的一个或多个工作部件的磨损;

iii) 除酸剂,所述除酸剂包括六甲基二硅氧烷、加合物或它们的任意混合物,所述加合物为第二聚亚烷基二醇与硅氧烷或三烷基氯硅烷的反应产物,从而所述加合物包含至少一个甲硅烷氧基。

2. 根据权利要求 1 所述的制冷剂组合物,其中所述碳氟化合物包括氢氟烃。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制冷剂组合物,其中基于所述制冷剂组合物的总重量,所述六甲基二硅氧烷存在的浓度为 0.0050 重量%至 10 重量%,并且所述除酸剂不是氟烷基聚硅氧烷。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的改良制冷剂组合物,其中

i) 所述制冷剂组合物在根据 ANSI ASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条在 175℃老化 14 天后具有单液相;

ii) 所述制冷剂组合物在根据 ANSI ASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条在 175℃老化 14 天后具有小于 3.3mg KOH/g 的总酸值;或者

iii) i) 和 ii) 两者;以及

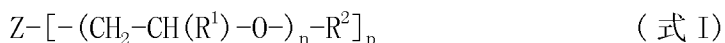
其中所述碳氟化合物包括氢氟烃,并且所述润滑剂和所述氢氟烃在 0℃至 40℃是互溶的。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的制冷剂组合物,其中所述碳氟化合物包括每个分子含有 3 至 12 个碳原子和至少 3 个氟原子的氢氟烃,并且所述氢氟烃具有小于 10 的全球变暖潜能值 (GWP)。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的制冷剂组合物,其中基于所述制冷剂组合物的总重量,所述碳氟化合物存在的浓度为至少 70 重量%。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的制冷剂组合物,其中所述润滑剂包含第一聚亚烷基二醇,其中所述第一聚亚烷基二醇包括第一聚亚烷基二醇一元醇、聚亚烷基二元醇或它们的任意组合。

8. 根据权利要求 7 所述的制冷剂组合物,其中所述第一聚亚烷基二醇包括根据式 I 的环氧丙烷均聚物或聚环氧乙烷均聚物:



其中 p 是在 1 至 8 范围内的整数, n 具有从 15 至 100 的平均值, R^1 是 H 或 CH_3 , R^2 是 H 或 1 至 6 个碳原子的烷基,并且 Z 是具有 p 活性氢的化合物的残基。

9. 根据权利要求 7 所述的制冷剂组合物,其中所述第一聚亚烷基二醇包括环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物。

10. 根据权利要求 1 所述的制冷剂组合物,其中所述碳氟化合物包括具有小于 10 的 GWP 和 0 的 ODP 的氢氟烃,所述润滑剂包含第一聚亚烷基二醇,并且所述除酸剂包括加合物,所述加合物为第二聚亚烷基二醇与硅氧烷或三烷基氯硅烷的反应产物,从而所述加合物包含至少一个甲硅烷氧基,

其中所述制冷剂组合物表现出以下各项之一或两者:

i) 在根据 ANSI ASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条在 175℃ 老化 14 天后具有单液相 ; 或
 ii) 在根据 ANSI ASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条在 175℃ 老化 14 天后具有小于 3.3mg
 KOH/g 的总酸值 ;

其中所述第一聚亚烷基二醇和所述氢氟烃在 -40℃ 至 60℃ 是互溶的。

11. 根据权利要求 10 所述的制冷剂组合物, 其中所述加合物包括第二聚亚烷基二醇和氯硅烷的反应产物。

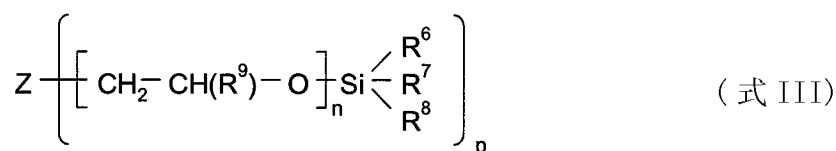
12. 根据权利要求 11 所述的制冷剂组合物, 其中所述氯硅烷具有式 II 的结构 :



其中 R^3 、 R^4 、 R^5 是烷基、芳族、烯丙基或氢, 并且各自含有 0 至 4 个碳原子。

13. 根据权利要求 12 所述的制冷剂组合物, 其中所述氯硅烷包括三甲基氯硅烷。

14. 根据权利要求 1 所述的制冷剂组合物, 其中所述除酸剂包括具有用式 III 表示的结构的硅氧烷 :



其中 p 是在 1 至 8 范围内的整数,

n 的平均值在 15 至 100 的范围内,

R^9 是 H 或 CH_3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 各自为含有 1 至 100 个碳原子的烷基、含有 1 至 100 个碳原子的芳基或它们的任意组合, 并且

Z 是具有 p 活性氢的化合物的残基。

15. 一种用于根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的制冷剂组合物的成套材料, 所述成套材料包含 :

i) 制冷剂组分, 所述制冷剂组分包含具有小于 10 的 GWP 和 0 的 ODP 的氢氟烃 ; 和

ii) 润滑剂组分, 所述润滑剂组分包含用于减少制冷系统中的一个或多个工作部件的磨损的润滑剂 ;

其中所述成套材料还包含除酸剂, 其中所述除酸剂包括六甲基二硅氧烷、加合物或它们的任意混合物, 所述加合物为第二聚亚烷基二醇与硅氧烷或三烷基氯硅烷的反应产物, 从而所述加合物包含至少一个甲硅烷氧基 ; 其中所述制冷剂组分包含所述除酸剂, 所述润滑剂组分包含所述除酸剂, 所述成套材料包含除酸剂组分, 所述除酸剂组分包含所述除酸剂, 或它们的任意组合。

制冷剂组合物

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求美国临时专利申请 61/042,392(由 Serrano 等于 2008 年 4 月 4 日提交的“制冷剂组合物”)的提交日期的权利,其内容通过全文引用结合在此。

发明领域

[0003] 此发明涉及在提供冷却或制冷的装置中使用的改良组合物。

[0004] 发明背景

[0005] 响应于环境问题和对于在制冷和空调机工业中使用的制冷剂组合的新规章,正在开发新的制冷剂组合物。环境友好的制冷剂的特征通常为被称为“全球变暖潜能值(global warming potential)”(GWP)的标准、或被称为“臭氧消耗潜能值(ozone depletion potential)”(ODP)的标准之一或两者。

[0006] GWP 值是通过政府间气候变化专家委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change)(IPCC)确立的数,其是指由物质导致的全球变暖的量。如通过引用结合的 42 U.S.C. 7671,“(10) 臭氧消耗潜能值”中所提供,ODP 值是由美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency)规定的数,其是指与氯氟烃-11(CFC0911,化学上称为三氯氟甲烷)相比,由物质导致的臭氧消耗量。

[0007] 作为迄今所取得的进展的示例,在二十世纪八十年代为了响应关于部分地由于制冷剂如具有约 1600 的 GWP 和 1 的 ODP 的 R-12(二氯二氟甲烷)而造成的大气臭氧消耗的理论,认真地进行了对于更加环境友好的制冷剂的探索。在二十世纪九十年代,提出了具有更低的臭氧消耗潜能值的制冷剂,如 R-134a(1,1,1,2-四氟乙烷,也称为四氟乙烷)。R-134a 具有 0 的 ODP,但是仍具有约 1200 的 GWP。

[0008] 在很多情况下,新制冷剂材料,除了对环境具有低的影响,还应当具有以下特征中的一个或多个:能够在许多现有制冷系统中起作用,相对低的易燃性,相对低的毒性,在低于 175°C 的温度与铝、铜和铁有最小程度的反应或没有反应(例如腐蚀),或者根据使用 ANSI ASHRAE 97 测试的良好的热稳定性。

[0009] Leck 等(WO 2007/126760)教导在含有碘代三氟甲烷制冷剂的组合物中使用包括硅烷的稳定剂。Mouli 等(WO 2008/027595)教导在含有氟烯烃的制冷剂组合物使用作为稳定剂的烷基硅烷。也已经在某些制冷剂组合物中采用了磷酸盐或酯、亚磷酸盐或酯、环氧化物和酚类添加剂。这些由例如 Kaneko(美国专利申请 11/575256,公开为 20070290164)和 Singh 等(美国专利申请 11/250219,公开为 20060116310)描述。全部这些上述申请都通过引用特意结合在本文中。

[0010] 某些具有低的臭氧消耗潜能值和低的 GWP 的组合物(见例如 Leck 等的美国专利申请 11/653,125 公开号 2007/0187639,第 10 段,在此通过引用结合)已经被提议用于制冷剂组合物中。

[0011] 聚合材料如氟烷基聚硅氧烷(见例如 Kawaguchi 等的美国专利 6,475,405,第 9 栏,第 13 行)已经被提议或用作制冷剂组合物中的抗负荷(anti-load)添加剂。

[0012] 聚硅氧烷聚氧亚烷基二醇嵌段共聚物已经由 Singh 等 (WO 2006/069362) 用作具有碳氟化合物泡沫发泡剂的表面活性剂, Singh 等教导使用碳氟化合物 / 表面活性剂组合物使聚合物发泡。

[0013] 继续努力开发具有下列改善性质的改良制冷剂组合物:如,相对低的环境影响、相对好的相容性、对金属相对低的腐蚀性、相对低的成本、相对低的酸值、它们的任意组合等。对于制冷剂组合物一个或多个性质的改良典型地负面影响一个或多个不同的性质。

[0014] 因此,需要能够经济有效地提供一种、两种、三种或多种改良性质的用于制冷剂组合物中的稳定除酸剂。特别地,仍然需要制冷剂组合物中的改良除酸剂具有低的全球变暖潜能值、低的臭氧消耗潜能值,或两者。

[0015] 发明概述

[0016] 贯穿本发明的各个方面,其都通过在一个宽的方面提供用于空调机中的改良制冷剂组合物来满足以上需要中的一些或全部,所述组合物包含:制冷剂,其中所述制冷剂包含碳氟化合物,所述碳氟化合物存在的浓度为制冷剂组合物的至少约 50 重量%;润滑剂,所述润滑剂减少制冷系统中的一个或多个工作部件的磨损;以及除酸剂,所述除酸剂包括硅氧烷、活化的芳族化合物,或它们任意的化合物。

[0017] 本发明的多个方面还涉及用于制冷剂组合物的成套材料 (kit),其包含:制冷剂组分,所述制冷剂组分包含具有为小于约 10 的 GWP 和为约 0 的 ODP 的碳氟化合物;和润滑剂组分,所述润滑剂组分包含用于减少制冷组合物中一个或多个工作部件的磨损的润滑剂。成套材料还包含除酸剂,其中所述除酸剂包括硅氧烷、活化的芳族化合物或它们的任意混合物。制冷剂组分包含除酸剂,润滑剂组分包含除酸剂;成套材料还包含除酸剂组分,所述除酸剂组分包含除酸剂;或它们的任意组合。

[0018] 在可以采用以上组合物的许多应用中用于交通工具、用于建筑以及用于流体冷却的冷却应用。

[0019] 全部得到的制冷剂组合物有利地具有相对低的腐蚀性,从而与组合物接触的制冷系统的金属(例如,铝、铜或铁)部件受到相对低的腐蚀。制冷剂组合物的相对低的腐蚀性可以是,制冷剂组合物有利地表现出以下各项性质中的一个或任意组合:老化后的总酸值小于 3.3mg KOH/g(在根据 ANSI ASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条于 175°C 老化 14 天后,通过 ASTM D664-01 测量的);如通过离子色谱测量,在根据 ANSI ASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条于 175°C 老化 14 天后,小于约 240ppm 的总卤化物浓度(例如,氟离子浓度);如通过离子色谱测量,在根据 ANSI ASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条于 175°C 老化 14 天后,小于约 600ppm 的总有机酸浓度。

[0020] 发明详述

[0021] 本发明包括用于冷却和 / 或制冷的改良组合物、方法和系统。所述组合物和方法可以在用于进行冷却的固定或移动的系统中使用。例如,该组合物和方法可以在用于商业、工业或住宅建筑的空调机系统上使用。所述组合物和方法还可以在制冷机和冷冻机(固定或移动式)中使用,无论是商业、工业或住宅。本发明发现它们在汽车或其它便携式冷却系统中的优选应用(例如,汽车空调机系统)。

[0022] 本发明包括使包含通过制冷装置循环的至少一种制冷剂和至少一种润滑剂的制冷剂组合物。所述制冷装置可以包括压缩机、冷凝器和蒸发器,以及在冷凝器和蒸发器之间

的包含扩展装置如毛细管、喷嘴或热膨胀阀的液体制冷剂管线。运转中,压缩机压缩制冷剂蒸气,制冷剂蒸气随后在冷凝器中冷凝为液态并且通过液体管线和扩展装置进入到蒸发器中。制冷剂在蒸发器中气化,从而从周围环境中吸收其蒸发潜热而提供冷却。

[0023] 本发明建立在包含稳定剂的制冷剂组合物的意外性能的基础上,所述稳定剂比如为包括硅氧烷、活化的芳族化合物或它们的组合的除酸剂。在具有相对好的稳定性、相对低的臭氧消耗潜能值、相对低的全球变暖潜能值或它们的任意组合的改良制冷剂组合物中可以有利地采用除酸剂。

[0024] 在本文中合适的制冷剂是在其中流体经历从液体到气体并复原的相变循环中起传热流体作用的化合物或化合物的混合物。本发明的优选制冷剂是包含碳原子、氟原子和任选氢原子的碳氟化合物。在本发明的一个方面,碳氟化合物可以仅含有碳原子、氟原子和任选地含有氢原子,并且优选含有约 3 至约 12 个碳原子,更优选约 3 至约 7 个碳原子。优选的碳氟化合物包括氟烷、氟烯烃或它们的混合物。在一个优选方面,可能希望碳氟化合物基本上没有碘原子或甚至完全没有碘原子。

[0025] Leck 等(美国专利申请公开号 2007/0187639,第 10 段,通过引用结合在此)进一步列出了可以用作本发明中的氟烯烃的不饱和碳氟化合物制冷剂的实例。

[0026] 如 Leck 等的第 10 段中所列,有代表性的不饱和碳氟化合物制冷剂或蓄热流体包括 1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯、1,1,3,3,3-五氟-1-丙烯、1,1,2,3,3-五氟-1-丙烯、1,2,3,3-四氟-1-丙烯、2,3,3,3-四氟-1-丙烯、1,3,3,3-四氟-1-丙烯、1,1,2,3-四氟-1-丙烯、1,1,3,3-四氟-1-丙烯、1,2,3,3-四氟-1-丙烯、2,3,3-三氟-1-丙烯、3,3,3-三氟-1-丙烯、1,1,2-三氟-1-丙烯、1,1,3-三氟-1-丙烯、1,2,3-三氟-1-丙烯、1,3,3-三氟-1-丙烯、1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯、1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯、1,1,1,2,3,4,4-七氟-2-丁烯、1,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)-2-丙烯、1,1,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯、1,1,2,3,4,4,4-七氟-1-丁烯、1,1,2,3,3,4,4-七氟-1-丁烯、2,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、1,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯、1,2,3,4,4,4-六氟-1-丁烯、1,2,3,3,4,4-六氟-1-丁烯、1,1,2,3,4,4-六氟-2-丁烯、1,1,1,2,3,4-六氟-2-丁烯、1,1,1,2,3,3-六氟-2-丁烯、1,1,1,3,4,4-六氟-2-丁烯、1,1,2,3,3,4-六氟-1-丁烯、1,1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯、3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯、1,1,1,2,4-五氟-2-丁烯、1,1,1,3,4-五氟-2-丁烯、3,3,4,4,4-五氟-1-丁烯、1,1,1,4,4-五氟-2-丁烯、1,1,1,2,3-五氟-2-丁烯、2,3,3,4,4-五氟-1-丁烯、1,1,2,4,4-五氟-2-丁烯、1,1,2,3,3-五氟-1-丁烯、1,1,2,3,4-五氟-2-丁烯、1,2,3,3,4-五氟-1-丁烯、1,1,3,3,3-五氟-2-甲基-1-丙烯、2-(二氟甲基)-3,3,3-三氟-1-丙烯、3,3,4,4-四氟-1-丁烯、1,1,3,3-四氟-2-甲基-1-丙烯、1,3,3,3-四氟-2-甲基-1-丙烯、2-(二氟甲基)-3,3-二氟-1-丙烯、1,1,1,2-四氟-2-丁烯、1,1,1,3-四氟-2-丁烯、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-戊烯、1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-十氟-1-戊烯、1,1,1,4,4,4-六氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯、1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯、1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯、1,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟-1-戊烯、1,1,3,3,4,4,5,5,5-九氟-1-戊烯、1,1,2,3,3,4,4,5,5-九氟-1-戊烯、1,1,2,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯、1,1,1,12,3,4,4,5,5-九氟-2-戊烯、1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-2-戊烯、1,2,3,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯、1,1,2,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯、1,1,1,4,

4,4-六氟-3-(三氟甲基)-2-丁烯、1,1,3,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯、2,3,3,4,4,5,5,5-八氟-1-戊烯、1,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊烯、3,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯、1,1,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯、1,3,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯、1,1,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯、1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯、3,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯、3,3,4,4,5,5,5-七氟-1-戊烯、2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-戊烯、1,1,3,3,5,5,5-七氟-1-戊烯、1,1,1,2,4,4,4-七氟-3-甲基-2-丁烯、2,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯、1,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯、1,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-2-丁烯、2,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-2-丁烯、3-(三氟甲基)-4,4,4-三氟-2-丁烯、3,4,4,5,5,5-六氟-2-戊烯、1,1,1,4,4,4-六氟-2-甲基-2-丁烯、3,3,4,5,5,5-六氟-1-戊烯、4,4,4-三氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯、1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-1-己烯、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-十二氟-3-己烯、1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-双(三氟甲基)-2-丁烯、1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-三氟甲基-2-戊烯、1,1,1,3,4,5,5,5-八氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯、1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯、1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-十氟-2-己烯、1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟-3-己烯、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯、4,4,4-三氟-3,3-双(三氟甲基)-1-丁烯、1,1,1,4,4,4-六氟-3-甲基-2-(三氟甲基)-2-丁烯、2,3,3,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯、1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-3-甲基-2-戊烯、1,1,1,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯、3,4,4,5,5,6,6,6-八氟-2-己烯、3,3,4,4,5,5,6,6-八氟-2-己烯、1,1,1,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯、4,4,5,5,5-五氟-2-(三氟甲基)-1-戊烯、3,3,4,4,5,5,5-七氟-2-甲基-1-戊烯、1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-2-庚烯、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-2-庚烯、1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-庚烯、1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-庚烯、1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯、1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯、4,4,5,5,6,6,6-七氟-2-己烯、4,4,5,5,6,6,6-七氟-1-己烯、1,1,1,2,2,3,4-七氟-3-己烯、4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯、1,1,1,2,5,5,5-七氟-4-甲基-2-戊烯、1,1,1,3-四氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯、1,2,3,3,4,4-六氟环丁烯、3,3,4,4-四氟环丁烯、3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯、1,2,3,3,4,4,5,5-八氟环戊烯、1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟环己烯、1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯、五氟乙基三氟乙烯基醚,三氟甲基三氟乙烯基醚;或它们的任意组合。

[0027] Minor 等(美国专利申请公开号 2007/0289317,通过引用结合在此)进一步列出了可以用作本发明中的氟烷的饱和以及不饱和碳氟化合物制冷剂的实例。如 Minor 等的第 81 段中所列,有代表性的氢氟烃可以用式 $C_xH_{2x+2-y}F_y$ 或 $C_xH_{2x-y}F_y$ 表示,其中 x 可以等于 3 至 8,并且 y 可以等于 1 至 17。氢氟烃可以是直链、支链或环状的;具有约 3 至 8 个碳原子的饱和或不饱和的化合物。在没有限制的条件下,如 Minor 等在第 47-78 段中所列,可以使用的示例性氟烷包括:1,1,2,2,3-五氟丙烷;1,1,1,3,3-五氟丙烷;1,1,3-三氟丙烷;1,1,3-三氟丙烷;1,3-二氟丙烷;2-(二氟甲基)-1,1,1,2,3,3-六氟丙烷;1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁烷;1,1,1,2,2,4-六氟丁烷;1,1,1,3,3-五氟丁烷;1,1-二氟丁烷;1,3-二氟-2-甲基丙烷;1,2-二氟-2-甲基丙烷;1,2-二氟丁烷;1,3-二氟丁烷;1,4-二氟丁烷;2,3-二氟丁烷;1,1,1,2,3,3,4,4-八氟-2-(三氟甲基)丁烷;1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-十一氟戊烷;1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷;1,1,1,2,2,3,3,5,5,5-十氟戊烷;1,1,1,4,4,

4-六氟-2-(三氟甲基)丁烷;1,1,1-三氟戊烷;1,1,1-三氟-3-甲基丁烷;1,1-二氟戊烷;1,2-二氟戊烷;2,2-二氟戊烷;1,1,1-三氟己烷;1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟己烷;1,1,1,2,2,5,5,5-八氟-4-(三氟甲基)戊烷;1,1,2,2-四氟环丁烷;3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯;和它们的组合。

[0028] 制冷剂优选具有低的GWP,小于约150,优选小于约100,更优选小于约10,并且最优选小于约6。如通过ASTM E-582测量,制冷剂优选具有至少200mJ的最小点火能(MIE)。如通过ASTM E-681测量,氟烯烃在21℃的易燃性下限可以为至少约5体积%。

[0029] 制冷剂可以包括以上各个制冷剂中的一个或组合。

[0030] 制冷剂组合物包括任何可以减少制冷系统的工作部件磨损的润滑剂。润滑剂优选具有在制冷剂中足够的溶解度以确保润滑剂可以从蒸发器返回压缩机。此外,润滑剂优选在低温具有相对低的粘度,以便润滑剂能够通过冷的蒸发器。在一个优选实施方案中,制冷剂和润滑剂在宽的温度范围内是可混溶的。

[0031] 优选的润滑剂可以是一种或多种极性含氧化合物。优选的极性含氧化合物包括聚环氧烷烃,也称为聚亚烷基二醇(PAGs)和多元醇酯(POEs)。

[0032] 如在本文中使用的聚亚烷基二醇包括含有多于一个环氧烷的化合物,其中一个或多个端部是以不含活性氢原子的部分(基团)开始的。可以使用任何促进润滑的环氧烷,优选环氧乙烷和环氧丙烷,更优选环氧丙烷。封端部分包括任何不妨碍润滑或制冷的部分。优选的封端部分包括低级烷基;更优选C₁₋₄低级烷基。优选的PAG润滑剂包括烷基醚封端化合物、酯封端化合物或具有至少一个羟基的一元醇中的一种或任意组合。优选的亚烷基二醇是单封端或双封端的。优选的烷基醚封端化合物包括甲基醚、乙基醚、丙基醚和丁基醚封端的化合物。二元醇和三元醇也是合适的。

[0033] 示例性的聚亚烷基二醇(例如,第一聚亚烷基二醇)包括聚亚烷基二醇一元醇、聚亚烷基二醇二元醇和聚亚烷基三元醇,比如甲醇引发的聚亚烷基二醇和丁醇(butanol)引发的聚亚烷基二醇。聚亚烷基二醇可以是均聚物(例如聚乙二醇或聚丙二醇)或共聚物。优选的均聚物是由以一元或多元醇引发的环氧丙烷制备的环氧丙烷(PO)的聚合物,优选的醇引发剂包括甲醇、丁醇和甘油。聚亚烷基二醇共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。也可以使用两种或多种聚亚烷基二醇的掺合物。例如,润滑剂可以包括聚亚烷基二醇均聚物(例如甲醇或丁醇引发的聚丙二醇)和聚亚烷基二醇共聚物(例如环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物,其可以为一元醇或二元醇)的掺合物。作为另一个实例,润滑剂可以是两种或多种聚亚烷基二醇的掺合物,比如聚乙二醇和聚丙二醇的掺合物,或两种不同聚丙二醇的掺合物。

[0034] 在本发明的一个方面,润滑剂包括或基本上由根据式I的环氧丙烷均聚物和聚环氧乙烷均聚物构成:

[0035]
$$Z-[-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{O})_n-\text{R}^2]_p \quad (\text{式 I})$$

[0036] 其中p是在1至约8范围内的整数,n的平均值在约15至约100之间,R¹是H或CH₃,R²是H或1至6个碳原子的烷基,并且Z是具有p活性氢的化合物的残基。在本发明的此方面,第一聚亚烷基二醇也可以包括(除根据式I的环氧丙烷均聚物以外)一元醇引发的聚环氧乙烷、一元醇引发的环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物,或组合。

[0037] POE润滑剂是脂肪酸与多元醇例如二元醇、三元醇和多元醇、和/或多羟基聚醚的

酯。脂肪酸包括具有 2-20 个碳原子的直链和支链的脂肪酸以及具有 4 至 36 个碳原子的多元（例如二元酸）脂肪酸。多元醇酯润滑剂可以得自多元醇或多羟基聚醚与一种或多种脂肪酸的酯化。

[0038] 可以选择润滑剂为在 40℃ 具有约 10 至约 460cSt 之间的粘度，优选在 40℃ 为约 22 至约 220cSt 之间，并且最优选在 40℃ 为约 22 至约 220cSt 之间。

[0039] 其它可能的润滑剂包括烷基苯和聚乙烯基醚。例如，润滑剂可以是聚环氧烷、多元醇酯、烷基苯或它们的任意组合。

[0040] 在此发明的另一个方面，润滑剂在制冷剂中的溶解性是取决于温度的，因为在压缩机内的温度通常显著地高于蒸发器内的温度。优选地，在压缩机中，润滑剂和制冷剂相互分开并且不可溶；润滑剂是液体并且制冷剂是正在被压缩的气体。反之，在蒸发器中，优选润滑剂和制冷剂是相互可溶的。一个特别优选的条件是由于用制冷剂最小限度的稀释而导致压缩机中润滑剂粘度的最小限度的减少。这继而导致更好的润滑性和减少的润滑剂从压缩机的排出。同时，低温溶解性帮助确保使从压缩机排出的任何润滑剂返回。因此，在一个实施方案中，显示低温溶解性和高温不溶性的润滑剂是适宜的。在优选实施方案中，润滑剂在约 -40℃ 至约 100℃ 之间的温度、并且更优选在约 -40℃ 至约 40℃ 的范围内可溶于制冷剂。在另一个实施方案中，努力将润滑剂保持在压缩机中不是优选考虑的问题，并因此高温不溶性不是优选的。在此实施方案中，润滑剂在高于约 80℃ 的温度、更优选在高于约 90℃ 的温度并且最优选在高于约 100℃ 的温度是可溶的。

[0041] 润滑剂可以具有大于约 5cSt、优选大于约 10cSt 并且最优选大于 20cSt 的运动粘度（在 40℃ 测量，根据 ASTM D445-06）。润滑剂可以具有小于约 600cSt、更优选小于约 320cSt 并且最优选小于约 210cSt 的运动粘度（在 40℃ 测量，根据 ASTM D445-06）。润滑剂优选具有在约 1000 至 4000 之间、更优选在约 1500 至 3500 之间的分子量（如通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 或飞行时间质谱仪 (TOF-MS) 测量）。具有在这些范围内的分子量的润滑剂提供了与具有在这些范围之外的分子量的润滑剂相比更有利的 Falex 磨损测试结果。

[0042] 将组合物中的制冷剂和润滑剂的部分确定为使得有足够的润滑剂来润滑压缩机。典型地，在将组合物填装到系统中时，润滑剂组成大于以重量计约 1%（“重量%”）、优选大于 2 重量%并且更优选大于 5 重量%的总制冷剂组合物。在将组合物填装到系统中时，润滑剂可以为小于约 50 重量%、优选小于 30 重量%并且更优选小于约 20 重量%的总制冷剂组合物。润滑剂的重量%将典型地影响制冷剂和润滑剂的相互溶解性，并因此影响制冷装置的有用运行温度。典型地，在将组合物填装到系统中时，制冷剂组成大于以重量计约 50%（“重量%”）、优选大于 70 重量%并且更优选大于 80 重量%的总制冷剂组合物。在将组合物填装到系统中时，制冷剂可以小于约 99 重量%、优选小于 98 重量%并且更优选小于约 95 重量%的总制冷剂组合物。

[0043] 如上所述，制冷剂组合物进一步包含可以起除酸剂作用的稳定剂。合适的稳定剂包括硅氧烷、活化的芳族化合物，或组合。

[0044] 硅氧烷可以是具有甲硅烷氧基官能团的任何分子。硅氧烷可以包括烷基硅氧烷、芳基硅氧烷或者含有芳基和烷基取代基的混合物的硅氧烷。例如硅氧烷可以是烷基硅氧烷，包括二烷基硅氧烷或多烷基二硅氧烷。

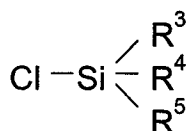
[0045] 在本发明的一个方面，硅氧烷是含有约 1 至约 12 个碳原子的烷基硅氧烷，如六甲

基二硅氧烷。硅氧烷也可以是聚合物如聚二烷基硅氧烷,其中烷基是甲基、乙基、丙基、丁基或它们的任意组合。合适的聚二烷基硅氧烷具有约 100 至约 10,000 的分子量。高度优选的硅氧烷包括六甲基二硅氧烷、聚二甲基硅氧烷,和它们的组合。硅氧烷可以基本上由聚二甲基硅氧烷、六甲基二硅氧烷,或它们的组合组成。

[0046] 在一个实施方案中,优选的硅氧烷还包括硅氧烷封端的聚亚烷基二醇,比如第二聚亚烷基二醇和硅氧烷的加合物。

[0047] 含有甲硅烷氧基的稳定剂可以是加合物,所述加合物为第二聚亚烷基二醇和硅氧烷或氯硅烷 (silylchloride) 的反应产物,以使加合物包含至少一个甲硅烷氧基。第二聚亚烷基二醇可以为任何本领域已知的聚亚烷基二醇,包括对可用于润滑剂中的第一聚亚烷基二醇描述的那些。含有甲硅烷氧基的加合物的一个实例是第二聚亚烷基二醇和氯硅烷的反应产物。氯硅烷的特征可以为具有由式 II 给出的结构:

[0048]



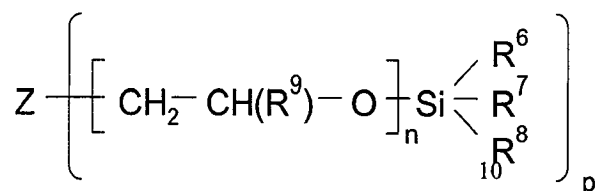
[0049] (式 II)

[0050] 其中 R^3 、 R^4 、 R^5 是烷基、芳族、烯丙基或氢(优选 R^3 、 R^4 、 R^5 是烷基、芳族或烯丙基)。氯硅烷可以具有式 II 的结构,其中 R^3 、 R^4 、 R^5 是烷基或氢,并且各自含有约 0 至约 4 个碳原子(优选 1 至 4 个碳原子)。示例性的氯硅烷包括三烷基氯硅烷(例如,三甲基氯硅烷)。

[0051] 除酸剂优选不是氟烷基聚硅氧烷,比如由 Kawaguchi 等描述的抗负荷添加剂(2002 年 11 月 5 日授权的美国专利 6,475,405),第 8 栏 63 行至第 9 栏 18 行。因而,合适的除酸剂可以不含氟原子、不含 Si-O-Si 基团,或不含两者。

[0052] 含有甲硅烷氧基的稳定剂也可以是具有由式 III 给出结构的加合物:

[0053]



[0054] (式 III)

[0055] 其中 p 是在约 1 至约 8 范围内的整数, n 的平均值在约 15 至约 100 之间, R^9 是 H 或 CH_3 , R^6 、 R^7 、 R^8 可以各自为含有约 1 至约 100 个碳原子的烷基、含有约 1 至约 100 个碳原子的芳基,或者它们的任意组合,并且 Z 是具有 p 活性氢的化合物的残基。

[0056] 活化的芳族化合物可以是任何对于弗里德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 加成反应活化的芳族分子,或者它们的混合物。对于弗里德尔-克拉夫茨加成反应活化的芳族分子被定义为任何能够与无机酸进行加成反应的芳族分子。特别是在应用环境 (AC 系统) 中或在 ASHRAE 标准 97-199 热稳定性测试过程中,能够与无机酸进行加成反应的芳族分子。这样的分子或化合物是典型地通过具有下列基团之一的芳环的氢原子的取代来活化的: $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{NHCO}_R$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{R}$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_5$, 其中 R 是烃(优选含有约 1 至约 100 个碳原子的烃)。一个高度优选的对于弗里德尔-克拉夫茨加成反应

活化的芳族分子是二苯醚。

[0057] 除酸剂(例如,活化的芳族化合物、硅氧烷或两者)可以导致以下结果的任何浓度存在:相对低的总酸值、相对低的总卤化物浓度、相对低的总有机酸浓度或它们的任意组合。基于制冷剂组合物的总重量,优选除酸剂存在的浓度大于约 0.0050 重量%,更优选大于约 0.05 重量%并且还更优选大于约 0.1 重量%(例如大于约 0.5 重量%)。基于制冷剂组合物的总重量,除酸剂优选存在的浓度小于约 3 重量%,更优选小于约 2.5 重量%并且最优选大于约 2 重量%(例如小于约 1.8 重量%)。

[0058] 可以包含在制冷剂组合物中并且优选被排除在制冷剂组合物之外的除酸剂的另外实例包括 Kaneko 描述的那些(美国专利申请 11/575256,以 20070290164 公开,第 42 段,通过引用特意结合在本文中),比如下列各项中的一种或多种:苯基缩水甘油醚、烷基缩水甘油醚、亚烷基二醇缩水甘油醚、环氧环己烷、 α -环氧烷烃或环氧化合物如环氧化大豆油,以及 Singh 等描述的那些(美国专利申请 11/250219,公开为 20060116310,34-42 段,通过引用特意结合在本文中)。

[0059] 制冷剂组合物的运动粘度(在 40°C 测量,根据 ASTM D445-06)可以大于约 3cSt,优选大于约 5cSt,并且最优选大于 10cSt。制冷剂组合物可以具有小于约 400cSt、更优选小于约 220cSt 并且最优选小于约 160cSt 的运动粘度(在 40°C 测量,根据 ASTM D445-06)。

[0060] 全部所得制冷剂组合物可以显示相对低的总酸值,优选在根据 ANSIASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条在 175°C 老化 14 天后,通过 ASTM D664-01 测量小于约 3.3mg KOH/g(更优选小于约 2mg KOH/g)。从而测得,包含除酸剂的制冷剂组合物的老化后总酸值优选比除不含除酸剂以外具有相同组成的制冷剂组合物的老化后总酸值小,更优选至少小 20%,还更优选至少小 40%,并且最优选至少小 60%。

[0061] 如通过离子色谱测量,在根据 ANSI ASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条在 175°C 老化 14 天后,全部所得制冷剂组合物可以显示小于约 240ppm、优选小于约 40ppm、更优选小于约 10ppm 并且最优选小于约 5ppm 的相对低的总卤化物浓度(或更具体地,相对低的氟离子浓度)。如通过离子色谱测量,在根据 ANSIASHRAE 97 使用铝、铜和铁金属条在 175°C 老化 14 天后,制冷剂组合物可以显示小于约 600ppm、优选小于约 200ppm 并且更优选小于约 100ppm 的相对低的总有机酸浓度。

[0062] 全部所得的本发明的制冷剂组合物还可以包含添加剂或者具有下列各项中的一种或任意组合的添加剂组(additives package):极压添加剂、抗磨添加剂、抗氧化剂、高压稳定剂、润滑性添加剂、粘度指数改进剂、金属钝化剂、腐蚀抑制剂、洗涤剂、分散剂或消泡剂。极压添加剂改善制冷剂组合物的润滑性和承载特性。优选的添加剂包括美国专利 5,152,926;4,755,316 中描述的那些添加剂,其通过引用结合在本文中。特别地,优选的极压添加剂包括下列各项的混合物:(A) 甲苯基三唑或其取代的衍生物,(B) 胺(例如 Jeffamine M-600)和(C) 第三组分,其为(i) 乙氧基化磷酸酯(例如 Antara LP-700 型),或(ii) 磷酸酯醇(phosphate alcohol)(例如 ZELEC 3337 型),或(iii) 二烷基二硫代磷酸锌(例如 Lubrizol 5139,5604,5178,或 5186 型),或(iv) 巯基苯并噻唑,或(v) 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(2,5-dimercapto-1,3,4-triadiazole)衍生物(例如 Curvan 826)或它们的混合物。可以使用的添加剂的另外的实例在美国专利 5,976,399(Schnur,5:12-6:51,通过引用结合在本文中)中给出。

[0063] 可以将制冷剂组合物作为成套材料供应。例如,在将每种添加剂添加到制冷剂组分、润滑剂组分或两者中的条件下,可以将制冷剂组合物作为包含制冷剂组分(其可以含有大部分或全部的制冷剂)和润滑剂组分(其可以含有大部分或全部的润滑剂)的成套材料供应。在一个实例中,将全部的添加剂添加到制冷剂组分或润滑剂组分中。例如,基本上全部的添加剂可以在润滑剂组分中,并且制冷剂组分可以基本上由制冷剂组成。

[0064] 本发明的另一个方面是填装制冷装置的方法,方法包括:提供如此发明中所述的包含制冷剂、润滑剂和硅氧烷的制冷剂组合物的步骤,并且还包括用制冷剂填装所述装置以使其可以用于冷却的步骤。

[0065] 根据 ASTM D664-01 测量以 mg KOH/g 为单位的酸值。通过离子色谱测量总卤化物浓度,氟离子浓度和总有机酸浓度。根据美国采暖、制冷与空调工程师学会(American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers)(ASHRAE)标准 97-199(RA 2003) 测量制冷系统的化学稳定性。根据 ASTM D-7042 在 40℃ 测试润滑剂的粘度。

[0066] 在本文中列举的任何数值包括从下限值至上限值增量为 1 单位的所有值,条件是在任何下限值和任何上限值之间有至少 2 单位的间隔。举例来说,如果描述组分的量或工艺变量如例如温度、压力、时间等的值为,例如 1 至 90,优选 20 至 80,更优选 30 至 70,则意为值比如 15 至 85、22 至 68、43 至 51、30 至 32 是明确地列举在此说明书中的。对于小于 1 的值,适当地将 1 单元视为 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。这些只是具体指出的实例,并且在列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能的组合都将被视为以类似的方式明确地描述在此申请中。如可见,在本文中表示为“重量份”的量的教导也意为与以重量%表示的范围相同的范围。因此,在发明详述中以“x 重量份的所得聚合共混组合物”表示的范围,也意为与以“x 重量%的所得聚合共混组合物描述的量相同的范围的教导。

[0067] 除非另有说明,所有范围包括两个端点以及端点之间的所有数。与范围结合使用的“约”或“近似”适用于范围的两个端点。因此,“约 20 至 30”意为涵盖“约 20 至约 30”,至少包括指明的端点。

[0068] 包括专利申请和出版物的所有论文和文献的公开内容,都为了所有目的而通过引用结合。术语“基本上由...组成”用于描述组合应当包括标识性的要素、成分、组分或步骤,以及其它没有在本质上影响组合的基本和新颖特性的要素、成分、组分或步骤。在本文中使用术语“包含”或“包括”描述要素、成分、组分或步骤的组合也意为基本上由所述要素、成分、组分或步骤组成的实施方案。

[0069] 多个要素、成分、组分或步骤可以由单个合并的要素、成分、组分或步骤表示。备选地,可以将单个合并的要素、成分、组分或步骤分成分别的多个要素、成分、组分或步骤。用“(a)”或“一个(one)”描述要素、成分、组分或步骤的公开内容不意味将另外的要素、成分、组分或步骤排除在外。在本文中对元素或金属的所有引用都属于涉及 CRC Press, Inc., 在 1989 年出版并拥有版权的元素周期表的特定族。任何对一个或多个族的引用都应当是对反映在这个使用 IUPAC 系统编族号的元素周期表中的一个或多个族的引用。

[0070] 如在本文中使用的术语“聚合物”和“聚合”是上位的,并且可以分别包括更具体情况的“均聚物-“和共聚物”以及“均聚和共聚”之一或两者。

[0071] 应理解的是以上说明意为说明而非限制。除了所提供的实例,许多实施方案以及

许多应用对于本领域技术人员在阅读以上说明的基础上将变得明显。因此,本发明的范围不应当根据以上说明确定,而应当根据后附权利要求以及这样的权利要求所赋予权利的等效物的全部范围来确定。包括专利申请书和出版物的所有论文和文献的公开内容,都是为了所有目的而通过引用结合。在以下权利要求中对本文中所公开主题的任何方面的省略不是对这样主题的放弃,也不应被视为发明者认为这样的主题不是公开的发明主题的一部分。