

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0099702 (43) 공개일자 2011년09월08일
(51) Int. Cl. <i>C09K 5/04</i> (2006.01) <i>C09K 3/30</i> (2006.01) <i>C08J 9/14</i> (2006.01) <i>C11D 7/50</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-7014215 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월02일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2011년06월20일 (86) 국제출원번호 PCT/GB2009/002809 (87) 국제공개번호 WO 2010/064011 국제공개일자 2010년06월10일 (30) 우선권주장 0821924.8 2008년12월02일 영국(GB) (뒷면에 계속)	(71) 출원인 멕시캠 아만코 홀딩 에스.에이. 데 씨.브이. 멕시코 에스타도 데 멕시코 씨.피. 54060 틀랄네 판틀라 비베로스 델 리오 프락시오나미엔토 리오 산 하비에르 넘버 10 (72) 발명자 로우 로버트 엘리엇 영국 체셔 더블유에이7 4큐에프 린콘 더 히쓰 피 오 박스 13 멕시캠 유케이 리미티드 (74) 대리인 리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 57 항

(54) 열전달 조성물

(57) 요약

본 발명은 R-1243zf, R-32 (디플루오로메탄) 및 R-161 (플루오로에탄)을 포함하는 열전달 조성물을 제공한다.

(30) 우선권주장

0902144.5 2009년02월10일 영국(GB)

0906549.1 2009년04월16일 영국(GB)

특허청구의 범위

청구항 1

R-1243zf, R-32 (디플루오로메탄) 및 R-161 (플루오로에탄)을 포함하는 열전달 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서, 조성물의 총 중량에 기초하여 약 50 내지 약 99 중량 %의 R-1243zf, 약 0.5 내지 약 25 중량 %의 R-161, 및 약 0.5 내지 약 25 중량 %의 R-32를 포함하는 열전달 조성물.

청구항 3

제2 항에 있어서, 조성물의 총 중량에 기초하여 약 70 내지 약 98 중량 %의 R-1243zf, 약 1 내지 약 15 중량 %의 R-161 및 약 1 내지 약 15 중량 %의 R-32를 포함하는 열전달 조성물.

청구항 4

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서, R-1234yf, R-134a, 또는 그 혼합물을 더 포함하는 열전달 조성물.

청구항 5

제4 항에 있어서, 상기 조성물은 R-1243zf, R-32, R-161 및 R-1234yf 의 블렌드인 열전달 조성물.

청구항 6

제5 항에 있어서, 조성물의 총 중량에 기초하여 중량으로 약 15 내지 약 80 % 의 R-1243zf, 약 15 내지 약 80 % 의 R-1234yf, 약 1 내지 약 25 %의 R-32, 및 약 1 내지 약 25 %의 R-161를 포함하는 열전달 조성물.

청구항 7

제6 항에 있어서, 조성물의 총 중량에 기초하여 중량으로 약 20 내지 약 70 %의 R-1243zf, 약 20 내지 약 70 % 의 R-1234yf, 약 2 내지 약 15 %의 R-32, 및 약 2 내지 약 15 %의 R-161를 포함하는 열전달 조성물.

청구항 8

제1 항 내지 제7 항 중 어느 한 항에 있어서, 펜타플루오로에탄 (R-125), 이산화탄소 (R-744), 또는 그 혼합물을 더 포함하는 열전달 조성물.

청구항 9

제1 항 내지 제8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 3500 미만, 바람직하게는 2000 미만의 GWP를 갖는 열전달 조성물.

청구항 10

제9 항에 있어서, 상기 조성물은 1000 미만, 바람직하게는 150 미만의 GWP를 갖는 열전달 조성물.

청구항 11

제1 항 내지 제10 항 중 어느 한 항에 있어서, 온도 글라이드는 약 15K 미만, 바람직하게는 약 10K 미만인 열전달 조성물.

청구항 12

제1 항 내지 제11 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 대체하려는 기존의 냉매의 약 15% 내의, 바람직하게는 약 10% 내의 부피 냉각 용량(volumetric refrigeration capacity)을 갖는 열전달 조성물.

청구항 13

제1 항 내지 제12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 R-1243zf 단독보다 인화성이 적은 열전달 조성물.

청구항 14

제13 항에 있어서, 상기 조성물은 R-1243zf 단독과 비교하여

- (a) 더 높은 인화성 한계(flammable limit);
- (b) 더 높은 발화 에너지(ignition energy); 및/또는
- (c) 더 낮은 화염 속도(flame velocity)를 갖는 열전달 조성물.

청구항 15

제13 항 또는 제14 항에 있어서, 비인화성인 열전달 조성물.

청구항 16

제1 항 내지 제15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 대체하려는 상기 기존의 냉매의 약 10% 내의 사이클 효율을 갖는 열전달 조성물.

청구항 17

제1 항 내지 제16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 대체하려는 상기 기존의 냉매의 약 15K 이내, 바람직하게는 약 10K 이내의 압축기 배출 온도(compressor discharge temperature)를 갖는 열전달 조성물.

청구항 18

제1 항 내지 제17 항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활제를 더 포함하는 열전달 조성물.

청구항 19

제18 항에 있어서, 상기 윤활제는 미네랄 오일, 실리콘 오일, 폴리알킬 벤젠(PABs), 폴리올 에스테르(POEs), 폴리알킬렌 글리콜(PAGs), 폴리알킬렌 글리콜 에스테르(PAG esters), 폴리비닐 에테르(PVEs), 폴리 (알파-올레핀) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 열전달 조성물.

청구항 20

제1 항 내지 제19 항 중 어느 한 항에 있어서, 안정화제를 더 포함하는 열전달 조성물.

청구항 21

제20 항에 있어서, 상기 안정화제는 디엔-계 화합물, 포스페이트, 페놀 화합물 및 에폭사이드 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 열전달 조성물.

청구항 22

제1 항 내지 제21 항 중 어느 한 항에 있어서, 부가적인 난연제를 더 포함하는 열전달 조성물.

청구항 23

제22 항에 있어서, 상기 부가적인 난연제는 트리-(2-클로로에틸)-포스페이트, (클로로프로필) 포스페이트, 트리-(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리-(1,3-디클로로프로필)-포스페이트, 디암모늄포스페이트, 다양한 할로젠화 방향족 화합물, 산화 안티모니, 알루미늄 트리하이드레이트, 폴리비닐 클로라이드, 불소화 아이오도카본, 불소화 브로모카본, 트리플루오로 아이오도메탄, 퍼플루오로알킬 아민, 브로모-플루오로알킬 아민 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 열전달 조성물.

청구항 24

제1 항 내지 제23 항 중 어느 한 항에 있어서, 냉매 조성물인 열전달 조성물.

청구항 25

제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에 의하여 정의된 조성물을 포함하는 열전달 장치.

청구항 26

제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에 의하여 정의된 조성물의 열전달 장치에서의 용도.

청구항 27

제25 항 또는 제26 항에 있어서, 냉각 장치(refrigeration device)인 열전달 장치.

청구항 28

제27 항에 있어서, 자동차용 공기 조화 시스템, 주거용 공기 조화 시스템, 영업용 공기 조화 시스템, 주거용 냉장 시스템, 주거용 냉동 시스템, 영업용 냉장 시스템, 영업용 냉동 시스템, 냉기 공기 조화 시스템(chiller air conditioning system), 냉기 냉각 시스템(chiller refrigeration system) 및 영업용 또는 주거용 열펌프 시스템으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 열전달 장치.

청구항 29

제27 항 또는 제28 항에 있어서, 압축기를 포함하는 열전달 장치.

청구항 30

제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 발포제(blowing agent).

청구항 31

거품(foam)을 형성할 수 있는 1종 이상의 성분 및 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하고, 상기 거품을 형성할 수 있는 1종 이상의 성분들은 폴리우레탄, 열가소성 고분자 및 폴리스티렌 및 에폭시 수지와 같은 수지 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 발포성 조성물.

청구항 32

제31 항의 발포성 조성물로부터 얻어지는 발포체(foam).

청구항 33

제32 항에 있어서, 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 발포체.

청구항 34

스프레이될 물질 및 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 추진제(propellant)를 포함하는 스프레이성 조성물.

청구항 35

제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 응축하는 단계 및 그 후 냉각하려는 물품 가까이에서 상기 조성물을 기화하는 단계를 포함하는 물품 냉각 방법.

청구항 36

가열하려는 물품 가까이에서의 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 응축하는 단계 및 그 후 상기 조성물을 기화하는 단계를 포함하는 물품 가열 방법.

청구항 37

바이오매스(biomass)를 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계, 및 상기 용매로부터 물질을 분리하는 단계를 포함하는 바이오매스로부터의 물질 추출 방법.

청구항 38

물품을 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계를 포함하는 물품의 클리닝 방법.

청구항 39

수용액(aqueous solution)을 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계, 및 상기 용매로부터 물질을 분리하는 단계를 포함하는 수용액으로부터의 물질 추출 방법.

청구항 40

미립자 고체 매트릭스(particulate solid matrix)를 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계, 및 상기 용매로부터 물질을 분리하는 단계를 포함하는 미립자 고체 매트릭스로부터의 물질 추출 방법.

청구항 41

제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 기계적 발전 장치.

청구항 42

제41 항에 있어서, 열로부터 일을 생성시키기 위하여 랭킨 사이클(Rankine Cycle) 또는 그 변형을 사용하도록 개작된 기계적 발전 장치.

청구항 43

기존의 열전달 유체를 제거하고 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 도입하는 단계를 포함하는 열전달 장치의 개장(retrofitting) 방법.

청구항 44

제43 항에 있어서, 상기 열전달 장치는 냉각 장치인 열전달 장치의 개장 방법.

청구항 45

제44 항에 있어서, 상기 열전달 장치는 공기 조화 시스템인 열전달 장치의 개장 방법.

청구항 46

기존의 화합물 또는 조성물을 적어도 부분적으로 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물로 교체하는 단계를 포함하는 기존의 화합물 또는 조성물을 포함하는 제품의 작동으로부터 일어나는 환경 영향의 감소 방법.

청구항 47

제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물(R-134a를 포함함) 및/또는 제25 항 또는 제27 항 내지 제29 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 열전달 장치(R-134a를 포함함)의 제조방법으로서,

R-1243zf, R-32, R-161, 임의의 선택적인 R-1234yf 및/또는 R-125 및/또는 R-744, 및 선택적으로 윤활제, 안정 화제 및/또는 부가적인 난연제를 R-134a인 기존의 열전달 유체를 포함하는 열전달 장치로 도입하는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 48

제47 항에 있어서, R-1243zf, R-32, R-161, 임의의 선택적인 R-1234yf 및/또는 R-125 및/또는 R-744, 및 선택 적으로 윤활제, 안정화제 및/또는 부가적인 난연제를 도입하기 전에 상기 열전달 장치로부터 상기 기존의 R-134a의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 49

- (i) 기존의 화합물 또는 조성물을, 상기 기존의 화합물 또는 조성물보다 더 낮은 GWP를 갖는 제1 항 내지 제24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물로 대체하는 단계; 및
- (ii) 상기 대체 단계에 대한 대가로 온실 가스 방출권(greenhouse gas emission credit)을 획득하는 단계를 포함하는 온실 가스 방출권의 생성 방법.

청구항 50

제49 항에 있어서, 본 발명의 상기 조성물의 사용은 상기 기존의 화합물 또는 조성물의 사용에 의하여 얻어지는 것보다 더 낮은 전체 등가 온난화 지수(TEWI) 및/또는 더 낮은 수명-사이클 탄소 생성(LCCP)을 초래하는 온실 가스 방출권의 생성 방법.

청구항 51

제49 항 또는 제50 항에 있어서, 공기-조절, 냉각, 열전달, 발포제, 에어로졸 또는 스프레이 가능한 추진제, 가스 상태의 유전체, 지온 수술, 가축병 치료 조치, 치과 조치, 화재 소화, 화염 진압, 용매, 세제, 공기 경적(air horns), 펠렛 건(pellet guns), 국소 마취 및 팽창 응용의 분야로부터의 제품에 대하여 수행되는 온실 가스 방출권의 생성 방법.

청구항 52

제48 항 또는 제51 항에 있어서, 상기 제품은 열전달 장치, 발포제, 발포성 조성물, 스프레이성 조성물, 용매 및 기계적 발전 장치로부터 선택되는 온실 가스 방출권의 생성 방법.

청구항 53

제52 항에 있어서, 상기 제품은 열전달 장치인 온실 가스 방출권의 생성 방법.

청구항 54

제48 항 내지 제53 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기존의 화합물 또는 조성물은 열전달 조성물인 온실 가스 방출권의 생성 방법.

청구항 55

제54 항에 있어서, 상기 열전달 조성물은 R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507 및 R-404a로부터 선택된 냉매인 온실 가스 방출권의 생성 방법.

청구항 56

제54 항에 있어서, 상기 열전달 조성물은 R-134a, R-1234yf 및 R-152a 로부터 선택된 냉매인 온실 가스 방출권의 생성 방법.

청구항 57

선택적으로 실시예들을 참조하여 실질적으로 본 명세서에서 기술된 바와 같은 임의의 새로운 열전달 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 열전달 조성물, 더욱 상세하게는 R-134a, R-152a, R-1234yf, R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507 및 R-404a와 같은 기존의 냉매에 대한 대체물로서 적합할 수 있는 열전달 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래에 발행된 문헌의 목록 또는 논의, 또는 명세서 내의 배경기술은 문헌 또는 배경기술이 최신 기술 또는 일반적인 지식의 일부라고 인정하는 것으로 간주되어서는 안된다.

- [0003] 열 펌프(heat pump) 및 공기 조화 시스템(air-conditioning system)과 같은 기계적인 냉각 시스템(refrigeration system) 및 관련된 열전달 장치가 잘 알려져 있다. 그러한 시스템에서 냉매(refrigerant) 액체가 낮은 압력에서 기화하여 주변 영역으로부터 열을 빼앗는다. 결과로서 생기는 증기는 그 후 압축되고 응축기(condenser)로 보내져서 응축되어 다른 영역으로 열을 발산한다. 응축물은 팽창 밸브를 통하여 기화기(evaporator)로 되돌려 보내져서 사이클을 완성한다. 증기를 압축하고 액체를 펌핑하는데 필요한 기계적인 에너지는 예를 들면 전기 모터 또는 내연 기관에 의하여 제공된다.
- [0004] 적절한 끓는점과 높은 기화 잠열(latent heat)을 갖는 것에 더하여, 냉매에게 선호되는 특성은 낮은 독성, 비인화성, 비부식성, 높은 안정성 및 불쾌하지 않은 냄새를 포함한다. 다른 바람직한 특성은 25 bar 미만의 압력에서의 신속한 압축성, 압축시 낮은 배출 온도(discharge temperature), 높은 냉각 용량(refrigeration capacity), 높은 효율(높은 성능 계수) 및 원하는 기화 온도에서 1 bar를 초과하는 기화기 압력이다.
- [0005] 디클로로디플루오로메탄(냉매 R-12)는 특성들의 적절한 조합을 가지며, 수 년 동안 가장 널리 사용되는 냉매였다. 완전히 그리고 부분적으로 할로겐화된 클로로플루오로카본이 지구의 보호 오존층을 손상시킨다는 국제적인 염려에 기인하여, 이들의 제조 및 사용을 엄격히 제한하고 궁극적으로는 완전히 제거해야 한다는 보편적인 동의가 있었다. 디클로로디플루오로메탄의 사용은 1990년 대에 점진적으로 없어졌다.
- [0006] 클로로디플루오로메탄(냉매 R-22)는 낮은 오존 고갈 포텐셜(ozone depletion potential) 때문에 R-12의 대체물로서 도입되었다. R-22가 유력한 온실 가스라는 염려에 따라서 이것의 사용 역시 점진적으로 없어지고 있다.
- [0007] 본 발명이 관련된 열전달 장치의 유형이 본질적으로 닫힌 시스템이지만, 장치의 작동 중 또는 유지 보수 과정 중의 누출에 의하여 대기로의 냉매의 손실이 일어날 수 있다. 그러므로 완전히 그리고 부분적으로 할로겐화된 클로로플루오로카본 냉매를 오존 고갈 포텐셜이 0 인 물질로 대체하는 것이 중요하다.
- [0008] 오존 고갈의 가능성에 더하여, 대기 내의 할로카본 냉매의 상당한 농도가 지구 온난화(이른바 온실 효과)에 기여할 수 있다고 시사되어 왔다. 그러므로 하이드록실 라디칼과 같은 다른 대기 중의 성분과 반응하는 능력의 결과로서 또는 광분해 과정을 통한 신속한 열화의 결과로서 비교적 짧은 대기 수명을 갖는 냉매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0009] R-410A 및 R-407 (R-407A, R-407B 및 R-407C 포함)은 R-22의 대체 냉매로서 도입되었다. 그러나 R-22, R-410A 및 R-407 은 모두 높은 지구 온난화 포텐셜(GWP, 또한, 온실 온난화 포텐셜로 알려짐)을 갖는다.
- [0010] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(냉매 R-134a)는 R-12의 대체 냉매로서 도입되었다. 그러나 낮은 오존 고갈 포텐셜을 가짐에도 불구하고, R-134a는 1300의 GWP를 갖는다. 더 낮은 GWP를 갖는 R-134a를 위한 대체물을 찾는 것이 바람직할 것이다.
- [0011] R-152a(1,1-디플루오로에탄)은 R-134a의 대안으로서 인식되었다. 이것은 R-134a보다 다소 더 효율적이고, 120의 온실 온난화 포텐셜을 갖는다. 그러나 R-152a의 인화성은 예를 들면 이동성 공기 조화 시스템에서 이것의 안전한 사용을 허용하기에 너무 높은 것으로 판단되었다. 특히, 이것의 공기 중에서의 인화 한계 하한(lower flammable limit)이 너무 낮고, 화염 속도가 너무 높고, 발화 에너지(ignition energy)가 너무 낮은 것으로 여겨진다.
- [0012] 그러므로 낮은 인화성과 같은 향상된 특성을 갖는 대체 냉매를 제공하는 것이 필요하다. 플루오로카본 연소 화학은 복잡하고 예측할 수 없다. 비인화성 플루오로카본을 인화성 플루오로카본과 혼합하는 것이 언제나 유체의 인화성을 감소시키는 것은 아니다. 예를 들면, 본 발명자들은 비인화성 R-134a 가 인화성 R-152a와 혼합되는 경우에, 상기 혼합물의 인화 한계 하한이 순수한 R-152a 의 것과 비교하여 감소될 수 있는 것(즉, 상기 혼합물은 순수한 R-152a보다 인화성이 더 높은 것)을 발견하였다. 3원 또는 4원 조성물이 고려되는 경우에 상황은 더욱 복잡해지고 예측하기 어려워지는 것으로 여겨진다.
- [0013] 냉각 장치와 같은 기존의 장치를 조금 변경하거나 또는 거의 변경하지 않고 사용할 수 있는 대체 냉매를 제공하는 것이 또한 필요하다.
- [0014] R-1234yf(2,3,3,3-테트라플루오로프로펜)은 특정 용도, 특히 이동식 공기 조화 또는 열 펌핑 용도에서 R-134a를 대체할 수 있는 후보 대체 냉매로서 인정되어 왔다. 이것의 GWP는 약 4 이다. R-1234yf는 인화성이지만 이것의 인화 특성은 이동식 공기 조화 또는 열 펌핑을 포함하는 일부 용도에 수용할 만한 것으로 일반적으로 여겨진다. 특히, 이것의 인화 한계 하한, 발화 에너지 및 화염 속도가 모두 R-152a보다 상당히 더 낮다.

- [0015] 공기 조화 또는 냉각 시스템을 작동하는 것의 환경 영향은, 온실 가스의 방출의 관점에서, 냉매의 이른바 "직접적인" GWP와 관련하여 뿐만 아니라, 시스템을 작동시키기 위한 전기 또는 연료의 소모에서 비롯되는 이산화탄소의 방출을 의미하는 이른바 "간접적인" 방출과 관련하여도 고려되어야 한다. 이러한 총 GWP 영향의 몇 가지 계량법이 개발되었는데, 총 등가 온난화 지수(TEWI: Total Equivalent Warming Impact) 분석 또는 수명-순환 탄소 생성(LCCP: Life-Cycle Carbon Production) 분석으로 알려진 것들을 포함한다. 이들 두 방법 모두 냉매 GWP와 에너지 효율의 전체 온난화 영향에 대한 효과의 평가를 포함한다.
- [0016] R-1234yf의 에너지 효율 및 냉각 용량은 R-134a보다 상당히 작은 것으로 밝혀져 왔으며, 게다가 상기 유체가 시스템 파이프 기구 및 열교환기에서 증가된 압력 강하를 보이는 것으로 밝혀져 왔다. 그 결과로서 R-1234yf를 사용하여 R-134a와 동등한 에너지 효율과 냉각 성능을 얻기 위하여 장치의 복잡성이 증가하고 파이프 기구의 크기가 증가하여, 장치와 관련된 간접 방출이 증가하게 된다. 더욱이 R-1234yf의 제조는 (불소화되고 염소화된) 원료 물질의 사용에 있어서 R-134a보다 더욱 복잡하고 덜 효율적인 것으로 여겨진다. 그러므로 R-134a를 대체하는 R-1234yf의 채용은 더 많은 원료 물질을 소비하여 R-134a보다 더 많은 온실 가스의 간접 방출을 가져올 것이다.
- [0017] R-1243zf는 인화성이 낮은 냉매이고, 비교적 낮은 GWP를 갖는다. R-1243zf (또한 HFC1243zf 로 알려짐)는 3,3,3-트리플루오로프로펜($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)이다. R-1243zf의 끓는점, 임계 온도 및 다른 특성들이 R-1243zf를 R-134a, R-410A 및 R-407과 같은 높은 GWP 냉매들에 대한 유망한 대체물로 만들었다. 그러나 R-1243zf의 특성들은 R-134a, R-410A 및 R-407과 같은 기존의 냉매들에 대한 직접적인 대체물로서 이상적이지는 않다. 특히, 이것의 용량(capacity)이 너무 낮는데, 이것은 고정된 압축기 변위량(compressor displacement)을 갖고 기존의 냉매들을 위하여 설계된 냉각기 또는 공기 조화 시스템이 R-1243zf 로 충전되고 동일한 작동 온도에서 제어되는 경우에 냉각이 덜 된다는 것을 의미한다. 이러한 단점이 인화성에 더해지는 것은, 단독으로 사용될 경우 기존의 냉매들을 위한 대체물로서의 R-1243zf 의 적절성에 또한 영향을 준다.
- [0018] R-134a 용으로 설계된 일부 기존의 기술들은 일부 열전달 조성물의 감소된 인화성에도 불구하고 채용될 수 없을 수 있다(150보다 작은 GWP를 갖는 임의의 조성물은 어느 정도 인화성이 있는 것으로 여겨진다).
- [0019] 본 발명자들은 R-1243zf와 R-134a 및 R-1234yf와 R-134a의 2원 혼합물의 한계(limiting) 비인화성 조성을 결정하기 위하여, 60°C, 12리터 플라스크에서 ASHRAE Standard 34 방법론을 사용하였다. 48%/52% (중량 기준) R-134a/R-1234yf 혼합물이 비인화성일 것이고, 79%/21% (중량 기준) R-134a/R-1243zf 혼합물이 비인화성일 것임이 발견되었다. R-1234yf 혼합물은 등가의 비인화성 R-1243zf 혼합물보다 더 낮은 GWP(625)를 갖고, 또한 약간 더 높은 부피 용량(volumetric capacity)을 나타낼 것이다. 그러나 그것의 압력 강하 특성 및 사이클 에너지 효율은 R-1243zf 블렌드보다 더 나쁠 것이다. 이들 효과들을 개선하기 위한 시도가 소망된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 주된 목적은 그 자체로 사용 가능하거나, 기존의 냉각 용도의 대체물, 즉, 감소된 GWP를 가져야 하지만, 예를 들면, 기존의 냉매(예를 들면, R-134a, R-152a, R-1234yf, R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507 및 R-404a)를 사용하여 얻을 수 있는 수치의 이상적으로 20% 이내의 그리고 바람직하게는 이들 수치의 10% 이하의 (예를 들면, 약 5%의) 용량 및 ("성능 계수"로 편리하게 표현될 수 있는) 에너지 효율을 갖는 대체물로서 적절한 열전달 조성물을 제공하는 것이다. 유체들 사이의 이 정도의 차이는 상당한 비용의 차이를 수반하지 않고 장치의 재설계와 시스템 운용의 특성에 의하여 보통 해결할 수 있다고 본 기술분야에서 알려져 있다. 조성물은 또한 이상적으로, 감소된 독성과 수용 가능한 인화성을 가져야 한다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명은 R-1243zf, R-32 (디플루오로메탄) 및 R-161 (플루오로에탄)을 포함하는 열전달 조성물의 제공에 의하여 상기 문제점들을 해결한다. 이들은 본 명세서에서 본 발명의 조성물로서 지칭된다.
- [0022] 전형적으로, 본 발명의 조성물들은 조성물의 총 중량에 기초하여 약 50 내지 약 99 중량 %(예를 들면, 약 70 내지 약 98 중량 %)의 R-1243zf, 약 0.5 내지 약 25 중량 %(예를 들면, 약 1 내지 약 15 중량 %)의 R-161, 및 약 0.5 내지 약 25 중량 %(예를 들면, 약 1 내지 약 15 중량 %)의 R-32를 포함한다. 바람직하게, 상기 조성물들은 R-1243zf, R-32 및 R-161의 3원 블렌드들이다.

- [0023] R-1243zf, R-32 및 R-161를 포함하는 본 발명의 조성물들은 부가적으로 R-1234yf, R-134a, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0024] 본 명세서에 기술된 모든 화학 물질들은 상업적으로 입수가능하다. 예를 들면, 플루오로 화학물질들은 아폴로 사이언티픽(Apollo Scientific, UK)에서 입수가능하다.
- [0025] 본 상세한 설명은 상기에서 정의된 본 발명의 조성물들의 범위 내에 포함되는 많은 구현예들을 기술한다. 예를 들면, 본 발명의 조성물들의 일부는 (예를 들면, 저온 및 중온 냉각에 사용되는) R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507 및 R-404a와 같은 기존의 냉매에 대한 적절한 대체물이다. 본 발명의 조성물들의 일부는 (예를 들면, 공기 조화에 사용되는) R-134a, R-1234yf 및 R-152a와 같은 기존의 냉매에 대한 적절한 대체물이다. 본 발명의 조성물들에서 바람직한 화합물들이 이들 화합물들의 바람직한 양 뿐만 아니라 본 발명의 조성물들의 유리한 특징들 및 이들의 제안되는 용도가 상세하게 설명된다. 본 명세서에서 기술된 바와 같은 본 발명의 이러한 특징들은 기술 분야의 숙련된 이들에게 이해될 수 있는 적절한 임의의 방법으로 조합될 수 있음이 이해되어야 할 것이다.
- [0026] 본 발명의 조성물들에서 (예를 들면, R-1243zf, R-32, 및 R-161를 포함하는 조성물에 부가한) 비교적 낮은 레벨의 R-134a의 사용은 GWP를 더 감소시키면서 동시에 상기 냉매의 액체 및 증기 상에서 인화성을 감소시킬 수 있다.
- [0027] 전형적으로, 본 발명의 조성물들에서 R-134a는 조성물의 총 중량에 기초하여 약 1 내지 약 15 중량 %(예를 들면, 2 내지 10 중량 %)의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 바람직한 조성물은 조성물의 총 중량에 기초하여 약 20 내지 약 70 중량 %의 R-1243zf, 약 10 내지 약 40 중량 %의 R-32, 약 10 내지 약 40 중량 %의 R-161 및 약 5 내지 약 15 중량 %의 R-134a를 포함한다.
- [0028] R-161의 양은 냉매 조성물의 또는 또는 증기 상의 전체 인화성이 R-1243zf 단독보다 더 낮도록 바람직하게 제한된다. 전형적으로, 상기 R-161은 본 발명의 조성물들에서 조성물의 총 중량에 기초하여 약 1 내지 약 25 또는 30 중량 %, 예를 들면, 약 2 내지 약 15%의 양으로 존재한다.
- [0029] R-134a, R-1234yf 및 R-152a와 같은 냉매들을 위한 적절한 대체물인 본 발명의 바람직한 조성물은 R-1243zf, R-32, R-161 및 R-1234yf의 블렌드이다.
- [0030] R-1243zf, R-32, R-161 및 R-1234yf의 블렌드들은 전형적으로 조성물의 총 중량에 기초하여 중량으로 약 15 내지 약 80 %(예를 들면, 약 20 내지 약 70 %)의 R-1243zf, 약 15 내지 약 80 %(예를 들면, 약 20 내지 약 70 %)의 R-1234yf, 약 1 내지 약 25 %(예를 들면, 약 2 내지 약 15 %)의 R-32 및 약 1 내지 약 25 %(예를 들면, 약 2 내지 약 15 %)의 R-161를 포함한다.
- [0031] R-1243zf, R-32, R-161 (및 선택적으로 R-134a 및/또는 R-1234yf)에 더하여 본 발명의 조성물들은 또한 펜타플루오로에탄 (R-125), 이산화탄소 (R-744), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0032] 임의의 R-125는 전형적으로 조성물의 총 중량에 기초하여 약 10 내지 약 30 중량 %와 같이 약 5 내지 약 40 중량 %의 양으로 존재한다.
- [0033] 임의의 R-744는 전형적으로 조성물의 총 중량에 기초하여 약 2 내지 약 10 중량 %와 같이 약 1 내지 약 15 중량 %의 양으로 존재한다.
- [0034] 본 발명의 조성물은 0 의 오존 고갈 포텐셜을 갖는다.
- [0035] 놀랍게도, 본 발명의 조성물들이, R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507 및 R-404a와 같은 기존의 냉매에 대한 대체물로서 공기 조화 및 저온 및 중온 냉각 시스템에서의 사용을 위한 수용 가능한 특성을 전달할 수 있으면서 동시에 GWP를 감소시키고 높은 인화성의 위험을 가져오지 않음을 발견하였다.
- [0036] 다르게 진술되지 않으면, 본 명세서에 사용된 "저온 냉각"은 약 -40℃로부터 약 -80℃까지의 기화 온도를 갖는 냉각을 의미한다. "중온 냉각"은 약 -15℃로부터 약 -40℃까지의 기화 온도를 갖는 냉각을 의미한다.
- [0037] 다르게 진술되지 않으면, GWP의 IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change, 기후변화에 관한 정부간 협의체) TAR(Third Assessment Report, 3차 평가 보고) 값이 본 명세서에서 사용되었다. R-1243zf의 GWP는 알려진 대기 반응 속도 데이터와 일치하고, R-1234yf 및 R-1225ye(1,2,3,3,3-펜타플루오로프로판-1-엔)으로부터 유추된 4로 취해졌다.

- [0038] 여기에 근거한 선택된 기존의 냉매 혼합물들의 GWP는 다음과 같다:
- | | | |
|--------|--------|------|
| [0039] | R-407A | 1990 |
| [0040] | R-407B | 2695 |
| [0041] | R-407C | 1653 |
| [0042] | R-404A | 3784 |
| [0043] | R507 | 3850 |
- [0044] 일 실시예에서, 본 발명의 조성물들은 R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507 또는 R-404a보다 작은 GWP를 갖는다. 편리하게도, 본 발명의 조성물들의 GWP는 약 3500, 3000, 2500 또는 2000보다 작다. 예를 들면, 상기 GWP는 2500, 2400, 2300, 2200, 2100, 2000, 1900, 1800, 1700, 1600 또는 1500보다 작을 수 있다.
- [0045] 바람직하게, 본 발명의 조성물들(예를 들면, R-134a, R-1234yf 또는 R-152a에 대한 적절한 냉매 대체물인 조성물들)은 1300 미만, 바람직하게는 1000 미만, 더욱 바람직하게는, 500, 400, 300 또는 200 미만, 특히, 150 또는 100 미만, 일부 경우에 50 미만인 GWP를 갖는다.
- [0046] 유리하게, 본 조성물들의 개별적인 인화성 성분(예를 들면, R-1243zf)과 비교할 때, 본 조성물들은 감소된 인화성 위험을 갖는다. 일 측면에서, 본 조성물들은 단독의 R-1243zf과 비교하여 (a) 더 높은 인화 한계 하한(lower flammable limit); (b) 더 높은 발화 에너지(ignition energy); 또는 (c) 더 낮은 화염 속도(flame velocity); 중의 하나 이상을 갖는다. 바람직한 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물들은 비인화성이다.
- [0047] 인화성은 ASTM Standard E-681을 2004년 날짜의 부록 34p 에 따른 테스트 방법론과 통합한 ASHRAE Standard 34에 따라 측정될 수 있으며, 이의 전체 내용은 참조에 의하여 본 명세서에 통합된다.
- [0048] 일부 응용에서 포물레이션(formulation)이 ASHRAE 34 방법론에 의하여 비인화성으로 분류될 필요가 없을 수 있다; 예를 들면, 냉각 장치 충전물을 주변으로 누출하는 것에 의하여 인화성 혼합물을 만드는 것이 물리적으로 가능하지 않다면, 그러한 응용에서 사용에 안전하도록 인화성 한계가 공기 중에서 충분히 감소된 유체를 개발하는 것이 가능하다. 우리는 인화성 냉매 R-1243zf에 다른 냉매들을 더 첨가하는 것의 효과가 이러한 방법으로 공기와의 혼합물에서 인화성을 변경하는 것임을 발견하였다.
- [0049] 일정한 압력에서 비공비(zeotropic)(non-azeotropic) 혼합물의 포점(bubble point)와 이슬점(dew point) 사이의 차이로서 간주될 수 있는 온도 글라이드는 냉매의 특성이다; 유체를 혼합물로 대체하려는 경우에, 대체 유체에서 유사하거나 감소된 글라이드를 갖는 것이 종종 바람직하다. 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물들은 비공비이다.
- [0050] 편리하게, 본 발명의 조성물들의 (기화기 내에서) 온도 글라이드는 약 15K보다 작고, 예를 들면, 약 10K 또는 5K보다 작다.
- [0051] 유리하게, 본 발명의 조성물의 부피 냉각 용량(volumetric refrigeration capacity)은 그것이 대체하려는 기존의 냉매 유체의 약 15% 이내이고, 바람직하게는 약 10% 또는 더 나아가 약 5% 이내이다.
- [0052] 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물들의 사이클 효율(cycle efficiency)(성능 계수: Coefficient of Performance)은 그것이 대체하려는 기존의 냉각 유체의 약 10% 이내이고, 바람직하게는 그것이 대체하려는 기존의 냉각 유체의 약 5% 이내이거나 또는 심지어 그것보다 훨씬 양호하다.
- [0053] 편리하게, 본 발명의 조성물들의 압축기 배출 온도(compressor discharge temperature)는 그것이 대체하려는 기존의 냉매 유체의 약 15K, 바람직하게는 약 10K 또는 더 나아가 약 5K 이내이다(예를 들면, R-407B/R-404A/R-507의 경우).
- [0054] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 본 명세서의 조성물들에서 언급된 모든 % 양은, 청구항을 포함하여, 다르게 진술되지 않으면 조성물들의 총 중량에 기초한 중량에 의한 것이다.
- [0055] 본 발명에 따른 조성물들은 편리하게 실질적으로 R-1225 (펜타플루오로프로펜)을 포함하지 않고(예를 들면, 0.5% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하), 편리하게 실질적으로 R-1225ye(1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜) 또는 R-1225zc(1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜)을 포함하지 않는데, 이들 화합물들은 독성 문제와 연관될 수 있다.
- [0056] 일 측면에서, 본 발명의 조성물들은 어떠한 R-1234yf도 포함하지 않는다.

- [0057] 본 발명의 조성물들은 바람직하게 동등한 조건에서 R-134a의 적어도 95% (바람직하게는 약 98%)의 에너지 효율을 가지며, 동시에, 감소되거나 동등한 압력 강하 특성 및 R-134a 값들의 95% 이상의 냉각 용량을 갖는다. 조성물들은 또한, 유리하게 R-1234yf 단독보다 더 양호한 에너지 효율 및 압력 강하 특성을 갖는다.
- [0058] 본 발명의 열전달 조성물들은 기존의 장치 설계에 사용하기 적절하고, 확립된 HFC 냉매와 함께 현재 사용되는 모든 종류의 윤활제와 상용성이 있다. 이들은 적절한 첨가제를 사용함으로써 선택적으로 미네랄 오일과 함께 안정화되거나 상용화될 수 있다.
- [0059] 바람직하게, 열전달 장치에 사용될 때, 본 발명의 조성물은 윤활제와 조합된다.
- [0060] 편리하게, 윤활제는 미네랄 오일, 실리콘 오일, 폴리알킬 벤젠(PABs), 폴리올 에스테르(POEs), 폴리알킬렌 글리콜(PAGs), 폴리알킬렌 글리콜 에스테르(PAG esters), 폴리비닐 에테르(PVEs), 폴리(알파-올레핀) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0061] 유리하게, 윤활제는 안정화제를 더 포함한다.
- [0062] 바람직하게, 안정화제는 디엔계 화합물, 포스페이트, 페놀 화합물 및 에폭사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0063] 편리하게, 냉매 조성물은 부가적인 난연제(flame retardant)를 더 포함한다.
- [0064] 유리하게는, 상기 부가적인 난연제는 트리-(2-클로로에틸)-포스페이트, (클로로프로필) 포스페이트, 트리-(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리-(1,3-디클로로프로필)-포스페이트, 디암모늄 포스페이트, 다양한 할로젠화 방향족 화합물들, 산화 안티모니, 알루미늄 트리하이드레이트, 폴리비닐클로라이드, 불소화 아이오도카본, 불소화 브로모카본, 트리플루오로 아이오도메탄, 퍼플루오로알킬 아민, 브로모-플루오로알킬 아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0065] 바람직하게, 본 열전달 조성물은 냉매 조성물이다.
- [0066] 바람직하게, 이 열전달 장치는 냉각 장치이다.
- [0067] 편리하게, 이 열전달 장치는 자동차용 공기 조화 시스템, 주거용 공기 조화 시스템, 영업용 공기 조화 시스템, 주거용 냉장 시스템, 주거용 냉동 시스템, 영업용 냉장 시스템, 영업용 냉동 시스템, 냉기 공기 조화 시스템(chiller air conditioning system), 냉기 냉각 시스템(chiller refrigeration system), 및 영업용 또는 주거용 열펌프 시스템으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0068] 유리하게, 열전달 장치는 원심성 유형의 압축기(centrifugal-type compressor)를 포함한다.
- [0069] 본 발명은 또한 본 명세서에서 기술된 바와 같이 열전달 장치에 본 발명의 조성물의 사용을 제공한다.
- [0070] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 본 발명의 조성물을 포함하는 발포제(blowing agent)가 제공된다.
- [0071] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 거품을 형성할 수 있는 1종 이상의 성분들 및 본 발명의 조성물을 포함하는 발포성 조성물(foamable composition)이 제공된다.
- [0072] 바람직하게, 거품 형성이 가능한 1종 이상의 성분들은 폴리우레탄, 열가소성 고분자, 폴리스티렌 및 에폭시 수지와 같은 수지로부터 선택된다.
- [0073] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 본 발명의 발포성 조성물로부터 얻어지는 발포체(foam)가 제공된다.
- [0074] 바람직하게, 상기 발포체는 본 발명의 조성물을 포함한다.
- [0075] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 스프레이될 물질 및 본 발명의 조성물을 포함하는 추진제(propellant)를 포함하는 스프레이 가능한 조성물이 제공된다.
- [0076] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 본 발명의 조성물을 응축하고, 그 후 냉각하려는 물품 가까이에서 상기 조성물을 기화하는 단계를 포함하는 물품 냉각 방법이 제공된다.
- [0077] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 가열하려는 물품 가까이에서 본 발명의 조성물을 응축하고, 그 후 상기 조성물을 기화하는 단계를 포함하는 물품 가열 방법이 제공된다.
- [0078] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 바이오매스(biomass)를 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계 및 상기 용매로부터 물질을 분리하는 단계를 포함하는 바이오매스로부터 물질을 추출하는 방법이 제공된다.

- [0079] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 물품을 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계를 포함하는 물품의 클리닝 방법이 제공된다.
- [0080] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 수용액(aqueous solution)을 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계 및 상기 용매로부터 물질을 분리하는 단계를 포함하는 수용액으로부터 물질을 추출하는 방법이 제공된다.
- [0081] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 미립자 고체 매트릭스(particulate solid matrix)를 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계, 및 상기 용매로부터 물질을 분리하는 단계를 포함하는 미립자 고체 매트릭스로부터 물질을 추출하는 방법이 제공된다.
- [0082] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 본 발명의 조성물을 포함하는 기계적 발전 장치가 제공된다.
- [0083] 바람직하게 상기 기계적 발전 장치는 열로부터 일을 생성시키기 위하여 랭킨 사이클(Rankine Cycle) 또는 그 변형을 사용하도록 개작된다.
- [0084] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 존재하는 열전달 유체를 제거하는 단계, 및 본 발명의 조성물을 도입하는 단계를 포함하는 열전달 장치의 개장(retrofitting) 방법이 제공된다. 바람직하게, 상기 열전달 장치는 냉각 장치 또는 (정적)(static) 공기 조화 시스템이다. 유리하게, 상기 방법은 온실 가스 (예를 들면 이산화탄소) 방출권(emission credit) 할당을 얻는 단계를 더 포함한다.
- [0085] 상기에서 기술된 개장 방법에 따라서, 본 발명의 조성물을 도입하기 전에 열전달 장치로부터 존재하는 열전달 유체가 완전히 제거될 수 있다. 존재하는 열전달 유체가 또한 열전달 장치로부터 부분적으로 제거되고, 이어서 본 발명의 조성물이 도입될 수 있다.
- [0086] 기존의 열전달 유체가 R-134a이고, 본 발명의 조성물이 R134a를 포함하는 제3 성분을 함유하는 다른 실시형태에서, R-1243zf, R-32, R-161, 임의의 선택적인 R-1234yf 및/또는 R-125 및/또는 R-744 (및 윤활제, 안정화제 또는 부가적인 난연제와 같은 선택적인 성분들)이 열전달 장치 내의 R-134a에 첨가될 수 있고, 이에 의하여 인 시추로 본 발명의 조성물 및 본 발명의 열전달 장치를 형성할 수 있다. 원하는 비율로 본 발명의 조성물의 성분들을 제공하는 것을 원활히 하기 위하여 R-1243zf, R-32, R-161 등이 첨가되기 전에 기존의 R-134a의 일부가 열전달 장치로부터 제거될 수 있다.
- [0087] 그러므로 본 발명은 R-1243zf, R-32, R-161, 임의의 선택적인 R-1234yf 및/또는 R-125 및/또는 R-744, 및 윤활제, 안정화제 또는 부가적인 난연제와 같은 선택적인 성분들을 R-134a인 기존의 열전달 유체를 포함하는 열전달 장치로 도입하는 단계를 포함하는 본 발명의 조성물 및/또는 열전달 장치를 마련하는 방법을 제공한다. 선택적으로, 적어도 일부의 R-134a가 R-1243zf, R-32, R-161 등을 도입하기 전에 열전달 장치로부터 제거된다.
- [0088] 물론, 본 발명의 조성물들은 또한 R-1243zf, R-32, R-161, 임의의 선택적인 R-1234yf 및/또는 R-125 및/또는 R-744 (및 윤활제, 안정화제 또는 부가적인 난연제와 같은 선택적인 성분들)을 원하는 비율로 단순히 혼합하는 것에 의하여 제조될 수 있다. 이 조성물들은 그 후 R-134a 또는 다른 임의의 기존의 열전달 유체가 제거된 장치와 같은, R-134a 또는 임의의 다른 기존의 열전달 유체를 포함하지 않는 열전달 장치에 부가될 수 있다(또는 본 명세서에서 정의된 바와 같은 임의의 다른 방법으로 사용될 수 있다).
- [0089] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 기존의 화합물 또는 조성물을 적어도 부분적으로 본 발명의 조성물로 교체하는 단계를 포함하는, 기존의 화합물 또는 조성물을 포함하는 제품의 작동으로부터 일어나는 환경 영향(environmental impact)을 감소시키는 방법이 제공된다. 바람직하게, 이 방법은 온실 가스 방출권 할당을 얻는 단계를 포함한다.
- [0090] 환경 영향은 제품의 작동을 통한 온실 온난화 가스의 생성 및 방출을 포함한다.
- [0091] 위에서 언급한 바와 같이 환경 영향은 누출 또는 다른 손실로부터 기인하는 상당한 환경 영향을 갖는 화합물 또는 조성물의 방출만을 포함하는 것이 아니라, 사용 수명 동안 장치에 의하여 소모되는 에너지로부터 기인하는 이산화탄소의 방출을 포함하는 것으로 간주될 수 있다. 그러한 환경 영향은 전체 등가 온난화 지수(Total Equivalent Warming Impact:TEWI)로 알려진 척도에 의하여 정량화될 수 있다. 이 척도는 예를 들면 슈퍼마켓 냉각 시스템을 포함하는 특정한 고정식 냉각 및 공기 조화 장치의 환경 영향의 정량화에 사용되어 왔다(예를 들면, http://en.wikipedia.org/wiki/Total_equivalent_warming_impact를 참조).

- [0092] 환경 영향은 또한 화합물 또는 조성물의 합성 및 제조로부터 기인하는 온실 가스의 방출을 포함하는 것으로 간주될 수 있다. 이 경우에 수명-사이클 탄소 생성(Life-Cycle Carbon Production: LCCP, 예를 들면, <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasavva.pdf> 을 참조)으로 알려진 척도를 얻기 위하여 제조 과정의 방출이 에너지 소모 및 직접 손실 효과에 더해진다. LCCP의 사용은 자동차용 공기 조화 시스템의 환경 영향을 평가하는데 일반적이다.
- [0093] 배출권(emission credit)은 지구 온난화의 원인이 되는 오염 물질의 방출을 감소시키는 대가로 주어지며, 예를 들면, 은행에 예치되거나, 거래되거나 매도될 수 있다. 이들은 일반적으로 이산화탄소의 등가량으로 표현된다. 그러므로 1kg의 R-407A 의 방출이 회피될 수 있으면, $1 \times 1990 = 1990$ kg CO₂ 등가의 배출권이 수여될 수 있다.
- [0094] 본 발명의 다른 실시형태에서, (i) 기존의 화합물 또는 조성물을 상기 기존의 화합물 또는 조성물보다 더 낮은 GWP를 갖는 본 발명의 조성물로 대체하는 단계; 및 (ii) 상기 대체 단계에 대한 대가로 온실 가스 방출권을 획득하는 단계를 포함하는 온실 가스 방출권의 생성 방법이 제공된다.
- [0095] 바람직한 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물의 사용은 기존의 화합물 또는 조성물의 사용에 의하여 얻어지는 것보다 더 낮은 전체 등가 온난화 지수(TEWI) 및/또는 더 낮은 수명-사이클 탄소 생성(LCCP)을 갖는 장치를 가져올 수 있다.
- [0096] 이들 방법들은 예를 들면, 공기-조화, 냉각 (예를 들면 저- 및 중간- 온도 냉각), 열전달, 발포제, 에어로졸 또는 스프레이할 수 있는 추진제, 가스 상태의 유전체, 저온 수술, 가축병 치료 조치, 치과 조치, 화재 소화, 화염 진압, 용매(예를 들면, 풍미 또는 향기 운반체), 세제, 공기 경적(air horns), 펠렛 건(pellet gun), 국소 마취 및 팽창 응용의 분야에서 적절한 제품에 대하여 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 분야는 공기- 조화 또는 냉각이다.
- [0097] 적절한 제품들의 예들은 열전달 장치, 발포제, 발포성 조성물, 스프레이 가능한 조성물, 용매 및 기계적 발전 장치를 포함한다. 바람직한 일 실시형태에서, 상기 제품은 냉각 장치 또는 공기-조화 유닛과 같은 열전달 장치이다.
- [0098] 기존의 화합물 또는 조성물은 그것을 대체하려는 본 발명의 조성물의 경우보다 더 높은 GWP 및/또는 TEWI 및/또는 LCCP에 의하여 측정된 환경 영향을 갖는다. 기존의 화합물 또는 조성물은 퍼플루오로-, 하이드로플루오로-, 클로로플루오로- 또는 하이드로클로로플루오로-카본 화합물과 같은 플루오로카본 화합물을 포함할 수 있거나 또는 그것은 불소화된 올레핀을 포함할 수 있다.
- [0099] 바람직하게, 기존의 화합물 또는 조성물은 냉매와 같은 열전달 화합물 또는 조성물이다. 대체될 수 있는 냉매의 예들은 R-134a, R-152a, R-1234yf, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507, R-22 및 R-404A를 포함한다.
- [0100] 기존의 화합물 또는 조성물의 임의의 양이 환경 영향을 감소시키기 위하여 대체될 수 있다. 이것은 대체되려는 기존의 화합물 또는 조성물의 환경 영향 및 본 발명의 대체 조성물의 환경 영향에 의존할 수 있다. 바람직하게, 제품 내의 기존의 화합물 또는 조성물은 본 발명의 조성물에 의하여 완전히 대체된다.

발명의 효과

- [0101] 본 발명의 열전달 조성물은 기존의 냉매들과 비교하여 양호한 냉각 성능 및 에너지 효율, 낮은 인화성 및 낮은 GWP를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0102] 본 발명은 다음의 비제한적인 실시예들에 의하여 구체적으로 설명된다.
- [0103] 실시예
- [0104] 표 1에 나타난 혼합물 E는 R-22, R-407A, R-407B, R-407C, R-404A 또는 R507에 대한 대체물로서 사용될 수 있는 본 발명의 조성물이다.

표 1

[0105]

표 1: % w/w(질량 기준)로 주어진 조성을 갖는 냉매 혼합물들의 예

	혼합물 A	혼합물 B	혼합물 C	혼합물 D	혼합물 E
R-32	20	12	10	22	10
CO ₂	0	0	0	0	5
R-134a	0	0	0	10	20
R-125	36	57	62	24	20
R-161	0	0	0	0	10
R-1243zf	44	31	28	44	35
GWP	1336	2005	2164	1069	998

[0106]

ASTM E681 12리터 플라스크 테스트를 사용하여, R-125와 R-1243zf의 혼합물 및 R-125와 R-32의 혼합물의 인화성 거동을 측정하였다. R-125와 R-32의 혼합물들에 대하여, 적어도 25% v/v R-125를 포함하는 혼합물들이 비인화성이다. R-1243zf 내의 R-125의 혼합물의 공기 중 인화 한계 하한은 다음과 같이 변한다:

[0107]

R-125 함량 (%v/v) 인화 한계 하한

[0108]

0% 4.1%

[0109]

25% 6%

[0110]

30% 7%

[0111]

40% 8.5%

[0112]

50% 10%

[0113]

54% 비인화성

[0114]

그러므로 R-1243zf 단독과 비교하여 상당히 감소된 인화성을 갖는 R-32/R-125/R-1243zf의 혼합물들이 생성될 수 있다. 이것은 혼합물 A-E의 액체 및 증기 평형 조성물을 보여주는 아래의 표 2에서 증명된다. 증기의 조성은 REFPROP 특성 모델에 의하여 (아래 참조) 20℃에서 액체와 평형 상태로 존재할 것으로 예견되는 것이다. 액체 조성물들은 물 기반으로 재표현된 "투입된 상태의(as-charged)" 블렌드들의 조성물들이다. 모든 A-E 혼합물들은 R-1243zf 단독과 비교하여 감소된 인화성을 가질 것으로 예견된다.

표 2

[0115]

표 2: 20℃에서 % v/v (물 기반)로서의 액체 및 증기 평형 조성물들

	혼합물 A		혼합물 C	
	증기 조성물	액체 조성물	증기 조성물	액체 조성물
R-32	46.74%	33.65%	26.92%	19.22%
CO ₂	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
R-134a	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
R-125	29.30%	26.25%	56.08%	51.64%
R-161	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
R-1243zf	23.96%	40.10%	17.01%	29.14%
	혼합물 B		혼합물 D	
	증기 조성물	액체 조성물	증기 조성물	액체 조성물
R-32	31.32%	22.43%	50.79%	35.87%
CO ₂	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
R-134a	0.00%	0.00%	5.42%	8.31%
R-125	50.30%	46.18%	19.72%	16.96%
R-161	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
R-1243zf	18.38%	31.39%	24.07%	38.86%
	혼합물 E			
	증기 조성물	액체 조성물		

R-32	21.29%	15.49%
CO ₂	26.10%	9.16%
R-134a	9.58%	15.80%
R-125	13.85%	13.43%
R-161	13.59%	16.77%
R-1243zf	15.59%	29.36%

[0116] 혼합물 A-E의 이론적인 냉각 성능이 REFPROP 열역학 특성 엔진을 사용한 증기 압축 사이클 모델을 사용하여 계산되었고 기존의 냉매들과 비교되었다. 이들 계산들은 (예를 들면) INEOS Fluor "KleaCalc" 소프트웨어에 사용되는 바와 같은 표준 접근에 따라서 (또한, 기술 분야의 숙달된 이들에게 알려진 냉각 및 공기 조화 시스템의 성능을 예측하기 위한 다른 가능한 모델들을 사용하여 수행될 수 있다), 다음의 상업적인 저온 냉각 조건들을 사용하여 수행되었다:

[0117] 평균 기화 온도 -25℃

[0118] 평균 압축 온도 40℃

[0119] 기화기 과열 8K

[0120] 응축기 초과냉각 5K

[0121] 압축기 등엔트로피 효율 66%

[0122] 압축기 흡입 온도 0℃

[0123] 그 결과들이 표 3에 요약되었다. R507의 냉각 성능은 R-404A와 거의 동일한 것으로 예측될 것이다.

[0124] 이 결과들로부터 혼합물 A가 R-407A 및 R-407C의 성능에 양호하게 필적하는 것이 명백하다. 혼합물 B 및 혼합물 C는 R-407B의 성능에 양호하게 필적하고 또한 R-404A의 성능에 가깝다. 특히, 혼합물 B 또는 혼합물 C의 사용은 R-407B, R-404A 또는 R507과 비교하여 향상된 에너지 효율 및 감소된 GWP를 제공할 것이다.

표 3

표 3: 저온 냉각 사이클 시뮬레이션
누락된 상호작용 변수를 산정하기 위하여 사용된 REFPROP 혼합 규칙과 REFPROP 8.0 을 사용하여 계산된 열역학적 특성들

상업적인 냉각 조건들에서 냉매 혼합물들의 시뮬레이션된 성능

사이클 변수	단위	R-407A	R-407B	R-407C	R-404A	혼합물 A	혼합물 B	혼합물 C	혼합물 D	혼합물 E
COP		1.69	1.60	1.72	1.56	1.68	1.64	1.63	1.70	1.71
부피 용량	kJ/m ³	1230	1255	1179	1229	1154	1158	1156	1119	1172
냉각 효과	kJ/kg	142.85	111.73	155.98	107.87	144.13	122.94	117.70	153.28	165.25
압력 비		8.41	7.95	8.63	7.30	8.24	8.05	7.99	8.42	8.64
압축기 배출 온도	°C	110.6	97.3	115.6	91.6	106.5	98.3	96.2	109.9	112.7
기화기 입구 압력	bar	2.07	2.35	1.91	2.50	1.98	2.09	2.12	1.86	1.91
응축기 입구 압력	bar	17.41	18.70	16.45	18.22	16.32	16.85	16.97	15.70	16.53
기화기 입구 온도	°C	-27.0	-26.3	-27.2	-25.2	-27.3	-26.9	-26.8	-27.3	-28.0
기화기 이슬점	°C	-23.0	-23.7	-22.8	-24.8	-22.7	-23.1	-23.2	-22.7	-22.0
기화기 출구 가스 온도	°C	-15.0	-15.7	-14.8	-16.8	-14.7	-15.1	-15.2	-14.7	-14.0
기화기 글라이드 (출-입)	K	4.1	2.6	4.4	0.4	4.7	3.9	3.6	4.6	6.0
산정된 풀업 라인 압력 강화	Pa/m	9272	10922	9051	11448	9810	11014	11404	9665	8721
실질 풀업 라인 압력 강화	kPa	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
압축기 풀업 압력	bar	2.07	2.35	1.91	2.50	1.98	2.09	2.12	1.86	1.91
압축기 배출 압력	bar	17.41	18.70	16.45	18.22	16.32	16.85	16.97	15.70	16.53
응축기 이슬점	°C	42.2	41.3	42.5	40.2	43.2	42.6	42.4	43.2	45.4
응축기 포점	°C	37.8	38.7	37.5	39.8	36.8	37.4	37.6	36.8	34.6
응축기 출구 액체 온도	°C	32.8	33.7	32.5	34.8	31.8	32.4	32.6	31.8	29.6
응축기 글라이드 (입-출)	K	4.4	2.6	5.0	0.3	6.3	5.1	4.8	6.4	10.9

또 다른 R-1243zf 기반의 본 발명의 조성물들이 아래의 표 4에 개시된다. 이들 조성물들은 모두 100 미만의 GWP를 갖는다. 이들은 기존의 냉매 R-134a를 위한 적절한 대체물로서 간주된다. 이들은 냉매 R-1234yf에 대한 적절한 대체물로서 부가적으로 간주된다.

표 4

표 4: 중량 %로서 표현된 블렌드들의 조성물들

	R-32	R-161	R-1243zf	R-1234yf	R-134a	GWP
블렌드 A	5	0	95	0	0	31
블렌드 B	5	5	90	0	0	32

블렌드 C	5	10	85	0	0	32
블렌드 D	10	5	85	0	0	59
블렌드 E	10	10	80	0	0	59
블렌드 H	5	5	70	20	0	32
블렌드 J	5	5	45	45	0	32
블렌드 K	5	5	20	70	0	32
블렌드 L	0	15	80	0	5	70
블렌드 M	0	15	40	40	5	70

[0128] 이들 블렌드들은 순수한 물질 R-1243zf 또는 R-1234yf에 대하여 향상된 냉각 성능 (용량 및/또는 에너지 효율)을 나타내면서 동시에 순수한 R-161 또는 순수한 R-1243zf과 비교하여 감소된 인화성 특성을 유지하는 것으로 여겨진다.

[0129] 블렌드 A-E 및 H-M의 이론적인 냉각 성능이 REFPROP 열역학적 특성 엔진을 사용한 증기 압축 사이클 모델을 사용하여 계산되었고 기존의 냉매들과 비교되었다. 이들 계산들은 (예를 들면) INEOS Fluor "KleaCalc" 소프트웨어에 사용되는 바와 같은 표준 접근에 따라서 (또한, 기술 분야의 숙달된 이들에게 알려진 냉각 및 공기 조화 시스템의 성능을 예측하기 위한 다른 가능한 모델들을 사용하여 수행될 수 있다), 다음의 상업적인 저온 냉각 조건들을 사용하여 수행되었다:

- [0130] 평균 기화 온도(mean evaporating temperature) 5℃
- [0131] 평균 응축 온도(mean condensing temperature) 50℃
- [0132] 기화기 과열(superheat) 10K
- [0133] 응축기 과냉각(subcooling) 6K
- [0134] 압축기 등엔트로피(isentropic) 효율 67%
- [0135] 압축기 흡입 온도 15℃
- [0136] 그 결과들이 표 5에 요약되었다.

표 5

결과	R-134a	R-1234yf	블렌드 A	블렌드 B	블렌드 C	블렌드 D	블렌드 E	블렌드 H	블렌드 J	블렌드 K	블렌드 L	블렌드 M
COP	3.41	3.30	3.40	3.41	3.42	3.41	3.41	3.39	3.36	3.35	3.43	3.39
부피 용량 (kg/m ³)	2414	2256	2334	2439	2537	2692	2788	2510	2566	2576	2397	2517
냉각 효과 (kJ/kg)	148.24	115.44	156.28	163.61	170.91	169.31	176.44	154.44	144.40	136.76	171.36	155.37
압력 비	3.77	3.47	3.62	3.60	3.57	3.60	3.58	3.54	3.48	3.46	3.53	3.46
압축기 배출 온도 (°C)	76.66	65.84	74.23	75.58	76.86	78.19	79.36	74.26	72.76	71.51	75.44	73.37
기화기 입구 압력 (bara)	3.50	3.71	3.53	3.68	3.83	4.05	4.20	3.88	4.07	4.14	3.65	3.96
응축기 입구 압력 (bara)	13.18	12.85	12.76	13.25	13.69	14.59	15.03	13.74	14.18	14.33	12.86	13.71
기화기 입구 온도 (°C)	5.00	5.00	3.98	3.84	3.75	3.09	3.04	4.01	4.33	4.52	4.55	4.78
기화기 이슬점 (°C)	5.00	5.00	6.02	6.16	6.25	6.91	6.96	5.99	5.67	5.48	5.45	5.22
기화기 출구 가스 온도 (°C)	15.00	15.00	16.02	16.16	16.25	16.91	16.96	15.99	15.67	15.48	15.45	15.22
기화기 클리어드 (출-입) (K)	0.0	0.0	2.0	2.3	2.5	3.8	3.9	2.0	1.3	1.0	0.9	0.4
비흡입 라인 압력 강하 (kPa)	411	531	409	378	352	334	313	384	395	410	372	381
실질 흡입 라인 압력 강하	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
압축기 흡입 압력 (bara)	3.50	3.71	3.53	3.68	3.83	4.05	4.20	3.88	4.07	4.14	3.65	3.96
압축기 배출 압력 (bara)	13.18	12.85	12.76	13.25	13.69	14.59	15.03	13.74	14.18	14.33	12.86	13.71
응축기 이슬점 (°C)	50.00	50.00	51.91	52.00	52.03	52.97	52.93	51.53	51.08	50.79	50.53	50.27
응축기 포점 (°C)	50.00	50.00	48.09	48.00	47.97	47.03	47.07	48.42	48.91	49.21	49.42	49.73
응축기 출구 액체 온도 (°C)	44.00	44.00	42.09	42.00	41.97	41.03	41.07	42.42	42.91	43.21	43.42	43.73
응축기 클리어드 (입-출) (K)	0.00	0.00	3.82	4.00	4.06	5.94	5.87	3.16	2.17	1.59	1.15	0.54

표 5의 모든 혼합물 A-M은 R-1234yf와 비교하여 향상된 에너지 효율 및 부피 용량을 보여준다.

나아가 이들은 R-134a 또는 R-1234yf과 비교하여 동등하거나 더 낮은 비흡입 라인 압력 강하(specific suction line pressure drop)를 보여준다. 흡입 라인은 공기 조화 시스템 기화기를 압축기에 연결시키는 관이다. 나탄 비압력 강하는 일반적인 흡입 라인 직경(이 경우 16.2mm가 사용되었다)과 각 유체에 대한 냉각 듀티(이 경우 6.7kW가 사용되었다)를 가정하여 계산되었다. 실제의 공기 조화 시스템, 특히 자동차용 공기 조화기의 에너지 효율은 흡입 라인 내의 압력 강하에 의하여 영향을 받으며, 높은 압력 강하는 효율을 감소시킨다. 그러므로 본 발명의 혼합물들은 R-1234yf과 비교하여 더욱 유리한 압력 강하를 나타낼 것으로 예상될 수 있다.

본 발명의 혼합물들은 또한 R-134a와 비교하여 동등하거나 감소된 압축기 배출 온도를 보여준다.

[0141] 본 발명은 다음의 청구항에 의하여 정의된다.