



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0148962
(43) 공개일자 2024년10월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/04 (2006.01) C10M 171/00 (2006.01)
F25B 45/00 (2006.01) F25B 9/00 (2022.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 5/045 (2013.01)
C10M 171/008 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7033016(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2018년10월03일
심사청구일자 2024년10월02일
- (62) 원출원 특허 10-2020-7006651
원출원일자(국제) 2018년10월03일
심사청구일자 2021년10월01일
- (85) 번역문제출일자 2024년10월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/054085
- (87) 국제공개번호 WO 2019/074734
국제공개일자 2019년04월18일
- (30) 우선권주장
62/571,460 2017년10월12일 미국(US)
62/625,373 2018년02월02일 미국(US)

- (71) 출원인
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
미국 19801 텔라웨어 윌밍턴 마켓 스트리트 1007
- (72) 발명자
휴즈, 조슈아
미국 19810 텔라웨어주 윌밍턴 로스 코트 11
마이너, 바르바라 하빌랜드
미국 21921 메릴랜드주 엘크톤 그린 헤이븐 드라이브 233
- (74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **다이플루오로메탄, 테트라플루오로프로펜, 및 이산화탄소를 함유하는 조성물 및 이의 용도**

(57) 요약

본 발명에 따르면, 냉매 조성물이 개시된다. 본 조성물은 HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함한다. 본 조성물은 냉각 및 가열 생성 방법에서, 냉매 R-410A를 대체하는 방법에서, 그리고 냉장, 공조 또는 열 펌프 시스템에서 냉매로서 유용하다. 이러한 본 발명의 조성물은 R-410A에 대한 냉각 용량과 ±10% 이내로 일치하며, GWP가 400 미만 또는 300 미만이다.

(52) CPC특허분류

F25B 45/00 (2013.01)

F25B 9/006 (2022.01)

C09K 2205/106 (2013.01)

C09K 2205/126 (2013.01)

C09K 2205/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

R-410A를 대체하기 위한 냉매 혼합물을 포함하는 조성물로서, 상기 냉매 혼합물은 47 내지 59 중량%의 다이플루오로메탄, 37 내지 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 3 내지 8 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 냉매 혼합물은 52 내지 59 중량%의 다이플루오로메탄, 37 내지 42 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 3 내지 6 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 냉매 혼합물은 57 내지 59 중량%의 다이플루오로메탄, 37 내지 39 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 3 내지 5 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 냉매 혼합물은 58 중량%의 다이플루오로메탄, 38 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 4 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 윤활제, 염료, 가용화제, 상용화제(compatibilizer), 안정제, 추적자(tracer), 마모방지제, 극압제, 부식 및 산화 억제제, 금속 표면 에너지 감소제, 금속 표면 불활성화제(deactivator), 자유 라디칼 포착제(free radical scavenger), 거품 제어제(foam control agent), 점도 지수 개선제, 유동점 강하제(pour point depressant), 세제, 점도 조정제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 윤활제는 광유, 알킬벤젠, 폴리올 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리비닐 에테르, 폴리 카르보네이트, 퍼플루오로폴리에테르, 합성 파라핀, 합성 나프텐, 폴리알파-올레핀, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 7

제1항의 조성물을 응축시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 냉각될 물체 근처에서 증발시키는 단계를 포함하는, 냉각 생성 방법.

청구항 8

제1항의 조성물을 증발시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 가열될 물체 근처에서 응축시키는 단계를 포함하는, 가열 생성 방법.

청구항 9

공조(air conditioning) 또는 열 펌프(heat pump) 시스템에서 R-410A를 대체하는 방법으로서, 제1항의 조성물을 상기 공조 또는 열 펌프 시스템에서 상기 R-410A에 대한 대체물로서 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 10

증발기, 압축기, 응축기 및 팽창 장치를 포함하는 공조 또는 열 펌프 시스템으로서, 제1항의 조성물을 수용하는 것을 특징으로 하는, 공조 또는 열 펌프 시스템.

청구항 11

제10항에 있어서, 역류 모드(counter-current mode), 횡류 모드(cross-current mode) 또는 역류 추세를 갖는 횡류 모드로 작동하는 하나 이상의 열 교환기를 포함하는, 공조 또는 열 펌프 시스템.

청구항 12

냉장(refrigeration) 시스템에서 R-410A를 대체하는 방법으로서, 제1항의 조성물을 상기 냉장 시스템에서 상기 R-410A에 대한 대체물로서 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 13

증발기, 압축기, 응축기, 및 팽창 장치를 포함하는 냉장 시스템으로서, 제1항의 조성물을 수용하는 것을 특징으로 하는, 냉장 시스템.

청구항 14

제13항에 있어서, 역류 모드, 횡류 모드 또는 역류 추세를 갖는 횡류 모드로 작동하는 하나 이상의 열 교환기를 포함하는, 냉장 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 냉장(refrigeration), 공조(air conditioning) 또는 열 펌프(heat pump) 시스템에 사용하기 위한 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 냉각 및 가열을 생성하는 방법 및 냉매를 대체하는 방법에서, 그리고 냉장, 공조 및 열 펌프 장치에서 유용하다.

배경 기술

[0002] 냉장 산업계는 지난 수십 년 동안, 몬트리올 의정서(Montreal Protocol)의 결과로서 단계적으로 퇴출되는 오존 파괴 클로로플루오로카본(CFC) 및 하이드로클로로플루오로카본(HCFC)의 대체 냉매를 찾기 위하여 연구해 왔다. 대부분의 냉매 생산자들의 해결책은 하이드로플루오로카본(HFC) 냉매의 상업화였다. 특히, 현재 널리 사용되고 있는 HFC-134a, R-32 및 R-410A를 포함하는 이러한 HFC 냉매는 오존 파괴 지수(ozone depletion potential)가 0이며, 따라서 원래의 몬트리올 의정서의 결과로서의 현재의 규제에 의한 단계적 퇴출에 의해 영향을 받지 않는다. 몬트리올 의정서에 대한 키갈리 개정의정서(Kigali amendment)의 시행으로, 심지어 더 낮은 GWP 대체 냉매가 추구하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 다이플루오로메탄, 테트라플루오로프로펜 및 이산화탄소를 포함하는 소정의 조성물은, 비교적 높은 GWP를 갖는 현재 입수가 가능한 시판 냉매, 특히 R-410A에 대한 대체물로서의 그의 사용을 가능하게 하기에 적합한 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 그러므로, 본 발명자들은, 오존을 파괴하지 않고, 상당히 더 낮은 직접적인 지구 온난화 지수를 갖고 R-410A의 성능에 필적하고, 따라서 환경적으로 지속가능한 대안인 냉매 가스를 알아내었다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명에 따르면, 냉매 혼합물을 포함하는 조성물이 개시된다. 냉매 혼합물은 다이플루오로메탄, 테트라플루오로프로펜 및 이산화탄소로 본질적으로 이루어진다.

발명의 효과

[0005] 냉매 혼합물은 비-냉매 성분(예를 들어, 윤활제)을 또한 함유하는 조성물에서의 성분으로서, 냉각 또는 가열 생성 방법에서, 냉매 R-410A를 대체하는 방법에서, 그리고 특히 공조 및 열 펌프 시스템에서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0006] 이하에서 설명되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 한다.
- [0007] 정의
- [0008] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 '열전달 유체' ('열전달 매질'로도 지칭됨)는 열을 열원(heat source)으로부터 열 싱크(heat sink)로 운반하는 데 사용되는 조성물을 의미한다.
- [0009] 열원은 그로부터 열을 부가하거나, 전달하거나, 이동시키거나, 제거하는 것이 바람직한 임의의 공간, 위치, 물건(object) 또는 물체(body)로 정의된다. 열원의 예는 냉장 또는 냉각을 필요로 하는 (개방 또는 밀폐) 공간, 예를 들어, 슈퍼마켓의 냉장고(refrigerator) 또는 냉동고(freezer) 케이스, 운송용 냉장 컨테이너, 공조를 필요로 하는 건물 공간, 산업용수 냉각기(chiller), 또는 공조를 필요로 하는 자동차의 객실이다. 일부 실시 형태에서, 열전달 조성물은 전달 과정 동안 일정한 상태로 유지될 수 있다(즉, 증발하거나 응축하지 않는다). 다른 실시 형태에서, 증발 냉각 공정이 또한 열전달 조성물을 이용할 수 있다.
- [0010] 열 싱크는 열을 흡수할 수 있는 임의의 공간, 위치, 물건 또는 물체로 정의된다. 증기 압축 냉장 시스템이 그러한 열 싱크의 일례이다.
- [0011] 냉매는 열의 전달에 사용되는 사이클 동안 액체로부터 기체로 그리고 다시 반대로의 상변화를 겪는 열전달 유체로서 정의된다.
- [0012] 열전달 시스템은 특정 공간에서 가열 또는 냉각 효과를 생성하는 데 사용되는 시스템 (또는 장치)이다. 열전달 시스템은 이동식 시스템 또는 고정식 시스템일 수 있다.
- [0013] 열전달 시스템의 예는, 고정식 열전달 시스템, 공조기, 냉동고, 냉장고, 열 펌프, 수 냉각기(water chiller), 플러디드 증발 냉각기(flooded evaporator chiller), 직접 팽창식 냉각기(direct expansion chiller), 워크인 쿨러(walk-in cooler), 이동식 냉장고, 이동식 열전달 시스템, 이동식 공조 유닛, 제습기, 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는 임의의 유형의 냉장 시스템 및 공조 시스템이다.
- [0014] 냉장 용량(냉각 용량으로도 지칭됨)은, 순환되는 냉매의 파운드당 증발기 내의 냉매의 엔탈피 변화, 또는 증발기에서 나오는 냉매 증기의 단위 부피당 증발기 내의 냉매에 의해 제거되는 열(용적 용량(volumetric capacity))을 정의하는 용어이다. 냉장 용량은 냉각을 생성하는 냉매 또는 열전달 조성물의 능력의 척도이다. 따라서, 용량이 클수록 생성되는 냉각이 더 크다. 냉각 속도는 단위 시간당 증발기 내의 냉매에 의해 제거되는 열을 지칭한다.
- [0015] 성능 계수(coefficient of performance; COP)는 제거된 열의 양을 사이클을 작동시키기 위해서 필요한 에너지 입력으로 나눈 값이다. COP가 높을수록 에너지 효율이 더 높다. COP는 내부 및 외부 온도의 특정 설정에서의 냉장 또는 공조 장비에 대한 효율 등급인 에너지 효율비(EER: energy efficiency ratio)와 직접 관련된다.
- [0016] 용어 "과냉"(subcooling)은, 액체의 온도가, 주어진 압력에 대한 그 액체의 포화점 미만으로 감소함을 지칭한다. 포화점은 증기가 액체로 완전히 응축되는 온도이나, 과냉은 액체를 주어진 압력에서 더 낮은 온도의 액체로 계속 냉각한다. 액체를 포화 온도(또는 기포점 온도) 미만으로 냉각함으로써, 순 냉장 용량이 증가될 수 있다. 이로써 과냉은 시스템의 냉장 용량 및 에너지 효율을 개선한다. 과냉량(subcool amount)은 포화 온도 미만으로의 냉각의 양(도 단위)이다.
- [0017] 과열은 증기 조성물이 그의 포화 증기 온도(조성물이 냉각될 경우에 액체의 첫 번째 방울이 형성되는 온도로서, "이슬점"이라고도 지칭됨)를 얼마나 초과하여 가열되는지를 정의하는 용어이다.
- [0018] 온도 구배(temperature glide)(때때로 "구배"로 간단히 지칭됨)는, 임의의 과냉 또는 과열을 제외한, 냉매 시스템의 구성요소 내에서 냉매에 의한 상 변화 과정의 출발 온도와 종료 온도 사이의 차의 절댓값이다. 이 용어는 근사 공비 혼합물(near azeotrope) 또는 비-공비 조성물의 응축 또는 증발을 기술하기 위해 사용될 수 있다. 냉장, 공조 또는 열 펌프 시스템의 온도 구배를 지칭하는 경우, 증발기에서의 온도 구배와 응축기에서의 온도 구배의 평균값인 평균 온도 구배를 제공하는 것이 일반적이다.
- [0019] 순 냉장 효과는 유용한 냉각을 생성하기 위해 1 킬로그램의 냉매가 증발기에서 흡수하는 열의 양이다.
- [0020] 질량 유량은 주어진 시간에 걸쳐 냉장, 열 펌프 또는 공조 시스템을 통해 순환하는 냉매의 양(킬로그램 단위)이다.
- [0021] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "윤활제"는, 부품의 고착 방지를 보조하기 위하여 압축기에 윤활을 제공

하는, 조성물 또는 압축기에 첨가되는 (그리고 임의의 열전달 시스템 내에서 사용 중에 임의의 열전달 조성물과 접촉하는) 임의의 재료를 의미한다.

- [0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 상용화제(compatibilizer)는 열전달 시스템 유허제에서의 개시된 조성물의 하이드로플루오로카본의 용해도를 개선하는 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 상용화제는 압축기로의 오일 회수를 개선한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 오일-농후상(oil-rich phase) 점도를 감소시키기 위하여 시스템 유허제와 함께 사용된다.
- [0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 오일-회수는, 열전달 시스템을 통해 유허제를 운반하고 이를 압축기로 회수하는 열전달 조성물의 능력을 지칭한다. 즉, 사용 중에, 압축기 유허제의 일부분이 열전달 조성물에 의해 압축기로부터 시스템의 다른 부분으로 운반되어 가는 것은 드문 일이 아니다. 그러한 시스템에서, 유허제가 압축기로 효율적으로 회수되지 않으면, 압축기가 유허의 결여로 인해 결국 고장날 것이다.
- [0024] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "자외선" 염료는 전자기 스펙트럼의 자외선 또는 "근"자외선 영역의 광을 흡수하는 UV 형광 또는 인광 조성물로 정의된다. UV 형광 염료에 의해 생성된 형광은 10 나노미터 내지 약 775 나노미터 범위의 파장을 갖는 적어도 일부 방사선을 방출하는 UV 광에 의한 조명 하에서 검출될 수 있다.
- [0025] 가연성은 조성물이 화염을 발화시키고/시키거나 전파시키는 능력을 의미하는 데 사용되는 용어이다. 냉매 및 기타 열전달 조성물의 경우, 가연성 하한(lower flammability limit; "LFL")은 ASTM(American Society of Testing and Materials; 미국 재료 시험 협회) E681에 명시된 시험 조건 하에서 조성물과 공기의 균질한 혼합물을 통해 화염을 전파시킬 수 있는, 공기 중 열전달 조성물의 최소 농도이다. 가연성 상한(upper flammability limit; "UFL")은 동일한 시험 조건 하에서 조성물과 공기의 균질한 혼합물을 통해 화염을 전파시킬 수 있는, 공기 중 열전달 조성물의 최대 농도이다. 냉매 화합물 또는 혼합물이 가연성인지 또는 불연성인지의 여부는 ASTM-681의 조건 하에 시험함으로써 또한 결정된다.
- [0026] 냉매 누출 동안, 혼합물의 저비중 성분이 우선적으로 누출될 수 있다. 따라서, 시스템뿐만 아니라 증기 누출에서의 조성은 누출 기간에 걸쳐 변할 수 있다. 따라서, 불연성 혼합물은 누출 시나리오(scenario) 하에서 가연성으로 될 수 있다. 그리고, ASHRAE(American Society of Heating, Refrigeration and Air-conditioning Engineers; 미국 냉동공조 공학회)에 의해 불연성으로 분류되기 위해서, 냉매 또는 열전달 조성물은 제형화될 때뿐만 아니라 누출 조건 하에서 불연성이어야 한다.
- [0027] 지구 온난화 지수(GWP)는, 1 킬로그램의 이산화탄소의 방출과 비교하여, 1 킬로그램의 특정 온실 가스의 대기 방출로 인한 상대적인 지구 온난화 기여도를 평가하기 위한 지수이다. GWP는 주어진 가스에 대하여 대기중 수명(atmospheric lifetime)의 효과를 나타내는 상이한 시평(time horizon)에 대하여 계산될 수 있다. 100년 시평에 대한 GWP가 통상 기준이 되는 값이다. 혼합물의 경우, 각 성분에 대한 개별 GWP에 기초하여 가중 평균이 계산될 수 있다.
- [0028] 오존 파괴 지수(ODP)는 물질에 의해 야기되는 오존 파괴량을 지칭하는 수치이다. ODP는, 유사한 질량의 CFC-11(플루오르트리클로로메탄)의 영향과 비교한, 오존에 대한 화학 물질의 영향의 비율이다. 즉, CFC-11의 ODP가 1.0인 것으로 정의된다. 다른 CFC 및 HCFC는 ODP가 0.01 내지 1.0의 범위이다. HFC 및 HFO는 염소 또는 다른 오존 파괴 할로젠을 함유하지 않기 때문에 ODP가 0이다.
- [0029] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는", "구비하다", "구비하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 조성물, 공정, 방법, 물품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 조성물, 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수 있다.
- [0030] 연결구 "~로 이루어지는"은 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 또는 성분을 배제한다. 청구범위 중에서라면, 이는 보통 관련되는 불순물을 제외하고는 언급된 것들 이외의 재료의 포함에 대해 청구항을 폐쇄할 것이다. 어구 "~로 이루어지는"이 전체부(preamble) 직후보다는 청구범위의 본문 절에 나타나는 경우, 그것은 그러한 절에 나타낸 요소만을 제한하며; 다른 요소는 전체적으로 청구범위로부터 배제되지 않는다.
- [0031] 연결구 "~로 본질적으로 이루어지는"은 문자 그대로 개시된 것 이외에도, 재료, 단계, 특징부, 성분, 또는 요소를 포함하는 조성물, 방법 또는 장치를 정의하는데 사용되나, 단, 이러한 부가적으로 포함된 재료, 단계, 특징부, 성분, 또는 요소는 청구된 발명의 기본적인 신규한 특징(들)에 실질적으로 영향을 미치지 않는다. 용어 '~로 본질적으로 이루어지는'은 "포함하는"과 '~로 이루어지는' 사이의 중간 입장을 차지한다. 전형적으로, 냉매 혼합물의 성분들, 및 냉매 혼합물 그 자체는, 냉매 혼합물의 신규하고 기본적인 특징에 실질적으로 영향을

주지 않는, (예를 들어, 냉매 성분의 제조, 또는 다른 시스템으로부터의 냉매 성분의 재사용(reclamation)에 의한) 미량(예를 들어, 총 약 0.5 중량% 미만)의 불순물 및/또는 부산물을 함유할 수 있다.

[0032] 본 출원인이 발명 또는 그의 일부를 "포함하는"과 같은 개방형 용어로 규정한 경우, (달리 언급되지 않는 한) 그 기재는 그러한 발명을 용어 "~로 본질적으로 이루어지는" 또는 "~로 이루어지는"을 사용하여 또한 기술하는 것으로 해석되어야 함이 쉽게 이해될 것이다.

[0033] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에 기재된 요소 및 구성 요소를 기재하기 위해 이용된다. 이는 단순히 편의상 그리고 본 발명의 범주의 일반적 의미를 제공하기 위하여 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0034] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술 용어 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 기재되는 것들과 유사하거나 균등한 방법 및 재료를 개시된 조성물의 실시 형태의 실시 또는 시험에 사용할 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 하기에 기재된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 다른 참조 문헌은 특정 구절이 인용되지 않으면 전체적으로 참고로 본 명세서에 포함된다. 상충되는 경우, 정의를 비롯한 본 명세서가 우선할 것이다. 또한, 재료, 방법, 및 예는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0035] 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜은 또한 HFO-1234yf, HFC-1234yf, 또는 R-1234yf로서 지칭될 수 있다. HFO-1234yf는 본 기술 분야에 공지된 방법, 예를 들어, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판(HFC-245eb) 또는 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판(HFC-245cb)의 탈하이드로플루오르화(dehydrofluorination)에 의해 제조될 수 있다.

[0036] 다이플루오로메탄(HFC-32 또는 R-32)은 구매가능하거나, 또는 본 기술 분야에 공지된 방법, 예를 들어, 메틸렌 클로라이드의 탈클로로플루오르화(dechlorofluorination)에 의해 제조될 수 있다.

[0037] 이산화탄소(CO₂)는 다수의 가스 공급 업체로부터 구매가능하거나, 다수의 잘 알려진 방법 중 임의의 것에 의해 생성될 수 있다.

[0038] 조성물

[0039] 냉매 산업계는 허용가능한 성능 및 환경적 지속가능성을 제공하는 새로운 냉매 제품을 개발하기 위해 노력해 왔다. 새로운 지구 온난화 규제는 새로운 냉매 조성물에 대한 지구 온난화 지수(GWP)에 상한선을 둘 수 있다. 따라서, 산업계는 냉각 및 가열에 대한 양호한 성능을 또한 제공하는 저 GWP, 저독성, 저 오존 파괴 지수(ODP) 조성물을 찾아야 한다. 수년간 공조 및 열 펌프에서는 R-22에 대한 대체물로서 R-410A(50 중량% HFC-32와 50 중량% HFC-125의 블렌드)가 사용되어 왔으나, 이것은 너무 높은 GWP를 가져서 대체되어야만 한다. 본 명세서에 기재된 바와 같은 조성물은 이전에 제안된 대체 냉매보다 낮은 GWP를 갖는 그러한 대체물을 제공한다.

[0040] 일 실시 형태에서, 냉매 혼합물은 AR4 데이터에 기초하면 GWP가 400 이하이다. 다른 실시 형태에서, 냉매 혼합물은 AR4 데이터에 기초하면 GWP가 300 이하이다.

[0041] 본 발명자들은 냉각, 공조 및 열 펌프 장치에서 R-410A에 대한 대체물로서 역할을 하는 성능 특성을 제공하는 조성물을 확인하였다. 이들 조성물은 다이플루오로메탄, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함한다. 일 실시 형태에서, 냉매 혼합물을 포함하는 조성물은 다이플루오로메탄, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 이산화탄소로 이루어진다.

[0042] 소정 응용에 필요한 특성들의 적절한 균형을 갖는 대체 냉매를 확인하는 것은 사소한 일이 아니다. 산업계는 합리적인 온도 구배를 갖는 고용량 냉매를 찾기 위해 고심해 왔다. 특히, 허용가능한 온도 구배 및 400 이하, 또는 심지어 300 이하의 GWP를 가지며 R-410A의 냉각 용량과 일치할 수 있는, R-410A를 대체하는 냉매가 요구되어 왔다.

[0043] R-410A를 대체하기 위한 냉매 혼합물을 포함하는 조성물이 본 명세서에 개시되는데, 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 약 59 중량%의 다이플루오로메탄(HFC-32), 약 33 내지 약 53 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 및 약 1 내지 약 9 중량%의 이산화탄소(CO₂)로 본질적으로 이루어진다.

[0044] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 약 59 중량%의 HFC-32, 약 35 내지 약 51 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 2 내지 약 9 중량%의 CO₂로 본질적으로 이루어진다.

- [0045] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 59 중량%의 HFC-32, 약 37 내지 48 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 3 내지 9 중량%의 CO₂로 본질적으로 이루어진다.
- [0046] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 47 중량%의 HFC-32, 약 40 내지 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 3 내지 9 중량%의 CO₂로 본질적으로 이루어진다.
- [0047] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 44 내지 47 중량%의 HFC-32, 약 40 내지 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 5 내지 9 중량%의 CO₂로 본질적으로 이루어진다.
- [0048] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 45 중량%의 다이플루오로메탄, 약 46 내지 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 6 내지 9 중량%의 CO₂로 본질적으로 이루어진다.
- [0049] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 44 중량%의 HFC-32, 약 48 내지 51 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 7 내지 9 중량%의 CO₂로 본질적으로 이루어진다.
- [0050] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 43 내지 44 중량%의 HFC-32, 약 48 내지 50 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 7 내지 8 중량%의 CO₂로 본질적으로 이루어진다.
- [0051] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 44 중량%의 HFC-32, 약 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 7 중량%의 CO₂로 본질적으로 이루어진다.
- [0052] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 47 내지 약 59 중량%의 다이플루오로메탄, 약 37 내지 약 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 3 내지 약 8 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어진다.
- [0053] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 52 내지 약 59 중량%의 다이플루오로메탄, 약 37 내지 약 42 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 3 내지 약 6 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어진다.
- [0054] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 57 내지 약 59 중량%의 다이플루오로메탄, 약 37 내지 약 39 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 3 내지 약 5 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어진다.
- [0055] 다른 실시 형태에서, 상기 냉매 혼합물은 약 58 중량%의 다이플루오로메탄, 약 38 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 4 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어진다.
- [0056] 임의의 상기 실시 형태에서, 냉매 혼합물의 총합은 물론 100%가 되어야 한다.
- [0057] 일 실시 형태에서, 냉매 혼합물은 R-410A에 대한 냉각 용량으로부터 10% 범위 이내의 냉각 용량을 갖는, R-410A에 대한 대체물을 제공한다. 다른 실시 형태에서, 냉매 혼합물은 R-410A에 대한 냉각 용량으로부터 5% 범위 이내의 냉각 용량을 갖는, R-410A에 대한 대체물을 제공한다. 다른 실시 형태에서, 냉매 혼합물은 R-410A에 대한 냉각 용량으로부터 2% 범위 이내의 냉각 용량을 갖는, R-410A에 대한 대체물을 제공한다. 다른 실시 형태에서, 냉매 혼합물은 R-410A에 대한 냉각 용량과 일치하거나 그보다 개선된 냉각 용량을 갖는, R-410A에 대한 대체물을 제공한다.
- [0058] 일 실시 형태에서, 냉매 혼합물은 열교환기 내의 평균 온도 구배가 8.0℃ 미만인, R-410A에 대한 대체물을 제공한다. 다른 실시 형태에서, 냉매 혼합물은 열교환기 내의 평균 온도 구배가 7.5℃ 미만인, R-410A에 대한 대체물을 제공한다.
- [0059] 표 A에 열거된 바와 같은 조성물이 R-410A에 대한 대체물로서 특히 흥미롭다.

[0060] [표 A]

R32/R1234yf/CO ₂ (중량%)	
59/39/2	44/53/3
59/38/3	44/52/4
59/37/4	44/51/5
59/36/5	44/50/6
59/35/6	44/49/7
59/34/7	44/48/8
59/33/8	43/53/4
58/41/1	43/52/5
58/40/2	43/51/6
58/39/3	43/50/7
58/38/4	43/49/8
58/37/5	42/53/5
58/36/6	42/52/6
58/35/7	42/51/7
58/34/8	42/50/8
57/39/4	50/45/5
56/40/4	49/46/5
55/40/5	48/47/5
54/42/4	47/48/5
53/41/6	46/49/5
52/42/6	45/48/7
51/43/6	

[0061]

[0062]

일부 실시 형태에서, 다이플루오로메탄, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 이산화탄소에 더하여, 개시된 조성물은 선택적인 비-냉매 성분을 포함할 수 있다. 따라서, 다이플루오로메탄, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하며, 윤활제, 염료(UV 염료 포함), 가용화제, 상용화제, 안정제, 추적자(tracer), 마모방지제, 극압제, 부식 및 산화 억제제, 금속 표면 에너지 감소제, 금속 표면 불활성화제(deactivator), 자유 라디칼 포착제(free radical scavenger), 거품 제어제(foam control agent), 점도 지수 개선제, 유동점 강하제(pour point depressant), 세제, 점도 조정제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 선택적인 비-냉매 성분을 추가로 포함하는 조성물이 본 명세서에 개시된다. 일부 실시 형태에서, 선택적인 비-냉매 성분은 첨가제로 지칭될 수 있다. 실제로, 다수의 이러한 선택적인 비-냉매 성분이 하나 이상의 이러한 카테고리에 들어맞으며 하나 이상의 성능 특성을 달성하는 데 적합한 품질을 가질 수 있다.

[0063]

일부 실시 형태에서, 하나 이상의 비-냉매 성분이 전체 조성물에 대해 소량으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 개시된 조성물 중의 첨가제(들)의 농도의 양은 전체 조성물의 약 0.1 중량% 미만 내지 최대 약 5 중량%이다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 첨가제는, 전체 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 3.5 중량%의 양으로, 개시된 조성물에 존재한다. 개시된 조성물을 위해 선택되는 첨가제 성분(들)은 유용성 및/또는 개별 장비 구성요소 또는 시스템 요건에 기초하여 선택된다.

[0064]

일 실시 형태에서, 윤활제는 광유, 알킬벤젠, 폴리올 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리비닐 에테르, 폴리카르보네이트, 퍼플루오로폴리에테르, 실리콘, 실리케이트 에스테르, 포스페이트 에스테르, 파라핀, 나프텐, 폴리알파-올레핀, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0065]

본 명세서에 개시된 바와 같은 윤활제는 구매가능한 윤활제일 수 있다. 예를 들어, 윤활제는, 비브이에이 오일스(BVA Oils)에 의해 BVM 100 N으로 판매되는 파라핀 광유, 크롬프톤 컴퍼니(Crompton Co.)에 의해 상표명 서니소(Suniso)(등록상표) 1GS, 서니소(등록상표) 3GS 및 서니소(등록상표) 5GS로 판매되는 나프텐 광유, 펜조일(Pennzoil)에 의해 상표명 선택스(Sontex)(등록상표) 372LT로 판매되는 나프텐 광유, 칼루메트 루브리칸츠(Calumet Lubricants)에 의해 상표명 칼루메트(Calumet)(등록상표) RO-30으로 판매되는 나프텐 광유, 쉬리브 케미칼스(Shrieve Chemicals)에 의해 상표명 제롤(Zerol)(등록상표) 75, 제롤(등록상표) 150 및 제롤(등록상표) 500으로 판매되는 선형 알킬벤젠 및 니폰 오일(Nippon Oil)에 의해 HAB 22로 판매되는 분지형 알킬벤젠, 영국 소재의 카스트롤(Castrol)에 의해 상표명 카스트롤(등록상표) 100으로 판매되는 폴리올 에스테르(POE), 다우(다우 케미칼(Dow Chemical), 미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터의 RL-488A와 같은 폴리알킬렌

글리콜 (PAG), 및 이들의 혼합물 - 본 문단에 개시된 임의의 윤활제들의 혼합물을 의미함 - 일 수 있다.

- [0066] 윤활제를 포함하는 본 발명의 조성물에서, 윤활제는 총 조성물에 대해 40.0 중량% 미만의 양으로 존재한다. 다른 실시 형태에서, 윤활제의 양은 총 조성물의 20 중량% 미만이다. 다른 실시 형태에서, 윤활제의 양은 총 조성물의 10 중량% 미만이다. 다른 실시 형태에서, 윤활제의 양은 전체 조성물의 약 0.1 내지 5.0 중량%이다.
- [0067] 본 명세서에 개시된 조성물에 대한 상기 중량비에도 불구하고, 일부 열전달 시스템에서는, 조성물이 사용되는 동안, 그러한 열전달 시스템의 하나 이상의 장비 구성요소로부터 추가의 윤활제가 얻어질 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, 일부 냉장, 공조 및 열 펌프 시스템에서는, 압축기 및/또는 압축기 윤활제 섬프(sump)에 윤활제가 충전될 수 있다. 그러한 윤활제는, 임의의 윤활제 첨가제에 부가하여, 그러한 시스템의 냉매에 존재할 것이다. 사용 중, 압축기 내에 있을 때 냉매 조성물이 소정량의 장비 윤활제를 흡수하여 냉매-윤활제 조성이 시작 비율로부터 변화될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 조성물과 함께 사용되는 비-냉매 성분은 적어도 하나의 염료를 포함할 수 있다. 염료는 적어도 하나의 자외선(UV) 염료일 수 있다. UV 염료는 형광 염료일 수 있다. 형광 염료는 나프탈이미드, 페틸렌, 쿠마린, 안트라센, 페난트라센, 잔텐, 티오잔텐, 나프토잔텐, 플루오레세인, 및 상기 염료의 유도체, 및 이들의 조합 - 본 문단에 개시된 임의의 전술한 염료들 또는 그들의 유도체들의 혼합물을 의미함 - 으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0069] 일부 실시 형태에서, 개시된 조성물은 약 0.001 중량% 내지 약 1.0 중량%의 UV 염료를 함유한다. 다른 실시 형태에서, UV 염료는 약 0.005 중량% 내지 약 0.5 중량%의 양으로 존재하고; 다른 실시 형태에서, UV 염료는 총 조성물의 0.01 중량% 내지 약 0.25 중량%의 양으로 존재한다.
- [0070] UV 염료는 장치(예를 들어, 냉장 유닛, 공조기 또는 열 펌프)의 누출 지점에서 또는 그 근처에서 염료의 형광을 관찰할 수 있게 함으로써 조성물의 누출을 검출하는 데 유용한 성분이다. 염료로부터의 UV 방출, 예를 들어, 형광은 자외광 하에서 관찰될 수 있다. 그러므로, 이러한 UV 염료를 함유하는 조성물이 장치의 소정 지점으로부터 누출되고 있다면, 누출 지점 또는 누출 지점의 근처에서 형광이 검출될 수 있다.
- [0071] 본 발명의 조성물과 함께 사용될 수 있는 다른 비-냉매 성분은, 개시된 조성물에서의 하나 이상의 염료의 용해도를 개선하도록 선택되는 적어도 하나의 가용화제를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 염료 대 가용화제의 중량비는 약 99:1 내지 약 1:1의 범위이다. 가용화제는 탄화수소, 탄화수소 에테르, 폴리옥시알킬렌 글리콜 에테르(예를 들어, 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에테르), 아미드, 니트릴, 케톤, 클로로카본 (예를 들어, 메틸렌 클로라이드, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 또는 이들의 혼합물), 에스테르, 락톤, 방향족 에테르, 플루오로에테르 및 1,1,1-트라이플루오로알칸, 및 이들의 혼합물 - 본 문단에 개시된 임의의 가용화제들의 혼합물을 의미함 - 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함한다.
- [0072] 일부 실시 형태에서, 비-냉매 성분은, 하나 이상의 윤활제와 개시된 조성물과의 상용성을 개선하도록 적어도 하나의 상용화제를 포함한다. 상용화제는 탄화수소, 탄화수소 에테르, 폴리옥시알킬렌 글리콜 에테르(예를 들어, 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에테르), 아미드, 니트릴, 케톤, 클로로카본(예를 들어, 메틸렌 클로라이드, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 또는 이들의 혼합물), 에스테르, 락톤, 방향족 에테르, 플루오로에테르, 1,1,1-트라이플루오로알칸, 및 이들의 혼합물 - 본 문단에 개시된 임의의 상용화제들의 혼합물을 의미함 - 로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0073] 가용화제 및/또는 상용화제는 오직 탄소, 수소 및 산소만을 함유하는 에테르, 예를 들어, 다이메틸 에테르(DME) 및 이들의 혼합물 - 본 문단에 개시된 임의의 탄화수소 에테르들의 혼합물을 의미함 - 로 이루어진 탄화수소 에테르로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0074] 상용화제는 3 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 환형 지방족 또는 방향족 탄화수소 상용화제일 수 있다. 상용화제는 특히 적어도 프로필렌 및 프로판을 포함하는 프로판류, n-부탄 및 아이소부텐을 포함하는 부탄류, n-펜탄, 아이소펜탄, 네오펜탄 및 사이클로펜탄을 포함하는 펜탄류, 헥산류, 옥탄류, 노난, 및 데칸류로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 적어도 하나의 탄화수소일 수 있다. 구매가능한 탄화수소 상용화제에는 엑손 케미칼(Exxon Chemical; 미국 소재)로부터 상표명 아이소파(Isopar)(등록상표) H로 판매되는 것, 운데칸(C₁₁)과 도데칸(C₁₂)의 혼합물(고순도 C₁₁ 내지 C₁₂ 아이소-파라핀), 아로마틱(Aromatic) 150(C₉ 내지 C₁₁ 방향족), 아로마틱 200(C₉ 내지 C₁₅ 방향족) 및 나프타(Naphtha) 140(C₅ 내지 C₁₁ 파라핀, 나프텐, 및 방향족 탄화수소의 혼합물), 및 이들의 혼합물 - 본 문단에 개시된 임의의 탄화수소들의 혼합물을 의미함 - 이 포함되지만 이

에 한정되지 않는다.

[0075] 상용화제는 대안적으로 적어도 하나의 중합체 상용화제일 수 있다. 중합체 상용화제는 플루오르화 및 비-플루오르화 아크릴레이트의 랜덤 공중합체일 수 있으며, 여기서, 중합체는 화학식 $CH_2=C(R^1)CO_2R^2$, $CH_2=C(R^3)C_6H_4R^4$, 및 $CH_2=C(R^5)C_6H_4XR^6$ 으로 표시되는 적어도 하나의 단량체의 반복 단위를 포함하며; 상기 식에서, X는 산소 또는 황이고; R^1 , R^3 , 및 R^5 는 독립적으로 H 및 C₁-C₄ 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^2 , R^4 , 및 R^6 은 독립적으로 F, 및 C를 함유하는 탄소-사슬-기반 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고, H, Cl, 에테르 산소, 또는 황을 티오에테르, 설펜사이드, 또는 설펜 기 및 이들의 혼합물의 형태로 추가로 함유할 수 있다. 그러한 중합체 상용화제의 예에는 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company; 미국 델라웨어주 19898 윌밍턴 소재)로부터 상표명 조닐(Zonyl)(등록상표) PHS로 구매가능한 것들이 포함된다. 조닐(등록상표) PHS는 40 중량%의 $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2(CF_2CF_2)_mF$ (조닐(등록상표) 플루오로메타크릴레이트 또는 ZFM으로도 지칭됨)(여기서, m은 1 내지 12, 주로 2 내지 8임)와, 60 중량%의 라우릴 메타크릴레이트($CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_{11}CH_3$, LMA로도 지칭됨)를 중합함으로써 제조되는 랜덤 공중합체이다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 상용화제 성분은, 금속에 대한 윤활제의 접착력을 감소시키는 방식으로, 열 교환기에서 발견되는 금속 구리, 알루미늄, 강, 또는 기타 금속 및 이들의 금속 합금의 표면 에너지를 감소시키는 첨가제를 (상용화제의 총량을 기준으로) 약 0.01 내지 30 중량% 함유한다. 금속 표면 에너지 감소 첨가제의 예에는, 듀폰으로부터 상표명 조닐(등록상표) FSA, 조닐(등록상표) FSP, 및 조닐(등록상표) FSJ로 구매가능한 것들이 포함된다.

[0077] 본 발명의 조성물과 함께 사용될 수 있는 다른 선택적인 비-냉매 성분은 금속 표면 불활성화제일 수 있다. 금속 표면 불활성화제는, 아레옥살릴 비스(벤질리덴)하이드라지드(CAS 등록 번호: 6629-10-3), N,N'-비스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나모일하이드라진(CAS 등록 번호: 32687-78-8), 2,2'-옥사미도비스-에틸-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트(CAS 등록 번호: 70331-94-1), N,N'-(다이살리사이클리덴)-1,2-다이아미노프로판(CAS 등록 번호: 94-91-7) 및 에틸렌다이아민테트라-아세트산(CAS 등록 번호: 60-00-4) 및 그의 염, 및 이들의 혼합물 - 본 문단에 개시된 임의의 금속 표면 불활성화제들의 혼합물을 의미함 -로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0078] 본 발명의 조성물과 함께 사용되는 선택적인 비-냉매 성분은 대안적으로 안정제일 수 있는데, 안정제는 장애 페놀, 티오포스페이트, 부틸화 트라이페닐포스포로티오네이트, 오르가노포스페이트, 또는 포스파이트, 아릴 알킬 에테르, 테르펜, 테르페노이드, 에폭사이드, 플루오르화 에폭사이드, 옥세탄, 아스코르브산, 티올, 락톤, 티오 에테르, 아민, 니트로메탄, 알킬실란, 벤조페논 유도체, 아릴 설파이드, 다이비닐 테레프탈산, 다이페닐 테레프탈산, 이온성 액체, 및 이들의 혼합물 - 본 문단에 개시된 임의의 안정제들의 혼합물을 의미함 -로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0079] 안정제는 토크페놀; 하이드로퀴논; t-부틸 하이드로퀴논; 모노티오포스페이트; 및 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals; 스위스 바젤 소재, 이하 "시바"(Ciba))로부터 상표명 이르가루브(Irgalube)(등록상표) 63으로 구매가능한 다이티오포스페이트; 시바로부터 각각 상표명 이르가루브(등록상표) 353 및 이르가루브(등록상표) 350으로 구매가능한 다이알킬티오포스페이트 에스테르; 시바로부터 상표명 이르가루브(등록상표) 232로 구매가능한 부틸화 트라이페닐포스포로티오네이트; 시바로부터 상표명 이르가루브(등록상표) 349(시바)로 구매가능한 아민 포스페이트; 시바로부터 이르가포스(Irgafos)(등록상표) 168로 구매가능한 장애 포스파이트, 및 시바로부터 상표명 이르가포스(등록상표) OPH로 구매가능한 트리스-(다이-tert-부틸페닐)포스파이트; (다이-n-옥틸 포스파이트); 및 시바로부터 상표명 이르가포스(등록상표) DDPP로 구매가능한 아이소-데실 다이페닐 포스파이트; 트라이알킬 포스페이트, 예를 들어 트라이메틸 포스페이트, 트라이에틸포스페이트, 트라이부틸 포스페이트, 트라이옥틸 포스페이트, 및 트라이(2-에틸헥실)포스페이트; 트라이페닐 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트, 및 트라이자일레닐 포스페이트를 포함하는 트리아릴 포스페이트; 및 아이소프로필페닐 포스페이트(IPPP), 및 비스(t-부틸페닐)페닐 포스페이트(TBPP)를 포함하는 혼합 알킬-아릴 포스페이트; 부틸화 트라이페닐 포스페이트, 예를 들어, Syn-O-Ad(등록상표) 8784를 포함하는 상표명 Syn-O-Ad(등록상표)로 구매가능한 것; tert-부틸화 트라이페닐 포스페이트, 예를 들어, 상표명 듀라드(Durad)(등록상표) 620으로 구매가능한 것; 아이소프로필화 트라이페닐 포스페이트, 예를 들어, 상표명 듀라드(등록상표) 220 및 듀라드(등록상표) 110으로 구매가능한 것; 아니솔; 1,4-다이메톡시벤젠; 1,4-다이에톡시벤젠; 1,3,5-트라이메톡시벤젠; 미르센, 알로오시펜, 리모넨

(특히, d-리모넨); 레티날; 피넨; 멘톨; 제라니올; 파르네솔; 피톨; 비타민 A; 테르피넨; 델타-3-카렌; 테르피놀렌; 펠란드렌; 펜켄(fenchene); 다이펜텐; 카라테노이드, 예를 들어, 라이코펜, 베타 카로틴, 및 잔토필, 예를 들어, 제아잔틴; 레티노이드, 예를 들어, 헤파잔틴 및 아이소트레티노인; 보르난; 1,2-프로필렌 옥사이드; 1,2-부틸렌 옥사이드; n-부틸 글리시딜 에테르; 트라이플루오로메틸옥시란; 1,1-비스(트라이플루오로메틸)옥시란; 3-에틸-3-하이드록시메틸-옥세탄, 예를 들어 OXT-101(토아고세이 컴퍼니, 리미티드(Toagosei Co., Ltd)); 3-에틸-3-((페녹시)메틸)-옥세탄, 예를 들어, OXT-211(토아고세이 컴퍼니, 리미티드); 3-에틸-3-((2-에틸-헥실 옥시)메틸)-옥세탄, 예를 들어, OXT-212(토아고세이 컴퍼니, 리미티드); 아스코르브산; 메탄티올 (메틸 메르캅탄); 에탄티올 (에틸 메르캅탄); 코엔자임 A; 다이메르캅토석신산(DMSA); 그레이프프루트 메르캅탄((R)-2-(4-메틸사이클로헥스-3-엔일)프로판-2-티올)); 시스테인((R)-2-아미노-3-설파닐-프로판산); 리포아미드(1,2-다이티올란-3-펜탄아미드); 시바로부터 상표명 이르가녹스(Irganox)(등록상표) HP-136으로 구매가능한 5,7-비스(1,1-다이메틸에틸)-3-[2,3(또는 3,4)-다이메틸페닐]-2(3H)-벤조푸라논; 벤질 페닐 설파이드; 다이페닐 설파이드; 다이 아이소프로필아민; 시바로부터 상표명 이르가녹스(등록상표) PS 802(시바)로 구매가능한 다이옥타데실 3,3'-티오다이프로피오네이트; 시바로부터 상표명 이르가녹스(등록상표) PS 800으로 구매가능한 다이도데실 3,3'-티오프로피오네이트; 시바로부터 상표명 티누빈(Tinuvin)(등록상표) 770으로 구매가능한 다이-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트; 시바로부터 상표명 티누빈(등록상표) 622LD (시바)로 구매가능한 폴리-(N-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시-피페리딜 석시네이트) 메틸 비스 텔로우 아민; 비스 텔로우 아민; 페놀-알파-나프틸아민; 비스(다이메틸아미노)메틸실란(DMAMS); 트리스(트라이메틸실릴)실란(TTMS); 비닐트라이에톡시실란; 비닐트라이메톡시실란; 2,5-다이플루오로벤조페논; 2'5'-다이하이드록시아세토펜; 2-아미노벤조페논; 2-클로로벤조페논; 벤질 페닐 설파이드; 다이페닐 설파이드; 다이벤질 설파이드; 이온성 액체; 및 이들의 혼합물 및 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0080] 본 발명의 조성물과 함께 사용되는 선택적인 비-냉매 성분은 대안적으로 이온성 액체 안정제일 수 있다. 이온성 액체 안정제는 실온 (대략 25°C)에서 액체인 유기 염; 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 티아졸륨, 옥사졸륨 및 트리아졸륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온 및 이들의 혼합물 및 $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$, $[HCClFCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[CF_3CO_2]^-$, 및 F-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온 및 이들의 혼합물을 함유하는 그러한 염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이온성 액체 안정제는 emim BF_4 (1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트); bmim BF_4 (1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라보레이트); emim PF_6 (1-에틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트); 및 bmim PF_6 (1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이들 모두는 플루카(Fluka) (시그마-알드리치(Sigma-Aldrich))로부터 입수가 가능하다.

[0081] 일부 실시 형태에서, 안정제는, 하나 이상의 치환된, 또는 환형, 직쇄, 또는 분지형의 지방족 치환기를 포함하는 페놀을 포함하는 임의의 치환된 페놀 화합물인 장애 페놀, 예를 들어, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,6-다이-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,4-다이메틸-6-tert-부틸페놀, 토크페놀 등을 포함하는 알킬화 모노페놀; t-부틸 하이드로퀴논, 하이드로퀴논의 다른 유도체 등을 포함하는 하이드로퀴논 및 알킬화 하이드로퀴논; 4,4'-티오-비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-티오비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 등을 포함하는 하이드록실화 티오다이페닐 에테르; 4,4'-메틸렌비스(2,6-다이-tert-부틸페놀), 4,4'-비스(2,6-다이-tert-부틸페놀), 2,2'- 또는 4,4'-바이페닐다이올의 유도체, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-아이소프로필리덴비스(2,6-다이-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-노닐페놀), 2,2'-아이소부틸리덴비스(4,6-다이메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-사이클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀)을 포함하는 2,2- 또는 4,4'-바이페닐다이올을 포함하는, 알킬리덴-비스페놀; 부틸화 하이드록시톨루엔 (BHT, 또는 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀); 2,6-다이-tert-알파-다이메틸아미노-p-크레졸, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸) 등을 포함하는, 헤테로원자를 포함하는 비스페놀; 아실아미노페놀; 2,6-다이-tert-부틸-4(N,N'-다이메틸아미노메틸페놀); 비스(3-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸벤질)설파이드, 비스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤질)설파이드를 포함하는 설파이드; 및 이들의 혼합물 - 본 문단에 개시된 임의의 페놀들의 혼합물을 의미함 - 일 수 있다.

[0082] 일부 실시 형태에서, 안정제는 상기에 상세히 기재된 바와 같은 단일 안정화 화합물일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 안정제는 동일한 화합물 부류 또는 상이한 화합물 부류로부터의 둘 이상의 안정화 화합물의 혼합물일

수 있으며, 상기 부류는 상기에 상세히 기재되어 있다.

[0083] 본 발명의 조성물과 함께 사용되는 선택적인 비-냉매 성분은 대안적으로 추적자일 수 있다. 추적자는 동일한 화합물 부류 또는 상이한 화합물 부류로부터의 단일 화합물 또는 둘 이상의 추적자 화합물일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 추적자는, 총 조성물의 중량을 기준으로, 약 1 ppm(part per million) 내지 약 5000 ppm의 총 농도로 조성물에 존재한다. 다른 실시 형태에서, 추적자는 약 10 ppm 내지 약 1000 ppm의 총 농도로 존재한다. 다른 실시 형태에서, 추적자는 약 20 ppm 내지 약 500 ppm의 총 농도로 존재한다. 다른 실시 형태에서, 추적자는 약 25 ppm 내지 약 500 ppm의 총 농도로 존재한다. 다른 실시 형태에서, 추적자는 약 50 ppm 내지 약 500 ppm의 총 농도로 존재한다. 대안적으로, 추적자는 약 100 ppm 내지 약 300 ppm의 총 농도로 존재한다.

[0084] 추적자는 하이드로플루오로카본(HFC), 중수소화 하이드로플루오로카본, 클로로플루오로카본(CFC), 하이드로플루오로클로로카본(HCFC), 클로로카본, 퍼플루오로카본, 플루오로에테르, 브롬화 화합물, 요오드화 화합물, 알코올, 알데히드 및 케톤, 아산화질소 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 대안적으로, 추적자는 트라이플루오로메탄(HFC-23), 다이클로로다이플루오로메탄(CFC-12), 클로로다이플루오로메탄(HCFC-22), 메틸 클로라이드(R-40), 클로로플루오로메탄(HCFC-31), 플루오로에탄(HFC-161), 1,1-다이플루오로에탄(HFC-152a), 1,1,1-트라이플루오로에탄(HFC-143a), 클로로펜타플루오로에탄(CFC-115), 1,2-다이클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄(CFC-114), 1,1-다이클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄(CFC-114a), 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HCFC-124), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판(HFC-245cb), 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판(HFC-245eb), 1,1,2,2-테트라플루오로프로판(HFC-254cb), 1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HFC-254eb), 1,1,1-트라이플루오로프로판(HFC-263fb), 1,1-다이플루오로-2-클로로에틸렌(HCFC-1122), 2-클로로-1,1,2-트라이플루오로에틸렌(CFC-1113), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-데카플루오로헥산(HFC-43-10mee), 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-테트라데카플루오로헵탄, 헥사플루오로부타디엔, 3,3,3-트라이플루오로프로핀, 요오도트라이플루오로메탄, 중수소화 탄화수소, 중수소화 하이드로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 플루오로에테르, 브롬화 화합물, 요오드화 화합물, 알코올, 알데히드, 케톤, 아산화질소(N₂O) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 추적자는 둘 이상의 하이드로플루오로카본을 함유하거나, 또는 하나의 하이드로플루오로카본과 하나 이상의 퍼플루오로카본의 조합을 함유하는 블렌드이다. 다른 실시 형태에서, 추적자는 적어도 하나의 CFC와 적어도 하나의 HCFC, HFC, 또는 PFC의 블렌드이다.

[0085] 추적자는 본 발명의 조성물의 임의의 회색, 오염, 또는 다른 변화의 검출이 가능하도록 미리 결정된 양으로 조성물에 첨가될 수 있다. 또한, 추적자는 경쟁 침해 제품에 대비한 특허 소유자 제품의 식별에 의해 기존 특허권을 침해하는 제품의 탐지를 가능하게 할 수 있다. 또한, 일 실시 형태에서, 추적자 화합물은 제품이 제조되는 제조 공정의 탐지를 가능하게 하여, 특정 제조 공정 화학 작용에 대한 특허 침해의 탐지를 가능하게 할 수 있다.

[0086] 본 발명의 조성물과 함께 사용될 수 있는 첨가제는 대안적으로, 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 출원 공개 제2007-0284555호에 상세하게 기재된 바와 같은, 퍼플루오로폴리에테르일 수 있다.

[0087] 비-냉매 성분에 적합한 것으로 상기에 언급된 첨가제들 중 몇몇은 잠재적인 냉매로서 확인되었음을 알 것이다. 그러나, 본 발명에 따르면, 이들 첨가제가 사용될 때, 이들은 본 발명의 냉매 혼합물의 신규하고 기본적인 특징에 영향을 주는 양으로 존재하지 않는다. 바람직하게는, 그들을 함유하는 본 발명의 냉매 혼합물 및 조성물은 HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂ 이외의 냉매를 약 0.5 중량% 이하로 함유한다.

[0088] 일 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 조성물은 원하는 양의 개별 성분들을 조합하기 위한 임의의 편리한 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 원하는 성분의 양을 칭량하고 그 후에 적절한 용기에서 그 성분들을 조합하는 것이다. 원하는 경우, 교반을 사용할 수 있다.

[0089] 본 발명의 조성물은 오존 파괴 지수가 0이고 지구 온난화 지수(GWP)가 낮다. 추가적으로, 본 발명의 조성물은 현재 사용 중인 많은 하이드로플루오로카본 냉매보다 낮으며 심지어 많은 제안된 대체 제품보다 낮은 지구 온난화 지수를 가질 것이다.

[0090] 장치 및 사용 방법

- [0091] 본 명세서에 개시된 조성물은 열전달 조성물 또는 냉매로서 유용하다. 특히, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물은 냉매로서 유용하다. 또한, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물은 냉매로서 유용하다. 또한, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물은 냉장, 공조 또는 열 펌프 시스템에서 R-410A에 대한 대체물로서 유용하다. 특히, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물은 공조 및 열 펌프 시스템 및 장치에서 R-410A에 대한 대체물로서 유용하다. 대안적으로, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물은 냉매 혼합물을 포함하는 조성물은 냉장 시스템 및 장치에서 R-410A에 대한 대체물로서 유용하다. 추가로, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물은 냉장 시스템 및 장치에서 R-410A에 대한 대체물로서 유용하다. 그리고 냉장 시스템 및 장치에서의 본 발명의 조성물의 사용은 저온 냉장 및 중온 냉장에서의 사용에 적용된다.
- [0092] 따라서, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물을 냉각될 물체 근처에서 증발시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 응축시키는 단계를 포함하는 냉각 생성 방법이 본 명세서에 개시된다. 대안적으로, 냉각 생성 방법은 HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물을 냉각될 물체 근처에서 증발시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 응축시키는 단계를 포함한다. 이 방법은, 일 실시 형태에서, 냉장, 공조 및 열 펌프에 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 냉각 방법은 냉장에 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 냉각 방법은 저온 냉장에 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 냉각 방법은 중온 냉장에 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 냉각 방법은 공조에 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 냉각 방법은 열 펌프에 사용될 수 있다.
- [0093] 다른 실시 형태에서, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물을 증발시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 가열될 물체 근처에서 응축시키는 단계를 포함하는 가열 생성 방법이 본 명세서에 개시된다. 대안적으로, 가열 생성 방법은 HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물을 증발시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 가열될 물체 근처에서 응축시키는 단계를 포함한다. 이 방법은, 일 실시 형태에서, 열 펌프에 사용된다.
- [0094] 증기-압축 냉장, 공조 및 열 펌프 시스템은 증발기, 압축기, 응축기 및 팽창 장치를 포함한다. 냉장 사이클은 다수의 단계에서 냉매를 재사용하여, 한 단계에서는 냉각 효과를, 그리고 다른 단계에서는 가열 효과를 생성한다. 그 사이클을 하기와 같이 단순히 기재할 수 있다. 액체 냉매가 팽창 장치를 통해 증발기로 들어가고, 액체 냉매는 저온에서, 외부 환경으로부터 열을 빼앗음으로써, 증발기에서 비등하여 기체를 형성하고 냉각을 생성한다. 종종 공기 또는 열전달 유체가 증발기 위로 또는 주위로 유동하여, 증발기 내에서의 냉매의 증발에 의해 야기되는 냉각 효과를 냉각될 물체로 전달한다. 저압 기체는 압축기로 들어가서 압축되어 그의 압력과 온도가 상승된다. 이어서, 고압 (압축된) 기체 냉매는 응축기로 들어가서 응축되고 그 열을 외부 환경으로 배출한다. 냉매는 팽창 장치로 복귀하며, 이를 통해 액체는 응축기 내의 고압 수준으로부터 증발기 내의 저압 수준으로 팽창하며, 따라서 사이클을 반복한다.
- [0095] 냉각 또는 가열될 물체는 냉각 또는 가열을 제공하는 것이 바람직한 임의의 공간, 위치, 물건 또는 물체로서 정의될 수 있다. 예에는 공조, 냉각 또는 가열을 필요로 하는 (개방 또는 밀폐) 공간, 예를 들어, 방, 아파트 또는 건물, 예를 들어 아파트 건물, 대학교 기숙사, 타운하우스, 또는 다른 연립 주택 또는 단독 주택, 병원, 사무용 건물, 슈퍼마켓, 대학 강의실 또는 관공서 건물 및 자동차 또는 트럭 객실이 포함된다.
- [0096] "근처에서"란, 냉매 조성물을 수용하는 시스템의 증발기 위로 이동하는 공기가 냉각될 물체 내로 또는 그 주위로 이동하도록, 상기 증발기가 냉각될 물체 내에 또는 그에 인접하게 위치되는 것을 의미한다. 가열 생성 방법에서, "근처에서"는, 증발기 위로 이동하는 공기가 가열될 물체 내로 또는 그 주위로 이동하도록, 냉매 조성물을 수용하는 시스템의 응축기가 가열될 물체 내에 또는 그에 인접하게 위치되는 것을 의미한다.
- [0097] 공조 또는 열 펌프 시스템에서 R-410A를 대체하는 방법이 제공되는데, 이 방법은 상기 R-410A 대신에 상기 공조 또는 열 펌프 시스템에 HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물로 R-410A를 대체하는 단계를 포함한다. 대안적으로, 공조 또는 열 펌프 시스템에서 R-410A를 대체하는 방법은 상기 R-410A 대신에 상기 공조 또는 열 펌프 시스템에 HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 이루어지는 냉매 혼합물을

포함하는 조성물로 R-410A를 대체하는 단계를 포함한다.

- [0098] 중중 대체 냉매는 다른 냉매를 위해 설계된 원래의 냉장 장비에서 사용될 수 있을 경우 가장 유용하다. 추가적으로, 본 명세서에 개시된 바와 같은 조성물은 시스템 변경이 최소한이거나 전혀 없이 R-410A를 위해 설계된 장비에서 R-410A에 대한 대체물로서 유용할 수 있다. 게다가, 조성물은 HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂를 포함하는 이러한 새로운 조성물을 위해 특별히 변경되거나 전적으로 제조된 장비에서 R-410A를 대체하는 데 유용할 수 있다.
- [0099] 다수의 응용에서, 개시된 조성물의 일부 실시 형태는 냉매로서 유용하며, 대체하고자 하는 냉매로서 적어도 필적하는 냉각 성능(냉각 용량을 의미함)을 제공한다.
- [0100] 일 실시 형태에서, R-410A를 대체하는 방법이 제공되는데, 이 방법은 상기 R-410A에 대한 대체물로서 HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물로 공조 또는 열 펌프 시스템을 충전하는 단계를 포함한다.
- [0101] 이 방법의 일 실시 형태에서, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물에 의해 제공되는 냉각 용량은 동일 작업 조건 하에서 R-410A에 의해 생성되는 냉각 용량으로부터 약 ±10% 이내이다. 이 방법의 다른 실시 형태에서, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물에 의해 제공되는 냉각 용량은 동일 작업 조건 하에서 R-410A에 의해 생성되는 냉각 용량으로부터 약 ±5% 이내이다. 이 방법의 다른 실시 형태에서, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂로 본질적으로 이루어지는 냉매 혼합물을 포함하는 조성물에 의해 제공되는 냉각 용량은 동일 작업 조건 하에서 R-410A에 의해 생성되는 냉각 용량으로부터 약 ±2% 이내이다.
- [0102] 추가로, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂를 포함하는 조성물을 수용하는 것을 특징으로 하는, 증발기, 압축기, 응축기 및 팽창 장치를 포함하는 공조 또는 열 펌프 시스템이 본 명세서에 개시된다.
- [0103] 다른 실시 형태에서, HFC-32, HFO-1234yf, 및 CO₂를 포함하는 조성물을 수용하는 것을 특징으로 하는, 증발기, 압축기, 응축기 및 팽창 장치를 포함하는 냉장 시스템이 본 명세서에 개시된다. 장치는 저온 냉장 또는 중온 냉장을 위해 의도될 수 있다.
- [0104] 본 발명의 조성물은 열 교환기에서 일부 온도 구배를 가질 것으로 밝혀졌다. 따라서, 열 교환기가 역류 모드(counter-current mode) 또는 역류 추세를 갖는 횡류 모드(cross-current mode)로 작동하는 경우에 시스템이 더 효율적으로 작동할 것이다. 역류 추세를 열 교환기가 역류 모드에 더 가까울수록 열전달이 더 효율적임을 의미한다. 따라서, 공조 열 교환기, 특히 증발기는 역류 추세의 일부 양상을 제공하도록 설계된다. 그러므로, 공조 또는 열 펌프 시스템이 본 명세서에서 제공되는데, 이때 상기 시스템은 역류 모드 또는 역류 추세를 갖는 횡류 모드에서 작동하는 하나 이상의 열 교환기(증발기, 응축기 또는 둘 모두)를 포함한다.
- [0105] 추가적으로, 본 발명의 조성물은 횡류 모드로 작동하는 열 교환기를 갖는 시스템에 사용될 수 있다.
- [0106] 다른 실시 형태에서, 냉장, 공조 또는 열 펌프 시스템이 본 명세서에서 제공되는데, 이때 상기 시스템은 역류 모드, 횡류 모드, 또는 역류 추세를 갖는 횡류 모드에서 작동하는 하나 이상의 열 교환기(증발기, 응축기 또는 둘 모두)를 포함한다.
- [0107] 일 실시 형태에서, 냉장, 공조 또는 열 펌프 시스템은 고정식 냉장, 공조 또는 열 펌프 시스템이다. 다른 실시 형태에서, 냉장, 공조 또는 열 펌프 시스템은 이동식 냉장, 공조 또는 열 펌프 시스템이다.
- [0108] 추가적으로, 일부 실시 형태에서, 개시된 조성물은, 물, 염 수용액(예를 들어, 염화칼슘), 글리콜, 이산화탄소, 또는 플루오르화 탄화수소 유체를 포함할 수 있는 2차 열전달 유체를 사용하여 원격 위치에 냉각을 제공하는 2차 루프(secondary loop) 시스템에서 1차 냉매로서 기능할 수 있다. 이러한 경우에는, 2차 열전달 유체는 냉각될 물체인데, 이는 상기 유체가 증발기에 인접하며, 냉각될 제2의 원격 물체로 이동하기 전에 냉각되기 때문이다.
- [0109] 공조 또는 열 펌프 시스템의 예에는 주거용 공조기, 주거용 열 펌프, 플러디드 증발 냉각기 및 직접 팽창 냉각기를 포함하는 냉각기, 이동식 공조 유닛, 제습기, 및 이들의 조합이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0110] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 이동식 냉장, 공조 또는 열 펌프 시스템은 도로, 철도, 해상 또는 항공용 운

송 유닛에 포함된 임의의 냉장, 공조기 또는 열 펌프 장치를 지칭한다. 이동식 공조 또는 열 펌프 시스템은 자동차, 트럭, 철도 차량 또는 다른 운송 시스템에 사용될 수 있다. 이동식 냉장은 트럭, 항공기, 또는 철도 차량에서의 운송 냉장을 포함할 수 있다. 또한, 임의의 이동 캐리어(moving carrier)와 무관한 시스템 - 이는 "복합"(intermodal) 시스템으로 알려짐 - 을 위한 냉장을 제공하고자 의도된 장치가 본 발명에 포함된다. 그러한 복합 시스템은 "컨테이너"(container)(해상/육상 겸용 운송)뿐만 아니라 "스왑 바디"(swap body)(도로 및 철도 겸용 운송)를 포함한다.

[0111] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 고정식 공조 또는 열 펌프 시스템은 작동 중에 제자리에 고정되는 시스템이다. 고정식 공조 또는 열 펌프 시스템은 임의의 다양한 건물 내에 결합되거나 그에 부착될 수 있다. 이러한 고정식 응용은, 냉각기, 주거용 및 고온 열 펌프를 포함하는 열 펌프, 주거용, 상업용 또는 산업용 공조 시스템을 포함하지만 이에 한정되지 않으며 창문형, 무덕트형(ductless), 덕트형(ducted), 패키지형(packaged) 터미널, 및 외장형이지만 건물에 연결되는 것들, 예를 들어, 옥상(rooftop) 시스템을 포함하는 고정식 공조 및 열 펌프일 수 있다.

[0112] 개시된 조성물이 유용할 수 있는 냉장 시스템의 예는 상업용, 산업용 또는 주거용 냉장고 및 냉동고, 제빙기, 자립형(self-contained) 쿨러 및 냉동고, 플러디드 증발 냉각기, 직접 팽창식 냉각기, 워크인 및 리치인(reach-in) 쿨러 및 냉동고, 및 조합 시스템을 포함하는 장비이다. 일부 실시 형태에서, 개시된 조성물은 슈퍼마켓 냉장 시스템에 사용될 수 있다. 또한, 고정식 응용은 1차 냉매를 사용하여 한 위치에서 냉각을 생성하고 이를 2차 열전달 유체를 통해 원격 위치로 전달하는 2차 루프 시스템을 이용할 수 있다.

[0113] 본 발명의 냉장, 공조 및 열 펌프 시스템에서, 열 교환기는 소정의 온도 한계 내에서 작동할 것이다. 공조의 경우, 일 실시 형태에서, 증발기는 약 0°C 내지 약 20°C의 중간점 온도에서 작동할 것이다. 다른 실시 형태에서, 증발기는 약 0°C 내지 약 15°C의 중간점 온도에서 작동할 것이다. 또 다른 실시 형태에서, 증발기는 약 5°C 내지 약 10°C의 중간점 온도에서 작동할 것이다.

[0114] 중온 냉장의 경우, 일 실시 형태에서, 증발기는 약 -25°C 내지 약 0°C의 중간점 온도에서 작동할 것이다. 다른 실시 형태에서, 증발기는 약 -18°C 내지 약 -1°C의 중간점 온도에서 작동할 것이다.

[0115] 저온 냉장의 경우, 일 실시 형태에서, 증발기는 약 -45°C 내지 약 -10°C의 중간점 온도에서 작동할 것이다. 다른 실시 형태에서, 증발기는 약 -40°C 내지 약 -18°C의 중간점 온도에서 작동할 것이다.

[0116] 일 실시 형태에서, 응축기는 약 15°C 내지 약 60°C의 평균 온도에서 작동할 것이다. 다른 실시 형태에서, 응축기는 약 20°C 내지 약 60°C의 중간점 온도에서 작동할 것이다. 다른 실시 형태에서, 응축기는 약 20°C 내지 약 50°C의 중간점 온도에서 작동할 것이다.

[0117] **실시예**

[0118] 본 명세서에서 개시된 개념은 하기의 실시예에서 추가로 기재될 것이며, 이는 청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 한정하지 않는다.

[0119] **실시예**

[0120] **냉각 성능**

[0121] 본 발명의 조성물을 위한 공조 및 열 펌프 장치에 대한 전형적인 조건에서의 냉각 성능을 결정하고, R-410A와 비교하여 표 1에 나타내었다. GWP 값은 문헌[Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report, Working Group I, 2007]으로부터의 것이다 (AR4). 평균 온도 구배(증발기 내의 온도 구배와 응축기 내의 온도 구배의 평균), 냉각 용량, 및 압축기 배출 온도를 하기 특정 조건에서 본 발명의 조성물에 대한 물리적 특성 측정으로부터 계산한다:

[0122] 증발기 온도 50°F (10°C)

[0123] 응축기 온도 115°F (46.1°C)

[0124] 과열의 양 20°F (11.1 K)

[0125] 과냉의 양 15°F (8.3 K)

[0126] 압축기 효율 70%

[0127] [표 1]

조성물 (중량%)	GWP (AR4)	평균 온도 구배 (°C)	R-410A에 대한 상대 냉각 용량 (%)	R-410A에 대한 상대 COP (%)	압축기 배출 온도 (°C)
R-410A (100)	2088	0.1	100	100	81.5
비교용 조성물					
R32/R1234yfCO₂ (중량%)					
40/51/9	272	8.3	98%	98%	74
21.5/75.5/3	148	8.4	72%	101%	65
21.5/72.5/6	148	10.5	79%	100%	68
21.5/69.5/9	148	12.3	86%	100%	71
R32/R1234yf					
59/41	400	1.9	92%	103%	84
58/42	393	2.0	92%	103%	84
57/43	386	2.1	91%	103%	84
56/44	380	2.2	91%	103%	83
55/45	373	2.3	90%	103%	83
R32/R1234yfCO₂ (중량%)					
59/41/1	400	2.4	94%	102%	85
59/39/2	400	2.9	96%	102%	86
59/38/3	400	3.5	99%	102%	87
59/37/4	399.8	3.9	101%	102%	87
59/36/5	399.7	4.4	103%	101%	88
59/35/6	400	4.8	105%	101%	89
59/34/7	400	5.3	107%	101%	90
59/33/8	400	5.7	109%	100%	90
58/41/1	393	2.5	94%	102%	85
58/40/2	393	3.0	96%	102%	86
58/39/3	393	3.5	98%	102%	86
58/38/4	393	4.0	100%	102%	87
58/37/5	393	4.5	102%	101%	88
58/36/6	393	4.9	104%	101%	89
58/35/7	393	5.4	107%	101%	89
58/34/8	393	5.8	109%	100%	90
57/39/4	386	4.1	98%	102%	85
56/40/4	380	4.2	98%	102%	85
55/40/5	373	4.8	99%	101%	85
54/42/4	366	4.4	97%	102%	84
53/41/6	359	5.5	100%	101%	85
52/42/6	353	5.6	99%	101%	84
51/43/6	346	5.7	99%	101%	84
50/45/5	339	5.4	96%	101%	83
49/46/5	333	5.5	96%	101%	83

[0128]

조성물 (중량%)	GWP (AR4)	평균 온도 구배 (°C)	R-410A에 대한 상대 냉각 용량 (%)	R-410A에 대한 상대 COP (%)	압축기 배출 온도 (°C)
48/47/5	326	5.7	95%	101%	83
47/48/5	319	5.8	94%	101%	82
46/49/5	313	6.0	94%	101%	82
45/48/7	306	7.0	97%	101%	83
44/53/3	299	5.2	90%	102%	83
44/52/4	299	5.7	92%	102%	83
44/51/5	299	6.2	94%	101%	84
44/50/6	299	6.7	97%	101%	85
44/49/7	299	7.2	99%	101%	86
44/48/8	299	7.7	101%	100%	87
43/53/4	286	6.4	91%	99%	81
43/52/5	286	6.9	93%	99%	81
43/51/6	286	7.3	95%	98%	82
43/50/7	286	7.8	97%	98%	82
43/49/8	292	5.8	90%	100%	80
42/53/5	292	6.3	92%	99%	81
42/52/6	292	6.7	94%	99%	82
42/51/7	292	7.2	96%	98%	82
42/50/8	292	7.6	97%	98%	83

[0129]

[0130]

표 1에 제공된 본 발명의 모든 조성물은, 8°C 미만의 평균 온도 구배를 제공하고 R-410A와 비교하여 합리적인 압축기 배출 온도를 가지면서, R-410A에 대한 용적 용량으로부터 ±10% 이내의 용적 용량을 제공한다. 표 1의 조성물 중 다수가 R-410A에 대한 용적 용량으로부터 ±5% 이내의 용적 용량을 제공한다. 추가적으로, 표 1의 조성물 중 일부가 R-410A에 대한 용적 용량으로부터 ±2% 이내의 용적 용량을 제공한다. 그리고, 모든 조성물이 (R-410A에 비교한 COP로서) 탁월한 에너지 효율을 나타내는데, 이는 본 발명의 조성물 중 다수가 R-410A에 비해 개선된 것이다.

[0131]

선택된 실시 형태

[0132]

실시 형태 A1: 다이플루오로메탄, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, R-410A를 대체하기 위한 냉매 혼합물을 포함하는 조성물.

[0133]

실시 형태 A2: R-410A를 대체하기 위한 냉매 혼합물을 포함하며, 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 약 59 중량%의 다이플루오로메탄, 약 33 내지 약 53 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 1 내지 약 9 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1의 조성물.

[0134]

실시 형태 A3: 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 약 59 중량%의 다이플루오로메탄, 약 35 내지 약 51 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 2 내지 약 9 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1 및 실시 형태 A2 중 임의의 실시 형태의 조성물.

- [0135] 실시 형태 A4: 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 59 중량%의 다이플루오로메탄, 약 37 내지 48 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 3 내지 9 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A3 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0136] 실시 형태 A5: 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 47 중량%의 다이플루오로메탄, 약 40 내지 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 3 내지 9 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A4 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0137] 실시 형태 A6: 상기 냉매 혼합물은 약 44 내지 47 중량%의 HFC-32, 약 40 내지 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 5 내지 9 중량%의 CO₂로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A5 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0138] 실시 형태 A7: 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 45 중량%의 다이플루오로메탄, 약 46 내지 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 6 내지 9 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A6 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0139] 실시 형태 A8: 상기 냉매 혼합물은 약 42 내지 44 중량%의 다이플루오로메탄, 약 48 내지 51 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 7 내지 9 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A7 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0140] 실시 형태 A9: 상기 냉매 혼합물은 약 44 중량%의 다이플루오로메탄, 약 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 7 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A8 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0141] 실시 형태 A10: 상기 냉매 혼합물은 약 47 내지 약 59 중량%의 다이플루오로메탄, 약 37 내지 약 49 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 3 내지 약 8 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1의 조성물.
- [0142] 실시 형태 A11: 상기 냉매 혼합물은 약 52 내지 약 59 중량%의 다이플루오로메탄, 약 37 내지 약 42 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 3 내지 약 6 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1 및 실시 형태 A10 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0143] 실시 형태 A12: 상기 냉매 혼합물은 약 58 중량%의 다이플루오로메탄, 약 38 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 4 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1, 실시 형태 A10 및 실시 형태 A11 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0144] 실시 형태 A13: 상기 냉매 혼합물은 약 58 중량%의 다이플루오로메탄, 약 38 중량%의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 약 4 중량%의 이산화탄소로 본질적으로 이루어지는, 실시 형태 A1, 및 실시 형태 A10 내지 실시 형태 A12 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0145] 실시 형태 A14: 윤활제, 염료, 가용화제, 상용화제, 안정제, 추적자, 마모방지제, 극압제, 부식 및 산화억제제, 금속 표면 에너지 감소제, 금속 표면 불활성화제, 자유 라디칼 포착제, 거품 제어제, 점도 지수 개선제, 유동점 강하제, 세제, 점도 조정제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A13 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0146] 실시 형태 A15: 광유, 알킬벤젠, 폴리올 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리비닐 에테르, 폴리카르보네이트, 퍼플루오로폴리에테르, 합성 파라핀, 합성 나프텐, 폴리알파-올레핀, 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 윤활제를 추가로 포함하는, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A13 중 임의의 실시 형태의 조성물.
- [0147] 실시 형태 A16: 상기 윤활제는 광유, 알킬벤젠, 폴리올 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리비닐 에테르, 폴리카르보네이트, 퍼플루오로폴리에테르, 합성 파라핀, 합성 나프텐, 폴리알파-올레핀, 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는, 실시 형태 A14의 조성물.
- [0148] 실시 형태 B1: 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A12 중 임의의 실시 형태의 조성물을 응축시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 냉각될 물체 근처에서 증발시키는 단계를 포함하는, 냉각 생성 방법.
- [0149] 실시 형태 B2: 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A12 중 임의의 실시 형태의 조성물을 증발시키는 단계, 및 그 후에 상기 조성물을 가열될 물체 근처에서 응축시키는 단계를 포함하는, 가열 생성 방법.

- [0150] 실시 형태 C1: 공조 또는 열 펌프 시스템에서 R-410A를 대체하는 방법으로서, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A12 중 임의의 실시 형태의 조성물을 상기 공조 또는 열 펌프 시스템에서 상기 R-410A에 대한 대체물로서 시스템에 제공하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0151] 실시 형태 C2: 냉장 시스템에서 R-410A를 대체하는 방법으로서, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A12 중 임의의 실시 형태의 조성물을 상기 공조 또는 열 펌프 시스템에서 상기 R-410A에 대한 대체물로서 시스템에 제공하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0152] 실시 형태 C3: 상기 시스템은 증발기를 포함하고, 상기 증발기는 약 0℃ 내지 약 20℃의 중간점 온도로 작동하는, 실시 형태 C1의 방법.
- [0153] 실시 형태 C4: 상기 시스템은 증발기를 포함하고, 상기 증발기는 약 -45℃ 내지 약 -10℃의 중간점 온도로 작동하는, 실시 형태 C2의 방법.
- [0154] 실시 형태 C5: 상기 시스템은 증발기를 포함하고, 상기 증발기는 약 -25℃ 내지 약 0℃의 중간점 온도로 작동하는, 실시 형태 C2의 방법.
- [0155] 실시 형태 D1: 증발기, 압축기, 응축기 및 팽창 장치를 포함하는 공조 또는 열 펌프 시스템으로서, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A12 중 임의의 실시 형태의 조성물을 수용하는 것을 특징으로 하는, 공조 또는 열 펌프 시스템.
- [0156] 실시 형태 D2: 역류 모드, 횡류 모드, 또는 역류 추세를 갖는 횡류 모드로 작동하는 하나 이상의 열 교환기를 포함하는, 실시 형태 D1의 공조 또는 열 펌프 시스템.
- [0157] 실시 형태 D3: 증발기, 압축기, 응축기 및 팽창 장치를 포함하는 냉장 시스템으로서, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A12 중 임의의 실시 형태의 조성물을 수용하는 것을 특징으로 하는, 냉장 시스템.
- [0158] 실시 형태 D4: 역류 모드, 횡류 모드, 또는 역류 추세를 갖는 횡류 모드로 작동하는 하나 이상의 열 교환기를 포함하는, 실시 형태 D3의 냉장 시스템.
- [0159] 실시 형태 D5: 상기 시스템은 저온 냉장 시스템을 포함하고, 상기 증발기는 약 -45℃ 내지 약 -10℃의 중간점 온도에서 작동하는, 실시 형태 D3 또는 실시 형태 D4의 냉장 시스템.
- [0160] 실시 형태 D6: 상기 시스템은 중온 냉장 시스템을 포함하고, 상기 증발기는 약 -25℃ 내지 약 0℃의 중간점 온도에서 작동하는, 실시 형태 D3 또는 실시 형태 D4의 냉장 시스템.
- [0161] 실시 형태 D7: 상기 증발기는 약 0℃ 내지 약 20℃의 중간점 온도로 작동하는, 실시 형태 D1 또는 실시 형태 D2의 공조 또는 열 펌프 시스템.
- [0162] 실시 형태 E1: 냉매 혼합물은 GWP가 400 이하인, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A12 중 임의의 실시 형태의 조성물, 실시 형태 B1 또는 실시 형태 B2의 방법, 실시 형태 C1 내지 실시 형태 C5의 방법, 또는 실시 형태 D1 내지 실시 형태 D7 중 임의의 실시 형태의 시스템.
- [0163] 실시 형태 E2: 냉매 혼합물은 GWP가 300 이하인, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A12 중 임의의 실시 형태의 조성물, 실시 형태 B1 또는 실시 형태 B2의 방법, 실시 형태 C1 내지 실시 형태 C5의 방법, 또는 실시 형태 D1 내지 실시 형태 D7 중 임의의 실시 형태의 시스템.