



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106133109 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 201580014159.1

(22) 申请日 2015.03.17

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106133109 A

(43) 申请公布日 2016.11.16

(30) 优先权数据

2014-054590 2014.03.18 JP

2014-127746 2014.06.20 JP

2014-148349 2014.07.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2015/057902 2015.03.17

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02015/141677 JA 2015.09.24

(73) 专利权人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 上野胜也 藤井胜也 山本博志

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 胡烨 刘多益

(51) Int.Cl.

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102533392 A, 2012.07.04

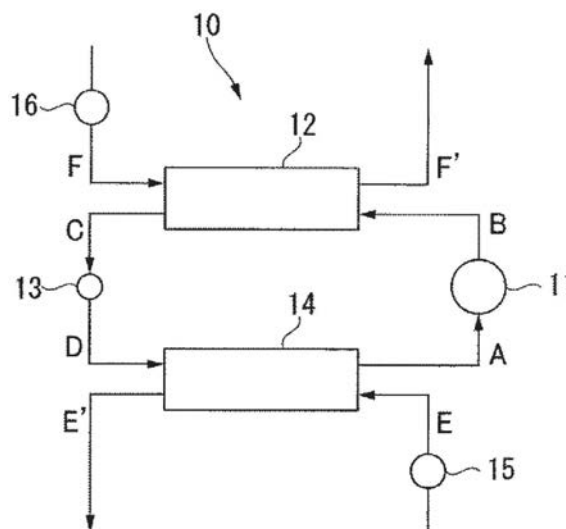
审查员 李洋

(54) 发明名称

热循环系统用组合物以及热循环系统

(57) 摘要

本发明提供对臭氧层的影响小、温室效应系数小、稳定性和耐久性优良的热循环系统用组合物以及热循环系统。所述组合物是包含含有三氟乙烯和二氟甲烷的工作介质、和磷酸酯的热循环系统用组合物,由汉森溶解度参数的值求出的工作介质和磷酸酯的相互作用距离(Ra)在15以下。



1. 热循环系统用组合物,它是包含含有三氟乙烯和二氟甲烷的工作介质、和磷酸酯的热循环系统用组合物,其特征在于,由所述工作介质和所述磷酸酯的汉森溶解度参数的值求出的工作介质和磷酸酯的相互作用距离 $R_a$ 在10以下,所述磷酸酯是选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、二(2-乙基己基)酸式磷酸酯中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的热循环系统用组合物,其特征在于,相对于100质量%的工作介质,磷酸酯的含有比例为0.01~10质量%。

3. 如权利要求1或2所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述工作介质中三氟乙烯和二氟甲烷的质量比、即三氟乙烯/二氟甲烷为1/99~99/1。

4. 如权利要求1或2所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述工作介质还含有选自2,3,3,3-四氟丙烯和1,3,3,3-四氟丙烯中的至少一种的氢氟烯烃。

5. 如权利要求4所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述工作介质含有三氟乙烯、二氟甲烷和2,3,3,3-四氟丙烯,相对于三氟乙烯、二氟甲烷和2,3,3,3-四氟丙烯的总量,这三种成分的比例如下所述:

10质量%  $\leq$  三氟乙烯  $<$  75质量%

5质量%  $\leq$  二氟甲烷  $\leq$  75质量%

0质量%  $<$  2,3,3,3-四氟丙烯  $\leq$  50质量%。

6. 如权利要求4所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述工作介质含有三氟乙烯、二氟甲烷和1,3,3,3-四氟丙烯,相对于三氟乙烯、二氟甲烷和1,3,3,3-四氟丙烯的总量,这三种成分的比例如下所述:

10质量%  $\leq$  三氟乙烯  $\leq$  80质量%

5质量%  $\leq$  二氟甲烷  $\leq$  80质量%

5质量%  $\leq$  1,3,3,3-四氟丙烯  $\leq$  45质量%。

7. 热循环系统,其特征在于,使用了权利要求1~6中任一项所述的热循环系统用组合物。

8. 如权利要求7所述的热循环系统,其特征在于,所述热循环系统为冷冻·冷藏机器、空调机器、发电系统、热输送装置或二次冷却机。

## 热循环系统用组合物以及热循环系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及热循环系统用组合物以及使用了该组合物的热循环系统。

### 背景技术

[0002] 在本说明书中,对于卤化烃,将其化合物的简称记述在化合物名称之后的括号内,在本说明书中根据需要使用其简称以代替化合物名称。

[0003] 以往,作为冷冻机用制冷剂、空调机器用制冷剂、发电系统(废热回收发电等)用工作介质、潜热输送装置(热管等)用工作介质、二次冷却介质等热循环系统用工作介质,使用了一氯三氟甲烷、二氯二氟甲烷等氯氟烃(CFC),一氯二氟甲烷等氢氯氟烃(HCFC)。但是,CFC和HCFC被指出对平流层的臭氧层存在影响,现在成为了被限制的对象。

[0004] 于是,作为热循环用工作介质,使用了对臭氧层影响小的二氟甲烷(HFC-32)、四氟乙烷、五氟乙烷(HFC-125)等氢氟烃(HFC)。但是,HFC被指出虽然对臭氧层的影响小,但是温室效应系数(以下称作GWP)高,可能是全球变暖的原因。因此,作为热循环系统用的工作介质,迫切需要开发对臭氧层的影响小且GWP低的工作介质。

[0005] 最近,由于容易被空气中的OH自由基分解,因此提出了将对臭氧层影响很小且GWP小的具有碳-碳双键的氢氟烯烃(HFO)作为热循环系统用工作介质。

[0006] 作为使用了这种HFO的工作介质,例如在专利文献1中公开了关于使用了具有上述特性的同时、还具有优良的循环性能的1,1,2-三氟乙烯(HFO-1123)的工作介质的技术。专利文献1中,还以提高该工作介质的不燃性和循环性能等为目的,尝试了将HFO-1123与各种HFC和HFO组合的工作介质。

[0007] 但是,HFO-1123在高温、高压条件下可能发生自分解反应,在实际使用含有HFO-1123的组合物时,在提高使用了HFO-1123的工作介质的耐久性的方面存在问题。

[0008] 进一步,HFO-1123是分子中含有不饱和键的化合物,由于在大气中是寿命非常短的化合物,因此在热循环的重复压缩、加热条件下,存在与以往的称作HFC和HCFC的饱和的HFC和HCFC相比稳定性更差的问题。

[0009] 因此,针对在将HFO-1123作为工作介质使用的热循环系统内充分利用HFO-1123具有的优良的循环性能的同时、能够提高稳定性并高效地运行热循环系统的方法存在需求。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:国际公开第2012/157764号

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 本发明的目的在于提供对臭氧层的影响小、GWP小、稳定性和耐久性优良的热循环系统用组合物以及热循环系统。

[0015] 解决技术问题所采用的技术方案

[0016] 本发明提供具有以下的[1]～[12]中记载的构成的热循环系统用组合物以及热循环系统。

[0017] [1]热循环系统用组合物,它是包含含有三氟乙烯和二氟甲烷的工作介质、和磷酸酯的热循环系统用组合物,其中,由汉森溶解度参数的值求出的工作介质和磷酸酯的相互作用距离(Ra)在15以下。

[0018] [2][1]中记载的热循环系统用组合物,其中,相对于工作介质100质量%的磷酸酯的含有比例为0.01～10质量%。

[0019] [3][1]或[2]中记载的热循环系统用组合物,其中,磷酸酯是磷酸三酯、酸式磷酸单酯或酸式磷酸二酯。

[0020] [4][3]中记载的热循环系统用组合物,其中,磷酸三酯是三烷基磷酸酯或三芳基磷酸酯。

[0021] [5][3]中记载的热循环系统用组合物,其中,酸式磷酸单酯是单烷基酸式磷酸酯或单芳基酸式磷酸酯。

[0022] [6][3]中记载的热循环系统用组合物,其中,酸式磷酸二酯是二烷基酸式磷酸酯或二芳基酸式磷酸酯。

[0023] [7][1]～[6]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述工作介质中三氟乙烯和二氟甲烷的质量比(三氟乙烯/二氟甲烷)为1/99～99/1。

[0024] [8][1]～[7]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述工作介质还含有选自2,3,3,3-四氟丙烯和1,3,3,3-四氟丙烯中的至少一种的氢氟烯烃。

[0025] [9][8]中记载的热循环系统用组合物,其中,所述工作介质含有三氟乙烯、二氟甲烷和2,3,3,3-四氟丙烯,相对于三氟乙烯、二氟甲烷和2,3,3,3-四氟丙烯的总量,这三种成分的比例如下所述:

[0026] 10质量% $\leq$ 三氟乙烯 $<$ 75质量%

[0027] 5质量% $\leq$ 二氟甲烷 $\leq$ 75质量%

[0028] 0质量% $<$ 2,3,3,3-四氟丙烯 $\leq$ 50质量%。

[0029] [10][8]中记载的热循环系统用组合物,其中,所述工作介质含有三氟乙烯、二氟甲烷和1,3,3,3-四氟丙烯,相对于三氟乙烯、二氟甲烷和1,3,3,3-四氟丙烯的总量,这三种成分的比例如下所述:

[0030] 10质量% $\leq$ 三氟乙烯 $\leq$ 80质量%

[0031] 5质量% $\leq$ 二氟甲烷 $\leq$ 80质量%

[0032] 5质量% $\leq$ 1,3,3,3-四氟丙烯 $\leq$ 45质量%。

[0033] [11]使用了[1]～[10]中任一项记载的热循环系统用组合物的热循环系统。

[0034] [12][11]中记载的热循环系统,其中,所述热循环系统为冷冻·冷藏机器、空调机器、发电系统、热输送装置或二次冷却机。

[0035] 发明效果

[0036] 本发明的热循环系统用组合物对臭氧层的影响小、GWP低、稳定性和耐久性优良。

[0037] 另外,本发明的热循环系统由于使用了本发明的热循环系统用组合物,所以对臭氧层的影响小、GWP低、稳定性和耐久性优良。

## 附图说明

[0038] 图1是表示作为本发明的热循环系统的一个示例的冷冻循环系统的结构示意图。

[0039] 图2是将图1的冷冻循环系统中的工作介质的状态变化以压力-焓线图记载的循环图。

## 具体实施方式

[0040] 本说明书中,GWP是政府间气候变化专业委员会(IPCC)第4次评价报告书(2007年)中所示的100年的值,或按照该方法测定的100年的值。

[0041] [热循环系统用组合物]

[0042] 本发明的热循环系统用组合物包含含有三氟乙烯(HFO-1123)和二氟甲烷(HFC-32)的工作介质、和特定的磷酸酯,根据需要还可含有润滑油、稳定剂、泄漏检测物质等。

[0043] 作为使用了本发明的热循环系统用组合物的热循环系统,可无特别限制地使用基于冷凝器和蒸发器等热交换器的热循环系统。热循环系统,例如冷冻循环中具有下述结构:用压缩机将气态的工作介质压缩,用冷凝器冷却来制备压力高的液体,使用膨胀阀降低压力、用蒸发器进行低温气化而通过气化热来夺取热量。

[0044] 如果在这种热循环系统中单独使用HFO-1123作为工作介质,则在特定的温度条件、压力条件下,HFO-1123可能发生自分解反应。本发明的热循环系统用组合物中,如果HFC-32和特定的磷酸酯共存,则在抑制HFO-1123的自分解反应的同时能够长期发挥循环性能。

[0045] 以下,对本发明的热循环系统用组合物含有的各成分进行说明。

[0046] <工作介质>

[0047] 本发明的工作介质含有HFO-1123和HFC-32,根据需要还可含有其他化合物。

[0048] 已知在高温下或高压下如果存在火源,则HFO-1123发生伴随着剧烈的温度、压力上升的连锁自分解反应。本发明的工作介质中,通过将HFO-1123与HFC-32混合而抑制HFO-1123的含有比例来形成混合物,能够抑制自分解反应。

[0049] 此处,本发明的热循环用工作介质在用于热循环系统时的压力条件通常是5.0MPa以下左右。因此,通过使由HFO-1123和HFC-32构成的热循环用工作介质在5.0MPa的压力条件下不具有自分解性,能够得到在用于热循环系统时的一般的温度条件下稳定性高的工作介质。

[0050] 另外,考虑到在发生热循环系统机器的故障等难以预料的情况时,通过形成在7.0MPa左右的压力下不具有自分解性的组合物,能够得到稳定性更高的工作介质。

[0051] 另外,本发明的工作介质即使是具有自分解性的组合物,也能根据使用条件通过充分小心地进行操作以在热循环系统中使用。

[0052] 工作介质中HFO-1123和HFC-32的质量比(HFO-1123/HFC-32)从工作介质的GWP小、且循环性能优良的方面考虑,优选1/99~99/1,进一步从抑制HFO-1123的自分解反应的观点以及与磷酸酯的相容性优良的观点出发,更优选10/90~60/40,特别优选20/80~50/50。

[0053] HFO-1123和HFC-32在任意范围内均形成近似共沸混合物。因此,本发明的工作介质的温度梯度极小。此处,温度梯度是衡量混合物的工作介质的由液相、气相组成的差异的指标。温度梯度定义为热交换器、例如蒸发器中蒸发的或冷凝器中冷凝的起始温度和终止

温度不同的性质。共沸混合物中,温度梯度为0,近似共沸混合物中,温度梯度极为接近于0。

[0054] 如果温度梯度大,则存在例如蒸发器的入口温度降低而导致结霜的可能性增高的问题。进一步,在热循环系统中,为了提高热交换效率而通常使热交换器中流动的工作介质和水及空气等热源流体形成对流,在稳定运转状态下该热源流体的温度差小,因此在温度梯度大的非共沸混合物的情况下,难以得到能量效率良好的热循环系统。因此,将混合物作为工作介质使用时,期望是具有合适的温度梯度的工作介质。

[0055] 进一步,如果是近似共沸混合物,则工作介质从热循环系统泄漏时,热循环系统内的工作介质组成无变化,容易恢复至初期状态的工作介质组成。

[0056] 本发明的工作介质(100质量%)中的HF0-1123和HFC-32的合计含有比例优选在70质量%以上,更优选在80质量%以上,特别优选在90质量%以上。HF0-1123和HFC-32的合计含有比例如果是所述范围,则组成变化极小而能使温度梯度变小,并能够得到GWP等各种特性的平衡良好的工作介质。

[0057] 含有HF0-1123( $GWP=0.3$ )和HFC-32( $GWP=675$ )的工作介质整体的GWP,从对全球变暖的影响考虑,优选在400以下,更优选在385以下,特别优选在340以下。混合物的GWP以根据组成质量的加权平均数表示。

[0058] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的工作介质除HF0-1123和HFC-32之外也可含有通常作为工作介质使用的其他化合物。作为其他化合物,例如可例举HFC-32以外的HFC、HF0-1123以外的HF0(具有碳-碳双键的HFC),这些化合物以外的与HF0-1123和HFC-32共同气化、液化的其他成分等。作为其他化合物,优选HFC-32以外的HFC以及HF0-1123以外的HF0。本发明的工作介质在含有其他化合物的情况下,其含有比例优选在30质量%以下,更优选在20质量%以下,特别优选在10质量%以下。但是,后述的HF0-1234yf以及HF0-1234ze(Z,E)的含量不受上述限制。

[0059] 作为HFC-32以外的HFC,从对臭氧层的影响小、且GWP低的观点出发,优选碳数1~5的HFC。HFC既可以是直链状,也可以是支链状,还可以是环状。

[0060] 作为HFC-32以外的HFC,可例举二氟乙烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷(HFC-125)、五氟丙烷、六氟丙烷、七氟丙烷、五氟丁烷、七氟环戊烷等。

[0061] 其中,从对臭氧层影响小、且循环特性优良的观点出发,优选1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)以及HFC-125,更优选HFC-32、HFC-152a、HFC-134a以及HFC-125。HFC可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0062] 作为HF0-1123以外的HF0、以及作为HF0-1123以外的任意成分的HF0,也优选从与上述HFC相同的观点出发进行选择。另外,即便不是HF0-1123,只要是HF0,则GWP在数量级上低于HFC。因此,作为与HF0-1123组合的HF0-1123以外的HF0,相比于考虑GWP,更优选特别注意上述工作介质的循环性能得到提高且温度梯度停留在适当的范围内来进行适当选择。

[0063] 作为HF0-1123以外的HF0,可例举2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、1,2-二氟乙烯(HF0-1132)、2-氟丙烯(HF0-1261yf)、1,1,2-三氟丙烯(HF0-1243yc)、1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye)、1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)、3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)等。

[0064] 另外,HF0-1225ye和HF0-1234ze中分别存在顺式体(Z体)和反式体(E体)这两种立体异构体,以下在区分两者时,记为HF0-1225ye(Z)、HF0-1225ye(E)、HF0-1234ze(Z)、HF0-

1234ze (E)。另外,不对两者进行区分且可以是两者的混合物的情况下,以 (Z,E) 表示。

[0065] 其中,作为HF0-1123以外的HF0,从具有高临界温度、耐久性和循环性能优良的观点出发,优选HF0-1234yf (GWP=4)、HF0-1234ze (E)、HF0-1234ze (Z) ((E)体和(Z)体的GWP均为6),更优选HF0-1234yf。HF0-1123以外的HF0可单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0066] 作为除此以外的与HF0-1123和HFC-32共同气化和液化的其他成分,可含有二氧化碳、烃、氯氟烯烃(CFO)、氢氯氟烯烃(HCFO)等。

[0067] 作为烃,可例举丙烷、丙烯、环丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷等。烃可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。在工作介质含有烃的情况下,其含量比例相对于工作介质100质量%为低于10质量%,优选1~5质量%,更优选3~5质量%。若烃为下限值以上,则工作介质中矿物类润滑油的相容性更为良好。

[0068] 作为CFO,可例举氯氟丙烯、氯氟乙烯等,从防止大幅降低工作介质的循环性能并容易抑制工作介质的可燃性的观点出发,优选1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯(CFO-1214ya)、1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烯(CFO-1214yb)、1,2-二氯-1,2-二氟乙烯(CFO-1112)。CFO可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0069] 在工作介质含有CFO的情况下,其含有比例相对于工作介质100质量%为低于10质量%,优选1~8质量%,更优选2~5质量%。若CFO的含有比例在下限值以上,则容易抑制工作介质的可燃性。若CFO的含有比例在上限值以下,则容易获得良好的循环性能。

[0070] 作为HCFO,可例举氢氯氟丙烯和氢氯氟乙烯等。从防止大幅降低工作介质的循环性能并容易抑制工作介质的可燃性的观点出发,作为HCFO,优选1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCFO-1224yd)、1-氯-1,2-二氟乙烯(HCFO-1122)。HCFO可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0071] 在上述工作介质含有HCFO的情况下,工作介质100质量%中的HCFO的含有比例低于10质量%,优选1~8质量%,更优选2~5质量%。若HCFO的含有比例在下限值以上,则容易抑制工作介质的可燃性。若HCFO的含有比例在上限值以下,则容易获得良好的循环性能。

[0072] 在本发明的工作介质含有HF0-1123、HF0-1234yf和HFC-32的情况下,优选为下述组成范围。

[0073]  $10\text{质量}\% \leq \text{HF0-1123} < 75\text{质量}\%$

[0074]  $0\text{质量}\% < \text{HF0-1234yf} \leq 50\text{质量}\%$

[0075]  $5\text{质量}\% \leq \text{HFC-32} \leq 75\text{质量}\%$

[0076] 本发明的工作介质在含有HF0-1123、HF0-1234yf以及HFC-32时,优选组成范围(P)如下所示。

[0077] <组成范围(P)>

[0078]  $70\text{质量}\% \leq \text{HF0-1123} + \text{HF0-1234yf}$

[0079]  $30\text{质量}\% \leq \text{HF0-1123} \leq 80\text{质量}\%$

[0080]  $\text{HF0-1234yf} \leq 40\text{质量}\%$

[0081]  $5\text{质量}\% \leq \text{HFC-32} \leq 30\text{质量}\%$

[0082]  $\text{HF0-1123}/\text{HF0-1234yf} \leq 95/5\text{质量}\%$

[0083] 具有上述组成的工作介质是HF0-1123、HF0-1234yf和HFC-32各自具有的特性得到良好平衡的发挥、且抑制了各自具有的缺点的工作介质。即,该工作介质是GWP被抑制为极

低水平的、在用于热循环时由于温度梯度小且具有一定的能力和效率而能够获得良好的循环性能的工作介质。

[0084] 作为本发明的工作介质的更优选的组成,可例举相对于HF0-1123、HF0-1234yf和HFC-32的总量,HF0-1123的含量比例为30~70质量%、HF0-1234yf的含量比例为4~40质量%以及HFC-32的含量比例为5~30质量%、且相对于工作介质总量的HF0-1123的含量在70摩尔%以下的组成。所述范围的工作介质不仅上述效果得到提高,HF0-1123的自分解反应也得到抑制,是耐久性高的工作介质。从相对效率系数的观点出发,HFC-32的含量更优选在8质量%以上。

[0085] 另外,在本发明的工作介质含有HF0-1123、HF0-1234yf和HFC-32时,其他的优选组成是HF0-1123的含量相对于工作介质总量在70摩尔%以下的组成。如果是该范围,则HF0-1123的自分解反应被抑制,能得到耐久性高的工作介质。

[0086] 上述其他的优选组成中,进一步优选的组成范围(R)在以下示出。

[0087] <组成范围(R)>

[0088]  $10\text{质量}\% \leq \text{HF0-1123} < 70\text{质量}\%$

[0089]  $0\text{质量}\% < \text{HF0-1234yf} \leq 50\text{质量}\%$

[0090]  $30\text{质量}\% < \text{HFC-32} \leq 75\text{质量}\%$

[0091] 具有上述组成的工作介质是HF0-1123、HF0-1234yf和HFC-32各自具有的特性得到良好平衡的发挥、且抑制了各自具有的缺点的工作介质。即,GWP被抑制在低水平且耐久性得到确保的、在用于热循环时由于温度梯度小且具有高能力和效率而能够获得良好的循环性能的工作介质。

[0092] 具有上述组成范围(R)的工作介质的优选范围在以下示出。

[0093]  $20\text{质量}\% \leq \text{HF0-1123} < 70\text{质量}\%$

[0094]  $0\text{质量}\% < \text{HF0-1234yf} \leq 40\text{质量}\%$

[0095]  $30\text{质量}\% < \text{HFC-32} \leq 75\text{质量}\%$

[0096] 具有上述组成的工作介质是HF0-1123、HF0-1234yf和HFC-32各自具有的特性得到平衡特别良好的发挥、且抑制了各自具有的缺点的工作介质。即,GWP被抑制在低水平且耐久性得到确保的、在用于热循环时由于温度梯度更小且具有更高的能力和效率而能够获得良好的循环性能的工作介质。

[0097] 具有上述组成范围(R)的工作介质的更优选的组成范围在以下示出。

[0098] <组成范围(L)>

[0099]  $20\text{质量}\% \leq \text{HF0-1123} < 70\text{质量}\%$

[0100]  $0\text{质量}\% < \text{HF0-1234yf} \leq 40\text{质量}\%$

[0101]  $30\text{质量}\% < \text{HFC-32} \leq 44\text{质量}\%$

[0102] 进一步优选以下的组成范围。

[0103] <组成范围(M)>

[0104]  $20\text{质量}\% \leq \text{HF0-1123} < 70\text{质量}\%$

[0105]  $5\text{质量}\% \leq \text{HF0-1234yf} \leq 40\text{质量}\%$

[0106]  $30\text{质量}\% < \text{HFC-32} \leq 44\text{质量}\%$

[0107] 具有上述组成范围(R)的更优选的组成范围的工作介质是HF0-1123、HF0-1234yf



和HFC-32各自具有的特性得到平衡特别良好的发挥、且抑制了各自具有的缺点的工作介质。即,该工作介质是GWP上限被抑制在300以下且耐久性得到确保的、在用于热循环时由于温度梯度为低于5.8的低值且相对效率系数和相对冷冻能力接近1而能够获得良好的循环性能的工作介质。如果落入该范围,则温度梯度的上限降低,相对效率系数 $\times$ 相对冷冻能力的下限提高。从相对效率系数大的观点出发,更优选为8质量% $\leq$ HF0-1234yf。另外,从相对冷冻能力大的观点出发,更优选HF0-1234yf $\leq$ 35质量%。

[0108] 本发明的工作介质在含有HF0-1123、HF0-1234ze以及HFC-32时,优选组成范围(W)在以下示出。

[0109] <组成范围(W)>

[0110] 10质量% $\leq$ HF0-1123 $\leq$ 80质量%

[0111] 5质量% $\leq$ HFC-32 $\leq$ 80质量%

[0112] 5质量% $\leq$ HF0-1234ze $\leq$ 45质量%

[0113] 具有上述组成的工作介质是HF0-1123、HF0-1234ze和HFC-32各自具有的特性得到平衡特别良好的发挥、且抑制了各自具有的缺点的工作介质。即,GWP被抑制在低水平且耐久性得到确保的、在用于热循环时由于温度梯度更小且具有更高的能力和效率而能够获得良好的循环性能的工作介质。

[0114] <磷酸酯>

[0115] 本发明的磷酸酯的由汉森溶解度参数(以下称作HSP)的值求出的与所述工作介质的相互作用距离(Ra)在15以下。本说明书中,HSP是将由希尔布莱德(日文:ヒルブランド(Hildebrand))导入的溶解度参数以下述(1)式成立的条件分别按成分表示由 $\delta_D$ 、 $\delta_P$ 和 $\delta_H$ 构成的三种情况的参数,单位均为(MPa) $^{1/2}$ 。 $\delta_D$ 表示由分散相互作用力的效果引起的HSP, $\delta_P$ 表示由偶极子间相互作用力的效果引起的HSP, $\delta_H$ 表示由氢键相互作用力的效果引起的HSP。

[0116] [数1]

$$[0117] \quad \delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (1)$$

[0118] 本说明书中,两物质的相互作用距离(Ra)是由下述(2)式计算的值。

[0119] [数2]

$$[0120] \quad (Ra) = \{ (2\delta_{D1} - 2\delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \}^{1/2} \quad \dots (2)$$

[0121] 式(2)的上述的下标字符1和2分别表示物质1和物质2的HSP值。

[0122] HSP和相互作用距离的定义以及计算方法记载于下述论文。

[0123] Charles M.Hansen著、Hansen Solubility Parameters:A Users Handbook (CRC出版社、2007年)。

[0124] 根据上述论文,混合物的HSP值利用下述式(3)~(5)由被混合的物质的HSP值和体积混合率求出。

[0125] [数3]

$$[0126] \quad \delta_{D,MIX} = (\delta_{D1} \times \phi_1) + (\delta_{D2} \times \phi_2) \quad (3)$$

$$[0127] \quad \delta_{P,MIX} = (\delta_{P1} \times \phi_1) + (\delta_{P2} \times \phi_2) \quad (4)$$

$$[0128] \quad \delta_{H,MIX} = (\delta_{H1} \times \phi_1) + (\delta_{H2} \times \phi_2) \quad (5)$$

[0129] (3)~(5)的 $\phi$ 表示混合时的体积百分率,下标字符1、2和MIX分别表示物质1、物质2和混合物。

[0130] 在本说明书中的磷酸酯是由2种以上的成分构成的混合物的情况下,由式(3)~(5)通过下述式(6)计算磷酸酯的HSP值。

[0131] [数4]

$$[0132] \quad \delta_{D, MIX} = \sum_{n=1}^x (\delta_{D,n} \times \phi_n) \quad (6)$$

$$[0133] \quad \delta_{P, MIX} = \sum_{n=1}^x (\delta_{P,n} \times \phi_n) \quad (7)$$

$$[0134] \quad \delta_{H, MIX} = \sum_{n=1}^x (\delta_{H,n} \times \phi_n) \quad (8)$$

[0135] 式(6)~(8)的 $\phi$ 表示混合时的体积百分率,x表示被混合的物质的种类的总数,下标字符的n和MIX分别表示物质n和混合物。

[0136] 通过使用例如计算机软件Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP)能够从化学结构简便地推算HSP( $\delta_D$ 、 $\delta_P$ 、 $\delta_H$ )。

[0137] 一般,HSP相近的物质之间存在容易相互溶解的倾向。从HSP的理论出发,本发明者等研究了含有HF0-1123和HFC-32的工作介质与合适的磷酸酯之间的关系。结果发现,本发明的工作介质与磷酸酯的相互作用距离(Ra)小,如果使用相容性优良的磷酸酯则稳定性优良。

[0138] 本发明的工作介质与磷酸酯的相互作用距离(Ra)优选在13以下,更优选在12以下,特别优选在10以下。

[0139] 本发明中,如果相互作用距离(Ra)在15以下,则根据工作介质的组成能适当选择磷酸酯。

[0140] 作为磷酸酯,可例举选自磷酸三酯、酸式磷酸单酯、酸式磷酸二酯、亚磷酸酯以及酸式亚磷酸酯中的至少一种。作为磷酸酯,优选磷酸三酯、酸式磷酸单酯和酸式磷酸二酯。

[0141] 作为磷酸酯,优选分子内具有碳数为1~30的烃基。作为烃基,可例举烷基、烯基、芳基或芳烷基等。

[0142] 烷基和烯基可以是直链状、支链状或环状中的任一种,作为具体示例可例举乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种辛基、各种癸基、各种十二烷基、各种十四烷基、各种十六烷基、各种十八烷基、环戊基、环己基、烯丙基、丙烯基、各种丁烯基、各种己烯基、各种辛烯基、各种癸烯基、各种十二烯基、各种十四烯基、各种十六烯基、各种十八烯基、环戊烯基、环己烯基等。另外,烷基的氢原子的一部分也可被氯原子等卤素原子取代。

[0143] 作为芳基,例如可例举苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基,作为芳烷基,可例举苄基、苯乙基、萘甲基、甲基苄基、甲基苯乙基、甲基萘甲基等。另外,结合于芳基的环的氢原子和环外的氢原子的一部分也可被氯原子等卤素原子取代。

[0144] 作为磷酸三酯,可例举三烷基磷酸酯、三芳基磷酸酯、三烷基芳基磷酸酯、三芳基烷基磷酸酯、三烯基磷酸酯等。作为磷酸三酯,优选三烷基磷酸酯和三芳基磷酸酯。

[0145] 具体可例举磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三己酯、磷酸

三(2-乙基己基)酯、磷酸三癸酯、磷酸三(十二烷基)酯、磷酸三(十四烷基)酯、磷酸三(十六烷基)酯、磷酸三(十八烷基)酯、磷酸三(十八烯基)酯、磷酸乙基二丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸苄基二苯酯、磷酸乙基二苯酯、磷酸甲基二苯酯、磷酸二甲苯基苯基酯、磷酸乙基苯基二苯酯、磷酸二(乙基苯基)苯基酯、磷酸丙基苯基二苯酯、磷酸二(丙基苯基)苯基酯、磷酸三乙基苯基酯、磷酸三丙基苯基酯、磷酸丁基苯基二苯基酯、磷酸二(丁基苯基)苯基酯、磷酸三丁基苯基酯等。

[0146] 作为酸式磷酸单酯,可例举单烷基酸式磷酸酯、单芳基酸式磷酸酯等。具体可例举单乙基酸式磷酸酯、单正丙基酸式磷酸酯、单正丁基酸式磷酸酯、单-2-乙基己基酸式磷酸酯、单十二烷基酸式磷酸酯、单十四烷基酸式磷酸酯、单十六烷基酸式磷酸酯、单十八烷基酸式磷酸酯、单十八烯基酸式磷酸酯等。

[0147] 作为酸式磷酸二酯,可例举二烷基酸式磷酸酯、二芳基酸式磷酸酯等。具体可例举二正丁基酸式磷酸酯、二-2-乙基己基酸式磷酸酯、二癸基酸式磷酸酯、二(十二烷基)酸式磷酸酯、二(十三烷基)酸式磷酸酯、二(十八烷基)酸式磷酸酯、二-9-十八烯基酸式磷酸酯、二(4-甲基苯基)酸式磷酸酯、二(4-氯苯基)酸式磷酸酯等。

[0148] 作为亚磷酸酯,可例举酸式亚磷酸二酯和亚磷酸三酯等。

[0149] 作为酸式亚磷酸二酯,可例举二正丁基亚磷酸氢酯、二-2-乙基己基亚磷酸氢酯、二癸基亚磷酸氢酯、二(十二烷基)亚磷酸氢酯、二(十八烷基)亚磷酸氢酯、二-9-十八烯基亚磷酸氢酯、二苯基亚磷酸氢酯、二(4-甲基苯基)亚磷酸氢酯、二(4-氯苯基)亚磷酸氢酯等。

[0150] 另外,作为亚磷酸三酯,可例举亚磷酸三乙酯、亚磷酸三正丁酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三甲苯酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(2-乙基己基)亚磷酸酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三异辛基酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、亚磷酸三硬脂基酯、亚磷酸三油基酯等。

[0151] 作为磷酸酯,从与本发明的工作介质的相容性优良的观点出发,优选磷酸三酯,更优选碳数1~4的三烷基磷酸酯、三苯基磷酸酯或三甲苯基磷酸酯。

[0152] 进一步,在磷酸酯通过水解而生成具有酚基的化合物的情况下,由于生成的酚基有望捕捉自由基,因此可期待对热循环系统用组合物的稳定性更具效果。从所述观点出发,作为磷酸酯,特别优选三苯基磷酸酯和三甲苯基磷酸酯。

[0153] 磷酸酯可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0154] 磷酸酯的含有比例相对于工作介质(100质量%)优选为0.01~10质量%,更优选为0.05~5质量%,特别优选为0.1~3质量%。磷酸酯的含有比例如果是所述范围,则可避免循环性能的降低,与工作介质的相容性优良。

[0155] 在大气中的水和氧混入热循环系统内的情况下,本发明的热循环系统用组合物由于HF0-1123分子中含有不饱和键,可能发生分解,存在生成作为分解物的酸的可能性。

[0156] 认为本发明的磷酸酯会因酸而水解,因此能够捕集热循环系统内生成的酸,从而提高热循环系统用组合物的稳定性。认为本发明的磷酸酯与含有HF0-1123和HFC-32的工作介质的相容性特别优良,因此即便是在反复进行压缩和加热的情况下也能有效地提高稳定性。

[0157] 进一步,在热循环系统内含有后述的润滑油的情况下,能够抑制伴随着润滑油的

劣化的热循环系统内的压缩机的烧结,从而提高稳定性。

[0158] <润滑油>

[0159] 本发明的热循环系统中可将所述工作介质与润滑油混合使用。作为润滑油,能采用用于热循环系统的公知的润滑油。

[0160] 作为润滑油,可例举含氧类合成油(酯类润滑油、醚类润滑油)、氟类润滑油、矿物油、烃类合成油等。

[0161] 作为酯类润滑油,可例举二元酸酯油、多元醇酯油、复合酯油(日文:コンプレックスエステル油)、多元醇碳酸酯油等。

[0162] 作为二元酸酯油,优选碳数5~10的二元酸(戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等)与具有直链或支链烷基的碳数1~15的一元醇(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇等)的酯。具体可例举戊二酸二(十三烷基)酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二异癸酯、己二酸二(十三烷基)酯、癸二酸二(3-乙基己基)酯等。

[0163] 作为多元醇酯油,优选二醇(乙二醇、1,3-丙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,7-庚二醇、1,12-十二烷二醇等)或具有3~20个羟基的多元醇(三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、甘油、山梨糖醇、山梨糖醇酐、山梨糖醇甘油缩合物等)和碳数6~20的脂肪酸(己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、二十烷酸、油酸等直链或支链的脂肪酸、或 $\alpha$ 碳原子为季碳原子的所谓的新酸(日文:ネオ酸)等)的酯。

[0164] 多元醇酯油也可具有游离的羟基。

[0165] 作为多元醇酯油,更优选受阻醇(日文:ヒンダードアルコール)(新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇等)的酯(三羟甲基丙烷三壬酸酯、季戊四醇2-乙基己酸酯、季戊四醇四壬酸酯等)。

[0166] 复合酯油是指脂肪酸以及二元酸与一元醇以及多元醇的酯。作为脂肪酸、二元酸、一元醇、多元醇,例如可例举与二元酸酯油、多元醇酯油中所例举的同样的成分。

[0167] 多元醇碳酸酯油是指碳酸与多元醇的酯。

[0168] 作为多元醇,可例举与上述相同的二醇和与上述相同的多元醇。另外,作为多元醇碳酸酯油,也可以是环状亚烷基碳酸酯的开环聚合物。

[0169] 作为醚类润滑油,可例举聚乙烯基醚油和聚氧化烯油等。

[0170] 作为聚乙烯基醚油,可例举乙烯基醚单体的聚合物、乙烯基醚单体和具有烯烃性双键的烃单体的共聚物、乙烯基醚单体和具有聚氧化烯链的乙烯基醚类单体的共聚物等。

[0171] 作为乙烯基醚单体,优选烷基乙烯基醚,作为所述烷基,优选碳数在6以下的烷基。另外,乙烯基醚单体可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0172] 作为具有烯烃性双键的烃单体,可例举乙烯、丙烯、各种丁烯、各种戊烯、各种己烯、各种庚烯、各种辛烯、二异丁烯、三异丁烯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、各种烷基取代苯乙烯等。具有烯烃性双键的烃单体可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0173] 作为聚氧化烯油,可例举聚氧化烯一元醇、聚氧化烯多元醇、聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇的烷基醚化物、聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇的酯化物等。

[0174] 聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇可例举通过在氢氧化碱等催化剂的存在下,使

碳数2~4的环氧烷(环氧乙烷、环氧丙烷等)开环加成聚合于水或含羟基化合物等引发剂的方法等而得的聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇。另外,聚亚烷基链中的氧化烯单元在一分子中既可以相同,也可以含有两种以上的氧化烯单元。优选在一分子中至少含有氧化丙烯单元。

[0175] 作为反应中所用的引发剂,可例举水、甲醇和丁醇等一元醇、乙二醇、丙二醇、季戊四醇、甘油等多元醇。

[0176] 作为聚氧化烯油,优选聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇的烷基醚化物和酯化物。另外,作为聚氧化烯多元醇,优选聚氧化烯二醇。特别优选被称作聚亚烷基二醇油的聚氧化烯二元醇的末端羟基被甲基等烷基覆盖的聚氧化烯二元醇的烷基醚化物。

[0177] 作为氟类润滑油,可例举合成油(后述的矿物油、聚 $\alpha$ -烯烃、烷基苯、烷基萘等)的氢原子被氟原子取代的化合物、全氟聚醚油、氟化硅油等。

[0178] 作为矿物油,可例举将常压蒸馏或减压蒸馏原油而得的润滑油馏分再通过适度组合的纯化处理(溶剂脱柏油、溶剂萃取、氢化分解、溶剂脱蜡、催化脱蜡、氢化纯化、白土处理等)进行纯化而得的石蜡类矿物油、环烷类矿物油等。

[0179] 作为烃类合成油,可例举聚 $\alpha$ -烯烃、烷基苯、烷基萘等。

[0180] 润滑油可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0181] 作为润滑油,从与所述工作介质的相容性方面考虑,优选多元醇酯油和/或聚二醇油,从利用后述的稳定剂能得到显著的抗氧化效果的观点来看,特别优选聚亚烷基二醇油。润滑油在40℃时的运动粘度优选1~750mm<sup>2</sup>/s,更优选1~400mm<sup>2</sup>/s。另外,100℃时的运动粘度优选1~100mm<sup>2</sup>/s,更优选1~50mm<sup>2</sup>/s。

[0182] 热循环系统用组合中,工作介质与润滑油的质量比(工作介质/润滑油)是不显著降低本发明的效果的范围即可,根据用途和压缩机的形式等不同,优选1/10~10/1,更优选1/3~3/1,特别优选2/3~3/2。

[0183] <稳定剂>

[0184] 稳定剂是提高工作介质对热和氧化的稳定性的成分。作为稳定剂,可例举耐氧化性增强剂、耐热性增强剂和金属惰性剂等。

[0185] 作为耐氧化性增强剂和耐热性增强剂,可例举N,N'-二苯基苯二胺、对辛基二苯胺、p,p'-二辛基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、N-(对十二烷基)苯基-2-萘胺、二-1-萘胺、二-2-萘胺、N-烷基吩噻嗪、6-(叔丁基)苯酚、2,6-二-(叔丁基)苯酚、4-甲基-2,6-二-(叔丁基)苯酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)等。

[0186] 作为金属惰性剂,可例举咪唑、苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2,5-二巯基噻二唑、亚水杨基-丙二胺、吡唑、苯并三唑、三唑、2-甲基苯并咪唑、3,5-二甲基吡唑、亚甲基双-苯并三唑、有机酸或其酯、脂肪族伯胺、脂肪族仲胺或脂肪族叔胺、有机酸或无机酸的铵盐、杂环式含氮化合物、烷基酸磷酸酯的铵盐或其衍生物等。

[0187] 稳定剂的含有比例为不显著降低本发明的效果的范围即可,相对于热循环系统用组合(100质量%),通常在5质量%以下,优选在1质量%以下。

[0188] 稳定剂可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0189] <泄漏检测物质>

[0190] 作为泄露检测物质,可例举紫外线荧光染料、臭味气体和臭味遮蔽剂等。作为紫外

线荧光染料,可例举美国专利第4249412号说明书、日本专利特表平10-502737号公报、日本专利特表2007-511645号公报、日本专利特表2008-500437号公报、日本专利特表2008-531836号公报记载的紫外线荧光染料等与以往的由卤化烃构成的工作介质共同用于热循环系统的公知的紫外线荧光染料。

[0191] 作为臭味遮蔽剂,可例举日本专利特表2008-500437号公报、日本专利特表2008-531836号公报记载的物质等与以往的由卤化烃构成的工作介质共同用于热循环系统的公知的香料。

[0192] 使用泄露检测物质时,也可使用提高泄漏检测物质在工作介质中的溶解性的增溶剂。

[0193] 作为增溶剂,可例举日本专利特表2007-511645号公报、日本专利特表2008-500437号公报、日本专利特表2008-531836号公报记载的增溶剂等。

[0194] 热循环系统用组合物中泄漏检测物质的含有比例为不显著降低本发明的效果的范围即可,相对于工作介质100质量份,优选在2质量份以下,更优选在0.5质量份以下。

[0195] (作用效果)

[0196] 通过使含有HF0-1123和HFC-32的工作介质与特定的磷酸酯在本发明的热循环系统用组合物中共存,对臭氧层的影响小、GWP低、稳定性和耐久性优良。

[0197] [热循环系统]

[0198] 本发明的热循环系统是使用了本发明的热循环系统用组合物的系统。本发明的热循环系统既可以是利用由冷凝器而得的温热的热泵系统,也可以是利用由蒸发器而得的冷热的冷冻循环系统。

[0199] 作为本发明热循环系统,具体可例举冷冻・冷藏机器、空调机器、发电系统、热输送装置以及二次冷却机等。

[0200] 作为空调机器,具体可例举室内空调、组合式空调(店铺用组合式空调、建筑物用组合式空调、设备用组合式空调等)、燃气机热泵、列车用空调装置、汽车用空调装置等。

[0201] 作为冷冻・冷藏机器,具体可例举陈列柜(内置型陈列柜、独立式陈列柜)、商用冷冻・冷藏库、自动售货机和制冰机等。

[0202] 作为发电系统,优选利用兰金循环(日文:ランキンサイクル)系统的发电系统。作为发电系统,具体可例举在蒸发器中利用地热能、太阳热、50~200℃左右的中~高温温度范围的废热等加热工作介质、用膨胀机将高温高压状态的蒸汽状的工作介质绝热膨胀,利用通过该绝热膨胀产生的功来驱动发电机进行发电的系统。

[0203] 其中,因为本发明的热循环系统在更高温的工作环境下也能高效地发挥热循环性能,所以优选作为多设置于室外等的空调机器使用。另外,本发明的热循环系统优选作为冷冻・冷藏机器使用。

[0204] 另外,本发明的热循环系统也可以是热输送装置。作为热输送装置,优选潜热输送装置。作为潜热输送装置,可例举利用封入装置内的工作介质的蒸发、沸腾、冷凝等现象而进行潜热输送的热管以及两相密闭型热虹吸装置。热管适用于半导体元件和电子设备的发热部的冷却装置等相对小型的冷却装置。两相密闭型热虹吸由于不需要毛细结构(日文:ウエグ)而结构简单,因此广泛用于气体-气体型热交换器、促进道路的雪融化以及防冻等。

[0205] 以下,作为本发明的实施方式的热循环系统的一个示例,针对冷冻循环系统,将图

1中的简要构成图所示的冷冻循环系统10作为示例进行说明。冷冻循环系统是指利用由蒸发器而得的冷热的系统。

[0206] 图1所示的冷冻循环系统10是大致由以下部分构成的系统:将工作介质蒸汽A压缩成高温高压的工作介质蒸汽B的压缩机11,将由压缩机11排出的工作介质蒸汽B冷却、液化成低温高压的工作介质C的冷凝器12,使从冷凝器12排出的工作介质C膨胀成低温低压的工作介质D的膨胀阀13,将从膨胀阀13排出的工作介质D加热成高温低压的工作介质蒸汽A的蒸发器14,向蒸发器14供给负荷流体E的泵15,向冷凝器12供给流体F的泵16。

[0207] 在冷冻循环系统10中,重复以下的(i)~(iv)的循环。

[0208] (i) 使用压缩机11将从蒸发器14排出的工作介质蒸汽A压缩成高温高压的工作介质蒸汽B(以下称作“AB过程”)。

[0209] (ii) 在冷凝器12中利用流体F将从压缩机11排出的工作介质蒸汽B冷却、液化成低温高压的工作介质C。此时,流体F被加热成流体F',从冷凝器12排出(以下称作“BC过程”)。

[0210] (iii) 使用膨胀阀13将从冷凝器12排出的工作介质C膨胀成低温低压的工作介质D(以下称作“CD过程”)。

[0211] (iv) 在蒸发器14中利用负荷流体E将从膨胀阀13排出的工作介质D加热成高温低压的工作介质蒸汽A。此时,负荷流体E被冷却成负荷流体E',从蒸发器14排出(以下称作“DA过程”)。

[0212] 冷冻循环系统10是由绝热·等熵变化、等焓变化以及等压变化构成的循环系统。如果将工作介质的状态变化记录在图2所示的压力-焓线(曲线)图上,则能够表示成以A、B、C、D为顶点的梯形。

[0213] AB过程是在压缩机11中进行绝热压缩、使高温低压的工作介质蒸汽A成为高温高压的工作介质蒸汽B的过程,在图2中由AB线表示。

[0214] BC过程是在冷凝器12中进行等压冷却、使高温高压的工作介质蒸汽B成为低温高压的工作介质C的过程,在图2中由BC线表示。此时的压力为冷凝压力。压力-焓线与BC线的交叉点中,高焓值一侧的交叉点 $T_1$ 为冷凝温度,低焓值一侧的交叉点 $T_2$ 为冷凝沸点温度。另外,混合介质为非共沸混合介质的情况下,温度梯度以 $T_1$ 和 $T_2$ 的差值表示。

[0215] CD过程是在膨胀阀13中进行等焓膨胀、使低温高压的工作介质C成为低温低压的工作介质D的过程,在图2中由CD线表示。另外,如果用 $T_3$ 表示低温高压的工作介质C的温度,则 $T_2-T_3$ 为(i)~(iv)循环中工作介质的过冷却度(以下根据需要以“SC”表示)。

[0216] DA过程是在蒸发器14中进行等压加热、使低温低压的工作介质D恢复成高温低压的工作介质蒸汽A的过程,在图2中由DA线表示。此时的压力为蒸发压力。压力-焓线与DA线的交叉点中高焓值一侧的交叉点 $T_6$ 为蒸发温度。如果用 $T_7$ 表示工作介质蒸汽A的温度,则 $T_7-T_6$ 为(i)~(iv)循环中工作介质的过热度(以下根据需要以“SH”表示)。另外, $T_4$ 表示工作介质D的温度。

[0217] 此时,工作介质的循环性能可用例如工作介质的冷冻能力(以下根据需要以“Q”表示)和效率系数(以下根据需要以“COP”表示)来评价。如果使用工作介质的A(蒸发后、高温低压)、B(压缩后、高温高压)、C(冷凝后、低温高压)、D(膨胀后、低温低压)的各状态中的各焓值 $h_A$ 、 $h_B$ 、 $h_C$ 、 $h_D$ ,则能够由下式(A)、(B)分别求出工作介质的Q和COP。

[0218] [数5]

[0219]  $Q = h_A - h_D$  (A)

[0220]  $COP = Q / \text{压缩功} = (h_A - h_D) / (h_B - h_A)$  (B)

[0221] 另外, COP是指冷冻循环系统的效率, COP的值越高, 表示能够以越小的输入, 例如压缩机运转所需的电量, 得到更大的输出, 例如Q。

[0222] 另一方面, Q是指冷冻负荷流体的能力, Q越高, 表示同一系统中能够实现越多的功。换言之, 具有较大的Q值时, 表示能够以少量的工作介质得到目的性能, 能够实现系统的小型化。

[0223] (水分浓度)

[0224] 存在热循环系统内混入水分的问题。毛细管内结冰、工作介质和润滑油的水解、循环过程中产生的酸成分导致的材料劣化、污染物的产生等导致水分的混入。特别地, 在聚亚烷基二醇油、多元醇酯油等情况下, 吸湿性极高, 而且容易发生水解反应, 作为润滑油的特性降低, 是损害压缩机的长期可靠性的主要原因。另外, 汽车用空调装置中用于吸收振动的制冷剂管和压缩机的轴承部分存在容易混入水分的倾向。因此, 为了抑制润滑油的水解, 需要抑制热循环系统内的水分浓度。热循环系统内的水分浓度相对于工作介质以质量比例计, 优选低于10000ppm, 更优选低于1000ppm, 特别优选低于100ppm。

[0225] 作为抑制热循环系统内的水分浓度的方法, 可例举使用干燥剂(硅胶、活性氧化铝、沸石等)等的方法。作为干燥剂, 从干燥剂与工作介质的化学反应性、干燥剂的吸湿能力的方面考虑, 优选沸石类干燥剂。

[0226] 作为沸石类干燥剂, 在使用与以往的矿物类冷冻机油相比吸湿量高的润滑油的情况下, 从吸湿能力优良的观点出发, 优选以下式(9)所示的化合物为主成分的沸石类干燥剂。

[0227] [化1]

[0228]  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  (9)

[0229] 其中, M是Na、K等1族元素或Ca等2族元素, n是M的原子价, x和y是取决于结晶构造的值。通过改变M能够调整细孔径。

[0230] 在选定干燥剂时, 细孔径以及破坏强度是特别重要的。

[0231] 使用具有比工作介质的分子直径更大的细孔径的干燥剂时, 工作介质吸附在干燥介质中, 作为结果, 工作介质和干燥剂产生化学反应, 生成非凝聚性气体, 产生干燥剂的强度降低、吸附能力降低等不期望的现象。

[0232] 因此, 作为干燥剂, 优选使用细孔径小的沸石类干燥剂。特别优选细孔径为 $3.5\text{\AA}$ 以下的钠·钾A型合成沸石。通过使用具有比工作介质的分子直径更小的细孔径的钠·钾A型合成沸石, 不发生热循环用工作介质的吸附, 能够选择性地仅吸附除去热循环系统内的水分。换言之, 工作介质不易吸附于干燥剂, 因此热分解不易发生, 作为结果, 能够抑制构成热循环系统的材料的劣化和污染的产生。

[0233] 沸石类干燥剂的尺寸如果过小, 则导致热循环系统的阀和配管细部的阻塞, 如果过大则干燥能力降低, 因此优选 $0.5 \sim 5\text{mm}$ 。作为形状, 优选颗粒状或圆筒状。

[0234] 沸石类干燥剂能够通过粘合剂(膨润土等)将粉末状的沸石固化而形成任意的形状。如果沸石类干燥剂为主要成分, 则也可组合使用其他干燥剂(硅胶、活性氧化铝等)。

[0235] (氧浓度)



[0236] 热循环系统内有时也会混入氧。氧的混入也是导致工作介质等的劣化的原因,因此需要抑制热循环系统内的氧浓度。热循环系统内的氧浓度相对于工作介质以质量比例计,优选低于10000ppm,更优选低于1000ppm,特别优选低于100ppm。

[0237] (氯浓度)

[0238] 热循环系统内如果存在氯,则可能会导致与金属反应而生成堆积物、轴承部的磨损、工作介质和润滑油的分解等不期望的影响。

[0239] 热循环系统内的氯的浓度相对于热循环用工作介质以质量比例计,优选在100ppm以下,特别优选在50ppm以下。

[0240] (非冷凝性气体浓度)

[0241] 如果热循环系统内混入非冷凝性气体,则导致冷凝器和蒸发器中热传导的不良和工作压力上升的负面影响,因此需要极力抑制其混入。特别地,作为非冷凝性气体之一的氧气与工作介质和润滑油反应,促进分解。

[0242] 非冷凝性气体浓度在工作介质的气相部中,以相对于工作介质的容积比例计优选为1.5体积%以下,特别优选0.5体积%以下。

[0243] (作用效果)

[0244] 以上说明的热循环系统由于使用了本发明的热循环系统用组合物,所以对臭氧层的影响小、GWP低、稳定性和耐久性优良。

[0245] 实施例

[0246] <汉森溶解度参数(HSP)的计算方法>

[0247] HF0-1123、HFC-32、HF0-1234yf和磷酸酯的HSP( $\delta_D$ 、 $\delta_P$ 、 $\delta_H$ )使用了计算机软件Hansen Solubility Parameters in Practice(HSPiP)进行了计算。关于已录入HSPiP版本4.1.04的数据库的物质,使用其录入值,关于未录入数据库的溶剂,则使用了由HSPiP版本4.1.04推算的值。

[0248] (工作介质)

[0249] 关于以表1和表2所示的比例(质量%)含有HF0-1123、HFC-32和HF0-1234yf的工作介质No.1~61,以上述方法求出了其各自的HSP值。结果示于表1和表2。表1和表2中示出了工作介质No.及该工作介质的组成、以及该工作介质的HSP( $\delta_D$ 、 $\delta_P$ 、 $\delta_H$ )。

[0250] [表1]

[0251]

工作介质 No.	工作介质组成[质量%]			$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$
	HFO-1123	HFO-1234yf	HFC-32			
1	100	0	0	13.5	3.1	2.7
2	0	0	100	15.6	9.4	9.1
3	10	0	90	15.4	8.8	8.5
4	20	0	80	15.2	8.1	7.8
5	50	0	50	14.6	6.3	5.9
6	80	0	20	13.9	4.4	4.0
7	90	0	10	13.7	3.7	3.3
8	50	10	40	14.8	7.1	6.8
9	40	20	40	14.9	7.2	6.9
10	30	30	40	14.9	7.4	7.0
11	40	10	50	15.0	7.7	7.3
12	30	20	50	15.1	7.8	7.4
13	20	30	50	15.1	8.0	7.6
14	30	10	60	15.2	8.2	7.8
15	20	20	60	15.2	8.3	7.9
16	10	30	60	15.3	8.4	8.1
17	20	10	70	15.3	8.6	8.3
18	10	20	70	15.4	8.7	8.4
19	60	30	10	14.0	4.6	4.1
20	70	20	10	14.0	4.6	4.1
21	80	10	10	14.0	4.5	4.1
22	50	30	20	14.3	5.8	5.3
23	60	20	20	14.3	5.7	5.2
24	70	10	20	14.3	5.6	5.2
25	60	10	30	14.6	6.4	6.0
26	50	20	30	14.6	6.5	6.1
27	40	30	30	14.7	6.7	6.2
28	40	5	55	15.03	7.71	7.37
29	40	15	45	14.88	7.29	6.91
30	40	25	35	14.69	6.76	6.34

[0252] [表2]

[0253]

工作介质 No.	工作介质组成[质量%]			$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$
	HFO-1123	HFO-1234yf	HFC-32			
31	45	5	50	14.94	7.44	7.10
32	45	10	45	14.86	7.22	6.86
33	45	15	40	14.77	6.97	6.59
34	45	20	35	14.67	6.70	6.29
35	45	25	30	14.56	6.38	5.95
36	45	30	25	14.43	6.03	5.56
37	50	5	45	14.85	7.16	6.81
38	50	15	35	14.66	6.63	6.24
39	50	25	25	14.42	5.97	5.52
40	55	5	40	14.74	6.85	6.49
41	55	10	35	14.65	6.57	6.20
42	55	15	30	14.54	6.26	5.86
43	55	20	25	14.41	5.91	5.48
44	55	25	20	14.27	5.51	5.05
45	55	30	15	14.10	5.05	4.55
46	30	25	45	14.91	7.43	7.02
47	30	15	55	15.07	7.85	7.48
48	30	5	65	15.19	8.19	7.86
49	35	30	35	14.71	6.83	6.39
50	35	25	40	14.81	7.11	6.69
51	35	20	45	14.90	7.36	6.97
52	35	15	50	14.98	7.58	7.21
53	35	10	55	15.05	7.78	7.43
54	35	5	60	15.11	7.96	7.62
55	20	40	40	14.86	7.33	6.86
56	10	50	40	14.90	7.50	6.99
57	10	40	50	15.07	7.96	7.51
58	40	50	10	13.91	4.62	4.00
59	50	40	10	13.91	4.54	3.98
60	40	40	20	14.30	5.67	5.15
61	30	40	30	14.61	6.58	6.09

[0254] 关于以表3和表4所示的比例(质量%)含有HFO-1123、HFC-32和HFO-1234ze的工作介质No.62~115,以上述方法求出了其各自的HSP值。与表1和表2同样地将结果示于表3和表4。

[0255] [表3]

[0256]

工作介质 No.	工作介质组成[质量%]			$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$
	HFO-1123	HFO-1234ze (ZE)	HFC-32			
62	50	10	40	14.9	7.1	6.8
63	40	20	40	14.9	7.3	6.9
64	30	30	40	15.0	7.4	7.1
65	40	10	50	15.0	7.7	7.4
66	30	20	50	15.1	7.8	7.5
67	20	30	50	15.2	8.0	7.6
68	30	10	60	15.2	8.2	7.9
69	20	20	60	15.3	8.3	8.0
70	10	30	60	15.3	8.5	8.1
71	20	10	70	15.3	8.6	8.3
72	10	20	70	15.4	8.7	8.4
73	60	30	10	14.1	4.7	4.3
74	70	20	10	14.0	4.6	4.2
75	80	10	10	14.0	4.5	4.1
76	50	30	20	14.4	5.8	5.4
77	60	20	20	14.4	5.7	5.3
78	70	10	20	14.3	5.6	5.2
79	60	10	30	14.6	6.4	6.1
80	50	20	30	14.7	6.6	6.2
81	40	30	30	14.7	6.7	6.3
82	40	5	55	15.1	7.9	7.6
83	40	15	45	15.0	7.5	7.2
84	40	25	35	14.8	7.0	6.6
85	45	5	50	15.0	7.6	7.3
86	45	10	45	15.0	7.4	7.1
87	45	15	40	14.9	7.2	6.8
88	45	20	35	14.8	6.9	6.6

[0257] [表4]

[0258]

工作介质 No.	工作介质组成[质量%]			$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$
	HFO-1123	HFO-1234ze (Z,E)	HFC-32			
89	45	25	30	14.7	6.6	6.3
90	45	30	25	14.6	6.3	5.9
91	50	5	45	14.9	7.4	7.0
92	50	15	35	14.8	6.9	6.5
93	50	25	25	14.6	6.2	5.8
94	55	5	40	14.8	7.1	6.7
95	55	10	35	14.7	6.8	6.4
96	55	15	30	14.7	6.5	6.1
97	55	20	25	14.5	6.1	5.8
98	55	25	20	14.4	5.7	5.4
99	55	30	15	14.3	5.3	4.9
100	30	25	45	15.0	7.6	7.3
101	30	15	55	15.2	8.0	7.7
102	30	5	65	15.2	8.3	8.0
103	35	30	35	14.9	7.1	6.7
104	35	25	40	14.9	7.3	7.0
105	35	20	45	15.0	7.6	7.2
106	35	15	50	15.1	7.8	7.4
107	35	10	55	15.1	7.9	7.6
108	35	5	60	15.2	8.1	7.8
109	20	40	40	15.0	7.5	7.2
110	10	50	40	15.1	7.7	7.4
111	10	40	50	15.2	8.1	7.8
112	40	50	10	14.2	4.8	4.4
113	50	40	10	14.1	4.7	4.3
114	40	40	20	14.5	5.9	5.5
115	30	40	30	14.8	6.8	6.5

[0259] (磷酸酯)

[0260] 同样地以上述方法求出了表5所示的磷酸酯的HSP值。各磷酸酯的记号、化合物名以及HSP的值示于表5。

[0261] 另外,各磷酸酯(A~M)和各工作介质(No.3~115)的相互作用距离(Ra)的值示于表6~8。

[0262] [表5]

[0263]

磷酸酯		$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$
记号	化合物名			
A	磷酸三甲酯	15.7	10.5	10.2
B	磷酸三乙酯	16.7	11.4	9.2
C	磷酸三丙酯	16.1	10	6.8
D	磷酸三丁酯	16.3	6.3	4.3
E	磷酸三苯酯	20.1	6.4	6.8
F	磷酸三甲苯酯	19	12.3	4.5
G	酸式磷酸二正丁酯	17.4	9.9	14.7
H	二(2-乙基己基)酸式磷酸酯	16.9	6.9	11
I	十八烯基酸式磷酸酯	17.6	8.1	17.3
J	4-甲基苯基酸式磷酸酯	21.4	14.3	28.3
K	二(4-甲基苯基)酸式磷酸酯	20.2	10.3	14.6
L	4-氯苯基酸式磷酸酯	22	15.3	28.9
M	二(4-氯苯基)酸式磷酸酯	21.2	11.8	15.1

[0264] [表6]



[0265]

工作介质 No.	磷酸酯												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
3	2.5	3.8	2.5	5.2	9.9	9.0	7.5	4.4	9.9	23.8	11.5	25.2	13.7
4	3.5	4.7	2.8	4.6	10.0	9.3	8.4	4.8	10.6	24.7	12.3	26.1	14.5
5	6.5	7.5	4.9	3.8	11.1	10.9	11.1	7.0	13.1	27.5	14.8	28.9	17.1
6	9.4	10.4	7.7	5.2	12.8	12.9	13.9	9.6	15.7	30.2	17.5	31.7	19.8
7	10.4	11.4	8.6	5.9	13.5	13.7	14.9	10.5	16.6	31.2	18.4	32.6	20.7
8	5.1	6.2	3.8	3.9	10.6	10.1	9.9	5.9	12.0	26.2	13.7	27.6	15.9
9	5.0	6.0	3.7	4.0	10.5	10.0	9.7	5.8	11.8	26.1	13.5	27.5	15.8
10	4.8	5.9	3.6	4.0	10.5	9.9	9.6	5.7	11.7	25.9	13.4	27.3	15.7
11	4.2	5.3	3.2	4.2	10.3	9.6	9.0	5.3	11.2	25.4	12.9	26.8	15.2
12	4.1	5.2	3.1	4.3	10.2	9.5	8.9	5.2	11.1	25.3	12.8	26.6	15.0
13	3.9	5.0	3.0	4.4	10.2	9.5	8.7	5.1	11.0	25.1	12.6	26.5	14.9
14	3.5	4.6	2.8	4.6	10.0	9.3	8.4	4.8	10.6	24.7	12.3	26.1	14.5
15	3.3	4.5	2.7	4.7	10.0	9.2	8.2	4.8	10.5	24.6	12.1	25.9	14.4
16	3.1	4.3	2.6	4.8	10.0	9.1	8.0	4.7	10.4	24.4	12.0	25.8	14.2
17	2.8	4.1	2.6	5.0	9.9	9.1	7.8	4.5	10.1	24.1	11.8	25.5	14.0
18	2.6	3.9	2.5	5.1	9.9	9.0	7.6	4.4	10.0	24.0	11.6	25.3	13.8
19	9.1	10.1	7.4	5.0	12.7	12.7	13.7	9.3	15.4	30.0	17.2	31.4	19.5
20	9.2	10.1	7.4	5.0	12.7	12.7	13.7	9.4	15.5	30.0	17.3	31.4	19.6
21	9.3	10.2	7.5	5.0	12.7	12.8	13.8	9.4	15.5	30.1	17.3	31.5	19.6
22	7.3	8.3	5.7	4.1	11.6	11.4	11.9	7.7	13.8	28.3	15.6	29.7	17.9
23	7.4	8.4	5.8	4.1	11.7	11.5	12.0	7.8	13.9	28.4	15.7	29.8	18.0
24	7.6	8.5	5.9	4.1	11.7	11.6	12.1	7.9	14.0	28.5	15.8	29.9	18.1
25	6.2	7.2	4.7	3.8	11.0	10.7	10.9	6.8	12.9	27.2	14.6	28.6	16.9
26	6.1	7.1	4.6	3.8	11.0	10.6	10.7	6.7	12.8	27.1	14.5	28.5	16.8
27	5.9	6.9	4.5	3.8	10.9	10.5	10.6	6.6	12.6	27.0	14.4	28.4	16.6
28	4.2	5.3	3.2	4.2	10.2	9.6	9.0	5.3	11.2	25.4	12.9	26.7	15.1
29	4.9	5.9	3.6	4.0	10.5	9.9	9.6	5.8	11.8	26.0	13.5	27.4	15.7
30	5.7	6.8	4.3	3.8	10.8	10.4	10.4	6.4	12.5	26.8	14.2	28.2	16.5
31	4.6	5.7	3.5	4.1	10.4	9.8	9.4	5.6	11.5	25.8	13.2	27.1	15.5
32	5.0	6.0	3.7	4.0	10.5	10.0	9.7	5.8	11.8	26.1	13.5	27.5	15.8
33	5.4	6.4	4.0	3.9	10.7	10.2	10.1	6.1	12.2	26.5	13.9	27.9	16.2
34	5.8	6.9	4.4	3.8	10.9	10.5	10.5	6.5	12.5	26.9	14.3	28.3	16.6
35	6.3	7.4	4.8	3.8	11.1	10.8	11.0	6.9	13.0	27.4	14.7	28.8	17.0
36	6.9	7.9	5.3	3.9	11.4	11.1	11.6	7.4	13.5	27.9	15.3	29.3	17.5
37	5.1	6.1	3.8	3.9	10.5	10.0	9.8	5.9	11.9	26.2	13.6	27.6	15.9
38	5.9	6.9	4.5	3.8	10.9	10.5	10.6	6.5	12.6	27.0	14.4	28.4	16.6
39	7.0	8.0	5.4	4.0	11.4	11.2	11.6	7.4	13.6	28.0	15.3	29.4	17.6
40	5.5	6.6	4.2	3.8	10.7	10.3	10.2	6.2	12.3	26.6	14.0	28.0	16.3
41	6.0	7.0	4.5	3.8	10.9	10.6	10.7	6.6	12.7	27.0	14.4	28.4	16.7
42	6.5	7.5	5.0	3.9	11.2	10.9	11.1	7.0	13.1	27.5	14.9	28.9	17.1
43	7.1	8.1	5.5	4.0	11.5	11.2	11.7	7.5	13.6	28.0	15.4	29.4	17.7
44	7.7	8.7	6.1	4.2	11.8	11.7	12.3	8.1	14.2	28.7	16.0	30.1	18.2
45	8.5	9.4	6.7	4.6	12.3	12.2	13.0	8.7	14.9	29.4	16.7	30.8	18.9

[0266] [表7]

[0267]

工作介质 No.	磷酸酯												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
46	4.7	5.8	3.5	4.0	10.4	9.8	9.5	5.6	11.6	25.8	13.3	27.2	15.6
47	4.0	5.1	3.1	4.3	10.2	9.5	8.8	5.2	11.0	25.2	12.7	26.6	15.0
48	3.4	4.6	2.8	4.6	10.0	9.3	8.3	4.8	10.6	24.7	12.3	26.1	14.5
49	5.7	6.7	4.2	3.8	10.8	10.4	10.4	6.4	12.4	26.7	14.2	28.1	16.4
50	5.2	6.2	3.9	3.9	10.6	10.1	9.9	6.0	12.0	26.3	13.7	27.7	16.0
51	4.8	5.9	3.6	4.0	10.5	9.9	9.6	5.7	11.7	25.9	13.4	27.3	15.6
52	4.4	5.5	3.3	4.1	10.3	9.7	9.2	5.4	11.4	25.6	13.1	27.0	15.3
53	4.1	5.2	3.1	4.3	10.2	9.6	8.9	5.2	11.1	25.3	12.8	26.7	15.0
54	3.8	4.9	3.0	4.4	10.1	9.4	8.6	5.0	10.9	25.0	12.6	26.4	14.8
55	4.9	6.0	3.6	4.0	10.5	9.9	9.7	5.8	11.8	26.1	13.5	27.4	15.8
56	4.7	5.8	3.5	4.1	10.5	9.8	9.5	5.7	11.7	25.9	13.3	27.3	15.6
57	3.9	5.0	3.0	4.4	10.2	9.5	8.8	5.2	11.0	25.1	12.7	26.5	14.9
58	9.3	10.2	7.5	5.1	12.8	12.8	13.8	9.5	15.6	30.1	17.4	31.6	19.7
59	9.3	10.3	7.5	5.1	12.8	12.8	13.9	9.5	15.6	30.2	17.4	31.6	19.7
60	7.5	8.5	5.9	4.1	11.7	11.5	12.2	7.9	14.0	28.5	15.8	29.9	18.1
61	6.1	7.1	4.6	3.8	11.0	10.6	10.8	6.7	12.8	27.2	14.5	28.5	16.8
62	5.1	6.1	3.8	3.9	10.5	10.0	9.8	5.9	11.9	26.2	13.6	27.6	15.9
63	4.9	5.9	3.6	3.9	10.4	9.9	9.6	5.7	11.7	26.0	13.4	27.4	15.7
64	4.7	5.7	3.5	4.0	10.3	9.8	9.4	5.5	11.5	25.8	13.2	27.2	15.5
65	4.2	5.3	3.2	4.2	10.2	9.6	9.0	5.3	11.2	25.4	12.9	26.7	15.1
66	4.0	5.1	3.0	4.3	10.1	9.5	8.8	5.1	11.0	25.2	12.7	26.5	14.9
67	3.7	4.9	2.9	4.4	10.0	9.4	8.6	5.0	10.8	24.9	12.5	26.3	14.7
68	3.4	4.6	2.8	4.6	10.0	9.3	8.3	4.8	10.6	24.7	12.2	26.0	14.5
69	3.2	4.4	2.7	4.7	9.9	9.2	8.1	4.7	10.4	24.5	12.1	25.8	14.3
70	3.0	4.2	2.6	4.8	9.9	9.1	7.9	4.5	10.2	24.3	11.9	25.6	14.1
71	2.8	4.0	2.5	5.0	9.9	9.0	7.7	4.5	10.1	24.1	11.7	25.5	13.9
72	2.6	3.8	2.5	5.1	9.8	8.9	7.6	4.4	9.9	23.9	11.5	25.2	13.7
73	8.9	9.9	7.2	4.7	12.4	12.5	13.4	9.1	15.2	29.8	17.0	31.2	19.3
74	9.1	10.0	7.3	4.9	12.6	12.6	13.6	9.2	15.3	29.9	17.1	31.3	19.4
75	9.2	10.1	7.4	5.0	12.7	12.7	13.7	9.3	15.5	30.0	17.3	31.4	19.5
76	7.2	8.1	5.5	3.9	11.4	11.2	11.7	7.5	13.6	28.1	15.4	29.5	17.7
77	7.3	8.3	5.7	4.0	11.5	11.4	11.9	7.7	13.8	28.3	15.6	29.7	17.8
78	7.5	8.5	5.9	4.1	11.7	11.5	12.1	7.8	14.0	28.4	15.7	29.8	18.0
79	6.2	7.2	4.7	3.8	11.0	10.7	10.8	6.7	12.8	27.2	14.6	28.6	16.8
80	6.0	7.0	4.5	3.8	10.9	10.5	10.6	6.5	12.6	27.0	14.4	28.4	16.6
81	5.8	6.8	4.3	3.7	10.7	10.4	10.4	6.4	12.5	26.8	14.2	28.2	16.4
82	3.9	5.0	3.0	4.3	10.1	9.5	8.7	5.1	11.0	25.1	12.6	26.5	14.9
83	4.5	5.6	3.4	4.1	10.3	9.7	9.3	5.5	11.4	25.7	13.1	27.0	15.4
84	5.3	6.3	3.9	3.8	10.6	10.1	10.0	6.0	12.1	26.4	13.8	27.8	16.0
85	4.3	5.4	3.3	4.2	10.3	9.7	9.1	5.3	11.3	25.5	13.0	26.8	15.2
86	4.6	5.7	3.5	4.0	10.4	9.8	9.4	5.5	11.5	25.8	13.2	27.1	15.5
87	5.0	6.0	3.7	3.9	10.5	10.0	9.7	5.8	11.8	26.1	13.5	27.5	15.8
88	5.4	6.4	4.0	3.8	10.6	10.2	10.1	6.1	12.2	26.5	13.9	27.9	16.1

[0268] [表8]



[0269]

工作介质 No.	磷酸酯												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
89	5.9	6.9	4.4	3.8	10.8	10.4	10.5	6.5	12.5	26.9	14.3	28.3	16.5
90	6.4	7.4	4.9	3.8	11.0	10.8	11.0	6.9	13.0	27.4	14.7	28.8	17.0
91	4.7	5.8	3.5	4.0	10.4	9.9	9.5	5.6	11.6	25.9	13.3	27.2	15.6
92	5.5	6.5	4.1	3.8	10.7	10.3	10.2	6.2	12.2	26.6	14.0	28.0	16.2
93	6.5	7.5	5.0	3.8	11.1	10.8	11.1	7.0	13.1	27.5	14.8	28.9	17.1
94	5.2	6.2	3.9	3.9	10.6	10.1	9.9	6.0	12.0	26.3	13.7	27.7	16.0
95	5.6	6.6	4.2	3.8	10.7	10.3	10.3	6.3	12.3	26.7	14.1	28.1	16.3
96	6.1	7.1	4.6	3.8	10.9	10.6	10.7	6.6	12.7	27.1	14.5	28.5	16.7
97	6.6	7.6	5.1	3.8	11.2	10.9	11.2	7.1	13.2	27.6	14.9	29.0	17.2
98	7.2	8.2	5.6	4.0	11.5	11.3	11.8	7.6	13.7	28.2	15.5	29.6	17.8
99	8.0	8.9	6.3	4.2	11.9	11.8	12.5	8.2	14.4	28.9	16.1	30.3	18.4
100	4.3	5.4	3.2	4.1	10.2	9.6	9.1	5.3	11.3	25.5	12.9	26.8	15.2
101	3.7	4.8	2.9	4.4	10.1	9.4	8.5	4.9	10.8	24.9	12.4	26.3	14.7
102	3.2	4.4	2.7	4.7	10.0	9.2	8.1	4.7	10.4	24.5	12.1	25.8	14.3
103	5.2	6.2	3.8	3.8	10.5	10.0	9.9	5.9	12.0	26.3	13.7	27.6	15.9
104	4.8	5.8	3.5	4.0	10.4	9.8	9.5	5.6	11.6	25.9	13.3	27.3	15.6
105	4.4	5.5	3.3	4.1	10.3	9.7	9.2	5.4	11.3	25.6	13.0	26.9	15.3
106	4.1	5.2	3.1	4.2	10.2	9.5	8.9	5.2	11.1	25.3	12.8	26.6	15.0
107	3.8	4.9	2.9	4.4	10.1	9.4	8.6	5.0	10.9	25.0	12.5	26.4	14.8
108	3.6	4.7	2.8	4.5	10.0	9.3	8.4	4.9	10.7	24.8	12.3	26.1	14.6
109	4.4	5.5	3.3	4.0	10.2	9.6	9.2	5.4	11.3	25.5	13.0	26.9	15.2
110	4.2	5.2	3.1	4.1	10.1	9.5	8.9	5.2	11.1	25.3	12.8	26.7	15.0
111	3.5	4.6	2.7	4.5	10.0	9.2	8.3	4.8	10.6	24.7	12.2	26.1	14.5
112	8.6	9.5	6.9	4.5	12.2	12.2	13.1	8.8	14.9	29.5	16.7	30.9	19.0
113	8.8	9.7	7.0	4.6	12.3	12.3	13.3	8.9	15.1	29.6	16.8	31.0	19.1
114	7.0	7.9	5.3	3.8	11.3	11.1	11.5	7.3	13.5	27.9	15.2	29.3	17.5
115	5.5	6.5	4.1	3.7	10.6	10.2	10.2	6.2	12.3	26.6	14.0	28.0	16.2

[0270] &lt;稳定性试验&gt;

[0271] [实施例1]

[0272] 在内部装有150ml的玻璃筒的200ml的不锈钢制的耐压容器中,添加HFO-1123和HFC-32的质量比为50/50的50g混合物作为工作介质,添加两末端被甲基醚化的50g聚丙二醇(碳/氧摩尔比为2.7)作为润滑油,添加0.5g的磷酸三丁酯(相对于工作介质为1质量%)作为磷酸酯。进一步,注入氧浓度调整至18体积%的空气并将容器密闭。接着于175℃下将密闭的耐压容器在恒温槽(パーフェクトオーブン (Perfect Oven) PHH-202, 爱斯佩克株式会社(エスベック株式会社)制)中保存14天,实施了工作介质的酸分含量分析和冷冻机油的总酸值分析。结果示于表9。

[0273] [比较例1]

[0274] 除了未添加实施例1的磷酸酯以外,与实施例1同样地实施了工作介质的酸分含量分析和冷冻机油的总酸值分析。酸分含量以HCl浓度计为12ppm。

[0275] (酸分含量的测定)

[0276] 按照JIS K1560(1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a))实施了试验后的工作介质的酸分含量的测定。

[0277] 静置上述试验后的耐压容器,直至温度恢复至室温。分别将100ml纯水加入4个吸收瓶,准备了以导管连接并沿直线排列的4个吸收瓶。将恢复至室温的耐压容器与加入了纯水并连接在一起的吸收瓶相连,缓慢地打开耐压容器的阀,将制冷剂气体导入吸收瓶的水中,萃取了制冷剂气体中含有的酸成分。

[0278] 将萃取后的第1吸收瓶和第2吸收瓶的水合并,在其中滴加1滴指示剂(BTB:溴麝香草酚蓝),使用1/100N-NaOH碱标准液进行了滴定。同时,将第3吸收瓶和第4吸收瓶的水合并,进行同样的滴定,作为测定空白。由这些测定值和测定空白值求出了以HCl浓度表示的试验后的制冷剂中含有的酸成分。另外,表9中,酸成分超过10ppm则记为“×”、5~10ppm则记为“△”、低于5ppm则记为“○”。

[0279] (冷冻机油的总酸值分析)

[0280] 按照JIS-K2211(冷冻机油)的总酸值分析方法,以下述方式测定了工作介质气体回收后的冷冻机油总酸值。量取上述试验后的耐压容器内剩余的冷冻机油,溶解于甲苯/异丙醇/水混合溶液,使用萘酚酞苯基甲烷(日文:p-ナフトールベンゼイン)作为指示剂,使用1/100N-KOH·乙醇溶液进行中和滴定,由滴定量测定了冷冻机油的总酸值(mg·KOH/g)。

[0281] 另外,表9中,总酸值超过10mg·KOH/g则记为“×”、5~10mg·KOH/g则记为“△”、低于5mg·KOH/g则记为“○”。

[0282] [表9]

	磷酸酯	酸成分(HCl浓度) [ppm]	总酸值 [mg/gKOH]
[0283] 实施例 1	磷酸三丁酯	○	○
比较例 1	无	×	×

[0284] 产业上利用的可能性

[0285] 本发明的热循环系统用组合物以及使用了该组合物的热循环系统能够用于冷冻·冷藏机器(内置型陈列柜、独立式陈列柜、商用冷冻·冷藏库、自动售货机和制冰机等)、空调机器(室内空调、店铺用组合式空调、建筑物用组合式空调、设备用组合式空调、燃气机热泵、列车用空调装置、汽车用空调装置等)、发电系统(废热回收发电等)、热输送装置(热管等)。

[0286] 另外,这里引用2014年3月18日提出申请的日本专利申请2014-054590号、2014年6月20日提出申请的日本专利申请2014-127746号和2014年7月18日提出申请的日本专利申请2014-148349号的说明书、权利要求书、附图及摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。

[0287] 符号说明

[0288] 10…冷冻循环系统、11…压缩机、12…冷凝器、13…膨胀阀、14…蒸发器、15,16…泵。

