

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月19日(19.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/022958 A1

- (51) 国際特許分類:
F25B 1/00 (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071283
- (22) 国際出願日: 2014年8月12日(12.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-168753 2013年8月14日(14.08.2013) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 西口 祥雄(NISHIGUCHI Yoshio); 〒3501159 埼玉県川越市中台2丁目17番地5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 岡本 覚(OKAMOTO Satoru); 〒3501159 埼玉県川越市中台2丁目17番地5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 金井 正富(KANAI Masatomi); 〒3501159 埼玉県川越市中

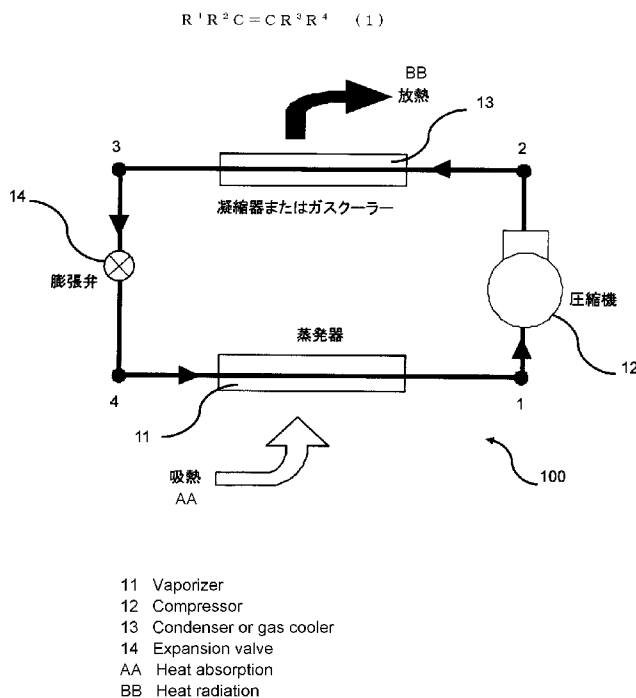
台2丁目17番地5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ(TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京都大田区蒲田5-24-2 損保ジャパン蒲田ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: HEAT TRANSMISSION METHOD AND HIGH-TEMPERATURE HEAT PUMP DEVICE

(54) 発明の名称: 熱伝達方法及び高温ヒートポンプ装置



(57) Abstract: Provided is a novel heat transmission medium that has incombustibility, low environmental impact, and furthermore improved heat transmission characteristics. This heat transmission method using a heat pump system uses a heat transmission medium containing at least one compound represented by general formula (1) (in the formula: R^1 is a CH_mF_{3-m} group; m represents an integer from 0 to 3 inclusive; and R^2 , R^3 , and R^4 each independently are a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, or a hydrogen atom, there being at least one fluorine atom in the molecule), and includes (A) a step for gasifying the heat transmission medium, (B) a step for compressing the heat transmission medium to a supercritical state, (C) a step for exchanging heat between the heat transmission medium in the supercritical state and a medium to be heated, and (D) a step for depressurizing the heat transmission medium.

(57) 要約: 不燃性かつ環境への負荷が小さく、熱伝達特性を更に改良した、新規な熱伝達媒体を提供する。本発明のヒートポンプシステムを用いた熱伝達方法は、一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含む熱伝達媒体を用い、[式中、 R^1 は CH_mF_{3-m} 基であり、 m は0以上3以下の整数を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または水素原子であり、分子内に少なくとも1つ以上のフッ素原子を含む]、(A) 前記熱伝達媒体を気化させる工程、(B) 前記熱伝達媒体を超臨界状態に圧縮する工程、(C) 超臨界状態の前記熱伝達媒体

と、被加熱媒体とを熱交換する工程、(D) 前記熱伝達媒体の減圧を行う工程を含む。



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱伝達方法及び高温ヒートポンプ装置

技術分野

[0001] 本発明は、ヒートポンプシステムを用いた熱伝達方法及び高温ヒートポンプ装置に関する。

背景技術

[0002] 鉄鋼・石油・化学・セメント・紙パルプ・窯業・バイオマス等の各種産業分野において、乾燥工程・殺菌工程などの加熱工程の熱源供給のために、油やガスなどの化石燃料の燃焼熱を利用して蒸気を発生させる貫流蒸気ボイラー等が用いられている。近年、産業分野における省エネルギーおよび二酸化炭素排出量削減は重要な課題である。加熱方法としてヒートポンプを用いることにより、従来の化石燃料を燃焼させて熱を供給する方法と比較して、二酸化炭素の排出量削減が可能とされている。

[0003] 空気調和装置または給湯設備において、冷却または加熱方法として、ヒートポンプの使用が一般的となっている。

[0004] ヒートポンプサイクルの冷媒として、フッ素および塩素を含有するクロロフルオロカーボン（CFC）またはハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）が従来使用されてきたが、オゾン層保護の観点から、段階的に使用が廃止されつつある。現在では、アンモニアや二酸化炭素などの自然冷媒または分子内に塩素原子を含有しないハイドロフルオロカーボン（HFC）が主に使用されている。

[0005] 給湯用のヒートポンプは、二酸化炭素を冷媒として用いたものが知られている。例えば、特許文献1には、二酸化炭素を冷媒とする遷臨界サイクルを用いた給湯用のヒートポンプが開示されている。なお、二酸化炭素の臨界温度は30.98℃であり、臨界圧力は7.38MPaである。

[0006] 給湯または蒸気生成装置として、HFCを冷媒とするヒートポンプが知られている。例えば、特許文献2には、冷媒の凝縮温度が70～150℃であ

る高温ヒートポンプ用の冷媒が開示されている。この冷媒は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) と1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) の混合物であり、150℃より高い臨界温度を有している。

[0007] 過熱蒸気生成装置として、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a) を冷媒とするヒートポンプが知られている。例えば、特許文献3には、HFC-134aを超臨界状態に圧縮するターボ圧縮機と、超臨界状態のHFC-134aと水を熱交換させ、120℃の過熱蒸気を生成する高温ヒートポンプが開示されている。なお、HFC-134aの臨界温度は101.06℃であり、臨界圧力は4.06MPaである。

[0008] また、非特許文献1には、HFC-134aを超臨界状態に圧縮するターボ圧縮機と、超臨界状態のHFC-134aと圧縮水を熱交換させ、130℃の加圧熱水を生成する高温ヒートポンプが開示されている。非特許文献1では、単一冷媒HFC-134aを用い、ターボ圧縮機において、70℃、1.2MPa (圧縮機入口) から145℃、5.0MPa (圧縮機出口) まで圧縮している。圧縮機吐出ガスの圧力上昇を抑制するために、インタークーラを設置し、圧縮機入口における冷媒の過熱度を22℃ (蒸発温度=48℃に対して圧縮機入口の冷媒温度=70℃) としている。非特許文献1の図4は、上述の過熱蒸気生成装置にインタークーラを設置しない場合、圧縮機出口における145℃のHFC-134aガス圧力は5.0MPaを超えることを示唆している。

[0009] しかしながら、HFCは、地球温暖化係数 (GWP) が大きく、温暖化への寄与が非常に大きいと懸念されている。このため、地球温暖化係数の低い冷媒として、含フッ素不飽和化合物であるハイドロフルオロオレフィン (HFO) が代替冷媒として提案されている。

[0010] 例えば、特許文献4には、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) とポリアルキレングリコール (PAG) 潤滑剤を含む組成物を自動車空調装置の作動媒体として用いることが開示されている。

- [0011] また、特許文献5には、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（H F O-1 2 3 4 y f）または1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（H F O-1 2 3 4 z e）などのテトラフルオロプロペンとジフルオロメタンの混合組成物を低温冷凍機の作動流体として用いることが開示されている。
- [0012] また、特許文献6には、水を第2熱媒体として70℃まで上げる冷凍サイクルを置き換えるため、ジフルオロメタン（R-32）やR-32とテトラフルオロプロペン（H F O-1 2 3 4 y fやH F O-1 2 3 4 z e）を含む混合冷媒を使用することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特表平3-503206号公報
特許文献2：特表2013-525720号公報
特許文献3：特開2009-85540号公報
特許文献4：特表2007/535611号公報
特許文献5：特開2010/47754号公報
特許文献6：国際公開第WO/2012/077156号パンフレット

非特許文献

- [0014] 非特許文献1：日本機械学会論文集（B編）79巻799号 P423-430

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 特許文献1において、二酸化炭素を冷媒とする遷臨界サイクルのヒートポンプについて提案されているが、過熱蒸気を生成するために必要な温度における超臨界状態の冷媒圧力が非常に高くなる。このため、熱交換により過熱蒸気を生成する熱交換器に高い耐圧性能が求められ、熱交換器が高価になるという問題があった。
- [0016] 特許文献2において、高温ヒートポンプ用のHFC混合冷媒について提案

されているが、地球温暖化係数が790～1030と大きいため、将来永続的に使用することが懸念されている。

[0017] 特許文献3および非特許文献1において、HFC-134aの遷臨界サイクルを用いたターボ圧縮高温ヒートポンプについて提案されているが、地球温暖化係数が1340と大きいため、将来永続的に使用することが懸念されている。また、一般的に、凝縮圧力が5.0MPaを超えると、圧縮機、凝縮器および配管部品に高い耐圧性能が求められ、それらの機器が高価になるため、好ましくない。しかし、HFC-134aを圧力5.0MPa以下で145℃に昇温するためには、インタークーラを設置するなどして、HFC-134aの過熱度を大きくする必要があった。

[0018] 特許文献4～5において、低地球温暖化係数の作動流体を用いた蒸気圧縮サイクルによる空調装置について提案されており、いずれも空調用途（冷房、暖房）に適した冷媒であるが、給湯または水蒸気生成用のヒートポンプサイクルへの適用事例の記載はない。

[0019] また、より高温での熱供給に対する需要の高まりから、特許文献6において開示された混合冷媒では不十分であり、蒸気を含む80℃以上の熱供給を行うには、更なる熱伝達媒体の検討や熱伝達方法の開発が要求される。また、特許文献6において開示された混合冷媒に含まれるR-32は地球温暖化係数が670と高く、より環境への負荷を小さくする方法が要求される。

[0020] このように、環境適合性の高い冷媒を用い、80℃以上の熱供給に適した高温ヒートポンプの性能はなお不十分である。したがって、低地球温暖化係数の冷媒を用い、かつ5.0MPa以下の圧力条件で80℃以上の熱伝達を実行することができる熱伝達媒体を見出すことが望まれている。

[0021] 本発明は、かかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、不燃性または微燃性で、環境への負荷が小さく、熱サイクル特性および熱伝達特性に優れた熱伝達方法及び高温ヒートポンプ装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0022] 発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、不飽和

ハロゲン化炭化水素に着目し、特にフッ素化プロペンを所定の温度、圧力下で超臨界状態の熱伝達媒体として用いれば極めて有効な熱伝達方法となるという知見を得て、本発明を完成させた。

[0023] 本発明の一実施形態によると、ヒートポンプシステムを用いた熱伝達方法であって、

一般式（１）で表される化合物を少なくとも１種含む熱伝達媒体を用い、

[化1]



[式中、 R^1 は CH_mF_{3-m} 基であり、 m は０以上３以下の整数を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または水素原子であり、分子内に少なくとも１つ以上のフッ素原子を含む]

、

- （Ａ）前記熱伝達媒体を気化させる工程、
- （Ｂ）前記熱伝達媒体を超臨界状態に圧縮する工程、
- （Ｃ）超臨界状態の前記熱伝達媒体と、被加熱媒体とを熱交換する工程、
- （Ｄ）前記熱伝達媒体の減圧を行う工程を含む熱伝達方法が提供される。

[0024] 前記熱伝達方法において、工程（Ｃ）において被加熱媒体を８０℃以上へ加熱してもよい。

[0025] 前記熱伝達方法において、工程（Ｃ）において被加熱媒体を１００℃以上へ加熱してもよい。

[0026] 前記熱伝達方法において、工程（Ｃ）において被加熱媒体を１５０℃以上へ加熱してもよい。

[0027] 前記熱伝達方法において、工程（Ｃ）において被加熱媒体を１７０℃以上へ加熱してもよい。

[0028] 前記熱伝達方法において、（Ｅ）前記熱伝達媒体を工程（Ａ）に供する工

程をさらに含んでもよい。

[0029] 前記熱伝達方法において、前記一般式(1)の少なくとも1種の化合物を、50質量%以上含んでもよい。

[0030] 前記熱伝達方法において、前記一般式(1)の少なくとも1種の化合物が、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze(E))、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze(Z))からなる群より選ばれてもよい。

[0031] 前記熱伝達方法において、前記一般式(1)の少なくとも1種の化合物が、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233zd(E))、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233zd(Z))、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233xf)からなる群より選ばれてもよい。

[0032] 前記熱伝達方法において、前記一般式(1)の少なくとも1種の化合物が、トランス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HCFO-1223xd(E))、シス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HCFO-1223xd(Z))、1, 1-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HCFO-1223za)、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HCFO-1213xa)からなる群より選ばれてもよい。

[0033] 前記熱伝達方法において、前記一般式(1)の少なくとも1種の化合物が、トランス-1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、シス-1-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、トランス-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、シス-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれてもよい。

[0034] 前記熱伝達方法において、前記熱伝達媒体がシス-1, 3, 3, 3-テト

ラフルオロプロペン（HFO-1234ze（Z））を80質量%以上99質量%以下および1，1，1，3，3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）を1質量%以上20質量%以下含んでもよい。

[0035] 前記熱伝達方法において、前記熱伝達媒体がシス-1，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（Z））を50質量%以上99%質量以下およびトランス-1-クロロ-3，3，3-トリフルオロプロペン（HFO-1233zd（E））を1質量%以上50質量%以下含んでもよい。

[0036] 前記熱伝達方法において、前記熱伝達媒体がシス-1，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（Z））を50質量%以上98質量%以下、1，1，1，3，3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）を1質量%以上20質量%以下及びトランス-1-クロロ-3，3，3-トリフルオロプロペン（HFO-1233zd（E））を1質量%以上49質量%以下含んでもよい。

[0037] 前記熱伝達方法において、前記熱伝達媒体がシス-1，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（Z））を50質量%以上99質量%以下およびシス-1-クロロ-3，3，3-トリフルオロプロペン（HFO-1233zd（Z））を1質量%以上50質量%以下含んでもよい。

[0038] 前記熱伝達方法において、前記熱伝達媒体がシス-1，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（Z））を65質量%以上99質量%以下および2，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）を1質量%以上35質量%以下含んでもよい。

[0039] 前記熱伝達方法において、前記熱伝達媒体がシス-1，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（Z））を60質量%以上99質量%以下およびトランス-1，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（E））を1質量%以上40質量%以下含んでもよい。

[0040] 前記熱伝達方法において、前記熱伝達媒体が潤滑剤を含んでもよい。

- [0041] 前記熱伝達方法において、前記潤滑剤が、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファーオレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）、ポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）およびそれらの組合せから選択されてもよい。
- [0042] 前記熱伝達方法において、前記熱伝達媒体が安定化剤をさらに含んでもよい。
- [0043] 前記熱伝達方法において、前記安定化剤が、ニトロ化合物、エポキシ化合物、フェノール類、イミダゾール類、アミン類、ジエン系化合物類、ホスフェート類、芳香族不飽和炭化水素類、イソプレン類、プロパジエン類、テルペン類等およびそれらの組合せから選択されてもよい。
- [0044] 前記熱伝達方法において、前記熱伝達媒体が難燃剤をさらに含んでもよい。
- [0045] 前記熱伝達方法において、前記難燃剤が、ホスフェート類、ハロゲン化芳香族化合物、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブロモカーボン等およびそれらの組合せから選択されてもよい。
- [0046] また、本発明の一実施形態において、前記熱伝達方法において、前記何れかに記載の方法を用いた高温ヒートポンプ装置が提供される。
- [0047] 前記高温ヒートポンプ装置において、８０℃以上の温水、加圧熱水または過熱水蒸気を生成してもよい。
- [0048] 前記高温ヒートポンプ装置において、１００℃以上の加圧熱水または過熱水蒸気を生成してもよい。
- [0049] 前記高温ヒートポンプ装置において、１３０℃以上の加圧熱水または過熱水蒸気を生成してもよい。
- [0050] 前記高温ヒートポンプ装置において、１５０℃以上の加圧熱水または過熱水蒸気を生成してもよい。
- [0051] 前記高温ヒートポンプ装置において、１７０℃以上の加圧熱水または過熱水蒸気を生成してもよい。

- [0052] 前記熱伝達方法において、前記一般式（１）の化合物が、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ $\text{HFO}-1234\text{yf}$ ）であり、前記圧縮する工程によって生じる $\text{HFO}-1234\text{yf}$ の超臨界状態において、温度が 94.7°C 以上 200°C 以下であり、かつ圧力が 3.38MPa 以上 5.0MPa 以下であってもよい。
- [0053] 前記熱伝達方法において、前記一般式（１）の化合物が、トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ $\text{HFO}-1234\text{ze}(\text{E})$ ）であり、前記圧縮する工程によって生じる $\text{HFO}-1234\text{ze}(\text{E})$ の超臨界状態において、温度が 109.4°C 以上 200°C 以下であり、かつ圧力が 3.63MPa 以上 5.0MPa 以下であってもよい。
- [0054] 前記熱伝達方法において、前記一般式（１）の化合物が、シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ $\text{HFO}-1234\text{ze}(\text{Z})$ ）であり、前記圧縮する工程によって生じる $\text{HFO}-1234\text{ze}(\text{Z})$ の超臨界状態において、温度が 150.1°C 以上 250°C 以下であり、かつ圧力が 3.54MPa 以上 5.0MPa 以下であってもよい。
- [0055] 前記熱伝達方法において、前記一般式（１）の化合物が、トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ $\text{HCF O}-1233\text{zd}(\text{E})$ ）であり、前記圧縮する工程によって生じる $\text{HCF O}-1233\text{zd}(\text{E})$ の超臨界状態において、温度が 165.6°C 以上 250°C 以下であり、かつ圧力が 3.77MPa 以上 5.0MPa 以下であってもよい。

発明の効果

- [0056] 本発明の熱伝達媒体によれば、不燃性または微燃性で、環境への影響が小さく、かつ、熱伝達特性に優れた熱サイクル用作動媒体及び高温ヒートポンプ装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0057] [図１]本発明に係る熱伝達媒体を適用可能な高温ヒートポンプサイクルの概略図である。

[図２]本発明の実施例１における $T-s$ 線図である。

[図3]本発明の実施例2におけるTs線図である。

[図4]本発明の実施例3におけるTs線図である。

[図5]本発明の実施例4におけるTs線図である。

[図6]本発明の比較例1におけるTs線図である。

[図7]本発明の比較例2におけるTs線図である。

[図8]本発明の比較例3におけるTs線図である。

[図9]本発明の比較例4におけるTs線図である。

[図10]本発明の実施例8におけるTs線図である。

[図11]本発明の実施例9におけるTs線図である。

[図12]本発明の実施例10におけるTs線図である。

[図13]本発明の実施例11におけるTs線図である。

[図14]本発明の実施例12におけるTs線図である。

[図15]本発明の実施例13におけるTs線図である。

[図16]本発明の実施例14におけるTs線図である。

[図17]本発明の実施例15におけるTs線図である。

[図18]本発明の実施例16におけるTs線図である。

[図19]本発明の実施例17におけるTs線図である。

[図20]本発明の実施例18におけるTs線図である。

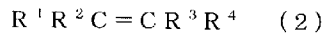
発明を実施するための形態

[0058] 以下、図面を参照して本発明に係る熱伝達方法及び高温ヒートポンプ装置について説明する。但し、本発明の熱伝達方法及び高温ヒートポンプ装置は、以下に示す実施の形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態及び実施例で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

[0059] 熱サイクル用作動媒体として用いる本発明の熱伝達媒体は、特定のフッ素化オレフィン（含フッ素不飽和炭化水素）のいずれかを少なくとも1種含むことを特徴としている。本発明の熱伝達媒体に含まれる化合物は、下記一般

式(2)で表される。

[化2]



[式中、 R^1 は CH_mF_{3-m} 基であり、 m は0以上3以下の整数を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または水素原子であり、分子内に少なくとも1つ以上のフッ素原子を含む]

[0060] 具体的に、好適なフッ素化オレフィンとしては、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン ($CF_3CF=CH_2$: 沸点 $-29^\circ C$)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン ($trans-CF_3CH=CHF$: 沸点 $-19^\circ C$)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン ($cis-CF_3CH=CHF$: 沸点 $10^\circ C$)、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン ($trans-CF_3CH=CHCl$: 沸点 $19^\circ C$)、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン ($cis-CF_3CH=CHCl$: 沸点 $39^\circ C$)、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン ($CF_3CCl=CH_2$: 沸点 $15^\circ C$)、トランス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン ($trans-CF_3CCl=CHCl$: 沸点 $60^\circ C$)、シス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン ($cis-CF_3CCl=CHCl$: 沸点 $53^\circ C$)を挙げることができる。これらの化合物は単体もしくは2種以上の混合物として使用することができる。

[0061] 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) について説明する。

[0062] <HFO-1234yf>

HFO-1234yfは、分子内に炭素-炭素間の二重結合を含み、水酸基ラジカルとの反応性が高いため、地球温暖化係数(GWP)が極めて小さく環境負荷が小さい。また、HFO-1234yfは微燃性であり、毒性がない

。なお、H F O - 1 2 3 4 y f の沸点は、大気圧下において - 2 9 ° C、大気寿命は 1 1 日、地球温暖化係数 (GWP) は 4 (Chemical Physics Letters 2007, Vol.439, P18-22) である。また、臨界温度は 9 4 . 7 ° C、臨界圧力は 3 . 3 8 M P a (International Journal of Refrigeration 2010, Vol33, P474-479) である。

[0063] 次に、トランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 z e (E)) について説明する。

[0064] < H F O - 1 2 3 4 z e (E) >

H F O - 1 2 3 4 z e (E) は、分子内に炭素 - 炭素間の二重結合を含み、水酸基ラジカルとの反応性が高いため、地球温暖化係数 (GWP) が極めて小さく環境負荷が小さい。また、H F O - 1 2 3 4 z e (E) は微燃性又は難燃性であり、毒性がない。なお、H F O - 1 2 3 4 z e (E) の沸点は、大気圧下において - 1 9 ° C、大気寿命は 1 4 日、地球温暖化係数 (GWP) は 6 (Chemical Physics Letters 2007, Vol.443, P199-204) である。また、臨界温度は 1 0 9 . 4 ° C、臨界圧力は 3 . 6 3 M P a (Journal of Chemical Engineering Data 2010, Vol55, P1594-1597) である。

[0065] 次に、シス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 z e (Z)) について説明する。

[0066] < H F O - 1 2 3 4 z e (Z) >

H F O - 1 2 3 4 z e (Z) は、分子内に炭素 - 炭素間の二重結合を含み、水酸基ラジカルとの反応性が高いため、地球温暖化係数 (GWP) が極めて小さく環境負荷が小さい。また、H F O - 1 2 3 4 z e (Z) は微燃性又は難燃性であり、毒性がない。なお、H F O - 1 2 3 4 z e (Z) の沸点は、大気圧下において 9 . 8 ° C、大気寿命は 1 0 日、地球温暖化係数 (GWP) は 3 (Chemical Physics Letters 2009, Vol.473, P233-237) である。また、臨界温度は 1 5 0 . 1 ° C、臨界圧力は 3 . 5 4 M P a (4th IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerant 予稿集 T P-018) である。

[0067] 次に、トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ $\text{HCF O}-1233zd(E)$ ）について説明する。

[0068] $\text{HCF O}-1233zd(E)$

$\text{HCF O}-1233zd(E)$ は、分子内に炭素－炭素間の二重結合を含み、水酸基ラジカルとの反応性が高いため、地球温暖化係数（GWP）が極めて小さく環境負荷が小さい。また、 $\text{HCF O}-1233zd(E)$ は微燃性又は難燃性であり、毒性がない。なお、 $\text{HCF O}-1233zd(E)$ の沸点は、大気圧下において 18.3°C 、大気寿命は26日、地球温暖化係数（GWP）は7（Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2008, Vol.199, P92-97）である。また、臨界温度は 109.4°C 、臨界圧力は 3.63MPa （Journal of Chemical Engineering Data 2012, Vol57, P3581-3586）である。

[0069] これらの化合物は、不燃性または微燃性であり、かつ、分子内に二重結合を含み、水酸基ラジカルとの反応性が高く、大気寿命が短いため、地球温暖化に対する影響はきわめて小さいので、環境への負荷が小さい。なお、これらの化合物は、熱伝達媒体（100質量％）中、少なくとも50質量％以上、好ましくは75質量％以上、より好ましくは90質量％以上、含むことが望ましい。50質量％未満である場合、本発明の熱伝達媒体の効果（熱伝達媒体の安定性、熱サイクル性能等）が十分得られにくくなるため好ましくない。

[0070] 次に、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（ $\text{HFC}-245fa$ ）について説明する。

[0071] $\text{HFC}-245fa$

$\text{HFC}-245fa$ は、不燃性であり、毒性が低い。なお、 $\text{HFC}-245fa$ の沸点は、大気圧下において 15.3°C 、大気寿命は7.6年、地球温暖化係数（GWP）は1030（IPCC 4次評価報告書 2007）である。

[0072] $\text{HFC}-245fa$ は、地球温暖化係数（GWP）が高いため、 $\text{HFC}-24$

5 f aを用いる場合には、1質量%以上20質量%以下含むことが望ましく、1質量%以上10質量%以下含むことが特に望ましい。

[0073] 本発明の熱伝達媒体は、上記のフッ素化オレフィンに加えて、その他のフッ素化オレフィン類、フッ素化エーテル類、ハイドロクロロカーボン類（HCC）、ハイドロフルオロカーボン類（HFC）、アルコール類、飽和炭化水素類などの他の添加化合物を含有していてもよい。以下、他の添加化合物について詳細に説明する。なお、これらの化合物の添加量は、本発明の熱伝達媒体の効果を損じないように、50質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは10質量%以下であることが望ましい。

[0074] <その他のフッ素化オレフィン類>

また、上記の好適なフッ素化オレフィン以外にも、トランス-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（*trans*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ：沸点9℃）、シス-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（*cis*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ：沸点33℃）、トランス-1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-ブテン（*trans*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_3$ ：沸点17℃）、シス-1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-ブテン（*cis*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_3$ ：沸点49℃）、1, 1, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブテン（ $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ ：沸点21℃）、3-（トリフルオロメチル）-3, 4, 4, 4-テトラフルオロ-1-ブテン（ $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$ ：沸点23℃）、2, 4, 4, 4-テトラフルオロ-1-ブテン（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ ：沸点30℃）、3, 3, 3-トリフルオロ-2-（トリフルオロメチル）-1-プロペン（ $(\text{CF}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ：沸点14℃）、1-クロロ-ペンタフルオロプロペン（ $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCl}$ ：沸点8℃）、1-クロロ-2-フルオロプロペン、1, 1-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、3, 3-ジクロロ-1, 1, 3-トリフルオロプロペン、1, 3-ジクロロ-2, 3, 3-トリフルオロプロペン、3, 3-ジクロロ-2, 3-ジフルオロプロペン、3, 3, 3-トリフルオロプロペン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロペン、

1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロペン、2, 4, 4, 4-テトラフルオロ-1-ブテン、2, 4, 4, 4-テトラフルオロ-2-ブテン、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン、1-クロロ-1, 1, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテン、1, 4-ジクロロ-1, 1, 4, 4-テトラフルオロ-2-ブテン、1, 1-ジクロロ-1, 4, 4-テトラフルオロ-2-ブテン、パーフルオロ-(4-メチル-2-ペンテン)等を用いることもできる。これらのフッ素化オレフィン単独または2種以上の混合物で用いることもできる。

[0075] <その他の添加化合物：フッ素化エーテル類>

また、本発明の熱伝達媒体は、以下に示すフッ素化エーテルを添加することができる。具体的に、好適なフッ素化エーテルとしては、トランス-1-メトキシ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_3$: 沸点 62°C)、2-メトキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン ($(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_3$: 沸点 50°C)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$: 沸点 37°C)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$: 沸点 56°C)、2, 2, 2-トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_3$: 沸点 6°C)、3-ヘキサフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$: 沸点 $23-34^\circ\text{C}$)、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3$: 沸点 26°C)、ヘプタフルオロ-1-メトキシプロパン ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$: 沸点 34°C)、ヘプタフルオロプロピル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2$: 沸点 41°C)、ジフルオロメチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルエーテル ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2$: 沸点 46°C)、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル-ジフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OCHF}_2$: 沸点 47°C)、1, 2-ジクロロトリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル (CF_2

C I C F C I O C F₃ : 沸点 41℃)、オクタフルオロ-3-メトキシプロペン (C F₂=C F C F₂ O C F₃ : 沸点 10℃)、2-(メトキシメチル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2-(メトキシジフルオロメチル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビスジフルオロメチルエーテル、メチルペンタフルオロエチルエーテル、1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、ジフルオロメチル 1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、ジフルオロメチル 2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルエーテル、1-トリフルオロメチル-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-3-メトキシプロパンを挙げることができる。これらの化合物は単体もしくは2種以上の混合物として使用することができる。

[0076] <その他の添加化合物：ハイドロクロロカーボン類>

また、ハイドロクロロカーボン類としては、塩化メチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等を挙げることができる。

[0077] <その他の添加化合物：ハイドロフルオロカーボン類>

また、ハイドロフルオロカーボン類としては、ジフルオロメタン (H F C-32)、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン (H F C-125)、フルオロエタン (H F C-161)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (H F C-134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (H F C-134a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (H F C-143a)、ジフルオロエタン (H F C-152a)、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン (H F C-227ea)、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパン (H F C-236ea)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (H F C-236fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (H F C-245fa)、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパン (H F C-245eb)、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフル

オロプロパン（HFC-245ca）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc）、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソブタン（HFC-356mmz）、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン（HFC-43-10-mee）等を挙げることができる。

[0078] <その他の添加化合物：アルコール類>

また、その他の化合物として、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、テトラフルオロプロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール等の炭素数1～4のアルコール類を含むことができる。

[0079] <その他の添加化合物：飽和炭化水素類>

また、その他の化合物として、プロパン、n-ブタン、i-ブタン、ネオペンタン、n-ペンタン、i-ペンタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭素数3以上8以下の飽和炭化水素から選ばれる少なくとも1以上の化合物を混合することができる。これらのうち、特に好ましい物質としてはネオペンタン、n-ペンタン、i-ペンタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサンが挙げられる。これらの飽和炭化水素は、地球温暖化係数が低いため、本発明に係る特定のフッ素化オレフィンに加えることによって、さらに、地球温暖化係数を下げることができる。また、これらの飽和炭化水素は、安価で入手が容易なため、本発明の熱伝達媒体のコストを低減させることも可能となる。

[0080] <その他の添加化合物>

また、その他の化合物として、水、二酸化炭素、アンモニア、ジメチルエーテル（DME）を含むことができる。

[0081] <潤滑剤>

また、本発明の熱伝達媒体を高温ヒートポンプの冷媒に用いる場合、圧縮

機摺動部で使用する潤滑油は、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成油のアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファ－オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）またはポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）を用いることができる。

[0082] また、本発明の熱伝達媒体をランキンサイクルの作動媒体に用いる場合、膨張機摺動部で使用する潤滑剤は、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファ－オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）またはポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）を用いることができる。

[0083] アルキルベンゼン類としては、*n*－オクチルベンゼン、*n*－ノニルベンゼン、*n*－デシルベンゼン、*n*－ウンデシルベンゼン、*n*－ドデシルベンゼン、*n*－トリデシルベンゼン、２－メチル－１－フェニルヘプタン、２－メチル－１－フェニルオクタン、２－メチル－１－フェニルノナン、２－メチル－１－フェニルデカン、２－メチル－１－フェニルウンデカン、２－メチル－１－フェニルドデカン、２－メチル－１－フェニルトリデカン等が挙げられる。

[0084] エステル類としては、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの混合物等の芳香族エステル、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、炭酸エステル等が挙げられる。

[0085] ポリオールエステル類の原料となるアルコールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ－（トリメチロールプロパン）、トリ－（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ－（ペンタエリスリトール）、トリ－（ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールのエステル等が挙げられる。

[0086] ポリオールエステル類の原料となるカルボン酸としては、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等が挙げられる。

[0087] ポリアルキレングリコールは、メタノール、エタノール、直鎖状または分枝状のプロパノール、直鎖状又は分枝状のブタノール、直鎖状又は分枝状のペンタノール、直鎖状又は分枝状のヘキサノール等の炭素数1以上18以下の脂肪族アルコールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等を付加重合した化合物が挙げられる。

[0088] ポリビニルエーテル類としては、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリn-プロピルビニルエーテル、ポリイソプロピルビニルエーテル等が挙げられる。

[0089] <安定化剤>

また、本発明の熱伝達媒体は、熱安定性、耐酸化性等を改善するために安定化剤を用いることができる。安定化剤としては、ニトロ化合物、エポキシ化合物、フェノール類、イミダゾール類、アミン類、炭化水素類等が挙げられる。

[0090] ニトロ化合物としては、公知の化合物が例示されるが、脂肪族及び／または芳香族誘導体が挙げられる。脂肪族系ニトロ化合物として、例えばニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン等が挙げられる。芳香族ニトロ化合物として、例えばニトロベンゼン、o-, m-又はp-ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、o-, m-又はp-ニトロトルエン、o-, m-又はp-エチルニトロベンゼン、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-又は3, 5-ジメチルニトロベンゼン、o-, m-又はp-ニトロアセトフェノン、o-, m-又はp-ニトロフェノール、o-, m-又はp-ニトロアニソール等が挙げられる。

[0091] エポキシ化合物としては、例えばエチレンオキサイド、1, 2-ブチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセン

オキサイド、グリシドール、エピクロルヒドリン、グリシジルメタアクリレート、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のモノエポキシ系化合物、ジエポキシブタン、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントルグリシジルエーテル等のポリエポキシ系化合物等が挙げられる。

[0092] フェノール類としては、水酸基以外にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、ハロゲン原子等各種の置換基を含むフェノール類も含むものである。たとえば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、チモール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、*p*-メトキシフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール、ブチルヒドロキシアニソール、フェノール、キシレノール等の1価のフェノールあるいは*t*-ブチルカテコール、2, 5-ジ-*t*-アミノヒドロキノン、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン等の2価のフェノール等が例示される。

[0093] イミダゾール類としては、炭素数1以上18以下の直鎖もしくは分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基をN位の置換基とする、1-メチルイミダゾール、1-*n*-ブチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-(β -オキシエチル)イミダゾール、1-メチル-2-プロピルイミダゾール、1-メチル-2-イソブチルイミダゾール、1-*n*-ブチル-2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 4-ジメチルイミダゾール、1, 5-ジメチルイミダゾール、1, 2, 5-トリメチルイミダゾール、1, 4, 5-トリメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。これらの化合物は単独であるいは併用してもよい。

[0094] アミン類としては、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジアリルアミン、トリエチルアミン、N-メチルアニリン、ピリジン、モルホリン、N-メチルモルホリン、トリアリルアミン、アリルアミン、 α -メチルベンジルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジベンチルアミン、トリベンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0095] 炭化水素類としては、 α -メチルスチレンやp-イソプロペニルトルエン等の芳香族不飽和炭化水素類、イソプレン類、プロパジエン類、テルペン類等が例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0096] 安定化剤は、予め冷媒および潤滑剤の一方または両方に添加してもよく、また、単独で凝縮機内に添加してもよい。このとき、安定化剤の使用量は、特に限定されないが、主たる熱伝達媒体（100質量%）に対して、0.001質量%以上10質量%以下が好ましく、0.01質量%以上5質量%以下がより好ましく、0.02質量%以上2質量%以下がさらに好ましい。安定化剤の添加量が上限値を越えるか、下限値未満では、冷媒の安定性、熱サイクル性能等が十分得られない。

[0097] <難燃剤>

また、本発明の熱伝達媒体は、燃焼性を改善するために難燃剤を用いることができる。難燃剤としては、ホスフェート類、ハロゲン化芳香族化合物、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブロモカーボン等が挙げられる。

[0098] このような組成を有する本発明の熱伝達媒体の凝縮圧力は、熱伝達媒体の組成および凝縮温度によって決められる。すなわち、凝縮圧力は、凝縮温度における熱伝達媒体の飽和蒸気圧力と等しくなる。一般的に、凝縮圧力が5 . 0 M P aを超えると、圧縮機、凝縮器および配管部品に高い耐圧性能が求められ、それらの機器が高価になるため、好ましくない。本発明に係る熱伝達媒体を用いる場合、凝縮圧力を5 . 0 M P aより低くすることができ、公知の圧縮機、凝縮器および配管部品を使用することができる。

[0099] 本発明の熱伝達媒体は、不燃性かつ環境への負荷が小さく、熱サイクル特性に優れている。そのため、加圧熱水または過熱蒸気生成等に利用される高温ヒートポンプ用の熱伝達媒体、発電システム等に利用される有機ランキンサイクル用作動媒体、蒸気圧縮式冷凍サイクルシステム用冷媒、吸収式ヒートポンプ、ヒートパイプ等の媒体や、冷却システムまたはヒートポンプシステムのサイクル洗浄用洗浄剤、金属洗浄剤、フラックス洗浄剤、希釈溶剤、発泡剤、エアゾール等として用いることができる。

[0100] なお、本発明の熱伝達媒体は、パッケージ型の小型装置（ランキンサイクルシステムやヒートポンプサイクルシステム等）のみだけでなく、工場スケールの大規模な発電システム、ヒートポンプ給湯システム、ヒートポンプ蒸気生成システム等に適用可能である。

[0101] 以下、本発明の熱伝達媒体を用いた高温ヒートポンプシステムについて詳細に説明する。

[0102] <高温ヒートポンプ装置>

高温ヒートポンプ装置とは、蒸発器で空気、水またはブラインなどの被冷却物のもっている熱を、冷媒（熱伝達媒体）の蒸発潜熱としてそれに移動させ、発生した冷媒蒸気を、圧縮機において、仕事を加えて圧縮し、凝縮器で凝縮熱を排出して液化し、凝縮した冷媒を膨張弁で低圧・低温に絞り膨張させ、蒸発器に送り込んで蒸発させるシステムである。蒸発器において、被冷却物のもっている熱エネルギーを冷媒が受け取ることにより、被冷却物を冷却し、より低い温度へ降温するシステムであり、また、凝縮器において冷媒

の熱エネルギーを負荷流体に与えることにより、負荷流体を加熱し、より高い温度に昇温するシステムであり、公知のシステムに適用できる。

[0103] 高温ヒートポンプ装置において、冷媒を臨界温度・臨界圧力より高温高压の状態へ圧縮することもできる。このサイクルは、遷臨界サイクルと呼ばれる。遷臨界サイクルでは、負荷流体へ熱エネルギーを与える工程において、冷媒の相変化（凝縮）が起こらない。この凝縮器に相当する熱交換器は、ガスクーラーと呼ばれる。

[0104] 高温ヒートポンプ装置の熱交換器において、作動媒体（熱伝達媒体）と熱交換をする被冷却流体または被加熱流体は、空気、水、ブライン、シリコンオイルなどが挙げられる。これらはサイクル運転温度条件により、選択して使用されることが好ましい。

[0105] 図1は、本発明の熱伝達媒体を適用可能な高温ヒートポンプ装置の一例を示す概略図である。以下に図1の高温ヒートポンプ装置100の構成と動作（繰り返しサイクル）について説明する。

[0106] 本発明の高温ヒートポンプ装置100は、熱を取り込む蒸発器11と、熱を供給する凝縮器13を備える。さらに、蒸気圧縮サイクルシステム100は、蒸発器11を出た作動媒体蒸気の圧力を高め、電力を消費する圧縮機12と、ガスクーラー13を出た作動媒体過冷却液を絞り膨張させる膨張弁14を有する。

[0107] 本発明の熱伝達媒体を作動媒体に用いて蒸気圧縮サイクルシステムを繰り返す場合、以下の（A）～（D）を経て、ガスクーラーにおいて被加熱媒体に投入電力以上のエネルギーを熱エネルギーとして取り出すことができる。

（A）熱交換器（蒸発器11）内で液体状態の作動媒体を被冷却流体（空気、水など）と熱交換させ、気化させる。

（B）熱交換器11から気化した作動媒体を取り出し、気化した作動媒体を圧縮機12に通し、作動媒体の臨界温度および臨界圧力よりも高温高压の超臨界状態の作動媒体を供給する。

（C）圧縮機12から出た超臨界状態の作動媒体をガスクーラー13へ通し

、超臨界状態の作動媒体を被加熱流体（空気、水など）と熱交換させ、液化させる。

（D）液化した作動媒体を膨張弁 14 により、絞り膨張させ、低圧の湿り蒸気を供給し、工程（A）へ再循環させる。

[0108] 本発明の熱伝達媒体を蒸気圧縮サイクルシステムの作動媒体として用いることにより、80℃以上の加圧熱水または過熱蒸気を生成する。好ましくは100℃以上より好ましくは130℃以上、さらに好ましくは150℃以上、最も好ましくは170℃以上の加圧熱水または過熱蒸気を生成する。80℃～100℃程度の温水または加圧熱水を生成する場合、用いる熱伝達媒体は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）またはHFO-1234yfを主成分として含む組成物が特に好ましい。また、100℃～130℃程度の加圧熱水または過熱水蒸気を生成する場合、用いる熱伝達媒体は、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（E））または、HFO-1234ze（E）を主成分として含む組成物が特に好ましい。

[0109] 130℃～150℃程度の加熱熱水または過熱水蒸気を生成する場合、熱伝達媒体は、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（Z））とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（E））の混合組成物、またはシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（Z））と2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）の混合組成物が特に好ましい。また、150～170℃程度の加熱熱水または過熱水蒸気を生成する場合、用いる熱伝達媒体は、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze（Z））または、HFO-1234ze（Z）を主成分として含む組成物が特に好ましい。170℃以上の加熱熱水または過熱水蒸気を生成する場合、用いる熱伝達媒体は、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HFO-1233zd（E））または、HFO-1233zd（E）を主成分として含む組成物が特に好

ましい。

[0110] また、本発明の熱伝達媒体が2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（ $\text{HFO}-1234\text{yf}$ ）である場合は、熱伝達媒体を超臨界状態に圧縮する工程によって生じる $\text{HFO}-1234\text{yf}$ の超臨界状態において、温度が 94.7°C 以上 200°C 以下であり、かつ圧力が 3.38MPa 以上 5.0MPa 以下である。

[0111] また、本発明の熱伝達媒体がトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（ $\text{HFO}-1234\text{ze}(\text{E})$ ）である場合は、熱伝達媒体を超臨界状態に圧縮する工程によって生じる $\text{HFO}-1234\text{ze}(\text{E})$ の超臨界状態において、温度が 109.4°C 以上 200°C 以下であり、かつ圧力が 3.63MPa 以上 5.0MPa 以下である。

[0112] また、本発明の熱伝達媒体がシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（ $\text{HFO}-1234\text{ze}(\text{Z})$ ）である場合は、熱伝達媒体を超臨界状態に圧縮する工程によって生じる $\text{HFO}-1234\text{ze}(\text{Z})$ の超臨界状態において、温度が 150.1°C 以上 250°C 以下であり、かつ圧力が 3.54MPa 以上 5.0MPa 以下である。

[0113] また、本発明の熱伝達媒体がトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（ $\text{HCF O}-1233\text{zd}(\text{E})$ ）である場合は、前記圧縮する工程によって生じる $\text{HCF O}-1233\text{zd}(\text{E})$ の超臨界状態において、温度が 165.6°C 以上 250°C 以下であり、かつ圧力が 3.77MPa 以上 5.0MPa 以下である。

実施例

[0114] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は係る実施例に限定されるものではない。

[0115] 成績係数（COP）は、一般に認められている冷媒性能の尺度であり、熱伝達媒体の蒸発または凝縮を含む特定の加熱または冷却のサイクルにおける熱伝達媒体の相対的な熱力学的効率を表すのに特に有益である。圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量に対する蒸発器において熱伝達媒体が被

熱伝達媒体から受け入れる熱量の比率を COP_R で表す。一方、蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量に対する凝縮器において熱伝達媒体が被熱伝達媒体へ放出する熱量の比率を COP_H で表す。実施例においては、凝縮工程を含まない遷臨界サイクルの場合、蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量に対するガスクーラーにおいて冷媒が被加熱媒体へ放出する熱量の比率を COP_H で表す。

[0116] 熱伝達媒体の体積能力は、圧縮機の単位吸込み体積当たりの熱伝達媒体が与える冷却または加熱の熱量を表す。すなわち、特定の圧縮機に対して、熱伝達媒体の体積能力が大きいほど、その熱伝達媒体はより大きな熱量を吸熱または放熱することができる。

[0117] [実施例 1]

<2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン: HFO-1234yf>

2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを熱伝達媒体として用いた高温ヒートポンプサイクルの性能評価において、表 1 に示す条件で成績係数を算出した。熱伝達媒体の物性値は、米国国立標準技術研究所 (NIST) の REFPROP ver. 9.0 を用いるか、または物性推算法により求めた。

[0118] 以下に、遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件 1 を表 1 に示す。

[表1]

遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件 1		
蒸発温度	T_{EVA}	80 [°C]
過熱度	T_{sh}	5 [K]
圧縮機出口温度 (等エントロピー圧縮時)	T_{2th}	120 [°C]
ガスクーラー出口温度	T_{GCout}	95 [°C]
圧縮機効率	η	0.7 [-]

[0119] ヒートポンプサイクル条件 1 は、ガスクーラーにおいて熱源水との熱交換による 110°C 加圧熱水の生成を想定している。

[0120] なお、高温ヒートポンプサイクル性能（ COP_H ）を算出するにあたり、次の項目を仮定した。

（A）圧縮機の圧縮過程は等エントロピー圧縮とする。

（B）膨張弁における絞り膨張過程は等エンタルピー膨張とする。

（C）配管および熱交換器における熱損失、圧力損失は無視する。

（D）圧縮機効率 η を0.7とする。

[0121] 以下に、高温ヒートポンプサイクル性能（ COP_H ）を算出する式について詳細に説明する。蒸発器への入熱量 Q_{EVA} は、

$$Q_{EVA} = G \times (h_1 - h_4) \cdots (1)$$

であり、ガスクーラーにおける放熱量 Q_{GC} は、

$$Q_{GC} = G \times (h_2 - h_3) \cdots (2)$$

となる。

[0122] ただし、等エントロピー圧縮後の圧縮機出口における熱伝達媒体のエンタルピーを h_{2th} で表したとき、圧縮機効率を加味したときの圧縮機出口における熱伝達媒体のエンタルピー h_2 は、

$$h_2 = h_1 + (h_{2th} - h_1) / \eta \cdots (3)$$

となる。

[0123] 熱伝達媒体蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量 W は、

$$W = G \times (h_2 - h_1) \cdots (4)$$

となる。

[0124] 高温ヒートポンプサイクルの成績係数（ COP_H ）は、

$$COP_H = Q_{GC} / W = (h_2 - h_3) / (h_2 - h_1) \cdots (5)$$

となる。

[0125] 次に、熱伝達媒体の体積能力（ CAP ）を算出する式について詳細に説明する。圧縮機吸い込み口における熱伝達媒体の蒸気密度は ρ_2 であり、ガスクーラーにおける放熱量 Q_{GC} であるから、

$$CAP = \rho_2 \times Q_{GC} = \rho_2 \times (h_2 - h_3) \cdots (6)$$

となる。

[0126] なお、上記（１）～（６）において、各種記号は以下を意味する。

G : 熱伝達媒体循環量

W : 圧縮仕事

Q_{EVA} : 入熱量

Q_{GC} : 放熱量

COP_H : 成績係数（加熱）

CAP : 体積能力（加熱）

h : 比エンタルピー

$1, 2, 3, 4$: サイクルポイント

2_{th} : 等エントロピー圧縮後のサイクルポイント

[0127] 図２において、実施例１におけるＴｓ線図を示す。図２において、サイクルポイント１、２、３、４は蒸気圧縮サイクル計算条件１を示す。

[0128] [実施例２]

<トランスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペン：ＨＦＯ－１２３４
ze（Ｅ）>

トランスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペンを熱伝達媒体として用いた高温ヒートポンプサイクルの性能評価において、表２に示す条件で成績係数を算出した。なお、図３において、実施例２におけるＴｓ線図を示す。

[0129] 以下に、遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件２を表２に示す。

[表２]

遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件 2		
蒸発温度	T_{EVA}	80 [°C]
過熱度	T_{sh}	5 [K]
圧縮機出口温度 (等エントロピー圧縮時)	T_{2th}	130 [°C]
ガスクーラー出口温度	T_{GCout}	95 [°C]
圧縮機効率	η	0.7 [-]

[0130] ヒートポンプサイクル条件2は、ガスクーラーにおいて熱源水との熱交換による120℃加圧熱水の生成を想定している。

[0131] [実施例3]

＜シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン：HFO-1234ze (Z)＞

シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを熱伝達媒体として用いた高温ヒートポンプサイクルの性能評価において、表3に示す条件で成績係数を算出した。なお、図4において、実施例3におけるTs線図を示す。

[0132] 以下に、遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件3を表3に示す。

[表3]

遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件3		
蒸発温度	T_{EVA}	80 [°C]
過熱度	T_{sh}	5 [K]
圧縮機出口温度 (等エントロピー圧縮時)	T_{2th}	170 [°C]
ガスクーラー出口温度	T_{GCout}	95 [°C]
圧縮機効率	η	0.7 [-]

[0133] ヒートポンプサイクル条件3は、ガスクーラーにおいて熱源水との熱交換による160℃加圧熱水の生成を想定している。

[0134] [実施例4]

＜トランスー1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン：HCFO-1233zd (E)＞

トランスー1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを熱伝達媒体として用いた高温ヒートポンプサイクルの性能評価において、表4に示す条件で成績係数を算出した。なお、図5において、実施例4におけるTs線図を示す。

[0135] 以下に、遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件4を表4に示す。

[表4]

遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件 4		
蒸発温度	T_{EVA}	80 [°C]
過熱度	T_{sh}	5 [K]
圧縮機出口温度 (等エントロピー圧縮時)	T_{2th}	190 [°C]
ガスクーラー出口温度	T_{GCout}	95 [°C]
圧縮機効率	η	0.7 [-]

[0136] ヒートポンプサイクル条件2は、ガスクーラーにおいて熱源水との熱交換による180°C加圧熱水の生成を想定している。

[0137] [比較例1]

<1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン: HFC-134a>

2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの代わりに、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを用い、計算条件1にて、蒸気圧縮サイクル性能(COP_H)について評価した。なお、図6において、比較例1におけるTs線図を示す。

[0138] [比較例2]

<1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン: HFC-134a>

トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの代わりに、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを用い、計算条件2にて、蒸気圧縮サイクル性能(COP_H)について評価した。なお、図7において、比較例2におけるTs線図を示す。

[0139] [比較例3]

<1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン: HFC-134a>

シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの代わりに、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを用い、計算条件3にて、蒸気圧縮サイクル性能(COP_H)について評価した。なお、図8において、比較例3におけるTs線図を示す。

[0140] [比較例 4]

<1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン: HFC-134a>

トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの代わりに、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを用い、計算条件 4 にて、蒸気圧縮サイクル性能 (COP_H) について評価した。なお、図 9 において、比較例 4 における T_s 線図を示す。

[0141] 実施例 1～4 及び比較例 1～4 の高温ヒートポンプサイクル性能 (COP_H) の算出結果を比較したものを、条件 1～4 について、それぞれ表 5～8 に示す。なお、 COP および CAP は、HFC-134a を 1 とした相対値で示す。

[表5]

蒸気圧縮サイクル計算条件 1: 蒸発温度 80℃、圧縮機出口温度 120℃ (等エントロピー圧縮時)		
項目	HFO-1234yf	HFC-134a
圧縮機出口温度 [℃]	121.4	121.9
蒸発器圧力 [MPa]	2.52	2.63
ガスクーラー圧力 [MPa]	4.64	4.74
圧力比 [-]	1.84	1.80
相対 COP [-]	0.89	1.00
相対 CAP [-]	0.85	1.00

[0142] [表6]

蒸気圧縮サイクル計算条件 2: 蒸発温度 80℃、圧縮機出口温度 130℃ (等エントロピー圧縮時)		
項目	HFO-1234ze(E)	HFC-134a
圧縮機出口温度 [℃]	132.2	132.3
蒸発器圧力 [MPa]	2.01	2.63
ガスクーラー圧力 [MPa]	4.49	5.58
圧力比 [-]	2.24	2.12
相対 COP [-]	1.02	1.00
相対 CAP [-]	0.80	1.00

[0143] [表7]

蒸気圧縮サイクル計算条件 3 :		
蒸発温度 80℃、圧縮機出口温度 170℃ (等エントロピー圧縮時)		
項目	HFO-1234ze(Z)	HFC-134a
圧縮機出口温度 [℃]	174.8	176.3
蒸発器圧力 [MPa]	0.86	2.63
ガスクーラー圧力 [MPa]	4.30	12.61
圧力比 [-]	5.01	4.79
相対 COP [-]	1.24	1.00
相対 CAP [-]	0.39	1.00

[0144] [表8]

蒸気圧縮サイクル計算条件 4 :		
蒸発温度 80℃、圧縮機出口温度 190℃ (等エントロピー圧縮時)		
項目	HCFO-1233zd(E)	HFC-134a
圧縮機出口温度 [℃]	195.3	200.9
蒸発器圧力 [MPa]	0.66	2.63
ガスクーラー圧力 [MPa]	4.81	22.36
圧力比 [-]	7.31	8.49
相対 COP [-]	1.45	1.00
相対 CAP [-]	0.28	1.00

[0145] 表5～8に示す通り、本発明の方法は、現在使用されているHFC-134aを使用した方法と比較して、高い成績係数(COP)を有する。

[0146] 表6に示す通り、圧縮機出口温度が130℃以上において、HFC-134aを熱伝達媒体として使用した比較例2は、ガスクーラー圧力が5.0MPaを超えており、圧縮機やガスクーラーなどの要素機器の耐圧コストが大きくなるため、好ましくない。

[0147] 表7および8に示す通り、圧縮機出口温度が170℃以上において、HFC-134aを熱伝達媒体として使用した比較例3および4は、ガスクーラ

一圧力が10MPaを超えており、圧縮機やガスクーラーなどの要素機器の耐圧コストが非常に大きくなるため、さらに好ましくない。

[0148] 表5～8に示す通り、被加熱流体を80℃以上に加熱するための高温ヒートポンプシステムにおいて、本発明の方法は、ガスクーラー圧力を5.0MPa以下で、HFC-134aを熱伝達媒体として使用する方法よりも高効率に熱伝達を行うことができる。

[0149] [実施例5]

SUS316製オートクレーブに熱伝達媒体30gを充填し、150℃に加熱して、5週間保持した。ガスクロマトグラフィーを用いて、熱伝達媒体の分解生成物および熱伝達媒体の異性体生成物の有無について、評価を行った。得られた結果を表9に示す。

[表9]

熱伝達媒体	純度[GC%]			
	試験前		5週間後	
	熱伝達媒体	幾何異性体	熱伝達媒体	幾何異性体
HFO-1234ze(E)	99.96	0.01	99.95	0.01
HFO-1234ze(Z)	99.71	0.01	99.71	0.01
HCFO-1233zd(E)	99.97	0.01	98.96	1.00

[0150] いずれの冷媒も、熱分解生成物は見られなかった。また、表9に示した結果から明らかなように、HFO-1234zeは、トランス体、シス体ともに、異性化反応は進行しなかった。HCFO-1233zdのトランス体は、少量の異性体生成が確認された。本発明に用いる冷媒は熱安定性に優れていることがわかる。

[0151] [実施例6]

シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを用いて熱安定性試験を行った。JIS-K-2211「冷凍機油」のシールドチューブテストに準拠して、冷媒1.0gと金属片（鉄、銅、アルミニウムの各試験片）をガラ

ス試験管に封入し、所定温度に加熱して2週間保持した。なお、加熱温度を175、200または250℃とした。2週間後の冷媒の外観、純度、酸分（F⁻イオン）を測定し、熱安定性の評価を行った。得られた結果を表10に示す。

[表10]

温度 [℃]	HFO-1234ze(Z)純度[GC%]		酸分（F ⁻ ） [ppm]	外観
	熱伝達媒体	幾何異性体		
試験前	99.78	0.00	なし	無色透明
175	99.68	0.11	3	無色透明
200	99.63	0.15	2	無色透明
250	96.33	3.26	5	無色透明

[0152] 表10に示した結果から明らかなように、HFO-1234zeのシス体由来の熱分解生成物は見られなかった。200℃以下の温度条件において、HFO-1234zeのシス体からトランス体への異性化反応はほとんど進行しなかった。また、HFO-1234zeのシス体由来の酸分（F⁻）は極微量であり、本発明に用いる冷媒は、高温の気体状態においても、熱安定性に優れていることがわかる。

[0153] [実施例7]

JIS-K-2211「冷凍機油」の冷媒と冷凍機油の相溶性試験に準拠して、冷媒1.7gと冷凍機油0.3gを厚肉ガラス試験管中に加え、液体窒素で冷却し、冷媒および冷凍機油の混合物を固化した。冷媒および冷凍機油の混合物が固化した後、試験管の上部と真空ポンプを接続して、残存する空気を除去し、試験管の上部をガスバーナーで溶封した。溶封した厚肉ガラス試験管を-20℃まで冷却した恒温槽に入れ、恒温槽の温度とガラス試験管内の組成物が等しい温度となるまで静置した。その後、目視により、冷媒と冷凍機油との相溶性について、評価を行った。恒温槽の温度を-20～+80℃まで変化させて、相溶性を評価した。得られた結果を表11～15に

示す。表 1 1 ～ 1 5 において、均一に相溶したときは○、二層分離または組成物に濁りを生じたときは×で評価した。

[0154] 相溶性試験には、以下の 5 種類の潤滑油を使用した。

鉱物油 (MO) : スニソ 4 GS (日本サン石油製)

ポリオールエステル油 (POE) : SUNICE T 6 8 (日本サン石油製)

アルキルベンゼン油 (AB) : アトモス 6 8 N (J X 日鉱日石エネルギー製)

ポリアルキレングリコール油 (PAG) : SUNICE P 5 6 (日本サン石油製)

ポリビニルエーテル油 (PVE) : ダフニーハーメチックオイル FVC 6 8 D (出光興産製)

[表11]

冷凍機油 : 鉱物油 (スニソ 4GS)				
温度 [°C]	HFO-1234ze (E)	HFO-1234ze (Z)	HCFO-1233zd (E)	HCFO-1233zd (Z)
-20	×	×	○	○
0	×	×	○	○
20	×	×	○	○
40	×	×	○	○
60	×	×	○	○
80	×	×	○	○

[0155]

[表12]

冷凍機油： ポリオールエステル油 (SUNICE T68)				
温度 [°C]	HFO-1234ze (E)	HFO-1234ze (Z)	HCFO-1233zd (E)	HCFO-1233zd (Z)
-20	○	○	○	○
0	○	○	○	○
20	○	○	○	○
40	○	○	○	○
60	○	○	○	○
80	○	○	○	○

[0156] [表13]

冷凍機油： アルキルベンゼン油 (アトモス 68N)				
温度 [°C]	HFO-1234ze (E)	HFO-1234ze (Z)	HCFO-1233zd (E)	HCFO-1233zd (Z)
-20	×	×	○	○
0	×	×	○	○
20	×	×	○	○
40	×	×	○	○
60	×	×	○	○
80	×	×	○	○

[0157] [表14]

冷凍機油： ポリアルキレングリコール油 (SUNICE P56)				
温度 [°C]	HFO-1234ze (E)	HFO-1234ze (Z)	HCFO-1233zd (E)	HCFO-1233zd (Z)
-20	○	○	○	○
0	○	○	○	○
20	○	○	○	○
40	○	○	○	○
60	○	○	○	○
80	○	○	○	○

[0158] [表15]

冷凍機油： ポリビニルエーテル油（ダフニーハーメチックオイル FVC68D）				
温度 [°C]	HFO-1234ze (E)	HFO-1234ze (Z)	HCFO-1233zd (E)	HCFO-1233zd (Z)
-20	○	○	○	○
0	○	○	○	○
20	○	○	○	○
40	○	○	○	○
60	○	○	○	○
80	○	○	○	○

[0159] いずれの冷媒も、合成油であるP O Eに対して、良好な相溶性を有した。
また、塩素を含有するH C F O－1 2 3 3 z dは、トランス体、シス体ともに、鉱物油に対しても良好な相溶性を有した。

[0160] <2種類のフッ素化オレフィンの混合熱伝達媒体>

上述したように、本発明においては、2種以上のフッ素化オレフィンの混合物を熱伝達媒体として使用することができる。以下に、2種類以上のフッ素化オレフィンの混合熱伝達媒体を用いた高温ヒートポンプサイクルの性能評価を示す。表16に、高温ヒートポンプサイクル計算条件5を示す。

[表16]

遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件 5		
蒸発温度	T_{EVA}	80 [°C]
過熱度	T_{sh}	5 [K]
圧縮機出口温度 (等エントロピー圧縮時)	T_{2th}	170 [°C]
ガスクーラー出口温度	T_{GCout}	95 [°C]
圧縮機効率	η	0.7 [-]

[0161] なお、高温ヒートポンプサイクル性能（C O P_H）を算出するにあたり、次

の項目を仮定した。

(A) 圧縮機の圧縮過程は等エントロピー圧縮とする。

(B) 膨張弁における絞り膨張過程は等エンタルピー膨張とする。

(C) 配管および熱交換器における熱損失、圧力損失は無視する。

(D) 圧縮機効率 η を0.7とする。

[0162] 以下に、高温ヒートポンプサイクル性能 (COP_H) を算出する式について詳細に説明する。蒸発器への入熱量 Q_{EVA} は、

$$Q_{EVA} = G \times (h_1 - h_4) \cdots (7)$$

であり、凝縮器における放熱量 Q_{CON} は、

$$Q_{CON} = G \times (h_2 - h_3) \cdots (8)$$

となる。

[0163] ただし、等エントロピー圧縮後の圧縮機出口における冷媒のエンタルピーを h_{2th} で表したとき、圧縮機効率を加味したときの圧縮機出口における冷媒のエンタルピー h_2 は、

$$h_2 = h_1 + (h_{2th} - h_1) / \eta \cdots (9)$$

となる。

[0164] 冷媒蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量 W は、

$$W = G \times (h_2 - h_1) \cdots (10)$$

となる。

[0165] 高温ヒートポンプサイクルの成績係数 (COP_H) は、

$$COP_H = Q_{GC} / W = (h_2 - h_3) / (h_2 - h_1) \cdots (11)$$

となる。

[0166] 次に、熱伝達媒体の体積能力 (CAP) を算出する式について詳細に説明する。圧縮機吸い込み口における熱伝達媒体の蒸気密度は ρ_2 であり、ガスクーラーにおける放熱量 Q_{GC} であるから、

$$CAP = \rho_2 \times Q_{GC} = \rho_2 \times (h_2 - h_3) \cdots (12)$$

となる。

[0167] なお、上記 (7) ~ (12) において、各種記号は以下を意味する。

G : 熱伝達媒体循環量

W : 圧縮仕事

Q_{EVA} : 入熱量

Q_{GC} : 放熱量

COP_H : 成績係数 (加熱)

CAP : 体積能力 (加熱)

h : 比エンタルピー

$1, 2, 3, 4$: サイクルポイント

$2th$: 等エントロピー圧縮後のサイクルポイント

[0168] [実施例 8]

＜シスー 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン : $HFO-1234ze$ (Z) と 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン : $HFC-245fa$ との混合熱伝達媒体＞

混合熱伝達媒体として、シスー 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン と 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件 5 にて、蒸気圧縮サイクル性能 (COP_H) について評価した。混合比及び性能評価を表 17 に示す。なお、図 10 において、実施例 8 の $HFO-1234ze$ (Z) / $HFC-245fa = 95 / 5$ における T_s 線図を示す。

[表17]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HFC-245fa					HFC-134a
質量比	90/10	95/5	97/3	98/2	99/1	-
圧縮機出口温度 [°C]	174.6	174.7	174.8	174.8	174.8	176.3
蒸発圧力 [MPa]	0.87	0.87	0.86	0.86	0.86	2.63
ガスクーラー圧力 [MPa]	4.40	4.35	4.33	4.32	4.31	12.61
圧力比 [-]	5.04	5.02	5.02	5.01	5.01	4.79
相対 COP [-]	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.00
相対 CAP [-]	0.40	0.39	0.39	0.39	0.39	1.00

[0169] [实施例 9]

＜シス－１， ３， ３， ３－テトラフルオロプロペン：ＨＦＯ－１２３４ｚ ｅ
（Ｚ）とトランス－１－クロロ－３， ３， ３－トリフルオロ－１－プロペン
：ＨＣＦＯ－１２３３ｚ ｄ（Ｅ）との混合熱伝達媒体＞

混合熱伝達媒体として、シスー１， ３， ３， ３－テトラフルオロプロペンとトランスー１－クロロ－３， ３， ３－トリフルオロ－１－プロペンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件５にて、蒸気圧縮サイクル性能（ COP_H ）について評価した。混合比及び性能評価を表１８に示す。なお、図１１において、実施例９の $HFO-1234ze(Z)/HFO-1233zd(E)=95/5$ における T_s 線図を示す。

[表18]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HCFO-1233zd(E)						
質量比	50/50	70/30	90/10	95/5	97/3	98/2	99/1
圧縮機 出口温度 [°C]	175.0	174.9	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8
蒸発圧力 [MPa]	0.77	0.81	0.85	0.85	0.85	0.86	0.86
ガスクーラー 圧力 [MPa]	4.00	4.14	4.25	4.28	4.28	4.29	4.29
圧力比 [-]	5.16	5.09	5.03	5.02	5.01	5.01	5.01
相対 COP [-]	1.23	1.23	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24
相対 CAP [-]	0.36	0.37	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
熱伝達媒体	HFC-134a						
質量比	-						
圧縮機 出口温度 [°C]	176.3						
蒸発圧力 [MPa]	2.63						
ガスクーラー 圧力 [MPa]	12.61						
圧力比 [-]	4.79						
相対 COP [-]	1.00						
相対 CAP [-]	1.00						

[0170] [実施例 10]

＜シス－1，3，3，3－テトラフルオロプロペン：HFO－1234ze（Z）と2，3，3，3－テトラフルオロプロペン：HFO－1234yfとの混合熱伝達媒体＞

混合熱伝達媒体として、シス－1，3，3，3－テトラフルオロプロペンと2，3，3，3－テトラフルオロプロペンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件5にて、蒸気圧縮サイクル性能（COP_H）について評価した。混合比及び性能評価を表19に示す。なお、図12において、実施例10のHFO－1234ze（Z）／HFO－1234yf＝95／5におけるTs線図を示す。

[表19]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HFO-1234yf					HFC-134a
質量比	90/10	95/5	97/3	98/2	99/1	-
圧縮機出口温度 [°C]	174.9	174.9	174.9	174.8	174.8	176.3
蒸発圧力 [MPa]	0.93	0.89	0.88	0.87	0.87	2.63
ガスクーラー圧力 [MPa]	4.66	4.47	4.40	4.37	4.33	12.61
圧力比 [-]	4.99	5.00	5.00	5.00	5.01	4.79
相対 COP [-]	1.21	1.23	1.23	1.24	1.24	1.00
相対 CAP [-]	0.41	0.40	0.40	0.40	0.39	1.00

[0171] [実施例 11]

＜シス－1，3，3，3－テトラフルオロプロペン：HFO－1234ze（Z）とトランス－1，3，3，3－テトラフルオロプロペン：HFO－1234ze（E）との混合熱伝達媒体＞

混合熱伝達媒体として、シス－1，3，3，3－テトラフルオロプロペンとトランス－1，3，3，3－テトラフルオロプロペンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件5にて、蒸気圧縮サイクル性能（COP_H）について評価した。混合比及び性能評価を表20に示す。なお、図13において、実施例1

1 の H F O - 1 2 3 4 z e (Z) / H F O - 1 2 3 4 z e (E) = 9 5 / 5
 における T s 線図を示す。

[表20]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HFO-1234ze(E)					HFC-134a
質量比	90/10	95/5	97/3	98/2	99/1	-
圧縮機出口温度 [°C]	174.9	174.9	174.8	174.9	174.8	176.3
蒸発圧力 [MPa]	0.93	0.89	0.86	0.87	0.87	2.63
ガスクーラー圧力 [MPa]	4.62	4.46	4.30	4.36	4.33	12.61
圧力比 [-]	4.99	5.00	5.01	5.00	5.00	4.79
相対 COP [-]	1.22	1.23	1.24	1.24	1.24	1.00
相対 CAP [-]	0.41	0.40	0.39	0.40	0.39	1.00

[0172] [実施例 1 2]

<シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン : H F O - 1 2 3 4 z e (Z) とトランスー1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン : H C F O - 1 2 3 3 z d (E) と1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン : H F C - 2 4 5 f a との混合熱伝達媒体>

混合熱伝達媒体として、シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとトランスー1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンと1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとの混合熱伝達媒体を用いた。混合比及び性能評価を表 2 1 に示す。なお、図 1 4 において、実施例 1 2 の H F O - 1 2 3 4 z e (Z) / H C F O - 1 2 3 3 z d (E) / 2 4 5 f a = 9 5 / 3 / 2 における T s 線図を示す。

[表21]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HCFO-1233zd(E)/245fa			HFC-134a
質量比	95/3/2	90/5/5	80/10/10	-
圧縮機出口温度 [°C]	174.8	174.7	174.6	176.3
蒸発圧力 [MPa]	0.86	0.86	0.86	2.63
ガスクーラー圧力 [MPa]	4.30	4.32	4.34	12.61
圧力比 [-]	5.02	5.03	5.07	4.79
相対 COP [-]	1.24	1.24	1.24	1.00
相対 CAP [-]	0.39	0.39	0.39	1.00

[0173] 以上に示したように、本発明に係る混合熱伝達媒体は、1，1，1，2－テトラフルオロメタンに比して、優れた性能を有することが明らかである。

[0174] 以下に、2種類以上のフッ素化オレフィンの混合熱伝達媒体を用いた高温ヒートポンプサイクルの性能評価を示す。表22に、高温ヒートポンプサイクル計算条件6を示す。

[表22]

遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件 6		
蒸発温度	T_{EVA}	80 [°C]
過熱度	T_{sh}	5 [K]
圧縮機出口温度 (等エントロピー圧縮時)	T_{2th}	140 [°C]
ガスクーラー出口温度	T_{GCout}	95 [°C]
圧縮機効率	η	0.7 [-]

[0175] ヒートポンプサイクル条件6は、ガスクーラーにおいて熱源水との熱交換による130°C加圧熱水の生成を想定している。

[0176] [実施例13]

<シスー1，3，3，3－テトラフルオロプロペン：HFO-1234ze
(Z)とトランスー1，3，3，3－テトラフルオロプロペン：HFO-1

234ze(E)との混合熱伝達媒体>

混合熱伝達媒体として、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件6にて、蒸気圧縮サイクル性能(COP_H)について評価した。混合比及び性能評価を表23に示す。なお、図15において、実施例13のHFO-1234ze(Z)/HFO-1234ze(E)=10/90におけるTs線図を示す。

[表23]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HFO-1234ze(E)						HFC-134a
質量比	5/95	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	-
圧縮機 出口温度 [°C]	142.7	142.8	143.0	143.2	143.6	143.9	142.8
蒸発圧力 [MPa]	1.9	1.9	1.7	1.6	1.4	1.3	2.6
ガスクーラー 圧力 [MPa]	5.2	5.0	4.7	4.3	4.0	3.8	6.6
圧力比 [-]	2.7	2.7	2.7	2.8	2.9	2.9	2.5
相対 COP [-]	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.00
相対 CAP [-]	0.77	0.75	0.70	0.66	0.62	0.58	1.00

[0177] 表23の結果から、蒸発温度80℃、圧縮機出口温度140℃とした計算条件6において、HFO-1234ze(Z)を10質量%以上、HFO-1234ze(E)を90質量%以下とすることが好ましいことが明らかとなった。

[0178] 以下に、2種類以上のフッ素化オレフィンの混合熱伝達媒体を用いた高温ヒートポンプサイクルの性能評価を示す。表24に、高温ヒートポンプサイクル計算条件7を示す。

[表24]

遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件 7		
蒸発温度	T_{EVA}	80 [°C]
過熱度	T_{sh}	5 [K]
圧縮機出口温度 (等エントロピー圧縮時)	T_{2th}	150 [°C]
ガスクーラー出口温度	T_{GCout}	95 [°C]
圧縮機効率	η	0.7 [-]

[0179] ヒートポンプサイクル条件7は、ガスクーラーにおいて熱源水との熱交換による140°C加圧熱水の生成を想定している。

[0180] [実施例14]

＜シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン：HFO-1234ze (Z) とトランスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン：HFO-1234ze (E) との混合熱伝達媒体＞

混合熱伝達媒体として、シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとトランスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件7にて、蒸気圧縮サイクル性能 (COP_H) について評価した。混合比及び性能評価を表25に示す。なお、図16において、実施例14のHFO-1234ze (Z) / HFO-1234ze (E) = 35 / 65における T_s 線図を示す。

[表25]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HFO-1234ze(E)						HFC-134a
質量比	30/70	35/65	40/60	50/50	60/40	70/30	-
圧縮機出口温度 [°C]	153.6	153.7	153.8	154.0	154.3	154.5	153.6
蒸発圧力 [MPa]	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	2.6
ガスクーラー圧力 [MPa]	5.1	5.0	4.8	4.4	4.1	3.9	8.0
圧力比 [-]	3.3	3.3	3.4	3.4	3.5	3.6	3.0
相対 COP [-]	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.07	1.00
相対 CAP [-]	0.64	0.62	0.60	0.56	0.53	0.50	1.00

[0181] 表 2 5 の結果から、蒸発温度 8 0 °C、圧縮機出口温度 1 5 0 °C とした計算条件 7 において、H F O - 1 2 3 4 z e (Z) を 3 5 質量%以上、H F O - 1 2 3 4 z e (E) を 6 5 質量%以下とすることが好ましいことが明らかとなった。

[0182] 以下に、2 種類以上のフッ素化オレフィンの混合熱伝達媒体を用いた高温ヒートポンプサイクルの性能評価を示す。表 2 6 に、高温ヒートポンプサイクル計算条件 8 を示す。

[表26]

遷臨界高温ヒートポンプサイクル計算条件 8		
蒸発温度	T_{EVA}	80 [°C]
過熱度	T_{sh}	5 [K]
圧縮機出口温度 (等エントロピー圧縮時)	T_{2th}	160 [°C]
ガスクーラー出口温度	T_{GCout}	95 [°C]
圧縮機効率	η	0.7 [-]

[0183] ヒートポンプサイクル条件 8 は、ガスクーラーにおいて熱源水との熱交換による 1 5 0 °C 加圧熱水の生成を想定している。

[0184] [実施例 1 5]

<シスー 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン : H F O - 1 2 3 4 z e (Z) とトランスー 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン : H F O - 1 2 3 4 z e (E) との混合熱伝達媒体>

混合熱伝達媒体として、シスー 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとトランスー 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件 8 にて、蒸気圧縮サイクル性能 (COP_H) について評価した。混合比及び性能評価を表 2 7 に示す。なお、図 1 7 において、実施例 1 5 の H F O - 1 2 3 4 z e (Z) / H F O - 1 2 3 4 z e (E) = 6 0 / 4

0におけるT_s線図を示す。

[表27]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HFO-1234ze(E)						HFC-134a
質量比	50/50	60/40	65/35	70/30	75/25	80/20	-
圧縮機出口温度 [°C]	164.4	164.5	164.5	164.6	164.7	164.7	164.8
蒸発圧力 [MPa]	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0	2.6
ガスクーラー圧力 [MPa]	5.3	4.9	4.7	4.5	4.4	4.2	9.9
圧力比 [-]	4.1	4.1	4.1	4.2	4.2	4.2	3.8
相対 COP [-]	1.10	1.11	1.12	1.12	1.13	1.13	1.00
相対 CAP [-]	0.55	0.51	0.50	0.48	0.47	0.45	1.00

[0185] 表27の結果から、蒸発温度80℃、圧縮機出口温度160℃とした計算条件8において、HFO-1234ze(Z)を60質量%以上、HFO-1234ze(E)を40質量%以下とすることが好ましいことが明らかとなった。

[0186] [実施例16]

<シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン：HFO-1234ze(Z)と2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン：HFO-1234yfとの混合熱伝達媒体>

混合熱伝達媒体として、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件6にて、蒸気圧縮サイクル性能(COP_H)について評価した。混合比及び性能評価を表28に示す。なお、図18において、実施例16のHFO-1234ze(Z)/HFO-1234yf=30/70におけるT_s線図を示す。

[表28]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HFO-1234yf						HFC-134a
質量比	20/80	30/70	35/65	40/60	50/50	55/45	-
圧縮機 出口温度 [°C]	142.8	143.0	143.2	143.3	143.7	143.9	142.8
蒸発圧力 [MPa]	2.0	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	2.6
ガスクーラー 圧力 [MPa]	5.4	4.8	4.6	4.4	4.0	3.8	6.6
圧力比 [-]	2.7	2.8	2.8	2.8	2.9	2.9	2.5
相対 COP [-]	0.96	0.98	0.98	0.98	0.99	1.00	1.00
相対 CAP [-]	0.74	0.68	0.66	0.63	0.58	0.56	1.00

[0187] 表28の結果から、蒸発温度80℃、圧縮機出口温度140℃とした計算条件6において、HFO-1234ze(Z)を30質量%以上、HFO-1234yfを70質量%以下とすることが好ましいことが明らかとなった。

[0188] [実施例17]

＜シスー1，3，3，3-テトラフルオロプロペン：HFO-1234ze(Z)と2，3，3，3-テトラフルオロプロペン：HFO-1234yfとの混合熱伝達媒体＞

混合熱伝達媒体として、シスー1，3，3，3-テトラフルオロプロペンと2，3，3，3-テトラフルオロプロペンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件7にて、蒸気圧縮サイクル性能(COP_H)について評価した。混合比及び性能評価を表29に示す。なお、図19において、実施例17のHFO-1234ze(Z)/HFO-1234yf=45/55におけるTs線図を示す。

[表29]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HFO-1234yf						HFC-134a
質量比	40/60	45/55	50/50	60/40	70/30	75/25	-
圧縮機 出口温度 [°C]	153.7	153.8	153.9	154.2	154.4	154.5	153.6
蒸発圧力 [MPa]	1.5	1.5	1.4	1.2	1.1	1.1	2.6
ガスクーラー 圧力 [MPa]	5.2	4.9	4.7	4.3	4.0	3.8	8.0
圧力比 [-]	3.4	3.4	3.4	3.5	3.5	3.6	3.0
相対 COP [-]	1.01	1.02	1.02	1.04	1.05	1.06	1.00
相対 CAP [-]	0.62	0.59	0.57	0.53	0.50	0.48	1.00

[0189] 表29の結果から、蒸発温度80℃、圧縮機出口温度150℃とした計算条件7において、HFO-1234ze(Z)を45質量%以上、HFO-1234yfを55質量%以下とすることが好ましいことが明らかとなった。

[0190] [実施例18]

<シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン：HFO-1234ze(Z)と2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン：HFO-1234yfとの混合熱伝達媒体>

混合熱伝達媒体として、シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの混合熱伝達媒体を用い、計算条件8にて、蒸気圧縮サイクル性能(COP_H)について評価した。混合比及び性能評価を表30に示す。なお、図20において、実施例18のHFO-1234ze(Z)/HFO-1234yf=65/35におけるTs線図を示す。

[表30]

熱伝達媒体	HFO-1234ze(Z)/HFO-1234yf						HFC-134a
質量比	60/40	65/35	70/30	75/25	80/20	85/15	-
圧縮機 出口温度 [°C]	164.5	164.5	164.6	164.6	164.7	164.7	164.8
蒸発圧力 [MPa]	1.2	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0	2.6
ガスクーラー 圧力 [MPa]	5.1	4.9	4.7	4.5	4.3	4.1	9.9
圧力比 [-]	4.1	4.1	4.2	4.2	4.2	4.2	3.8
相対 COP [-]	1.08	1.09	1.10	1.11	1.12	1.13	1.00
相対 CAP [-]	0.52	0.50	0.48	0.47	0.45	0.44	1.00

[0191] 表30の結果から、蒸発温度80℃、圧縮機出口温度160℃とした計算条件8において、HFO-1234ze(Z)を65質量%以上、HFO-1234yfを35質量%以下とすることが好ましいことが明らかとなった。

[0192] [実施例19]

内容積120mLであるSUS316製のオートクレーブに鉄、銅およびアルミニウム試験片を加え、真空ポンプにより、オートクレーブ内に残存する空気を除去した。続いて、約30gの冷媒を加えた。200℃に設定した空気恒温槽内で、オートクレーブを28日間加熱した。なお、200℃における冷媒の圧力は約5MPaとなるように冷媒の充填密度を調製した。対照実験として、オートクレーブに金属の試験片を加えない条件での実験も行った。

[0193] オートクレーブから冷媒を回収し、冷媒の組成、酸濃度および外観を測定した。その後、オートクレーブから金属の試験片を取り出した。回収した試験片の質量および寸法を測定し、あらかじめ測定しておいた試験前の質量および寸法を用いて、腐食速度を算出した。得られた結果を表31および表32に示す。

[表31]

冷媒	金属試験片	純度 [GC%]	1234ze(E) [GC%]	酸分 [ppm]	外観
1234ze(Z)	試験前	99.93	<0.00	<0.0	無色透明
	Fe、Cu、Al	99.92	<0.00	0.3	無色透明
	なし	99.91	<0.00	0.2	無色透明
245fa	試験前	99.98	<0.00	<0.0	無色透明
	Fe、Cu、Al	99.98	<0.00	0.1	無色透明
	なし	99.98	<0.00	1.0	無色透明

[表32]

冷媒	金属試験片	腐食速度 [mm/y]	外観
1234ze(Z)	Fe	<0.00000	金属光沢を維持
	Cu	0.00013	金属光沢を維持
	Al	<0.00000	金属光沢を維持
245fa	Fe	<0.00000	金属光沢を維持
	Cu	<0.00000	金属光沢を維持
	Al	<0.00000	金属光沢を維持

[0194] ガスクロマトグラフで冷媒の組成を分析した結果、温度 200℃かつ圧力 5 MPa の超臨界状態で 28 日間保持した後にも関わらず、いずれの冷媒も加熱前の純度を維持していた。新たな熱分解生成物は見られず、HFO-1234ze のシス体からトランス体への変換も見られなかった。イオンクロマトグラフで冷媒の酸分を分析した結果、酸分（F⁻イオン）は 1 ppm 未満であった。また、試験後に回収した冷媒は、無色透明を維持しており、試験前の冷媒と比較して変化はみられなかった。表 31 に示した通り、本発明に用いる冷媒は、超臨界状態であっても優れた熱安定性を有することがわかる。

[0195] 温度 200℃かつ圧力 5 MPa の超臨界状態である冷媒と 28 日間接触し

た金属試験片は、いずれも腐食速度が極めて低い結果が得られた。回収した試験片は、金属表面の光沢を維持していた。また、オートクレーブ内の冷媒と接触したSUS316表面も金属光沢を維持しており、腐食は見られなかった。化合物が超臨界状態となったときは、気体や液体状態のときに腐食しない材料であっても、腐食させることがある。それに対して、本発明に用いる冷媒は、超臨界状態であっても金属を腐食しなかった。表32に示した通り、本発明に用いる冷媒は、優れた材料適合性を有することがわかる。

産業上の利用可能性

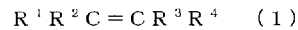
[0196] 本発明は、不燃性または微燃性かつ環境への負荷が小さい冷媒の超臨界状態からの放熱工程による被加熱流体への熱伝達方法である。この方法は、従来技術である冷媒の臨界温度以下の凝縮工程による熱伝達方法に比較して、熱伝達温度条件が80℃以上において、好適に使用することができる。また、優れた成績係数かつ体積能力によって、消費電力の低減に大きく寄与することが可能となる。本発明の方法によって、これまで十分利用されてこなかった中低温域の温水を加熱することにより、高品位の温水、加圧熱水または過熱蒸気として利用することができる。本発明で用いる熱伝達媒体は、現在使用されている多くのハイドロフルオロカーボンと比較して、地球温暖化には実質上寄与しない。

符号の説明

[0197] 11：蒸発器、12：圧縮機、13：凝縮器、14：膨張弁、100：高温ヒートポンプ装置

請求の範囲

- [請求項1] ヒートポンプシステムを用いた熱伝達方法であって、
一般式（１）で表される化合物を少なくとも１種含む熱伝達媒体を用い、
[化1]



[式中、 R^1 は CH_mF_{3-m} 基であり、 m は０以上３以下の整数を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または水素原子であり、分子内に少なくとも１つ以上のフッ素原子を含む]、

- (Ａ) 前記熱伝達媒体を気化させる工程、
- (Ｂ) 前記熱伝達媒体を超臨界状態に圧縮する工程、
- (Ｃ) 超臨界状態の前記熱伝達媒体と、被加熱媒体とを熱交換する工程、
- (Ｄ) 前記熱伝達媒体の減圧を行う工程を含むことを特徴とする熱伝達方法。

- [請求項2] 工程（Ｃ）において被加熱媒体を８０℃以上へ加熱することを特徴とする請求項１に記載の熱伝達方法。
- [請求項3] 工程（Ｃ）において被加熱媒体を１００℃以上へ加熱することを特徴とする請求項１に記載の熱伝達方法。
- [請求項4] 工程（Ｃ）において被加熱媒体を１５０℃以上へ加熱することを特徴とする請求項１に記載の熱伝達方法。
- [請求項5] 工程（Ｃ）において被加熱媒体を１７０℃以上へ加熱することを特徴とする請求項１に記載の熱伝達方法。
- [請求項6] (Ｅ) 前記熱伝達媒体を工程（Ａ）に供する工程をさらに含む、請

求項 1 に記載の熱伝達方法。

[請求項7] 前記一般式 (1) の少なくとも 1 種の化合物を、50 質量%以上含む、請求項 1 に記載の熱伝達方法。

[請求項8] 前記一般式 (1) の少なくとも 1 種の化合物が、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の熱伝達方法。

[請求項9] 前記一般式 (1) の少なくとも 1 種の化合物が、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の熱伝達方法。

[請求項10] 前記一般式 (1) の少なくとも 1 種の化合物が、トランス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、シス-1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、1, 1-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の熱伝達方法。

[請求項11] 前記一般式 (1) の少なくとも 1 種の化合物が、トランス-1-ブromo-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、シス-1-ブromo-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブromo-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、トランス-2-ブromo-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、シス-2-ブromo-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の熱伝達方法。

[請求項12] 前記熱伝達媒体がシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを 80 質量%以上 99 質量%以下および 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを 1 質量%以上 20 質量%以下含む、請求項 1 に記載の熱伝達方法。

- [請求項13] 前記熱伝達媒体がシスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを50質量%以上99質量%以下およびトランスー1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを1質量%以上50質量%以下含む、請求項1に記載の熱伝達方法。
- [請求項14] 前記熱伝達媒体がシスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを50質量%以上98質量%以下、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを1質量%以上20質量%以下及びトランスー1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを1質量%以上49質量%以下含む、請求項1に記載の熱伝達方法。
- [請求項15] 前記熱伝達媒体がシスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを50質量%以上99質量%以下およびシスー1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを1質量%以上50質量%以下含む、請求項1に記載の熱伝達方法。
- [請求項16] 前記熱伝達媒体がシスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを65質量%以上99質量%以下および2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを1質量%以上35質量%以下含む、請求項1に記載の熱伝達方法。
- [請求項17] 前記熱伝達媒体がシスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを60質量%以上99質量%以下およびトランスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを1質量%以上40質量%以下含む、請求項1に記載の熱伝達方法。
- [請求項18] 前記熱伝達媒体が潤滑剤を含む、請求項1に記載の熱伝達方法。
- [請求項19] 前記潤滑剤が、鉱物油または合成オイルのアルキルベンゼン類、ポリ（アルファ-オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類、ポリアルキレングリコール類、ポリビニルエーテル類およびそれらの組合せから選択される、請求項18に記載の熱伝達方法。
- [請求項20] 前記熱伝達媒体が安定化剤をさらに含む、請求項1に記載の熱伝達方法。

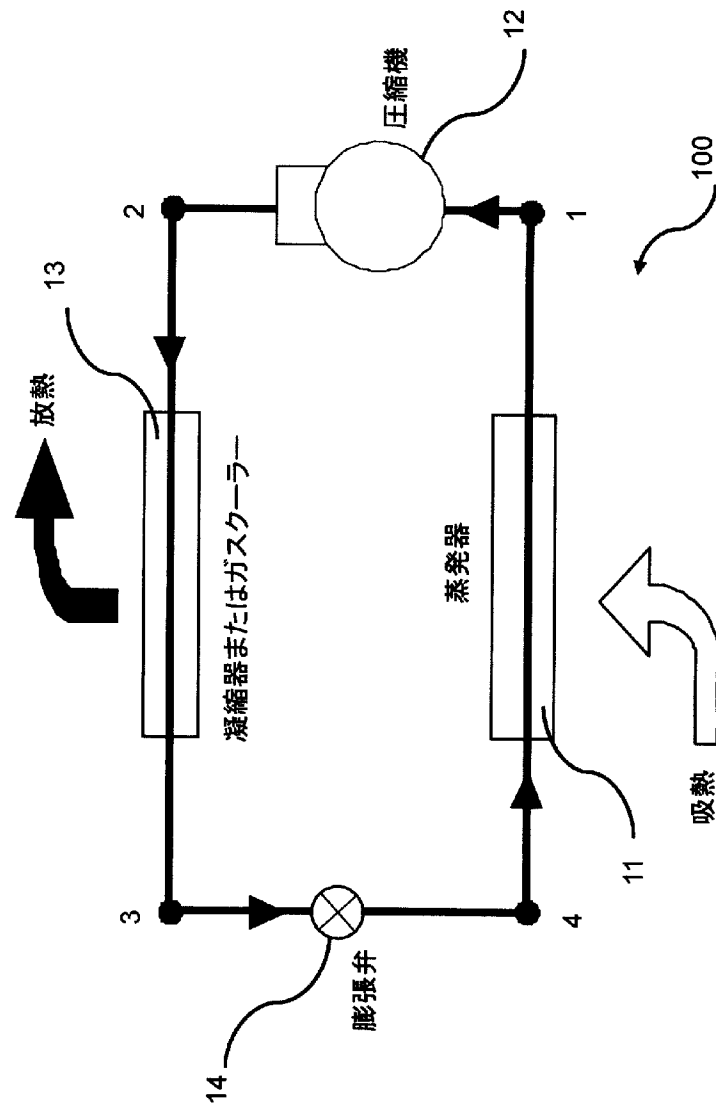
- [請求項21] 前記安定化剤が、ニトロ化合物、エポキシ化合物、フェノール類、イミダゾール類、アミン類、ジエン系化合物類、ホスフェート類、芳香族不飽和炭化水素類、イソプレン類、プロパジエン類、テルペン類等およびそれらの組合せから選択される、請求項20に記載の熱伝達方法。
- [請求項22] 前記熱伝達媒体が難燃剤をさらに含む、請求項1に記載の熱伝達方法。
- [請求項23] 前記難燃剤が、ホスフェート類、ハロゲン化芳香族化合物、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブromoカーボン等およびそれらの組合せから選択される、請求項22に記載の熱伝達方法。
- [請求項24] 請求項1に記載の熱伝達方法を用いた高温ヒートポンプ装置。
- [請求項25] 80℃以上の温水を生成する請求項24に記載の高温ヒートポンプ装置。
- [請求項26] 100℃以上の加圧熱水または過熱蒸気を生成する請求項24に記載の高温ヒートポンプ装置。
- [請求項27] 130℃以上の加圧熱水または過熱蒸気を生成する請求項24に記載の高温ヒートポンプ装置。
- [請求項28] 150℃以上の加圧熱水または過熱蒸気を生成する請求項24に記載の高温ヒートポンプ装置。
- [請求項29] 170℃以上の加圧熱水または過熱蒸気を生成する請求項24に記載の高温ヒートポンプ装置。
- [請求項30] 前記一般式(1)の化合物が、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンであり、前記圧縮する工程によって生じる前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの超臨界状態において、温度が94.7℃以上200℃以下であり、かつ圧力が3.38MPa以上5.0MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱伝達方法。
- [請求項31] 前記一般式(1)の化合物が、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンであり、前記圧縮する工程によって生じる前記トラ

ンスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの超臨界状態において、温度が109.4℃以上200℃以下であり、かつ圧力が3.63 MPa以上5.0 MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱伝達方法。

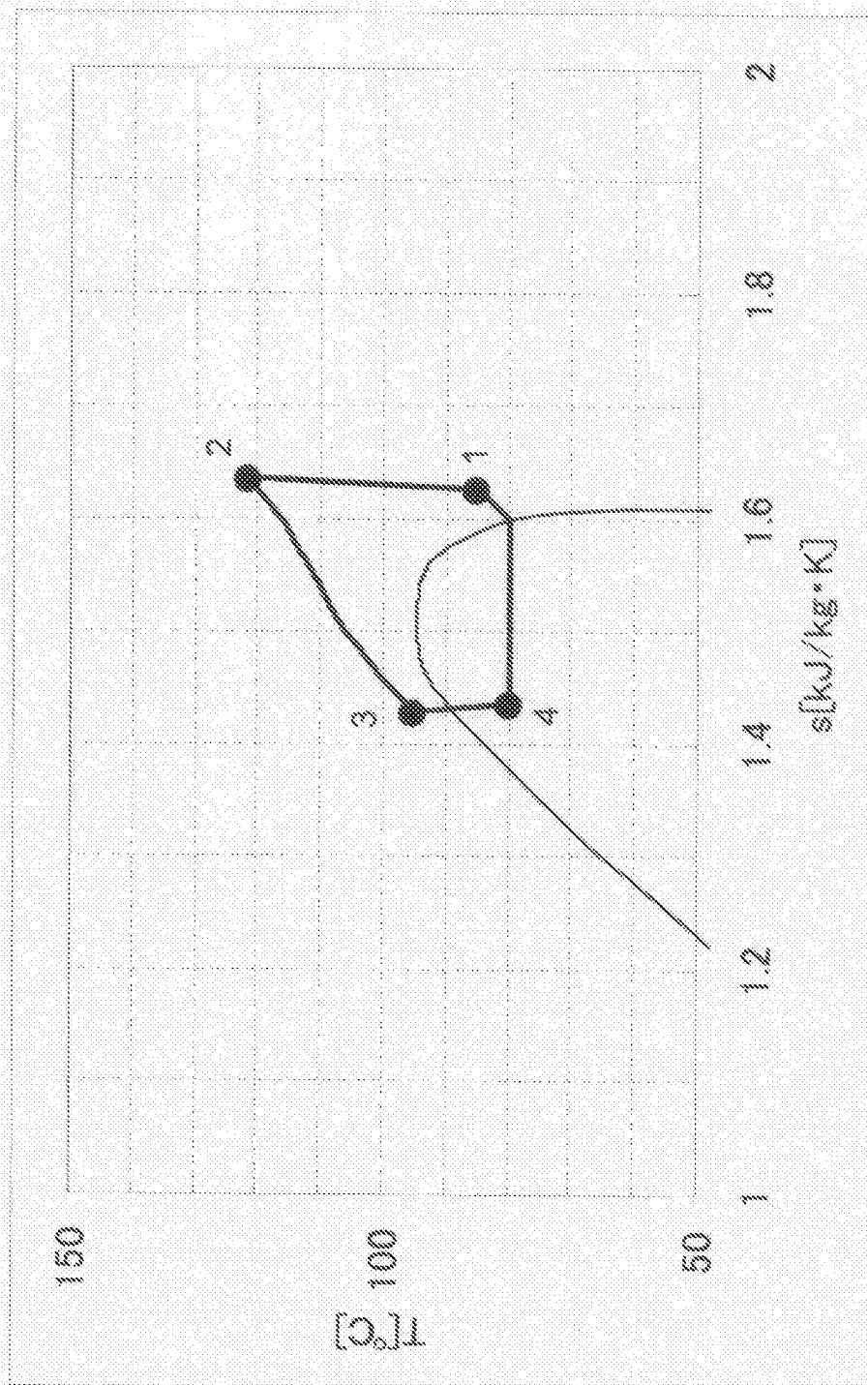
[請求項32] 前記一般式(1)の化合物が、シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンであり、前記圧縮する工程によって生じる前記シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの超臨界状態において、温度が150.1℃以上250℃以下であり、かつ圧力が3.54 MPa以上5.0 MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱伝達方法。

[請求項33] 前記一般式(1)の化合物が、トランスー1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンであり、前記圧縮する工程によって生じる前記トランスー1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの超臨界状態において、温度が165.6℃以上250℃以下であり、かつ圧力が3.77 MPa以上5.0 MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱伝達方法。

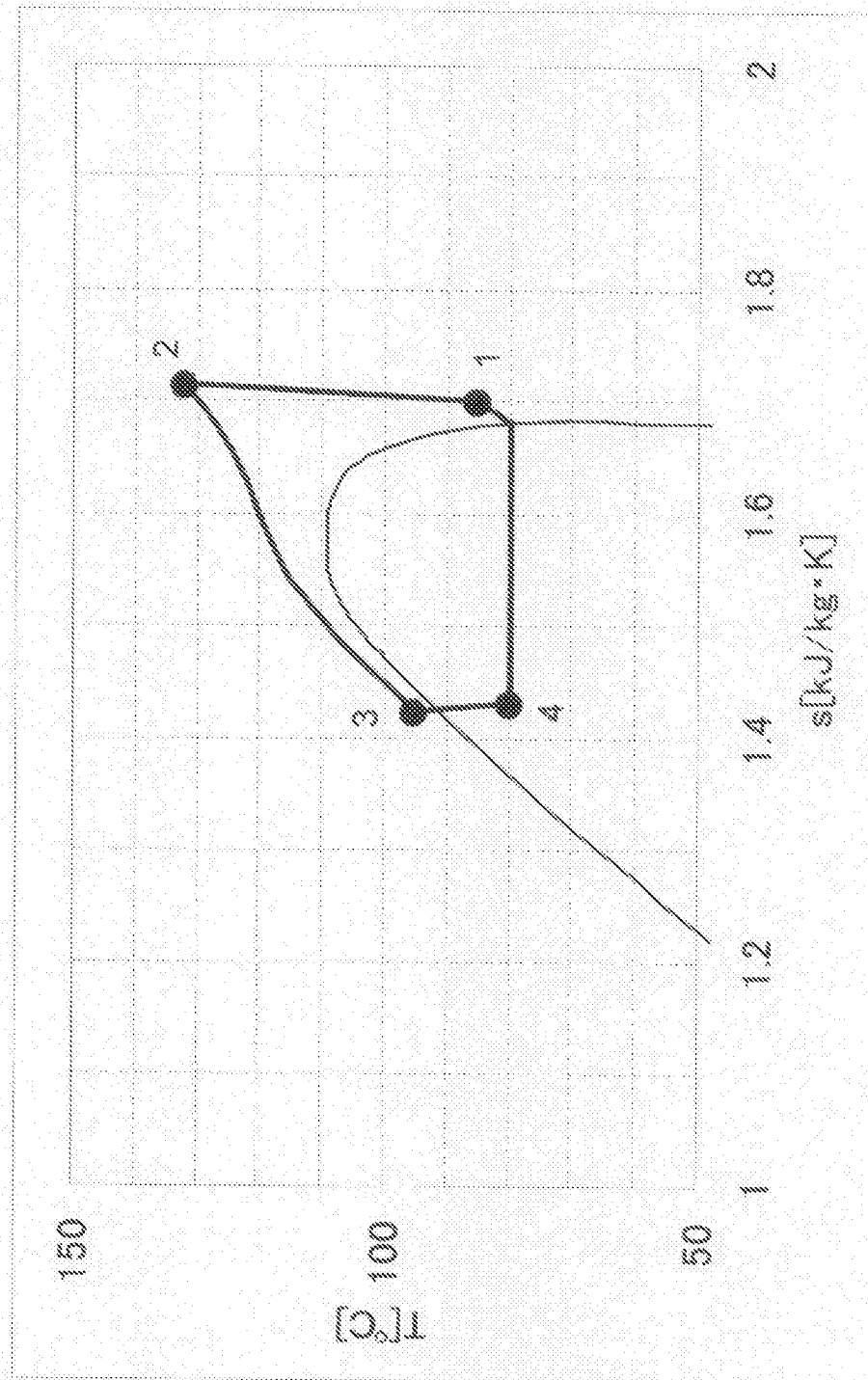
[図1]



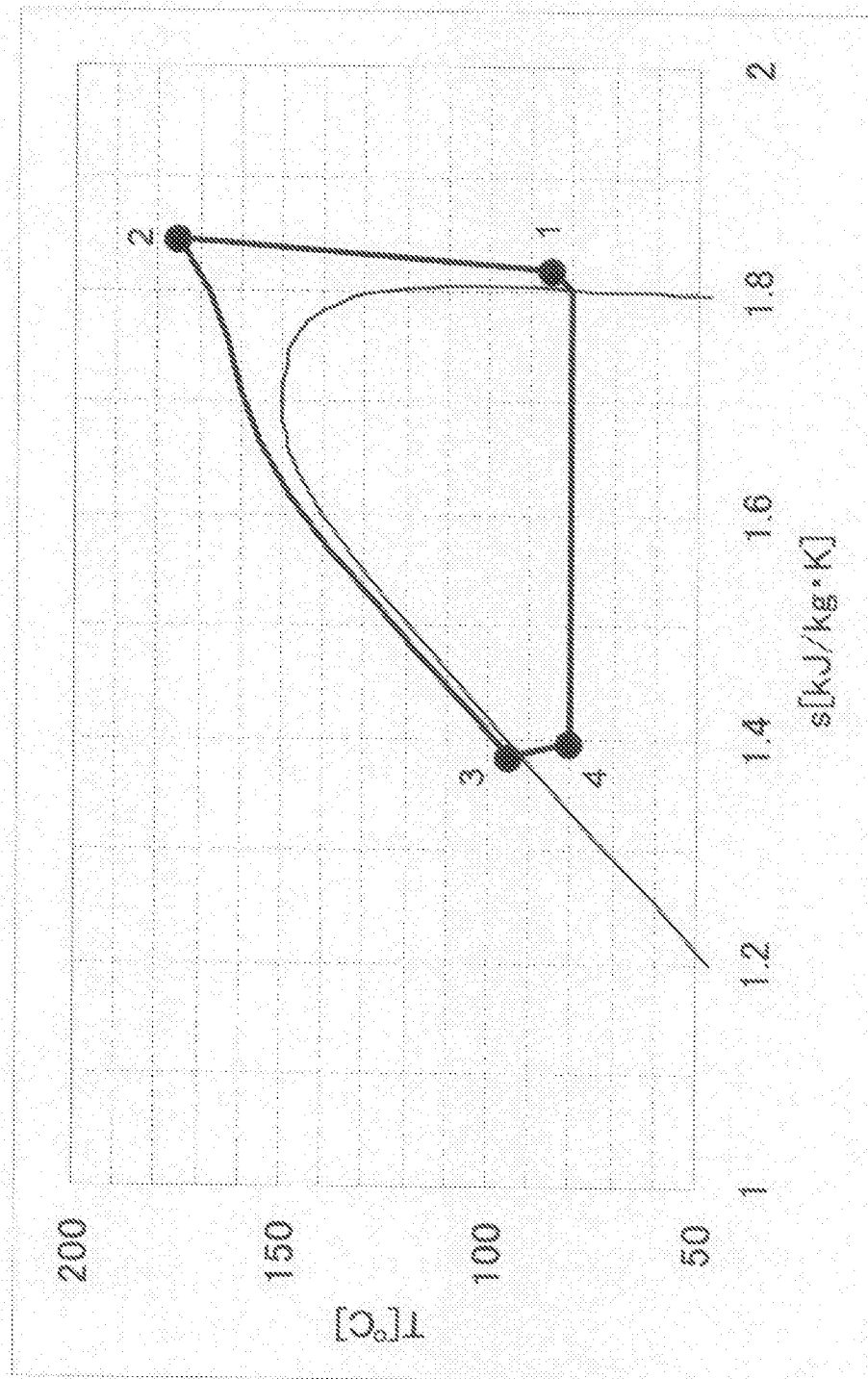
[図2]



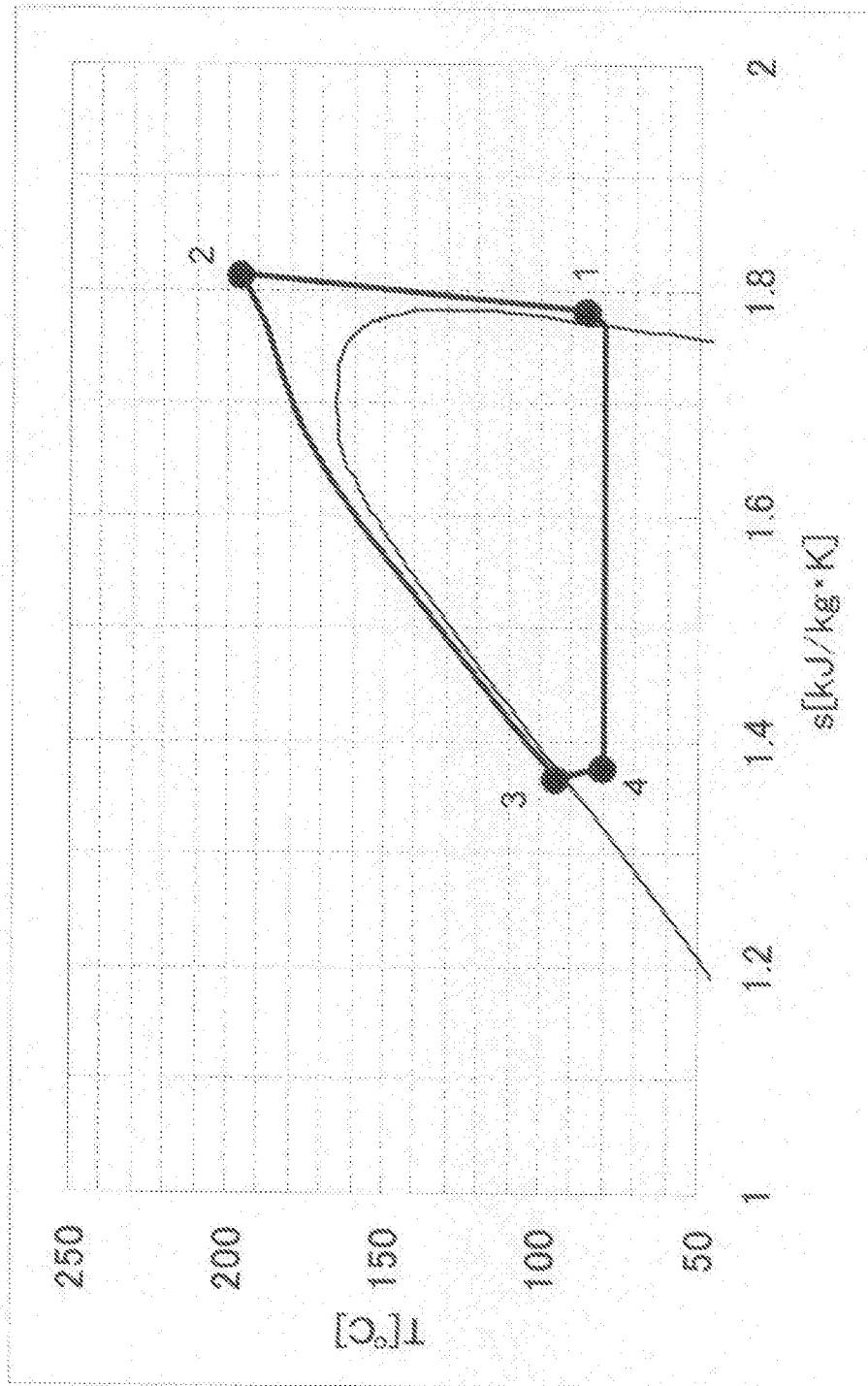
[図3]



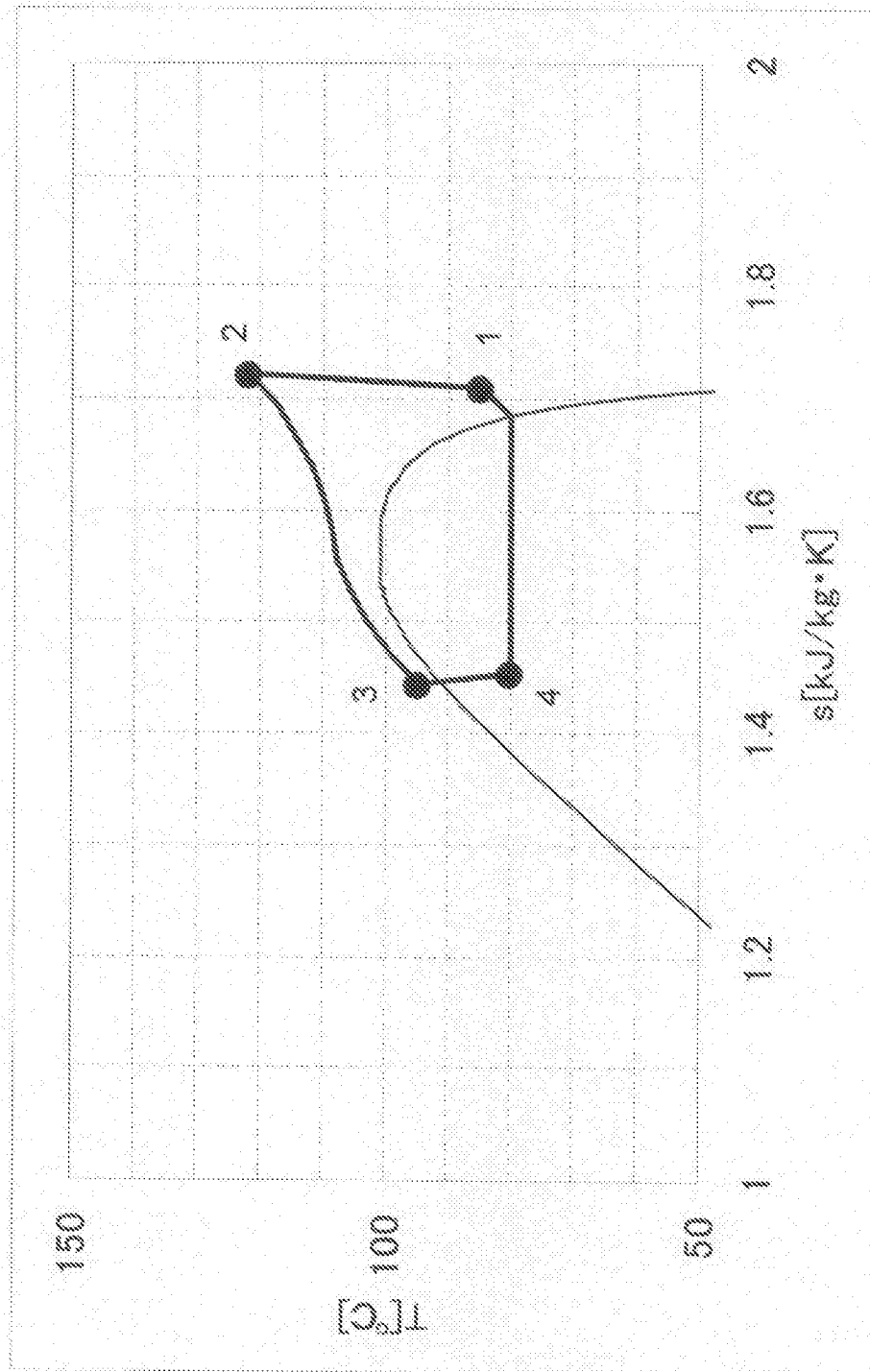
[図4]



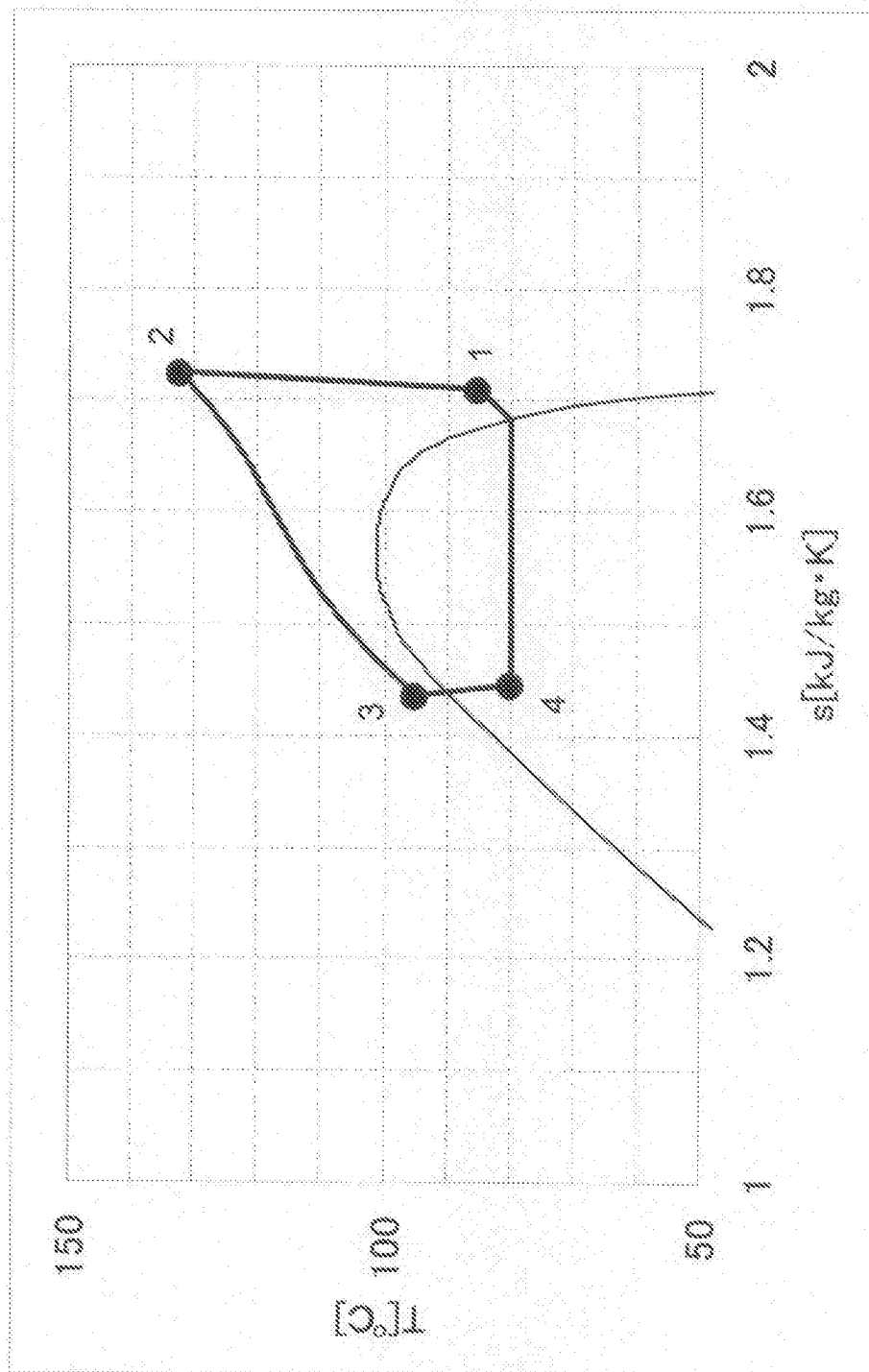
[図5]



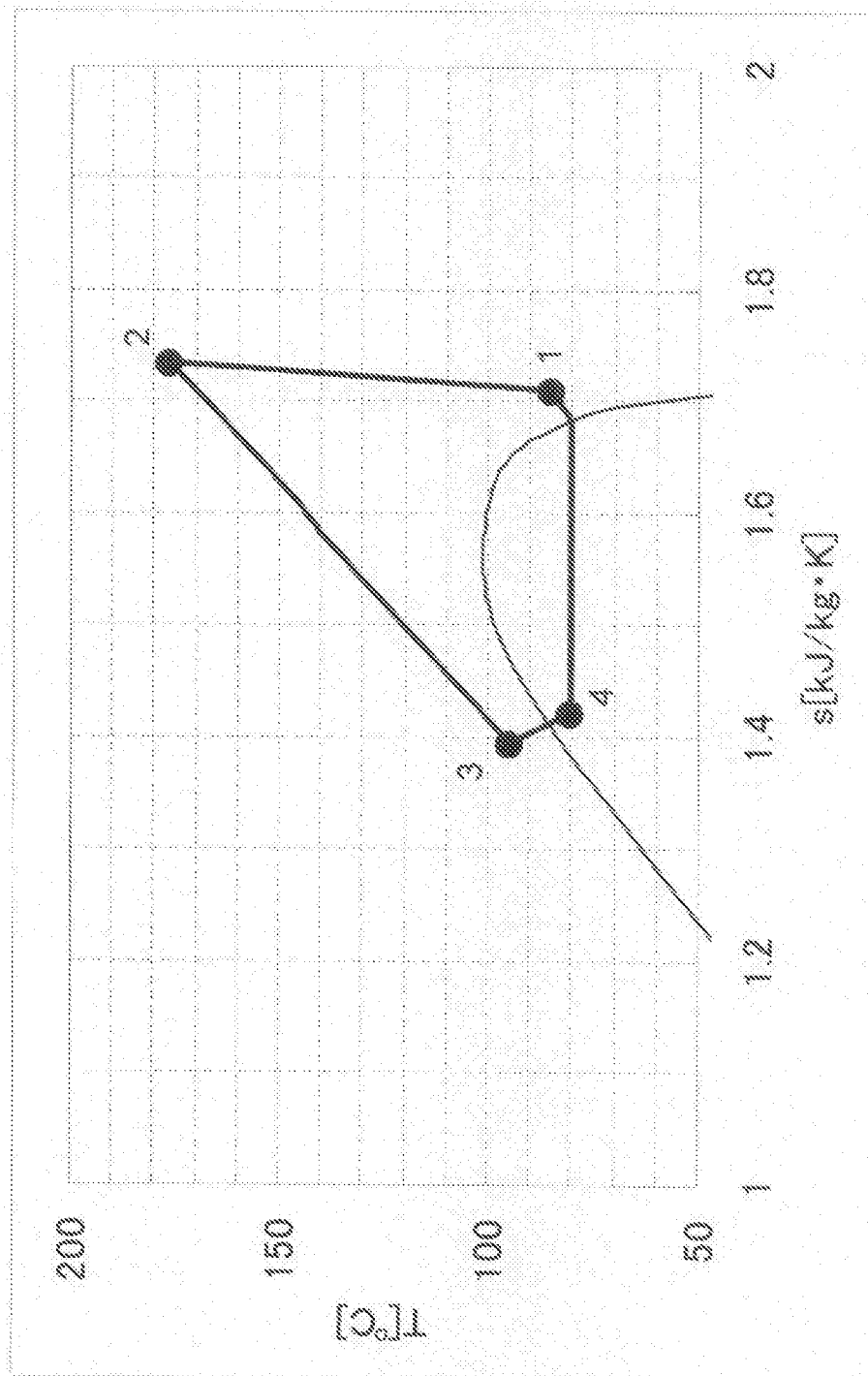
[図6]



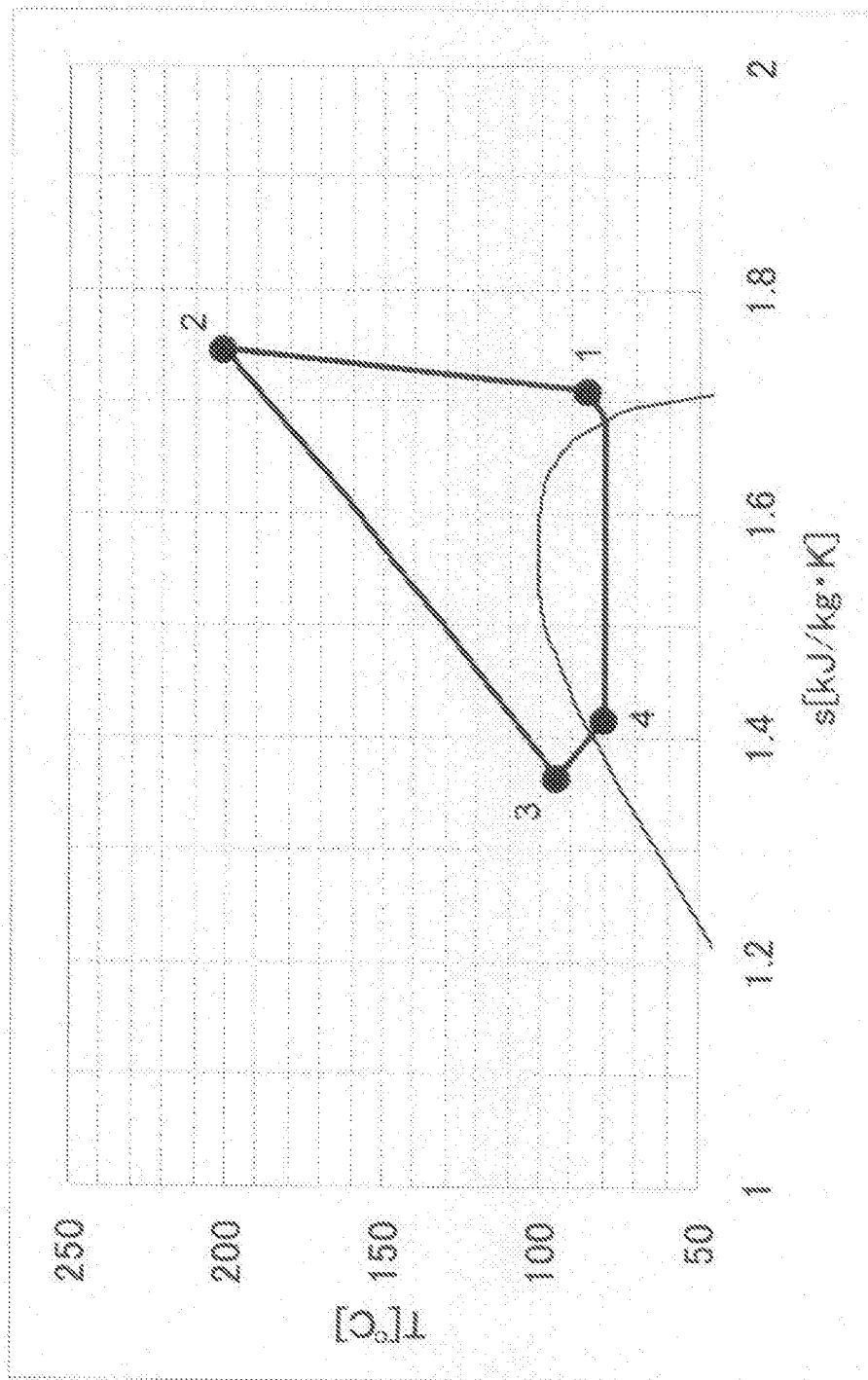
[図7]



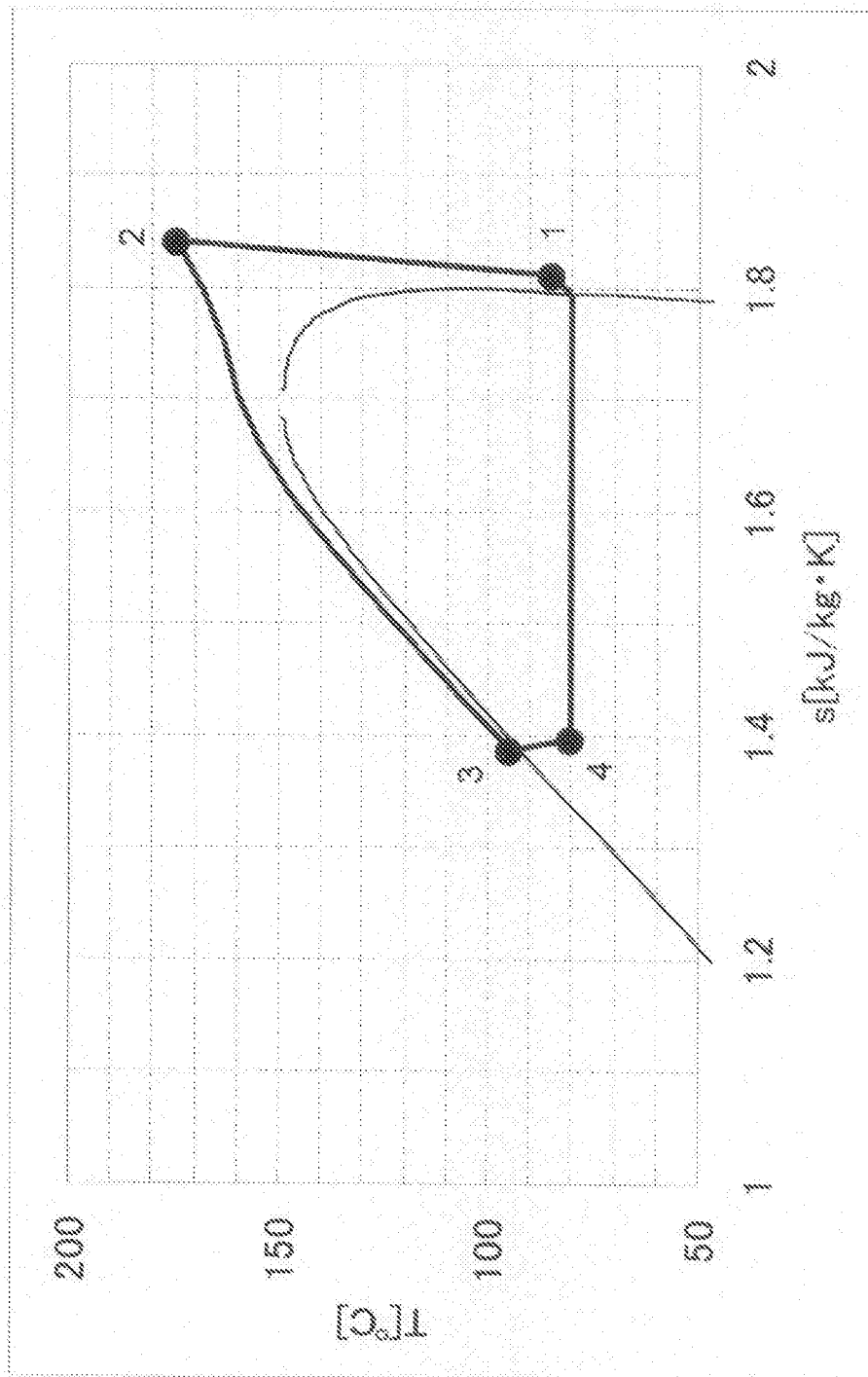
[図8]



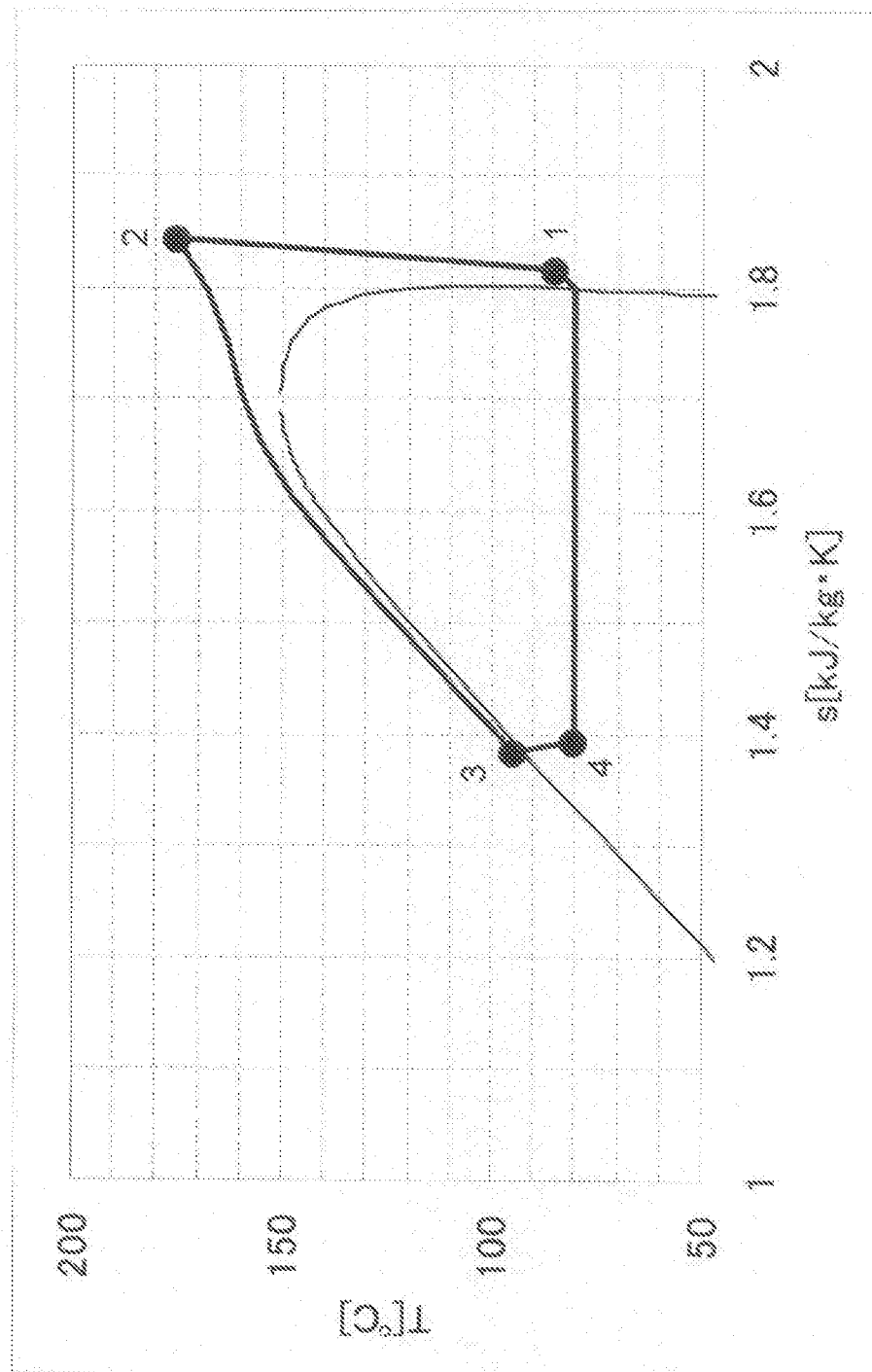
[図9]



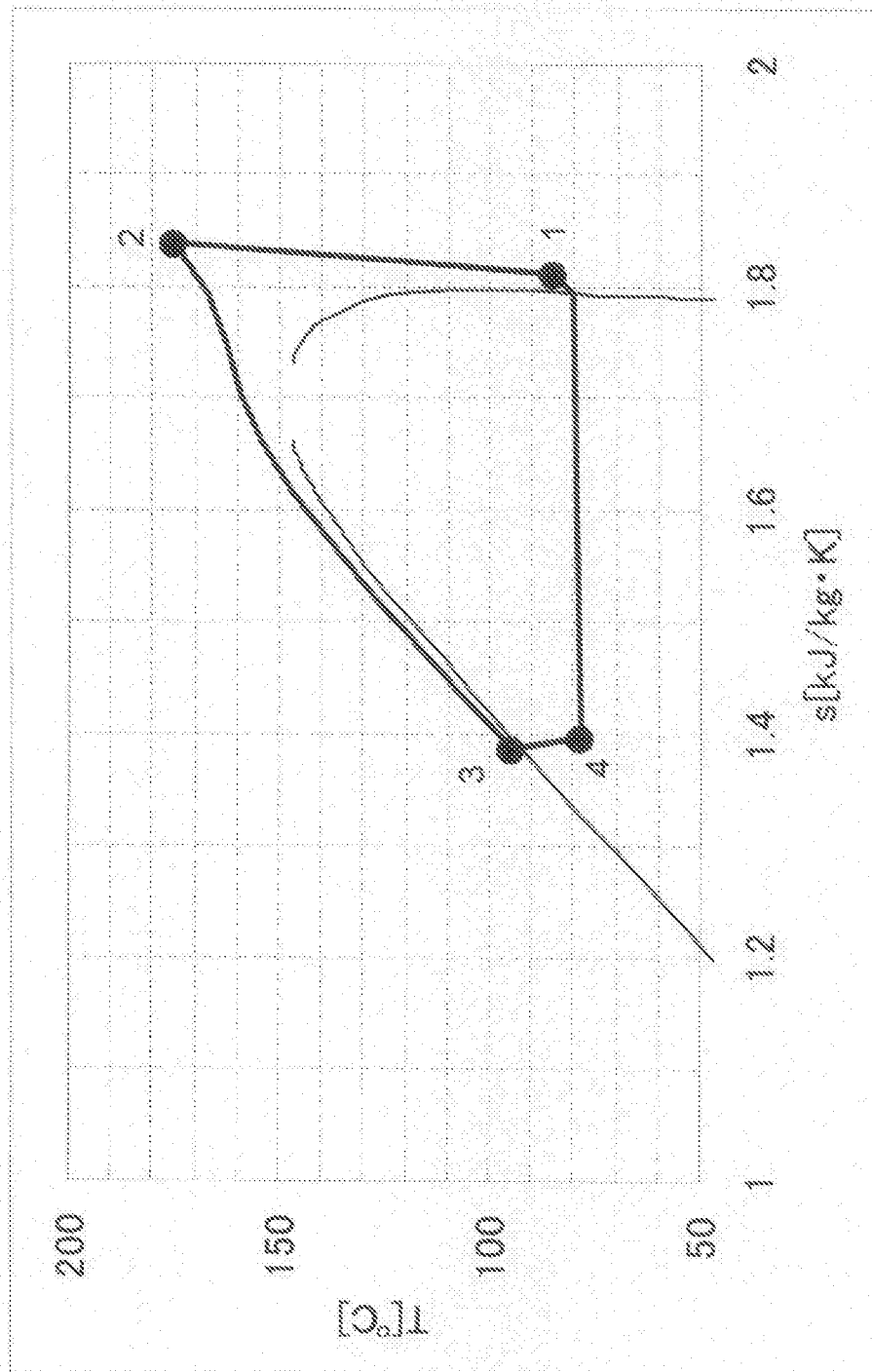
[図10]



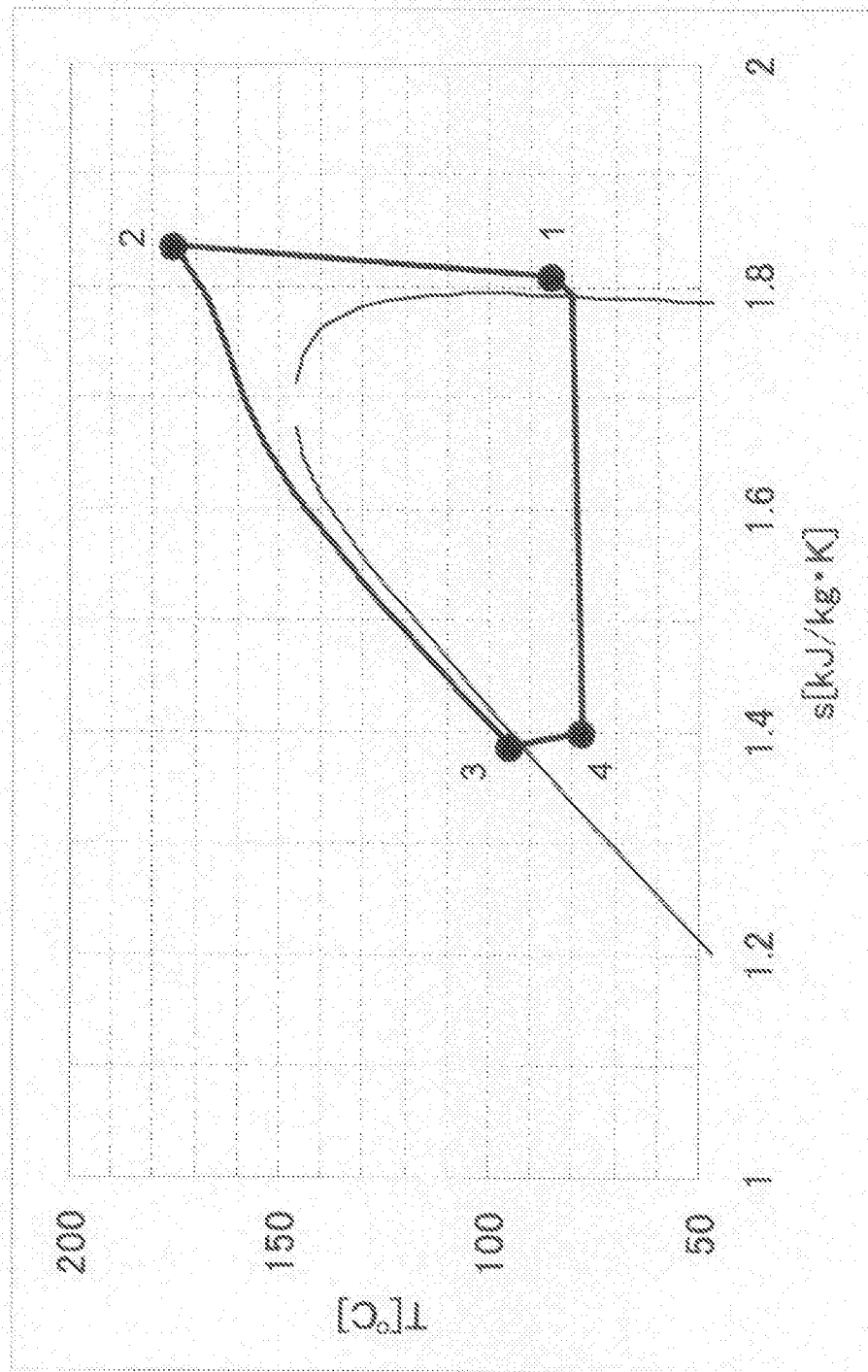
[図11]



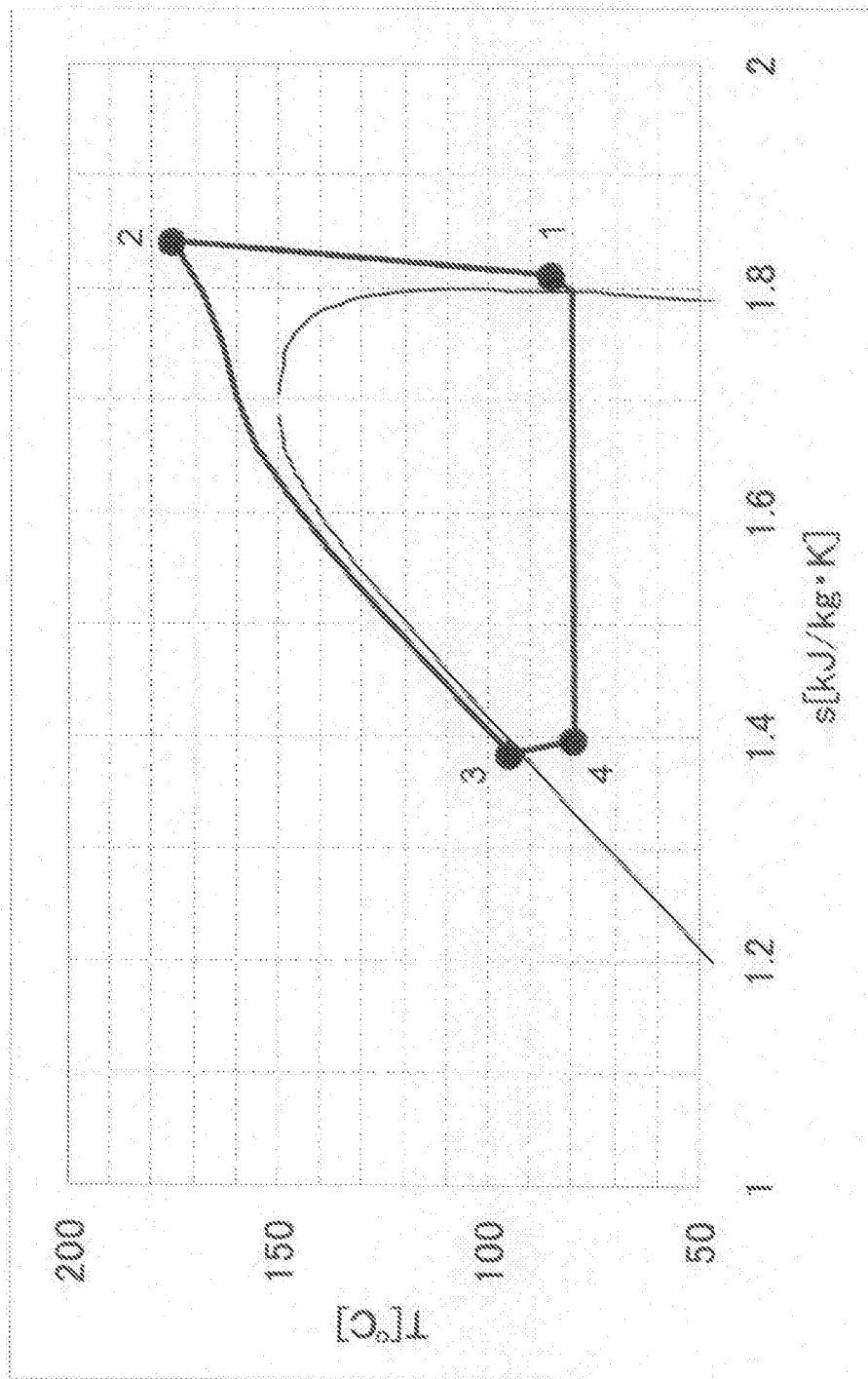
[図12]



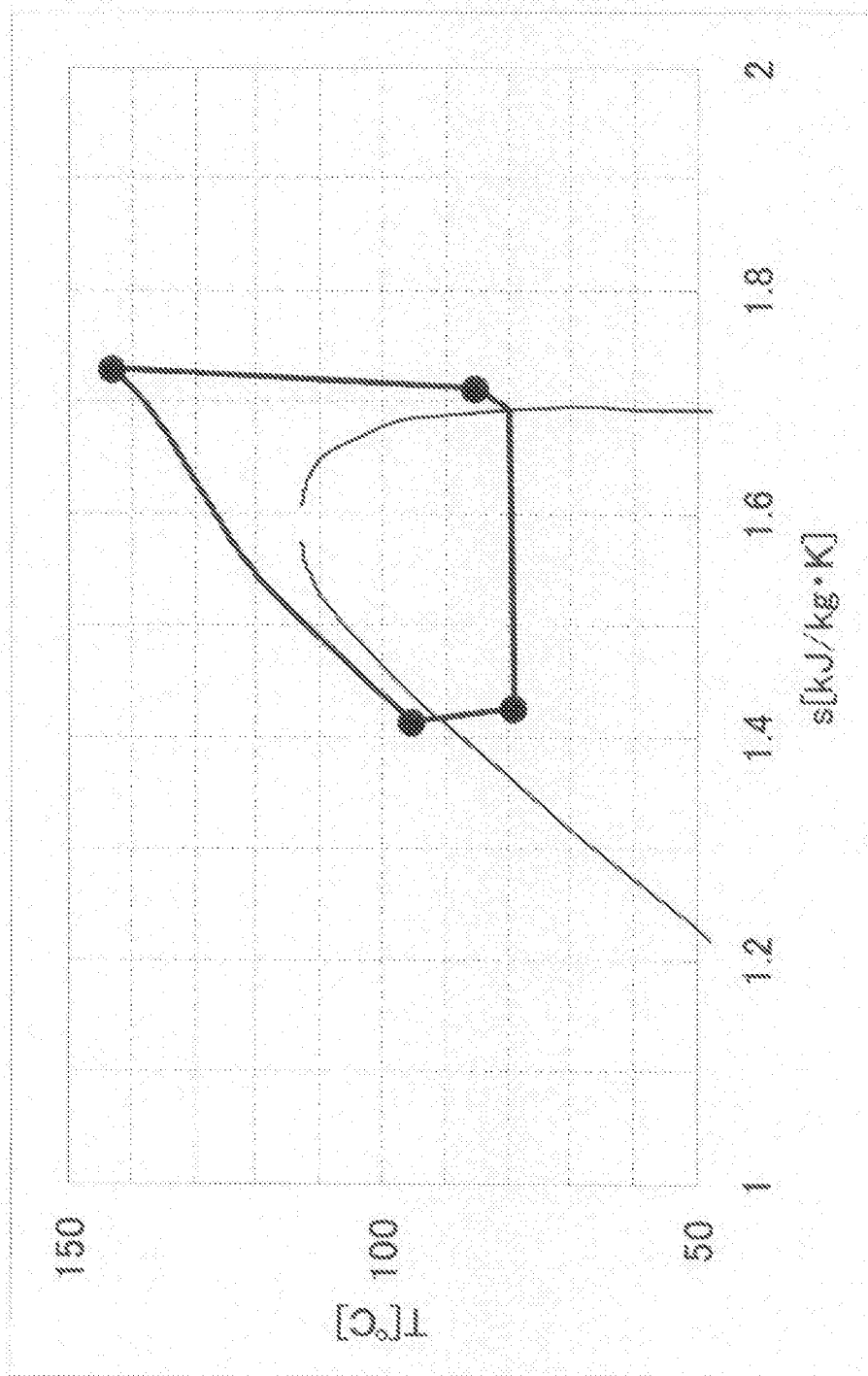
[図13]



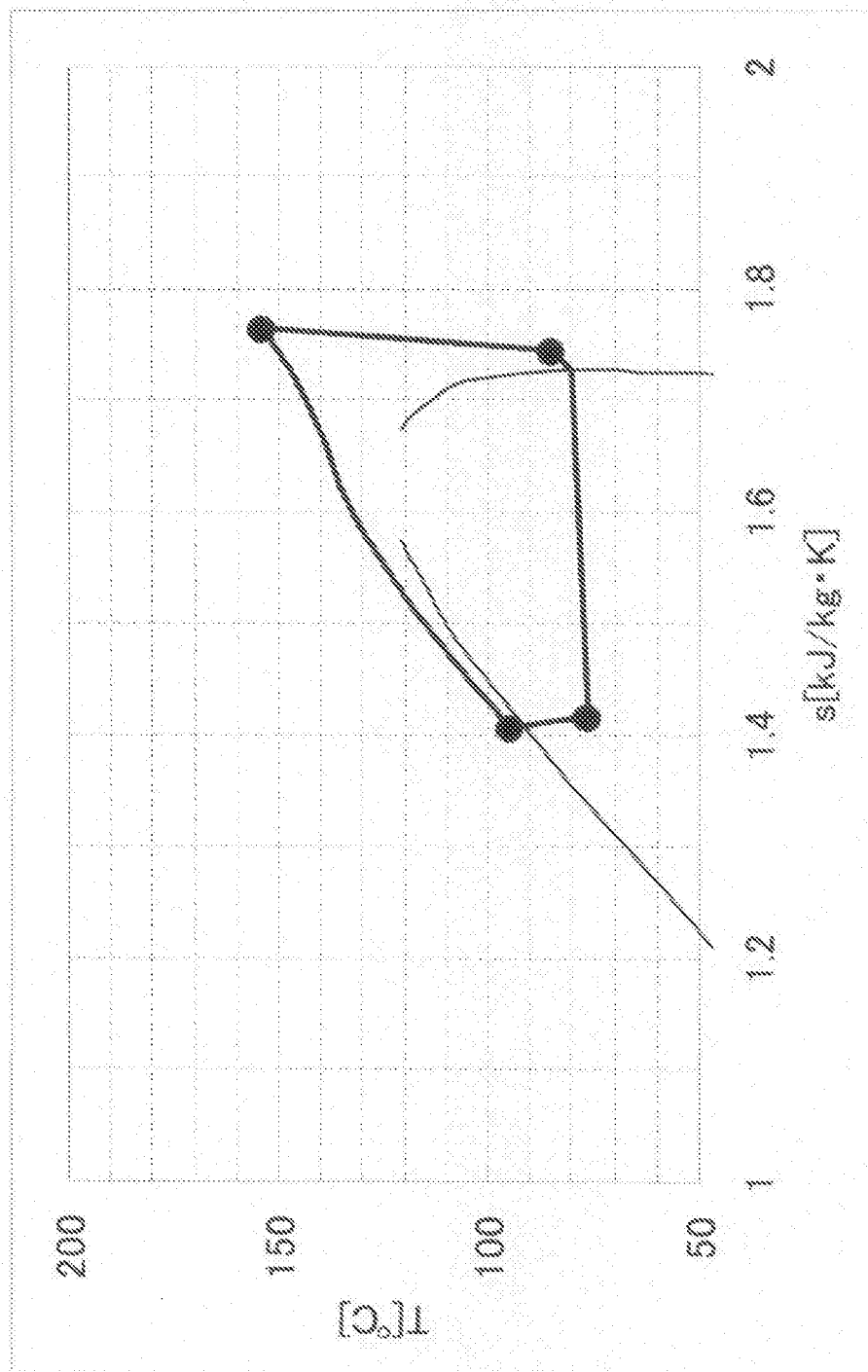
[図14]



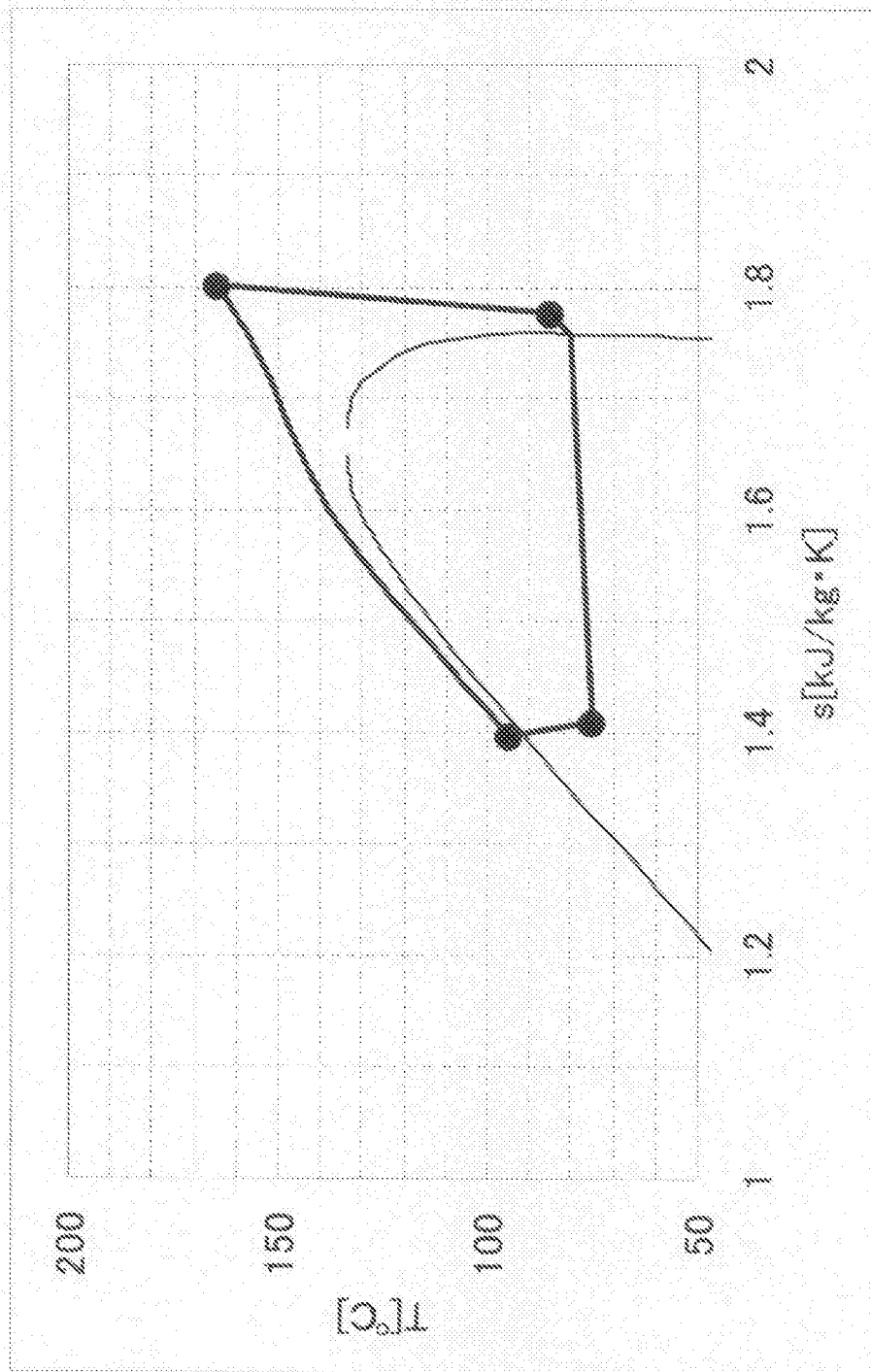
[図15]



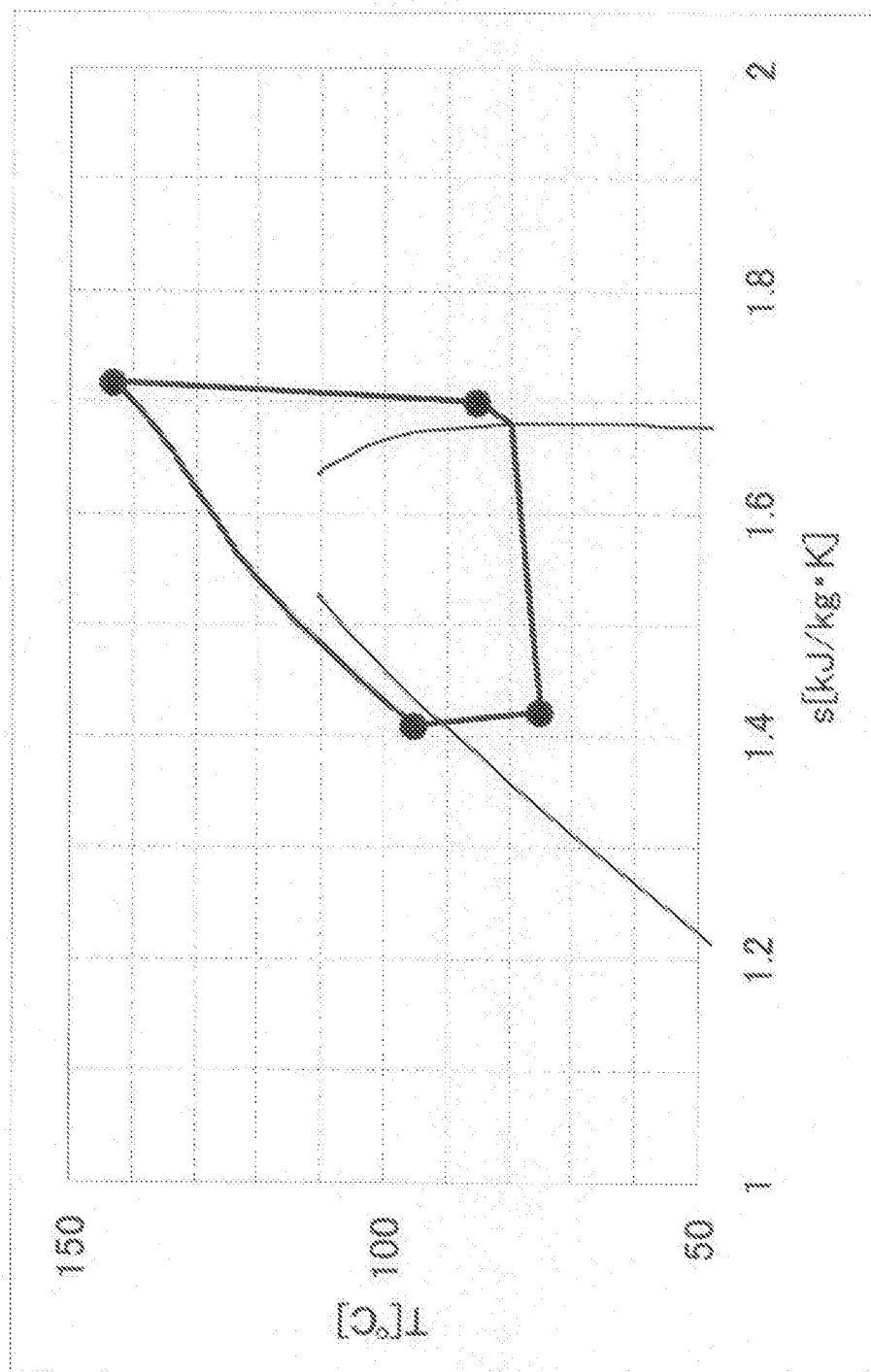
[図16]



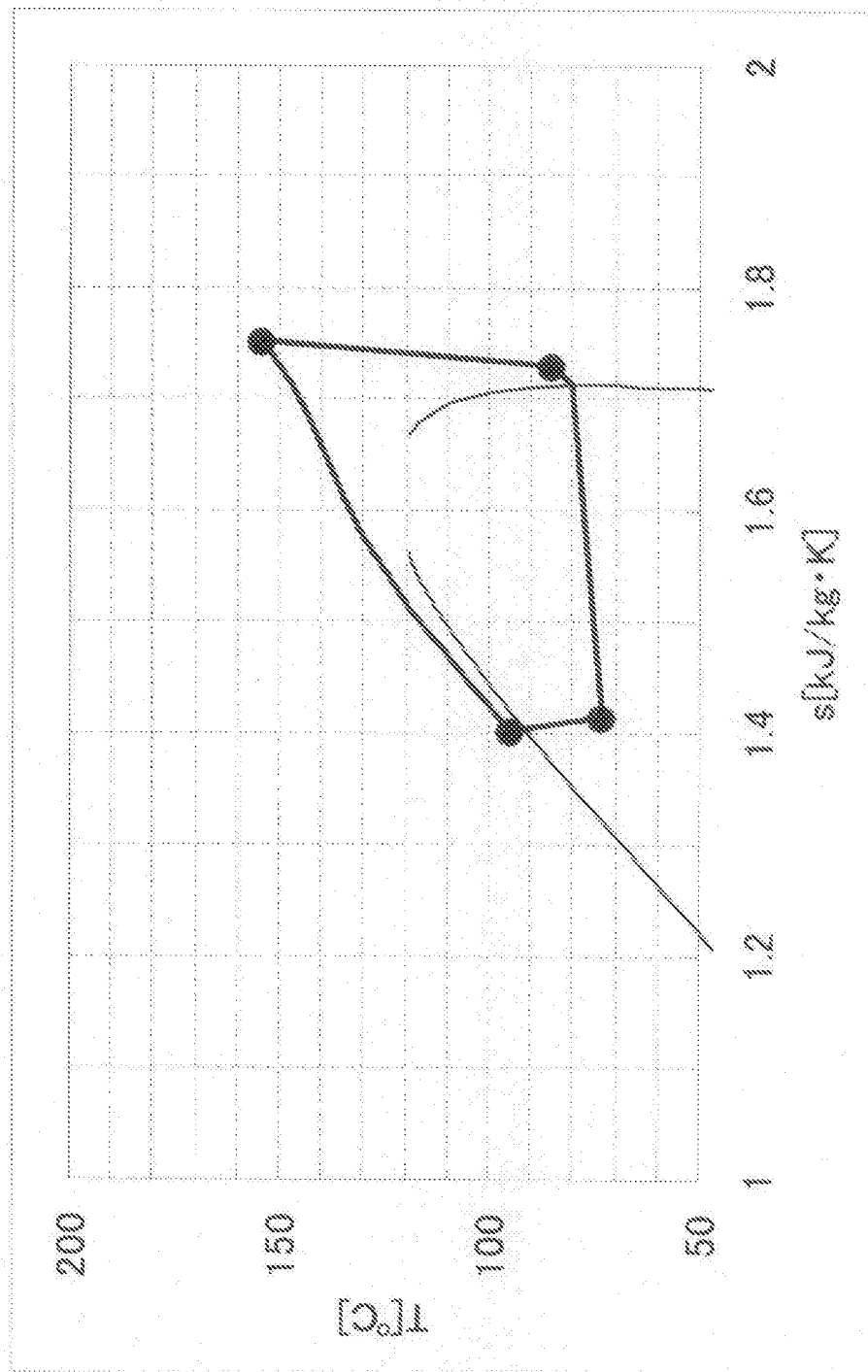
[図17]



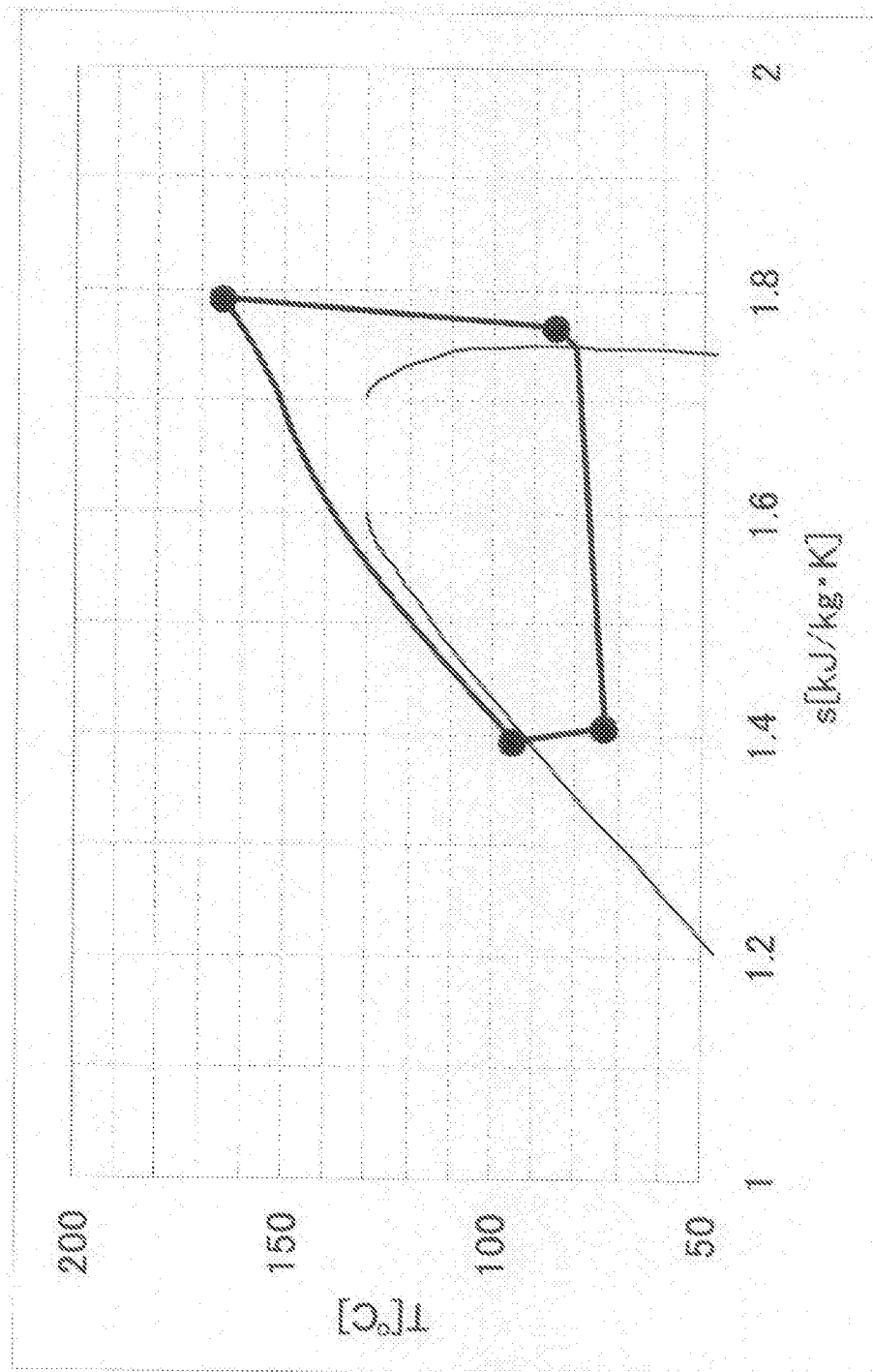
[図18]



[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F25B1/00(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F25B1/00, C09K5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-49859 A (Honeywell International Inc.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraphs [0014] to [0055], [0089] & WO 2012/151238 A2 & WO 2012/015887 A2 & WO 2012/015865 A2 & WO 2011/140289 A2 & WO 2011/041286 A2 & WO 2010/077898 A2 & WO 2009/067720 A2 & WO 2009/009413 A2 & WO 2007/002703 A2 & WO 2007/002625 A2 & WO 2013/122854 A1 & WO 2013/096727 A1 & WO 2010/129920 A1 & US 2014/0069129 A1 & US 2013/0145778 A1 & US 2013/0109771 A1 & US 2013/0065044 A1 & US 2012/0065274 A1 & US 2012/0012591 A1 & US 2011/0303867 A1 & US 2011/0219815 A1 & US 2011/0037016 A1 & US 2011/0023507 A1 & US 2010/0154444 A1 & US 2010/0044619 A1 & US 2009/0253820 A1 & US 2008/0292564 A1 & US 2008/0207788 A1	1-9, 12-33

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2014 (21.10.14)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2014 (04.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& US 2008/0171652 A1 & US 2008/0166305 A1 & US 2008/0135800 A1 & US 2008/0125506 A1 & US 2008/0125505 A1 & US 2008/0121837 A1 & US 2008/0099190 A1 & US 2008/0098755 A1 & US 2007/0010592 A1 & US 2007/0007488 A1 & KR 10-2014-0027362 A & KR 10-2013-0143145 A & KR 10-2013-0103338 A & KR 10-2013-0042642 A & KR 10-2013-0042641 A & KR 10-2012-0085795 A & KR 10-2012-0025494 A & KR 10-2010-0112562 A & KR 10-2010-0013288 A & KR 10-2008-0033292 A & KR 10-2008-0025748 A & JP 2013-530265 A & JP 2013-506731 A & JP 2013-64139 A & JP 2013-49859 A & JP 2012-526182 A & JP 2012-512317 A & JP 2011-504538 A & JP 2010-47754 A & JP 2008-546892 A & EP 2706087 A2 & EP 2666811 A2 & EP 2666810 A2 & EP 2666809 A2 & EP 2666808 A2 & EP 2660282 A2 & EP 2660281 A2 & EP 2660280 A2 & EP 2338967 A2 & EP 2338959 A2 & EP 2338946 A2 & EP 2338945 A2 & EP 2338932 A2 & EP 2336287 A2 & EP 2336265 A2 & EP 2336264 A2 & EP 2335782 A2 & EP 2335740 A2 & EP 2327755 A2 & EP 2327754 A2 & EP 2327593 A2 & EP 2154223 A1 & CN 103635558 A & CN 103497738 A & CN 103497351 A & CN 103108937 A & CN 102971394 A & CN 102803427 A & CN 102782077 A & CN 102264860 A & CN 101925644 A & CN 101796155 A & CN 101283071 A & CN 101248153 A	
X Y	WO 2012/082939 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims 1 to 9; page 23, lines 4 to 7; page 24, line 31 to page 25, line 2 & JP 2014-504323 A & US 2013/0247597 A1 & EP 2652064 A & CN 103261360 A & KR 10-2014-0036133 A	1-6, 8, 24-29 7, 9-23, 30-33
X Y	WO 2013/030476 A1 (ARKEMA FRANCE), 07 March 2013 (07.03.2013), claims 1 to 19 & FR 2979419 A1 & CA 2844478 A & CN 103765129 A	1-8, 24-29 9-23, 30-33
X Y	JP 2013-87187 A (Central Glass Co., Ltd.), 13 May 2013 (13.05.2013), claim 1; paragraphs [0022], [0026], [0032], [0036] (Family: none)	2-5, 24-29 1, 6-7, 10, 12-23, 30-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-519401 A (Honeywell International Inc.), 03 June 2010 (03.06.2010), claim 1; paragraphs [0007] to [0008], [0014] to [0017], [0035] to [0038] & US 2008/0203349 A1 & EP 2118183 A & WO 2008/106423 A1 & CN 101668796 A	2-5, 24-29 1, 6-7, 11-23, 30-33
Y	JP 2011-168781 A (Mexichem Amanco Holding S.A. de C.V.), 01 September 2011 (01.09.2011), paragraph [0055] & JP 2013-32527 A & WO 2011/101621 A2 & CN 102918132 A & KR 10-2012-0127448 A	22-23

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F25B1/00(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F25B1/00, C09K5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-49859 A（ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド）2013.03.14, 段落【0014】 - 【0055】、【0089】 & WO 2012/151238 A2 & WO 2012/015887 A2 & WO 2012/015865 A2 & WO 2011/140289 A2 & WO 2011/041286 A2 & WO 2010/077898 A2 & WO 2009/067720 A2 & WO 2009/009413 A2 & WO 2007/002703 A2 & WO 2007/002625 A2 & WO 2013/122854 A1 & WO 2013/096727 A1 & WO 2010/129920 A1 & US 2014/0069129 A1 & US 2013/0145778 A1 & US 2013/0109771 A1 & US 2013/0065044 A1 & US 2012/0065274 A1 & US 2012/0012591 A1 & US 2011/0303867 A1 & US 2011/0219815 A1 & US	1-9, 12-33

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

3 M

4 4 7 3

▲高▼藤 啓

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	2011/0037016 A1 & US 2011/0023507 A1 & US 2010/0154444 A1 & US 2010/0044619 A1 & US 2009/0253820 A1 & US 2008/0292564 A1 & US 2008/0207788 A1 & US 2008/0171652 A1 & US 2008/0166305 A1 & US 2008/0135800 A1 & US 2008/0125506 A1 & US 2008/0125505 A1 & US 2008/0121837 A1 & US 2008/0099190 A1 & US 2008/0098755 A1 & US 2007/0010592 A1 & US 2007/0007488 A1 & KR 10-2014-0027362 A & KR 10-2013-0143145 A & KR 10-2013-0103338 A & KR 10-2013-0042642 A & KR 10-2013-0042641 A & KR 10-2012-0085795 A & KR 10-2012-0025494 A & KR 10-2010-0112562 A & KR 10-2010-0013288 A & KR 10-2008-0033292 A & KR 10-2008-0025748 A & JP 2013-530265 A & JP 2013-506731 A & JP 2013-64139 A & JP 2013-49859 A & JP 2012-526182 A & JP 2012-512317 A & JP 2011-504538 A & JP 2010-47754 A & JP 2008-546892 A & EP 2706087 A2 & EP 2666811 A2 & EP 2666810 A2 & EP 2666809 A2 & EP 2666808 A2 & EP 2660282 A2 & EP 2660281 A2 & EP 2660280 A2 & EP 2338967 A2 & EP 2338959 A2 & EP 2338946 A2 & EP 2338945 A2 & EP 2338932 A2 & EP 2336287 A2 & EP 2336265 A2 & EP 2336264 A2 & EP 2335782 A2 & EP 2335740 A2 & EP 2327755 A2 & EP 2327754 A2 & EP 2327593 A2 & EP 2154223 A1 & CN 103635558 A & CN 103497738 A & CN 103497351 A & CN 103108937 A & CN 102971394 A & CN 102803427 A & CN 102782077 A & CN 102264860 A & CN 101925644 A & CN 101796155 A & CN 101283071 A & CN 101248153 A	
X Y	WO 2012/082939 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2012.06.21, 請求項 1-9, 第 23 頁第 4 行—第 7 行, 第 24 頁第 31 行—第 25 頁第 2 行 & JP 2014-504323 A & US 2013/0247597 A1 & EP 2652064 A & CN 103261360 A & KR 10-2014-0036133 A	1-6, 8, 24-29 7, 9-23, 30-33
X Y	WO 2013/030476 A1 (ARKEMA FRANCE) 2013.03.07, 請求項 1-19 & FR 2979419 A1 & CA 2844478 A & CN 103765129 A	1-8, 24-29 9-23, 30-33
X Y	JP 2013-87187 A (セントラル硝子株式会社) 2013.05.13, 請求項 1, 【0022】, 【0026】, 【0032】, 【0036】 (ファミリーなし)	2-5, 24-29 1, 6-7, 10, 12-23, 30-33
X Y	JP 2010-519401 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド) 2010.06.03, 請求項 1, 段落 【0007】 - 【0008】, 【0014】 - 【0017】, 【0035】 - 【0038】 & US 2008/0203349 A1 & EP 2118183 A & WO 2008/106423 A1 & CN 101668796 A	2-5, 24-29 1, 6-7, 11-23, 30-33

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-168781 A (メキシケム、アマンコ、ホールディング、ソシエタッド、アノニマ、デ、カピタル、バリアブレ) 2011.09.01, 段落【0055】 & JP 2013-32527 A & WO 2011/101621 A2 & CN 102918132 A & KR 10-2012-0127448 A	22-23