

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2018-21197
(P2018-21197A)

(43) 公開日 平成30年2月8日(2018.2.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 5/04 (2006.01)	C09K 5/04 F	
F25B 1/00 (2006.01)	C09K 5/04 E	
	F25B 1/00 396U	
	F25B 1/00 396Z	

審査請求 有 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-157447 (P2017-157447)	(71) 出願人	500575824
(22) 出願日	平成29年8月17日 (2017.8.17)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(62) 分割の表示	特願2014-521646 (P2014-521646)の分割		Honeywell International Inc.
原出願日	平成24年7月5日 (2012.7.5)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・ブレインズ, テイバー・ロード115
(31) 優先権主張番号	61/509,845		115 Tabor Road Morris Plains NJ 07950
(32) 優先日	平成23年7月20日 (2011.7.20)		United States of America
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	13/530,484	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成24年6月22日 (2012.6.22)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

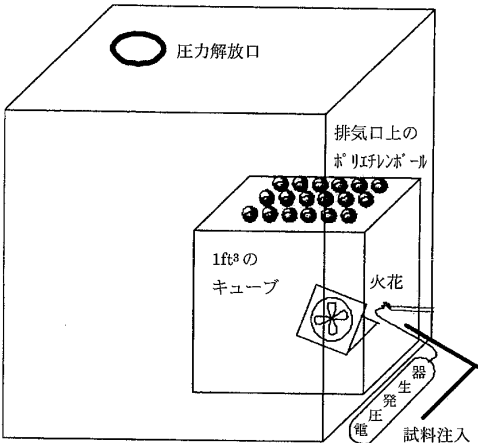
(54) 【発明の名称】 ジフルオロメタン及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを含む低GWPの熱伝達組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 非常に望ましい予期しなかった熱伝達特性、驚くほど有益な環境特性、並びに燃焼発火の見地から安全な組成物を同時に達成することができる熱伝達組成物の提供。

【解決手段】 (a) HFO-1234ze及び(b) HFC-32を含み、組成物中に存在しているHFC-32の量は組成物の5～14重量%である熱伝達組成物。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) H F O - 1 2 3 4 z e 及び (b) H F C - 3 2 を含み、組成物中に存在している H F C - 3 2 の量は組成物の約 1 4 重量%未満で組成物の約 5 %以上である熱伝達組成物。

【請求項 2】

組成物が、1 5 0 以下の G W P、及び／又は約 7 未満の危険値を有する、請求項 1 に記載の熱伝達組成物。

【請求項 3】

組成物が約 9 5 %～約 1 0 3 %の M A C 条件下における H F C - 1 3 4 a に対する能力を有する、請求項 1 に記載の熱伝達組成物。

10

【請求項 4】

組成物が約 9 8 %～約 1 0 2 %の M A C 条件下における H F C - 1 3 4 a に対する C O P を有する、請求項 1 に記載の熱伝達組成物。

【請求項 5】

組成物が約 9 0 重量%～約 9 5 重量%の H F O - 1 2 3 4 z e を含む、請求項 1 に記載の熱伝達組成物。

【請求項 6】

組成物が約 5 重量%～約 1 2 重量%の H F C - 3 2 を含む、請求項 1 に記載の熱伝達組成物。

20

【請求項 7】

組成物が約 9 4 %の H F O - 1 2 3 4 z e 及び約 6 %の H F C - 3 2 を含む、請求項 1 に記載の熱伝達組成物。

【請求項 8】

組成物が約 9 0 %の H F O - 1 2 3 4 z e 及び約 1 0 %の H F C - 3 2 を含む、請求項 1 に記載の熱伝達組成物。

【請求項 9】

組成物が約 8 6 %の H F O - 1 2 3 4 z e 及び約 1 4 %の H F C - 3 2 を含む、請求項 1 に記載の熱伝達組成物。

【請求項 1 0】

30

請求項 1 に記載の熱伝達組成物を含む空調システム。

【請求項 1 1】

請求項 1 に記載の熱伝達組成物を含む可動型空調システム。

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載の熱伝達組成物を含む、乗用車又はトラックの乗員室用の空調システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

[0001]本出願は、2 0 1 1 年 7 月 2 0 日出願の米国仮特許出願 6 1 / 5 0 9 , 8 4 5 (その内容を参照として本明細書中に包含する) に対する優先権を主張する。

40

[0002]本発明は、特に冷却システムのような熱伝達システムなどの数多くの用途における有用性を有する組成物、方法、及びシステムに関する。好ましい形態においては、本発明は、特に加熱及び／又は冷却用途などのために冷媒の 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロエタン (H F C - 1 3 4 a) が従来しばしば用いられていた用途において用いるのに、及び H F C - 1 3 4 a と共に用いるように設計されているシステムなどの冷媒システム及び／又は空調システムを改造するために特に適している冷媒組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

[0003]過去数年の間に、冷却及び空調の目的のために従来しばしば用いられていた材料

50

に対するより環境に優しい代替物を開発するために相当な努力が捧げられている。この期間の間において、可動型空調（M A C）システムのために用いられている主要な冷媒はH F C - 1 3 4 aであった。H F C - 1 3 4 aは、それをM A Cシステムにおいて用いるのに魅力的にする多くの特性を有しているが、これは約1 4 3 0（1 0 0年間）の比較的高い地球温暖化係数（G W P）を有している。

【0 0 0 3】

[0004]本発明の譲受人による多くの研究及び開発の努力の結果、M A CシステムにおいてH F C - 1 3 4 aに置き換わる最適の材料としてフッ素化オレフィンのH F O - 1 2 3 4 y fが出現した。M A Cシステムのための最適の次世代材料としてのH F O - 1 2 3 4 y fの出現は、主として、幾つかの特性の中でもとりわけ優れた熱伝達特性、低い毒性、低い燃焼性、及び化学的安定性のような達成するのが困難な複数の特性の組み合わせを与えるその非常に優れた能力のためである。更に、H F O - 1 2 3 4 y fは、他の材料とブレンドする必要性が少ししかないか又は全くなしでこの複数の特性の組み合わせを与えることができる。

10

【0 0 0 4】

[0005]H F O - 1 2 3 4 y fの開発の前後においては、次世代の冷媒に向けられた努力の多くは、2以上の成分のブレンド又は混合物を含む熱伝達組成物の開発に集中していた。しかしながら、これらの努力は、成功を収める次世代の冷媒のために必要な多種多様な特性の1以上を完全に実現することができなかったために、一般に、完全な成功にはほど遠かった。

20

【0 0 0 5】

[0006]また、本発明の譲受人に譲渡された出願において、フッ素化オレフィンの1, 3, 3-テトラフルオロプロペン（H F O - 1 2 3 4 z e）も、その複数の特性の有利な組み合わせのために次世代の冷媒として確認されている。例えば、W O - 2 0 0 9 / 0 8 9 5 1 1を参照。しかしながら、この出願においてはH F O - 1 2 3 4 z eが多くの用途において冷媒として非常に魅力的であることが開示されているが、これはまた、それが幾つかの空調用途においてそれぞれを唯一の冷媒として用いた際に、H F O - 1 2 3 4 y fよりも実質的に低いH F C - 1 3 4 aに対する能力を有することも明らかにしている。

【0 0 0 6】

[0007]H F O - 1 2 3 4 y f又はH F O - 1 2 3 4 z eを含むもののようなフッ素化オレフィンのブレンドが、熱伝達組成物などの広範囲の用途において用いるように提案されている。例えば、W O - 2 0 0 9 / 0 8 9 5 1 1においてはまた、第1の成分として特定の構造にしたがう1種類以上のフッ素化オレフィン、並びにクロロフルオロカーボン（C F C）、ヒドロフルオロカーボン（H F C）、水、及びC O₂を含む化合物のリストから選択される第2の成分を含むブレンドも開示されている。しかしながら、本発明によって規定される特定の濃度範囲内の複数の成分の特定の組み合わせは開示されておらず、W O - 2 0 0 9 / 0 8 9 5 1 1においては、これらの成分の特定の組み合わせはいずれも本明細書に記載する有利で有益な特性を有するものとして特定されていない。

30

【0 0 0 7】

[0008]米国出願2 0 1 0 / 0 0 4 4 6 1 9（これも本発明の譲受人に譲渡されている）においても、熱伝達組成物に関して用いるためのフッ素化オレフィンを含むブレンドが開示されている。この出願には、第1の成分としてジクロロメタン（H F C - 3 2）、2～5個の炭素原子を有する多フッ素化オレフィンを含む第2の成分、並びに場合によっては2～3個の炭素原子を有するフッ素化アルカン、C F₃I、及びこれらの組み合わせから選択される第3の成分を含むブレンドが記載されている。この出願によれば、ブレンドの第2及び／又は第3の成分は、材料の燃焼性をH F C - 3 2単独に対して減少させるための薬剤として機能させる目的で導入する。しかしながらここでも、本発明によって規定される特定の濃度範囲内の複数の成分の特定の組合せは開示されておらず、米国出願2 0 1 0 / 0 0 4 4 6 1 9においてはこれらの成分の特定の組合せはいずれも本明細書で記載する有利で有益な特性を有するものとして特定されていない。

40

50

【0008】

[0009]上記に記載の出願において開示されている複数の材料のブレンドは、一般に幾つかの状況下で熱伝達用途において用いるのに許容することができると考えられるが、本出願人らは、非常に望ましい予期しなかった熱伝達特性、驚くほど有益な環境特性、並びに燃焼発火の見地から安全な組成物を同時に達成することができる熱伝達組成物ブレンドを形成するための特定の濃度範囲内の材料を注意深く選択することによって、予期しなかった更に非常に有益な有利性を達成することができることを見出した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】WO-2009/089511

【特許文献2】米国出願2010/0044619

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

[0010]材料の燃焼速度は、燃焼性又は爆発性の見地から材料の危険性を評価するのにこれまで用いられている1つの評価基準である。而して、これまでは多くの用途において、10の値よりも低い燃焼速度（下記において記載するようにして測定）を有する材料は多くの用途のために重要又は必須であるだけでなく、かかる材料は燃焼性又は爆発性の見地から一般に安全な材料と考えられると考えられていた。この点に関し、HFO-1234zeはHFC-32の燃焼速度とほぼ同等である約0の燃焼速度を有し、したがって上記に記載の開示事項にしたがってこれらの材料の組み合わせを形成することに現実的な有利性又は理由はないであろうことが注目される。

【課題を解決するための手段】

【0011】

[0011]本出願人らは、非常に望ましい熱伝達特性（優れた予期しなかったピーク効率（COP）を含む）、環境特性（特に約100未満のGWP）、及び燃焼性／燃焼衝撃の見地から低い危険性のレベルを有する熱伝達組成物を見出した。より具体的には、本出願人らは、約86重量%より多く約95重量%までの量のHFO-1234ze、好ましくはトランス-HFO-1234ze、及び約5重量%乃至約14重量%未満の量のHFC-32を含む組成物を用いることによって、大きい予期しなかった有利性を達成することができることを見出した。本発明の好ましい形態の1つの予期しなかった有利性は、約14%未満のHFC-32の濃度を用いて予期しない高いピーク効率が起こることである。この結果は現在の標準的なシミュレーション技術を用いては予測されないものであり、現時点において本出願人らはこの結果に関する理由の説明を有しない。本出願人らはまた、全く予期しなかったことに、組成物の能力は約14重量%より多いHFC-32の濃度に関しては実質的に増加しない傾向があることも観察した。これも、特に固定型のシステムにおいて過剰の能力によって電動機の過負荷が引き起こされる可能性がある限りにおいて、及び特に自動車空調システムにおいて過剰の能力によって自動車のエンジンからの入手可能電力に対する悪影響が引き起こされる可能性がある限りにおいて、予期しなかった有利性である。本明細書において用いる濃度及び重量%は、他に示さない限りにおいて、組成物の非潤滑剤成分中のHFO-1234ze及びHFC-32の合計量を基準とするものである。幾つかの好ましい態様においては、熱伝達組成物の非潤滑剤成分（時には本明細書において冷媒とも呼ぶ）は、本明細書に記載する量のHFO-1234ze及びHFC-32から実質的に構成される。

【0012】

[0012]好ましい形態においては、本発明の熱伝達組成物、方法、使用、及びシステムは、（a）約86重量%～約95重量%のHFO-1234ze、好ましくはトランス-HFO-1234ze（HFO-1234ze（E）とも呼ばれる）；及び（b）約5重量%乃至約14重量%未満のHFC-32；並びに（c）場合によっては熱伝達組成物の特

10

20

30

40

50

性の1以上を微調整するための少量の他の成分；を含む多成分混合物を含むか又は使用する。他に示さない限りにおいて、重量％は、組成物中に存在する成分（a）、（b）、及び（c）の合計量を基準とする重量％に基づく。

【0013】

[0013]効率がさほど大きな関心事ではない幾つかの一般的にあまり好ましくない態様においては、本発明の熱伝達組成物、方法、使用、及びシステムは、（a）約80重量％～約95重量％のHFO-1234ze、好ましくはトランス-HFO-1234ze、HFO-1234ze、及び（b）約5重量％～約20重量％のHFC-32を含む多成分組成物を含むか又は使用する。かかる態様並びにより好ましい態様においては、本出願人は、組成物中のそれぞれの成分（a）及び（b）の相対量は、約5以下、更により好ましくは約2以下、更により好ましくは約0の発火危険レベル（下記において定義する）を維持しながら、150以下、更により好ましくは約100以下のGWP（下記において定義する）を有する組成物を与えるのに有効なものである。かかる態様においては、組成物が約2以下の燃焼速度（下記において定義する）を有することも一般に好ましい。

10

【0014】

[0014]幾つかの好ましい態様においては、本発明の組成物は、約90％～約105％、更により好ましくは約95％～約101％のMAC条件下におけるHFC-134aに対する能力（下記において定義する）、並びに約98％～約102％、より好ましくは約100％のMAC条件下におけるHDC-134aに対するCOP（下記において定義する）を有する組成物を与えるのに有効なそれぞれの成分（a）～（c）の相対量を有する。

20

【0015】

[0015]幾つかの好ましい態様においては、本発明の組成物は、約12以下、更により好ましくは約10以下の蒸発器勾配（下記において定義する）を有する組成物を与えるのに有効なそれぞれの成分（a）～（c）の相対量を有する。

【0016】

[0016]幾つかの非常に好ましい態様においては、本発明は、（a）HFO-1234ze、好ましくはトランス-HFO-1234ze及び（b）HFC-32を含み、組成物中のそれぞれの成分（a）～（b）の相対量は、（i）150以下、更により好ましくは約100以下のGWP（下記において定義する）；（ii）約7以下、更により好ましくは約5以下、更により好ましくは約2以下の発火危険レベル（下記において定義する）；（iii）約90％～約105％、更により好ましくは約95％～約101％のMAC条件下におけるHFC-134aに対する能力（下記において定義する）；（iv）約98％～約102％、より好ましくは約100％のMAC条件下におけるHFC-134aに対するCOP（下記において定義する）；及び（v）約12以下、更により好ましくは約10以下の蒸発器勾配（下記において定義する）；を有する組成物を与えるのに有効なものである多成分組成物を含むか又は使用する。

30

【0017】

[0017]本発明はまた、熱伝達のため及び既存の熱伝達システムを改造するための方法及びシステムなどの本発明の組成物を利用する方法及びシステムも提供する。本発明の幾つかの好ましい方法の形態は、小型の冷却システムにおいて冷却を与える方法に関する。本発明の他の方法の形態は、既存の冷却システムに実質的な設計変更を行わないで本発明の組成物をシステム中に導入することを含む、R-134a冷媒を含むように設計されているか又はそれを含んでいる既存の小型冷却システムを改造する方法を提供する。本発明の幾つかの非常に好ましい形態によれば、本発明の冷却システム及び／又は冷却方法及び／又は冷媒組成物は、可動型空調システム、更により好ましくは自動車空調システム、更により好ましくは乗用車内に収容されるか又はそれに関連して用いられる空調システムを対象とする。

40

【0018】

[0018]HFO-1234zeという用語は、本明細書においては、それがシス形態であるか又はトランス形態であるかに関係なく1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロペンを包

50

括的に指すように用いられる。「シス－H F O－1 2 3 4 z e」及び「トランス－H F O－1 2 3 4 z e」という用語は、本明細書においては、それぞれ1, 1, 1, 3－テトラフルオロプロペンのシス形態及びトランス形態を示すように用いられる。したがって、「H F O－1 2 3 4 z e」という用語は、シス－H F O－1 2 3 4 z e、トランス－H F O－1 2 3 4 z e、並びにこれらの全ての組み合わせ及び混合物をその範囲内に含む。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】[0019]図1は、管状ヒーターの試験のための実験装置の概要図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

[0020]小型の冷却システムは、上述したような多くの用途において重要である。かかるシステムにおいて、及び自動車空調においては、通常的に用いられている1つの冷媒はH F C－1 3 4 aであり、これは1 4 3 0の推算地球温暖化係数（G W P）を有する。本出願人らは、本発明の組成物は、同時により低いG W P値を有し、かかるシステムにおいてH F C－1 3 4 aと互角の冷却能力及び／又は効率（好ましくは両方）を有する非燃焼性で非毒性の流体を与える、かかる用途における冷媒、特に且つ好ましくはH F C－1 3 4 aに対する代替品及び／又は代用品の必要性を特別な予期しなかった方法で満足することを見出した。本出願人らは、本発明の組成物は、同時に能力、効率、燃焼性、及び毒性のような他の重量な性能特性を与えながら、環境影響に関して向上した性能を有する、特に小型及び中型冷却用途のための新規な組成物に対する必要性を特別な予期しなかった方法で満足することを見出した。好ましい態様においては、本組成物は、同時により低いG W Pを有し、低い危険性度（下記において定義する）を有する冷媒組成物を与える、自動車空調などのこれらの用途において現在用いられている冷媒、特に且つ好ましくはH F C－1 3 4 aに対する代替品及び／又は代用品を提供する。

【0021】

熱伝達組成物:

[0021]本発明の組成物は、一般に熱伝達用途において、即ち加熱及び／又は冷却媒体として用いるように適合させることができるが、上述したように、これまでH F C－1 3 4 aを用いていた低温及び中温冷却システム及び自動車A Cシステムにおいて用いるのに特によく適している。

【0022】

[0022]本出願人らは、本発明の成分を規定する範囲内で用いることは、特に好ましいシステム及び方法において本組成物によって示される特性の非常に有利な組み合わせを達成するために重要であり、これらの同じ成分を規定する範囲の実質的に外側で用いると、本発明の組成物の重要な特性の1以上に対して有害な影響を与える可能性があることを見出した。

【0023】

[0023]上述したように、好ましい組成物は約5以下の危険値度を示す。本明細書において用いる危険性度は、対象の組成物を用いるキューブテストの結果を観察し、下表において与えられている指針によって示されるようにその試験に値を適用することによって測定される。

【0024】

10

20

30

40

【表 1】

危険値指針表

試験結果	危険値範囲
(発火なし)この危険レベルの代表例は純粋な材料の R-134a 及びトランス-HFO-1234ze である。	0
不完全燃焼プロセスで、インジケータボールにはエネルギーは少ししか与えられないか又は全く与えられず、キューブ内の実質的な圧力上昇はない（全てのボールは殆ど観察することができない量で上昇するか、又は全てがキューブ孔から上昇することはなく、キューブの移動は実質的に観察されない）。この危険レベルの代表例は、2 の値を有する純粋な材料の HFO-1234yf である。	1 - 2
実質的に完全燃焼プロセスで、少量のエネルギーがボールの幾つかに与えられ、キューブ内の圧力上昇は実質的にない（幾つかのボールは観察できる短い距離上昇して開始位置に戻り、キューブの移動は実質的に観察されない）。この危険レベルの代表例は、4 の値を有する純粋な材料の R-32 である。	3 - 5
実質的に完全燃焼プロセスで、殆どのボールに相当量のエネルギーが与えられ、キューブ内の高い圧力上昇があるが、キューブの移動は少ししかないか又は全くない（殆どのボールは観察できる距離上昇し、キューブの頂部に戻らないが、キューブの移動は少ししか観察されないか又は全く観察されない）。	6 - 7
高危険状態—迅速な燃焼で、全てのボールに相当量が与えられ、キューブに相当なエネルギーが与えられる（実質的に全てのボールがキューブから上昇して開始位置に戻らず、キューブの相当な移動が観察される）。この危険レベルの代表例は、それぞれ 8 及び 10 の値を有する純粋な材料の R-152a 及び R-600a である。	8 - 10

10

20

30

40

【0025】

[0024] キューブテストは、下記の実施例において示すように行う。上述したように、本出願人らは、本発明の組成物は、特に、低い GWP；HFC-134a に対して優れた能力；HFC-134a に対して優れた効率；約 12 未満の蒸発器条件勾配；及び 7 以下、好ましくは約 3 以下の危険値；などの複数の特性の困難な組み合わせを達成することができることを見出した。

【0026】

[0025] 本発明の冷媒組成物は、冷媒のための必須成分及び随意的な成分を有する冷媒を含むだけでなく、組成物の幾つかの機能性を向上させるか又は組成物に幾つかの機能性を

50

与える目的のため、又は幾つかの場合には組成物のコストを減少させるための他の成分も含む熱伝達組成物中に含ませることができる。例えば、本発明による熱伝達組成物、特に蒸気圧縮システムにおいて用いるものは、上述の成分(a)～(c)に加えて、一般に冷媒組成物及び潤滑剤の合計を基準として組成物の約30～約50重量%の量、幾つかの場合には場合によっては約50重量%より多い量、他の場合においては約5重量%程度の低い量の潤滑剤も含む。

【0027】

[0026]ヒドロフルオロカーボン(HFC)冷媒と共に冷却機械において用いられるポリオールエステル(POE)及びポリアルキレングリコール(PAG)、PAG油、シリコン油、鉱油、アルキルベンゼン(AB)、及びポリ(α-オレフィン)(PAO)のような通常用いられる冷却潤滑剤を、本発明の冷媒組成物と共に用いることができる。商業的に入手できる鉱油としては、WitcoからのWitco LP250(登録商標)、Shrieve ChemicalからのZerol 300(登録商標)、WitcoからのSunisco 3GS、及びCalumetからのCalumet R015が挙げられる。商業的に入手できるアルキルベンゼン潤滑剤としては、Zerol 150(登録商標)が挙げられる。商業的に入手できるエステルとしては、Emery 2917(登録商標)及びHatcol 2370(登録商標)として入手できるネオペンチルグリコールジペラルゴネートが挙げられる。他の有用なエステルとしては、ホスフェートエステル、二塩基酸エステル、及びフルオロエステルが挙げられる。幾つかの場合においては、炭化水素ベースの油はヨードカーボンを含む冷媒と十分な溶解性を有しており、ヨードカーボンと炭化水素油との組み合わせは他のタイプの潤滑剤よりも安定である可能性がある。したがってかかる組み合わせは有利である可能性がある。好ましい潤滑剤としては、ポリアルキレングリコール及びエステルが挙げられる。ポリアルキレングリコールは、可動型空調のような特定の用途において現在用いられているので、幾つかの態様においては非常に好ましい。勿論、異なるタイプの潤滑剤の異なる混合物を用いることができる。

【0028】

熱伝達方法及びシステム：

[0027]而して、本方法、システム、及び組成物は、一般に広範囲の熱伝達システム、特に空調(固定及び可動空調システムの両方を含む)、冷却、ヒートポンプシステムなどのような冷却システムに関して用いるように適合させることができる。幾つかの好ましい態様においては、本発明の組成物は、元々は例えばR-134aのようなHFC冷媒と共に用いるように設計されている冷却システムにおいて用いる。本発明の好ましい組成物は、R-134aの望ましい特性の多くを示すが、R-134aのものよりも相当に低いGWPを有し、同時にR-134aと実質的に同等であるか又は実質的にこれに匹敵し、好ましくはこれと同じ程度に高いか又はより高い能力及び/又は効率(COPによって測定)を有する傾向がある。特に、本出願人らは、本組成物の幾つかの好ましい態様は、同時に約5未満、更により好ましくは約2以下の危険値を達成しながら、好ましくは約150未満、より好ましくは約100以下の比較的低い地球温暖化係数(GWP)を示す傾向があることを認識した。

【0029】

[0028]上記で言及したように、本発明は、低温冷却システムとして知られているシステムに関して非常に優れた有利性を達成する。本明細書において用いる「低温冷却システム」という用語は、1以上の圧縮器、及び約35℃～約75℃の凝縮器温度を用いる蒸気圧縮冷却システムを指す。好ましい態様においては、システムは約10℃～約-35℃の蒸発器温度を有し、蒸発器温度は好ましくは約-10℃である。更に、好ましい態様においては、システムは約0℃～約10℃の蒸発器出口における過熱度を有し、蒸発器出口における過熱度は好ましくは約4℃～約6℃である。更に、かかるシステムの好ましい態様においては、システムは約1℃～約15℃の吸込ラインにおける過熱度を有し、吸込ラインにおける過熱度は好ましくは約5℃～約10℃である。

【0030】

[0029]本発明の他の好ましいシステムは、ここでは「自動車AC又はMACシステム」

と呼ぶ。かかるシステムは、約 0℃～約 20℃の蒸発器温度、及び約 30℃～約 95℃の C T を有する。更に、かかるシステムの好ましい態様においては、システムは約 2℃～約 10℃の蒸発器出口における過熱度を有し、蒸発器出口における過熱度は好ましくは約 4℃～約 7℃である。更に、かかるシステムの好ましい態様においては、システムは約 0.5℃～約 5℃の吸込ラインにおける温度上昇を有し、吸込ラインにおける温度上昇は好ましくは約 1℃～約 3℃である。

【0031】

[0030] 上述したように、本発明はまた、中温冷却システムとして知られるシステムに関して非常に優れた有利性を達成する。本明細書において用いる「中温冷却システム」という用語は、1以上の圧縮器、及び約 35℃～約 75℃の凝縮器温度を用いる蒸気圧縮冷却システムを指す。好ましい態様においては、システムは約 10℃～約 -35℃の蒸発器温度を有し、蒸発器温度は好ましくは約 -10℃である。更に、好ましい態様においては、システムは約 0℃～約 10℃の蒸発器出口における過熱度を有し、蒸発器出口における過熱度は好ましくは約 4℃～約 6℃である。更に、好ましい態様においては、システムは約 1℃～約 15℃の吸込ラインにおける過熱度を有し、吸込ラインにおける過熱度は好ましくは約 5℃～約 10℃である。

【実施例】

【0032】

[0031] 以下の実施例は本発明を例示する目的のために与えるが、その範囲を限定するものではない。

試験した組成物：

[0032] 以下の実施例においては、本発明の範囲内の以下の組成物を用いた。

【0033】

【表 2】

組成物の表示	トランス-HFO-1234ze の重量%	HFC-32の 重量%
A1	94	6
A2	90	10
A3	86	14
A4	82	18
C1	78	22
C2	74	26

【0034】

実施例 1：自動 AC 条件－実験 COP 及び能力：

[0033] 本実施例は、自動 AC 冷媒システムにおいて HFC-134a に対する代替物として用いた際の本発明の態様 A1～A3 の COP 及び能力性能を示す。性能係数 (COP) は、冷媒の蒸発又は凝縮を伴う特定の加熱又は冷却サイクルにおける冷媒の相対的な熱力学的効率を表すのに特に有用な冷媒性能の一般的に許容されている指標である。冷却工学においては、この用語は、蒸気を圧縮する際に圧縮器によって加えられたエネルギーに対する有用な冷却の比を表す。冷媒の能力は、それが与える冷却又は加熱の量を表し、所定の体積流量の冷媒に関して所定量の熱を送り込む圧縮器の能力の幾つかの指標を与える

。言い換えれば、特定の圧縮器を考えると、より高い能力を有する冷媒はより多くの冷却又は加熱力を供給する。特定の運転条件における冷媒のCOPを評価する1つの手段は、標準的な冷却サイクル分析技術を用い（例えば、R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, 3章, Prentice-Hall, 1988を参照）、2008年10月発行のS A E標準規格J 2 7 6 5－O C T 2 0 0 8（そのコピーをここに添付し、参照として本明細書に包含する）にしたがって試験する冷媒の熱力学的特性から評価することである。S A E標準規格J 2 7 6 5－O C T 2 0 0 8に規定されているI 4 5、L 4 5、M 4 5、H 4 5、I 5 0、I 3 5、L 3 5、M 3 5、H 3 5、及び装填物に関する結果を下記に報告する。下記に報告する試験は、14%のH F C－32の濃度に関しては、より低い凝縮器温度において開始したが、より高い凝縮器温度条件においては、過度の霜が形成し、これによってシステムが不安定になって信頼できるデータを獲得することが困難になったために報告できる結果を与えなかった。J 2 7 6 5に記載されている凝縮器温度条件はM A Cシステムの設計のために重要であるが、下記に報告する試験した凝縮器温度における効率の実質的で予期しなかった悪化は、本明細書に記載する効率ピークにおける予期しなかった結果を起こすためには十分なものであった。

【0035】

【表3】

試験条件	COP (kW/kW)			
	冷媒			
	R134a ベースライン	R32 / R1234ze 6% / 94%	R32 / R1234ze 10% / 90%	R32 / R1234ze 14% / 86%
I45	2.32	2.09	2.27	NA
L45	1.63	1.54	1.65	NA
M45	1.49	1.40	1.49	NA
H45	1.13	1.07	1.17	NA
I50	2.17	2.02	2.06	1.98
I35	3.09	2.92	3.11	2.78
L35	2.06	2.06	2.16	1.95
M35	1.82	1.80	1.88	1.75
H35	1.40	1.37	1.44	1.39
装填物	2.10	2.05	2.15	2.03

* NA - データなし

【0036】

【表 4】

試験条件	能力 (kW)			
	冷媒			
	R134a ベースライン	R32 / R1234ze 6% / 94%	R32 / R1234ze 10% / 90%	R32 / R1234ze 14% / 86%
I45	3.01	2.40	2.72	NA
L45	3.88	3.30	3.62	NA
M45	4.44	3.74	4.12	NA
H45	4.76	4.03	4.47	NA
I50	3.14	2.59	2.74	2.90
I35	3.84	3.17	3.57	3.56
L35	4.95	4.39	4.78	4.77
M35	5.58	4.98	5.31	5.39
H35	6.12	5.43	5.71	5.99
装填物	5.91	5.15	5.56	5.68

* NA - データなし

【0037】

[0034] 上記に報告する結果から分かるように、COPは、約10%より高く約14%より低いHFC-32の濃度においてピークに達した。この結果は、標準的な冷却サイクル分析予測技術を用いることに基づく予想に反するものであった。

【0038】

実施例2：自動AC条件-GWP及び危険値：

[0035] 非限定的な例の目的で、下表Aは、1430のGWPを有するHFC-134aのGWP及び本発明の範囲外の組成物（C1及びC2）と比べた、本発明の幾つかの組成物（それぞれの成分の重量分率に関してカッコ内に記載する）の実質的なGWPの優位性及び危険回避の有利性を示す。

【0039】

【表 5】

表A

群	#	組成	GWP	危険値	燃焼速度 cm/秒
32+1234ze	A1	R32/1234ze(E)(0.06/0.94)	46	1	0.4
	A2	R32/1234ze(E)(0.1/0.90)	73	2	0.7
	A3	R32/1234ze(E)(0.14/0.86)	100	2	0.9
32+1234ze	A4	R32/1234ze(E)(0.18/0.82)	126	2	1.2
	C1	R32/1234ze(E)(0.22/0.78)	153	2	1.5
	C2	R32/1234ze(E)(0.26/0.74)	180	2	1.7

【0040】

[0036] 燃焼速度（BV）は標準的な技術を用いて求めた。

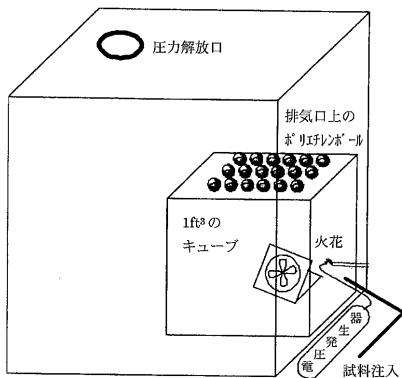
[0037] 上記に記載の危険値はキューブテストを用いて求めた。キューブテストは、本明細書に記載する手順にしたがって行った。具体的には、試験するそれぞれの材料を、1フ

ィート³の内部容積を有する透明なキューブ室中に別々に放出した。低出力ファンを用いて成分を混合した。試験流体を発火させるのに十分なエネルギーを有する電気火花を用いた。全ての試験の結果はビデオカメラを用いて記録した。試験する組成物をキューブに充填して、試験するそれぞれの冷媒に関して化学量論的濃度を確保した。ファンを用いて成分を混合した。火花発生器を1分間用いて流体を発火させるように試みた。HDカムコーダーを用いて試験を記録した。

【0041】

[0038]管状ヒーターの試験のための実験装置の概要を図1に示す。

【図1】



フロントページの続き

(74)代理人 100118902

弁理士 山本 修

(74)代理人 100106208

弁理士 宮前 徹

(74)代理人 100120112

弁理士 中西 基晴

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 ヤナ・モッタ, サミュエル・エフ

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

(72)発明者 スパッツ, マーク・ダブリュー

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

(72)発明者 シートン, クリストファー・ジェイ

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

【外国語明細書】
2018021197000001.pdf