



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월09일
(11) 등록번호 10-1656320
(24) 등록일자 2016년09월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7007770
- (22) 출원일자(국제) 2010년04월16일
심사청구일자 2014년10월13일
- (85) 번역문제출일자 2012년03월26일
- (65) 공개번호 10-2012-0045059
- (43) 공개일자 2012년05월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2010/000775
- (87) 국제공개번호 WO 2011/023923
국제공개일자 2011년03월03일
- (30) 우선권주장
0915004.6 2009년08월28일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008531836 A*

WO2008027555 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 28 항

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 열전달 조성물

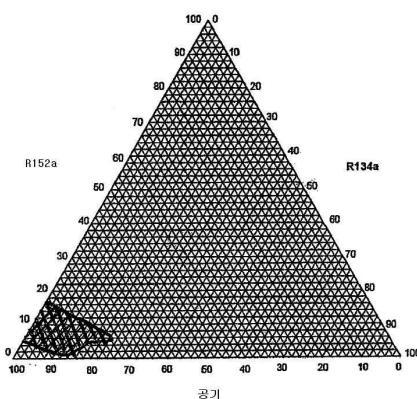
(57) 요 약

본 발명은 (i) 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (R-1234yf) 약 45 중량 % 내지 약 75 중량 %; 및 (ii) 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 (R-134a) 약 25 중량 % 내지 약 55 중량 %를 포함하는 열전달 조성물을 제공한다. (i) R-1234yf 약 20 중량 % 내지 약 90 중량 %; (ii) R-134a 약 10 중량 % 내지 약 60 중량 %; 및 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 20 중량 %를 포함하거나, 선택적으로는 본질적으로 (i) R-1234yf 약 20 중량 % 내지 약 90 중량 %; (ii) R-134a 약 10 중량 % 내지 약 60 중량 %; 및 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 20 중량 %로 이루어진 열전달 조성물이 또한 제공된다.

대 표 도 - 도1

도 1: 23°C에서 R-152a/R-134a/공기의 인화성 다이아그램

대기조건 하에서 R152a/R134a/공기의 인화성 다이아그램



명세서

청구범위

청구항 1

열전달 조성물을 열전달 장치에서 냉매로 사용하는 방법으로서,

상기 열전달 조성물은 조성물의 전체 중량을 기준으로 R-32, 20 내지 75 중량 %의 R-1234yf 및 10 내지 60 중량 %의 R-134a를 포함하고,

상기 열전달 장치는 영업용 공기 조화 시스템, 영업용 냉장 시스템, 영업용 냉동 시스템, 냉기 공기 조화 시스템(chiller air conditioning system), 냉기 냉각 시스템(chiller refrigeration system) 및 영업용 열펌프 시스템으로부터 선택되는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 열전달 장치가 영업용 공기 조화 시스템, 영업용 냉장 시스템, 영업용 냉동 시스템 및 영업용 열펌프 시스템으로부터 선택되는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 열전달 장치가 영업용 냉장 시스템 및 영업용 냉동 시스템으로부터 선택되는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 열전달 장치가 냉기 공기 조화 시스템 및 냉기 냉각 시스템으로부터 선택되는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 R-134a가 20 내지 50 중량 %의 양으로 존재하는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 R-134a가 25 내지 40 중량 %의 양으로 존재하는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 R-32가 6 중량 % 초과의 양으로 상기 조성물 중에 존재하는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 R-32가 10 중량 % 초과의 양으로 상기 조성물 중에 존재하는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 1500 미만의 GWP를 갖는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 대체하려는 기존 냉매의 10% 이내의 부피 냉각 용량 (volumetric refrigeration capacity)을 가지는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 조성물이 대체하려는 기존 냉매의 5% 이내의 부피 냉각 용량을 가지는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 기준 냉매가 R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R-507 및 R-404A로부터 선택되는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 기준 냉매가 R-407A, R-407B, R-407C, R-507 및 R-404A로부터 선택되는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 기준 냉매가 R-404A인, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 R-404A의 10% 내의 사이클 효율을 갖는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 조성물이 R-404A의 5% 내의 사이클 효율을 갖는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 R-1234yf 단독보다 인화성이 적은, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 조성물이 R-1234yf 단독과 비교하여,

- (a) 더 높은 인화성 한계(flammable limit);
- (b) 더 높은 발화 에너지(ignition energy); 또는
- (c) 더 낮은 화염 속도(flame velocity)를 갖는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 조성물이 R-1234yf 단독과 비교하여,

- (a) 더 높은 인화성 한계(Flammable limit);
- (b) 더 높은 발화 에너지(ignition energy); 및
- (c) 더 낮은 화염 속도(flame velocity)를 갖는, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 조성물은 비인화성인, 열전달 조성물의 사용 방법.

청구항 21

조성물을 열전달 장치에서 냉매로 사용하는 방법으로서,

상기 열전달 장치는 영업용 공기 조화 시스템, 영업용 냉장 시스템, 영업용 냉동 시스템, 냉기 공기 조화 시스템(chiller air conditioning system), 냉기 냉각 시스템(chiller refrigeration systems) 및 영업용 열펌프 시스템으로부터 선택되고,

상기 조성물은 윤활제 및 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 열전달 조성물을 포함하는, 조성물의 사용 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 윤활제는 미네랄 오일, 실리콘 오일, 폴리알킬 벤젠(PABs), 폴리올 에스테르(POEs), 폴리알킬렌 글리콜(PAGs), 폴리알킬렌 글리콜 에스테르(PAG esters) 폴리비닐 에테르(PVEs), 폴리(알파-올레핀) 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 조성물의 사용 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 조성물이 안정화제를 더 포함하는, 조성물의 사용 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 열전달 장치가 압축기를 포함하는, 조성물의 사용 방법.

청구항 25

영업용 공기 조화 시스템, 영업용 냉장 시스템, 영업용 냉동 시스템, 냉기 공기 조화 시스템, 냉기 냉각 시스템 및 영업용 열펌프 시스템으로부터 선택되는 열전달 장치의 개장(retrofitting) 방법으로서,

상기 방법은 기존의 열전달 유체를 제거하는 단계, 및 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 열전달 조성물을 도입하는 단계를 포함하는, 열전달 장치의 개장 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 기존의 열전달 유체가 R-134a를 포함하는, 열전달 장치의 개장 방법.

청구항 27

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 열전달 조성물의 제조방법으로서,

R-134a를 포함하는 기존의 열전달 유체를 포함하는 열전달 장치로 R-1234yf, R-32, 및 선택적으로 윤활제, 및 선택적으로 안정화제를 도입하는 단계를 포함하고,

상기 열전달 장치는 영업용 공기 조화 시스템, 영업용 냉장 시스템, 영업용 냉동 시스템, 냉기 공기 조화 시스템, 냉기 냉각 시스템 및 영업용 열 펌프 시스템으로부터 선택되는, 열전달 조성물의 제조 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

R-1234yf, R-32, 및 선택적으로 윤활제, 및 선택적으로 안정화제를 도입하기 전에 상기 열전달 장치로부터 상기 기존의 R-134a의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는, 열전달 조성물의 제조 방법.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전달 조성물, 특히 R-134a, R-152a, R-1234yf, R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R-507 및 R-404A 같은 기존의 냉매에 대한 대체물, 또는 대안으로서 적합할 수 있는 열전달 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물 중 어떤 것은 R-134a를 대체하는 대안으로서 특히 적합하다.

배경기술

[0002] 열 펌프(heat pump) 및 공기 조화 시스템(air-conditioning system)과 같은 기계적인 냉각 시스템(refrigeration system) 및 관련된 열전달 장치가 잘 알려져 있다. 그러한 시스템에서 냉매(refrigerant) 액체가 낮은 압력에서 기화하여 주변 영역으로부터 열을 빼앗는다. 결과로서 생기는 증기는 그 후 압축되고 응축기(condenser)로 보내져서 응축되어 다른 영역으로 열을 발산한다. 응축물은 팽창 밸브를 통하여 기화기(evaporator)로 되돌려 보내져서 사이클을 완성한다. 증기를 압축하고 액체를 펌핑하는데 필요한 기계적인 에너지는 예를 들면 전기 모터 또는 내연 기관에 의하여 제공된다.

[0003] 적절한 끓는점과 높은 기화 잠열(latent heat)을 갖는 것에 더하여, 냉매에게 선호되는 특성은 낮은 독성, 비-인화성, 비-부식성, 높은 안정성 및 불쾌하지 않은 냄새를 포함한다. 다른 바람직한 특성은 25 bar 미만의 압력에서의 신속한 압축성, 압축시 낮은 배출 온도(discharge temperature), 높은 냉각 용량(refrigeration capacity), 높은 효율(높은 성능 계수) 및 원하는 기화 온도에서 1 bar를 초과하는 기화기 압력이다.

[0004] 디클로로디플루오로메탄(냉매 R-12)은 특성들의 적절한 조합을 가지며, 수 년 동안 가장 널리 사용되는 냉매였다. 디클로로디플루오로메탄 및 클로로디플루오로메탄 같은, 완전히 그리고 부분적으로 할로겐화된 클로로플루오로카본이 지구의 보호 오존층을 손상시킨다는 국제적인 염려에 기인하여, 이들의 제조 및 사용을 엄격히 제한하고 궁극적으로는 완전히 제거해야 한다는 보편적인 동의가 있었다. 디클로로디플루오로메탄의 사용은 1990년대에 점진적으로 없어졌다.

[0005] 클로로디플루오로메탄(R-22)는 낮은 오존 파괴 지수(ozone depletion potential) 때문에 R-12의 대체물로서 도입되었다. R-22가 유력한 온실 가스라는 염려에 따라서 이것의 사용 역시 점진적으로 없어지고 있다. R-410A 및 R-407 (R-407A, R-407B 및 R-407C 포함)은 R-22의 대체 냉매로서 도입되었다. 그러나 R-22, R-410A 및 R-407 냉매 모두는 높은 지구 온난화 지수(GWP, 또한, 온실 온난화 지수로 알려짐)을 갖는다.

[0006] 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(냉매 R-134a)는 R-12의 대체 냉매로서 도입되었다. 그러나 낮은 오존 파괴 지수를 가짐에도 불구하고, R-134a는 1430의 GWP를 갖는다. 더 낮은 GWP를 갖는 R-134a를 위한 대체물을 찾는 것이 바람직 할 것이다.

[0007] R-152a(1,1-디플루오로에탄)은 R-134a의 대안으로서 인식되었다. 이것은 R-134a보다 다소 더 효율적이고, 120의 온실 온난화 지수를 갖는다. 그러나 R-152a의 인화성은 예를 들면 이동식 공기 조화 시스템에서 이것의 안전한 사용을 허용하기에 너무 높은 것으로 판단되었다. 특히, 이것의 공기 중에서의 인화 한계 하한(lower flammable limit)이 너무 낮고, 화염 속도가 너무 높고, 발화 에너지(ignition energy)가 너무 낮다.

[0008] R-1234yf(2,3,3,3-테트라플루오로프로펜)은 특정 용도, 특히 이동식 공기 조화 또는 열 펌핑 용도에서 R-134a를 대체할 수 있는 후보 대체 냉매로서 인정되어 왔다. 이것의 GWP는 약 4 이다. R-1234yf는 인화성이지만 이것의 인화 특성은 이동식 공기 조화 또는 열 펌핑을 포함하는 일부 용도에 수용할 만한 것으로 일반적으로 여겨진다. 특히, 이것의 인화 한계 하한, 발화 에너지 및 화염 속도가 모두 R-152a보다 상당히 더 낮다. 그러나 R-1234yf의 에너지 효율 및 냉각 용량은 R-134a보다 상당히 작은 것으로 밝혀져 왔으며, 게다가 상기 유체가 시스템 파이PING(piping) 및 열교환기에서 증가된 압력 강하를 보이는 것으로 밝혀져 왔다. 그 결과로서, R-1234yf를 사용하여 R-134a와 동등한 에너지 효율과 냉각 성능을 얻기 위해서는 장치의 복잡성이 증가해야 되고 파이프의 크기가 증가해야 되며, 그에 따라 장치와 관련된 간접 배출량이 증가하게 된다. 더욱이 R-1234yf의 제조는 에너지 및 불소화되고 염소화된 원료 물질의 사용에 있어서 R-134a보다 더욱 복잡하고 덜 효율적인 것으로 여겨진다. 그러므로 R-134a를 대체하는 R-1234yf의 채용은 더 많은 원료 물질을 소비하여 R-134a보다 더 많은 온실 가스의 간접 방출을 가져올 것이다. 또한, R-1234yf는 "Nippon Denson ND8" 같은 R-134a와 함께 사용되는 여러 표준 폴리알킬렌 글리콜(PAG) 윤활제와는 단지 불충분하게 혼화성인 것으로 알려져 있다.

[0009] 본 발명과 관련 있는 유형의 열전달 장치는 본질적으로는 폐쇄 시스템이지만, 설비 작동 동안 또는 정비 절차 동안의 누출로 인하여 대기로의 냉매 손실이 발생할 수 있다. 따라서 완전히 및 부분적으로 할로겐화된 클로로플루오로카본 냉매를 0의 오존 파괴 지수를 갖는 물질로 대체하는 것이 중요하다.

[0010] 오존 고갈의 가능성에 더하여, 대기 내의 할로카본 냉매의 상당한 농도가 지구 온난화(이른바 온실 효과)에 기

여할 수 있다고 시사되어 왔다. 그러므로 하이드록실 라디칼과 같은 다른 대기 중의 성분과 반응하는 능력의 결과로서 또는 광분해 과정을 통한 신속한 열화의 결과로서 비교적 짧은 대기 중에서의 수명을 갖는 냉매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0011] 공기 조화 또는 냉각 시스템을 작동하는 것의 환경 영향은, 온실 가스의 방출의 관점에서, 냉매의 직접적인 GWP와 관련하여 뿐만 아니라, 시스템을 작동시키기 위한 전기 또는 연료의 소모에서 비롯되는 이산화탄소의 방출을 의미하는 간접적인 방출과 관련하여도 고려되어야 한다. 이러한 총 GWP 영향의 몇 가지 계량법이 개발되었는데, 총 등가 온난화 지수(TEWI: Total Equivalent Warming Impact) 분석 또는 수명-순환 탄소 생성(LCCP: Life-Cycle Carbon Production) 분석으로 알려진 것들을 포함한다. 이들 두 방법 모두 냉매 GWP와 에너지 효율의 전체 온난화 영향에 대한 효과의 평가를 포함한다.

[0012] 낮은 인화성 같은 개선된 특성을 갖는 대체 냉매를 제공할 필요가 있다. 플루오로카본 연소 화학은 복잡하며 예측불가능하다. 비가연성 플루오로카본을 가연성 플루오로카본과 혼합하는 것이 유체의 인화성을 항상 감소시키는 것은 아니다. 예를 들어, 본 발명자는 비가연성 R-134a가 가연성 R-152a와 혼합되는 경우, R152a의 양이 순수 R-152a의 인화 한계 하한보다 더 작음에도 불구하고 상기 조성물은 가연성일 수 있음을 발견하였다 (도 1 참조). 반대로, 유사한 테스트에서 R-152a를 다른 비가연성 플루오로카본 (R-1225ye(Z))과 혼합한 효과를 도 2에 나타내었다. R-134a가 다른 플루오로카본의 연소 화학에 기여할 수 있으며 단순한 불활성 화염 억제제로서 고려될 수 없음은 본 연구로부터 분명하다. 3원 또는 4원 조성물이 고려되는 경우 이러한 상황은 더 복잡하고 덜 예측가능하게 된다.

[0013] 개량을 거의 하지 않거나 개량하지 않은 냉각 장치 같은 현존 장치에 사용될 수 있는 대체 냉매를 제공할 필요가 또한 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 주된 목적은 그 자체로 사용 가능하거나, 기존의 냉각 용도의 대체물, 즉, 감소된 GWP를 가져야 하지만, 예를 들면, 기존의 냉매(예를 들면, R-134a, R-1234yf, R-152a, R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R-507 및 R-404a, 특히 R-134a)를 사용하여 얻을 수 있는 수치의 이상적으로 20% 이내의 그리고 바람직하게는 이를 수치의 10% 이내의 (예를 들면, 약 5% 이내의) 용량 및 ("성능 계수"로 편리하게 표현될 수 있는) 에너지 효율을 갖는 대체물로서 적절한 열전달 조성물을 제공하는 것이다. 유체들 사이의 이 정도의 차이는 상당한 비용의 차이를 수반하지 않고 장치의 재설계와 시스템 운용의 특징에 의하여 보통 해결할 수 있다고 본 기술분야에서 알려져 있다. 조성물은 또한 현존 냉매와 비교하여 이상적으로, 감소된 독성과 수용 가능한 인화성 및/또는 윤활제와의 개선된 혼화성을 가져야 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 다음을 포함하는 열전달 조성물의 제공으로 상술한 그리고 다른 결함을 해결한다:

[0016] (i) 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (R-1234yf) 약 45 중량 % 내지 약 75 중량 %; 및

[0017] (ii) 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 (R-134a) 약 25중량 % 내지 약 55 중량 %.

[0018] 본 명세서에 개시된 (플루오로)케미칼은 예를 들어 Apollo Scientific (UK)로부터 상업적으로 입수 가능하다.

[0019] 달리 언급하지 않으면, 이를 조성물은 이후 본 발명의 (2원) 조성물로 언급될 것이다.

[0020] 본 발명의 유리한 조성물은 R-1234yf 약 45 중량 % 내지 약 65 중량 %; 및/또는 R-134a 약 35 중량 % 내지 약 55 중량 %를 포함한다.

[0021] 본 발명의 바람직한 조성물은 R-1234yf 약 45 중량 % 내지 약 60 중량 %; 및/또는 R-134a 약 40 중량 % 내지 약 55 중량 %를 포함한다.

[0022] 본 발명의 일 측면은 R-1234yf 약 50 중량 % 내지 약 55 중량 %; 및/또는 R-134a 약 45 중량 % 내지 약 50 중량 %를 포함하는 조성물이다. 본 발명의 관련된 측면은 R-1234yf 약 50 중량 % 내지 약 56 중량 %; 및/또는 R-134a 약 44 중량 % 내지 약 50 중량 %를 포함하는 조성물이다.

[0023] 본 발명의 유리한 조성물은 R-1234yf 약 54 중량 % 내지 약 58 중량 %; 및/또는 R-134a 약 42 중량 % 내지 약

46 중량 %를 포함한다. 본 발명의 관련된 측면은 R-1234yf 약 54 중량 % 내지 약 56 중량 %; 및/또는 R-134a 약 44 중량 % 내지 약 46 중량 %를 포함하는 조성물이다.

[0024] R-1234yf 및 R-134a를 포함하는 상술한 본 발명의 조성물은 R-32 같은 추가적인 성분을 포함할 수 있다. 그러한 3원 조성물은 본 명세서에서 이후에 더 상세히 설명된다. 그러나, 일 측면에서 본 발명의 조성물은 상기 정의한 R-1234yf 및 R-134a의 양으로 (본질적으로) 이루어진다.

[0025] 바람직한 2원 조성물은 본질적으로 약 다음 중량 %의 R-1234yf 및 R-134a로 이루어진다:

	중량 %										
R-1234yf	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
R-134a	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45
R-1234yf	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
R-134a	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34
R-1234yf	67	68	69	70	71	72	73	74	75		
R-134a	33	32	31	30	29	28	27	26	25		

[0026] 표에서 이탤릭체로 표시된 2원 조성물은 본 발명의 더욱 바람직한 조성물 세트이다. 이들 조성물은 이후 더 상세하게 설명되는 ASHRAE 34 방법론으로 측정할 때 60 °C에서 비가연성으로 여겨진다. 상기 진한 이탤릭체로 표시된 2원 조성물은 본 발명의 다른 바람직한 세트의 조성물이다.

[0027] 본 발명은 또한 본질적으로 R-1234yf, R-134a 및 디플루오로메탄 (R-32)으로 이루어진 열전달 조성물을 제공한다.

[0028] 본 발명은 추가적으로 (i) R-1234yf 약 20 중량 % 내지 약 90 중량 %; (ii) R-134a 약 10 중량 % 내지 약 60 중량 %; 및 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 20 중량 %를 포함하는(또는 선택적으로는 본질적으로 (i) R-1234yf 약 20 중량 % 내지 약 90 중량 %; (ii) R-134a 약 10 중량 % 내지 약 60 중량 %; 및 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 20 중량 %로 이루어지거나, 또는 (i) R-1234yf 약 20 중량 % 내지 약 90 중량 %; (ii) R-134a 약 10 중량 % 내지 약 60 중량 %; 및 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 20 중량 %로 이루어진) 열전달 조성물을 제공한다.

[0029] 이들은 본 명세서에서 본 발명의 (3원) 조성물로서 언급된다.

[0030] 바람직한 측면에서, 상기 조성물은 (i) R-1234yf 약 30 중량 % 내지 약 85 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 15 중량 % 내지 약 55 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 15 중량 %를 포함한다(또는 선택적으로 본질적으로 (i) R-1234yf 약 30 중량 % 내지 약 85 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 15 중량 % 내지 약 55 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 15 중량 %로 이루어지거나, 또는 (i) R-1234yf 약 30 중량 % 내지 약 85 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 15 중량 % 내지 약 55 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 15 중량 %로 이루어진다).

[0031] 유리한 일 구현예에서, 상기 조성물은 (i) R-1234yf 약 40 중량 % 내지 약 80 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 20 중량 % 내지 약 50 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 10 중량 %를 포함한다(또는 선택적으로 본질적으로 (i) R-1234yf 약 40 중량 % 내지 약 80 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 20 중량 % 내지 약 50 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 10 중량 %로 이루어지거나, 또는 (i) R-1234yf 약 40 중량 % 내지 약 80 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 20 중량 % 내지 약 50 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 10 중량 %로 이루어진다).

[0032] 바람직한 일 구현예에서, 상기 조성물은 (i) R-1234yf 약 50 중량 % 내지 약 75 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 25 중량 % 내지 약 45 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 10 중량 %를 포함한다(또는 선택적으로 본질적으로 (i) R-1234yf 약 50 중량 % 내지 약 75 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 25 중량 % 내지 약 45 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 10 중량 %로 이루어지거나, 또는 (i) R-1234yf 약 50 중량 % 내지 약 75 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 25 중량 % 내지 약 45 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 1 중량 % 내지 약 10 중량 %로 이루어진다).

[0033] 유리한 일 측면에서, 상기 조성물은 (i) R-1234yf 약 55 중량 % 내지 약 70 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약

25 중량 % 내지 약 40 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 2 중량 % 내지 약 10 중량 %를 포함한다 (또는 선택적으로는 본질적으로 (i) R-1234yf 약 55 중량 % 내지 약 70 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 25 중량 % 내지 약 40 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 2 중량 % 내지 약 10 중량 %로 이루어지거나, 또는 (i) R-1234yf 약 55 중량 % 내지 약 70 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 25 중량 % 내지 약 40 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 2 중량 % 내지 약 10 중량 %로 이루어진다).

[0035] 바람직한 일 측면에서, 상기 조성물은 (i) R-1234yf 약 55 중량 % 내지 약 65 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 30 중량 % 내지 약 40 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 2 중량 % 내지 약 8 중량 %를 포함한다(또는 선택적으로는 본질적으로 (i) R-1234yf 약 55 중량 % 내지 약 65 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 30 중량 % 내지 약 40 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 2 중량 % 내지 약 8 중량 %로 이루어지거나, 또는 (i) R-1234yf 약 55 중량 % 내지 약 65 중량 %; 및/또는 (ii) R-134a 약 30 중량 % 내지 약 40 중량 %; 및/또는 (iii) R-32 약 2 중량 % 내지 약 8 중량 %로 이루어진다).

[0036] R-1234yf, R-134a 및 R-32의 바람직한 3원 블렌드의 일군을 다음 표에 서술하였다.

		중량 %									
		59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
R-1234yf		59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
R-134a		39	38	37	36	35	34	33	32	31	30
R-32		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
R-1234yf		38	37	36	35	34	33	32	31	30	29
R-134a		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
R-1234yf		37	36	35	34	33	32	31	30	29	28
R-134a		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
		56	57	58	59	60	61	62	63	64	65
R-1234yf		36	35	34	33	32	31	30	29	28	27
R-134a		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
		55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
R-1234yf		35	34	33	32	31	30	29	28	27	26
R-134a		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
R-32											

[0037]

[0038] 상기 이탈릭체로 표시된 3원 조성물은 본 발명의 조성물의 더욱 바람직한 세트이다. 상기 진한 이탈릭체로 표시된 3원 조성물은 본 발명 조성물의 다른 바람직한 세트이다. 이들 조성물은 이후 더욱 상세히 설명할 ASHRAE 34 방법론으로 측정할 때 비가연성인 것으로 믿어진다.

[0039]

본 상세한 설명은 상기에서 정의된 본 발명의 조성물들의 범위 내에 포함되는 많은 구현예들을 기술한다. 예를 들어, 본 발명의 조성물을 구성하는 화합물들에 대한 바람직한 양 뿐만 아니라, 본 발명의 조성물들의 유리한 특징들 및 이들의 제안되는 용도가 상세하게 설명된다. 본 발명의 이러한 특징들은 당업자에게 이해될 수 있는 적절한 임의의 방법으로 조합될 수 있음이 이해되어야 할 것이다.

[0040]

본 발명자는 본 발명의 조성물이 (a) 낮은 인화성 (R-1234yf 단독과 비교해서) 또는 비인화성, (b) 낮은 GWP (R-134a 단독과 비교해서), (c) R-134a와 비교하여 필적하는 또는 심지어 개선된 열전달 성능 (예를 들어 냉각 용량 또는 공기 조화 성능(air-conditioning performance), (d) R-1234yf와 비교하여 개선된 열전달 성능 (예를 들어 냉각 용량 또는 공기 조화 성능), 및/또는 (e) 윤활제와의 개선된 혼화성 (R-1234yf 단독과 비교해서)의 유리한 조합을 가진다는 것을 놀랍게도 발견하였다.

[0041]

당업자는 본 명세서에 근거하여, R-1234yf, R-134a (및 R-32)의 적정 양을 선택하여 인화성, GWP, 냉각 성능 등 의 원하는 조합을 가지는 본 발명의 조성물을 제조할 수 있을 것이다.

[0042]

본 발명의 조성물은 0의 오존 파괴 지수를 가진다.

- [0043] 놀랍게도, 본 발명의 조성물은, GWP는 감소시키고 인화성 위험이 높아지게 되는 것 없이 R-134a, R-152a, R-1234yf, R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R-507 및 R-404a, 특히 R-134a 같은 기존 냉매의 대안용으로 받아들일 만한 특성을 발휘한다는 것이 발견되었다.
- [0044] 다르게 진술되지 않으면, 본 명세서에 사용된 "저온 냉각"은 약 -40°C로부터 약 -80°C까지의 기화 온도를 갖는 냉각을 의미한다. "중온 냉각"은 약 -15°C로부터 약 -40°C까지의 기화 온도를 갖는 냉각을 의미한다.
- [0045] 다르게 진술되지 않으면, GWP의 IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change, 기후변화에 관한 정부간 협의체) AR4 (Fourth Assessment Report, 4차 평가 보고) 값이 본 명세서에서 사용되었다. 이에 기초하여, R-1234yf, R-32 및 R-134a의 GWP는 각각 4, 675 및 1430이다.
- [0046] 일 구현예에서, 본 발명의 조성물은 R-134a, R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R-507 또는 R-404a, 특히 R-134a 보다 작은 GWP를 가진다. 편리하게는, 본 발명 조성물의 GWP는 약 3500, 3000, 2500 또는 2000 미만이다. 예를 들어, GWP는 2500, 2400, 2300, 2200, 2100, 2000, 1900, 1800, 1700, 1600 또는 1500 미만일 수 있다. 본 발명 조성물의 GWP는 바람직하게는 1400, 1300, 1200, 1100, 1000, 900, 800, 700, 600 또는 500 미만이다.
- [0047] 바람직하게는 상기 조성물은 조성물의 개별적인 가연성 성분(예를 들어 R-1234yf)과 비교하는 경우 인화성 위험이 감소된다. 일 측면에서, 상기 조성물은 R-1234yf 단독과 비교할 때 (a) 더 높은 인화 한계 하한 (LFL); (b) 더 높은 발화 에너지; 또는 (c) 더 느린 화염 속도 중 하나 이상을 가진다. 바람직한 일 구현예에서, 본 발명의 조성물은 비가연성이다.
- [0048] 인화성은 ASTM Standard E-681을 2004년 날짜의 부록 34p에 따른 테스트 방법론과 통합한 ASHRAE Standard 34에 따라 측정될 수 있으며, 이의 전체 내용은 인용에 의하여 본 명세서에 통합된다.
- [0049] 일부 응용에서 제형(formulation)이 ASHRAE 34 방법론에 의하여 비인화성으로 분류될 필요가 없을 수 있다; 예를 들면, 냉각 장치 충전물을 주변으로 누출하는 것에 의하여 인화성 혼합물을 만드는 것이 물리적으로 가능하지 않다면, 그러한 응용에서 사용에 안전하도록 인화성 한계가 공기 중에서 충분히 감소된 유체를 개발하는 것이 가능하다. 우리는 냉매 R-1234yf에 R-134a, 및 선택적으로는 R-32를 첨가하는 것의 효과가 이러한 방법으로 공기와의 혼합물에서 인화성을 변경하는 것임을 발견하였다.
- [0050] 일정한 압력에서 비공비(zeotropic)(non-azeotropic) 혼합물의 포점(bubble point)과 이슬점(dew point) 사이의 차이로서 간주될 수 있는 온도 글라이드(glide)는 냉매의 특성이다; 유체를 혼합물로 대체하려는 경우에, 대체 유체에서 유사하거나 감소된 글라이드를 갖는 것이 종종 바람직하다. 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물들은 비공비이다.
- [0051] 편리하게, 본 발명의 조성물들의 (기화기 내에서) 온도 글라이드는 약 15K보다 작고, 예를 들면, 약 10K 또는 5K보다 작다.
- [0052] 유리하게, 본 발명의 조성물의 부피 냉각 용량(volumetric refrigeration capacity)은 그것이 대체하려는 기존의 냉매 유체(R-134a 같은)의 약 15% 이내이고, 바람직하게는 약 10% 또는 더 나아가 약 5% 이내이다.
- [0053] 일 구현예에서, 본 발명의 조성물들의 사이클 효율(cycle efficiency)(성능 계수: Coefficient of Performance)은 그것이 대체하려는 기존의 냉각 유체(R-134a 같은)의 약 10% 이내이고, 바람직하게는 그것이 대체하려는 기존의 냉각 유체의 약 5% 이내이거나 또는 심지어 그것보다 훨씬 양호하다.
- [0054] 편리하게는, 본 발명의 조성물들의 압축기 배출 온도(compressor discharge temperature)는 그것이 대체하려는 기존의 냉매 유체(R-134a 같은)의 약 15K, 바람직하게는 약 10K 또는 더 나아가 약 5K 이내이다.
- [0055] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 본 명세서의 조성물들에서 언급된 모든 % 양은, 청구항을 포함하여, 다르게 진술되지 않으면 조성물들의 총 중량에 기초한 중량에 의한 것이다. 나타낸 값들(퍼센트 같은)과 관련하여 사용되는 용어 "약"의 경우, 나타낸 값의 ±50, 40, 30, 20, 10, 5, 4, 3, 2 또는 1 %를 의미한다.
- [0056] 본 발명의 열전달 조성물들은 기존의 장치 설계에 사용하기 적절하고, 확립된 HFC 냉매와 함께 현재 사용되는 모든 종류의 윤활제와 상용성이 있다. 이들은 적절한 첨가제를 사용함으로써 선택적으로 미네랄 오일과 함께 안정화되거나 상용화될 수 있다.
- [0057] 바람직하게, 열전달 장치에 사용될 때, 본 발명의 조성물은 윤활제와 조합된다.

- [0058] 편리하게는, 윤활제는 미네랄 오일, 실리콘 오일, 폴리알킬 벤젠(PABs), 폴리올 에스테르(POEs), 폴리알킬렌 글리콜(PAGs), 폴리알킬렌 글리콜 에스테르(PAG esters), 폴리비닐 에테르(PVEs), 폴리(알파-올레핀) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0059] 본 발명의 (비)가연성 조성물의 장점은 이들이 R-1234yf와 비교하여 PAG 윤활제와의 개선된 혼화성을 발휘한다는 것이다.
- [0060] 유리하게는, 윤활제는 안정화제를 더 포함한다.
- [0061] 바람직하게, 안정화제는 디엔계 화합물, 포스페이트, 폐놀 화합물 및 에폭사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0062] 편리하게, 냉매 조성물은 부가적인 난연제(flame retardant)를 더 포함한다.
- [0063] 유리하게는, 상기 부가적인 난연제는 트리-(2-클로로에틸)-포스페이트, (클로로프로필) 포스페이트, 트리-(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리-(1,3-디클로로프로필)-포스페이트, 디암모늄 포스페이트, 다양한 할로겐화 방향족 화합물들, 산화 안티모니, 알루미늄 트리하이드레이트, 폴리비닐클로라이드, 불소화 아이오도카본, 불소화 브로모카본, 트리플루오로 아이오도메탄, 퍼플루오로알킬 아민, 브로모-플루오로알킬 아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0064] 바람직하게, 상기 열전달 조성물은 냉매 조성물이다.
- [0065] 바람직하게, 상기 열전달 장치는 냉각 장치이다.
- [0066] 편리하게, 이 열전달 장치는 자동차용 공기 조화 시스템, 주거용 공기 조화 시스템, 영업용 공기 조화 시스템, 주거용 냉장 시스템, 주거용 냉동 시스템, 영업용 냉장 시스템, 영업용 냉동 시스템, 냉기 공기 조화 시스템(chiller air conditioning system), 냉기 냉각 시스템(chiller refrigeration system), 및 영업용 또는 주거용 열펌프 시스템으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 열전달 장치는 냉각 장치 또는 공기 조화 시스템이다.
- [0067] 유리하게, 열전달 장치는 원심성 유형의 압축기(centrifugal-type compressor)를 포함한다.
- [0068] 본 발명은 또한 본 명세서에서 기술된 바와 같은 열전달 장치에서의 본 발명의 조성물의 사용을 제공한다.
- [0069] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 본 발명의 조성물을 포함하는 발포제(blowing agent)가 제공된다.
- [0070] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 발포체(foam)를 형성할 수 있는 1종 이상의 성분들 및 본 발명의 조성물을 포함하는 발포성 조성물(foamable composition)이 제공된다.
- [0071] 바람직하게, 발포체 형성이 가능한 1종 이상의 성분들은 폴리우레탄, 폴리스티렌 같은 열가소성 고분자 및 수지, 및 에폭시 수지로부터 선택된다.
- [0072] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 본 발명의 발포성 조성물로부터 얻어지는 발포체(foam)가 제공된다.
- [0073] 바람직하게, 상기 발포체는 본 발명의 조성물을 포함한다.
- [0074] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 스프레이될 물질 및 본 발명의 조성물을 포함하는 추진제(propellant)를 포함하는 스프레이 가능한 조성물이 제공된다.
- [0075] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 본 발명의 조성물을 응축하고, 그 후 냉각하려는 물품 가까이에서 상기 조성물을 기화하는 단계를 포함하는 물품 냉각 방법이 제공된다.
- [0076] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 가열하려는 물품 가까이에서 본 발명의 조성물을 응축하고, 그 후 상기 조성물을 기화하는 단계를 포함하는 물품 가열 방법이 제공된다.
- [0077] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 바이오매스(biomass)를 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계 및 상기 용매로부터 물질을 분리하는 단계를 포함하는 바이오매스로부터 물질을 추출하는 방법이 제공된다.
- [0078] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 물품을 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계를 포함하는 물품의 클리닝 방법이 제공된다.
- [0079] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 수용액(aqueous solution)을 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키

는 단계 및 상기 용매로부터 물질을 분리하는 단계를 포함하는 수용액으로부터 물질을 추출하는 방법이 제공된다.

[0080] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 입자상 고체 매트릭스(particulate solid matrix)를 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계, 및 상기 용매로부터 물질을 분리하는 단계를 포함하는 입자상 고체 매트릭스로부터 물질을 추출하는 방법이 제공된다.

[0081] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 본 발명의 조성물을 포함하는 동력 발생 장치 (mechanical power generation)가 제공된다.

[0082] 바람직하게 상기 동력 발생 장치는 열로부터 일을 생성시키기 위하여 랭킨 사이클(Rankine Cycle) 또는 그 변형을 채용한다.

[0083] 본 발명의 다른 측면에 따라서, 기존의 열전달 유체를 제거하는 단계, 및 본 발명의 조성물을 도입하는 단계를 포함하는 열전달 장치의 개장(retrofitting) 방법이 제공된다. 바람직하게, 상기 열전달 장치는 냉각 장치 또는 (정적)(static) 공기 조화 시스템이다. 유리하게, 상기 방법은 온실 가스 (예를 들면 이산화탄소) 방출권(emission credit) 할당을 얻는 단계를 더 포함한다.

[0084] 상기에서 기술된 개장 방법에 따라서, 본 발명의 조성물을 도입하기 전에 열전달 장치로부터 존재하는 열전달 유체가 완전히 제거될 수 있다. 또한 존재하는 열전달 유체가 열전달 장치로부터 부분적으로 제거되고, 이어서 본 발명의 조성물이 도입될 수도 있다.

[0085] 기존의 열전달 유체가 R-134a인 다른 구현예에서는, R-1234yf (및 선택적으로 R-32 및/또는 윤활제, 안정화제 또는 부가적인 난연제와 같은 선택적인 성분들 같은 조성물의 임의의 다른 성분들)가 열전달 장치 내의 R-134a에 첨가될 수 있고, 이에 의하여 인-시투 방식으로 본 발명의 조성물 및 본 발명의 열전달 장치를 형성할 수 있다. 원하는 비율로 본 발명의 조성물의 성분들을 제공하는 것을 원활히 하기 위하여 R-1234yf(및 선택적으로 R-32)가 첨가되기 전에 기존의 R-134a의 일부가 열전달 장치로부터 제거될 수 있다.

[0086] 그러므로 본 발명은 R-1234yf, 및 선택적으로 R-32을 R-134a인 기존의 열전달 유체를 포함하는 열전달 장치로 도입하는 단계를 포함하는 본 발명의 조성물 및/또는 열전달 장치를 제조하는 방법을 제공한다. 선택적으로, 적어도 일부의 R-134a가 R-1234yf(및 선택적으로 R-32)를 도입하기 전에 열전달 장치로부터 제거된다.

[0087] 물론, 본 발명의 조성물들은 또한 R-134a, R-1234yf (및 3원 조성물의 경우 R-32)을 원하는 비율로 단순히 혼합하는 것에 의하여 제조될 수 있다. 상기 조성물들은 그 후 R-134a 또는 다른 임의의 기존의 열전달 유체가 제거된 장치와 같은, R-134a 또는 임의의 다른 기존의 열전달 유체를 포함하지 않는 열전달 장치에 부가될 수 있다(또는 본 명세서에서 정의된 바와 같은 임의의 다른 방법으로 사용될 수 있다).

[0088] 본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 기존의 화합물 또는 조성물을 적어도 부분적으로 본 발명의 조성물로 교체하는 단계를 포함하는, 기존의 화합물 또는 조성물을 포함하는 제품의 작동으로부터 일어나는 환경 영향(environmetal impact)을 감소시키는 방법이 제공된다. 바람직하게, 이 방법은 온실 가스 방출권 할당을 얻는 단계를 포함한다.

[0089] 환경 영향은 제품의 작동을 통한 온실 온난화 가스의 생성 및 방출을 포함한다.

[0090] 위에서 언급한 바와 같이 이 환경 영향은 누출 또는 다른 손실로부터 기인하는 상당한 환경 영향을 갖는 화합물 또는 조성물의 방출만을 포함하는 것이 아니라, 사용 수명 동안 장치에 의하여 소모되는 에너지로부터 기인하는 이산화탄소의 방출을 포함하는 것으로 간주될 수 있다. 그러한 환경 영향은 총 등가 온난화 지수(Total Equivalent Warming Impact:TEWI)로 알려진 척도에 의하여 정량화될 수 있다. 이 척도는 예를 들면 슈퍼마켓 냉각 시스템을 포함하는 특정한 고정식 냉각 및 공기 조화 장치의 환경 영향의 정량화에 사용되어 왔다(예를 들면, http://en.wikipedia.org/wiki/Total_equivalent_warming_impact를 참조).

[0091] 환경 영향은 또한 화합물 또는 조성물의 합성 및 제조로부터 기인하는 온실 가스의 방출을 포함하는 것으로 간주될 수 있다. 이 경우에 수명-사이클 탄소 생성(Life-Cycle Carbon Production: LCCP, 예를 들면, <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasavva.pdf> 을 참조)으로 알려진 척도를 얻기 위하여 제조 과정의 방출이 에너지 소모 및 직접 손실 효과에 더해진다. LCCP의 사용은 자동차용 공기 조화 시스템의 환경 영향을 평가하는데 일반적이다.

[0092] 배출권(emission credit)은 지구 온난화의 원인이 되는 오염 물질의 방출을 감소시키는 대가로 주어지며, 예를

들면, 은행에 예치되거나, 거래되거나 매도될 수 있다. 이들은 통상적으로 이산화탄소의 등가양으로 표현된다. 그러므로 1kg의 R-407A의 방출이 회피될 수 있으면, $1 \times 1990 = 1990 \text{ kg CO}_2$ 등가의 방출권이 수여될 수 있다.

[0093] 본 발명의 다른 구현예에서, (i) 기존의 화합물 또는 조성물을 상기 기존의 화합물 또는 조성물보다 더 낮은 GWP를 갖는 본 발명의 조성물로 대체하는 단계; 및 (ii) 상기 대체 단계에 대한 대가로 온실 가스 방출권을 획득하는 단계를 포함하는 온실 가스 방출권의 생성 방법이 제공된다.

[0094] 바람직한 일 구현예에서, 본 발명의 조성물의 사용은 기존의 화합물 또는 조성물의 사용에 의하여 얻어지는 것 보다 더 낮은 전체 등가 온난화 지수(TEWI) 및/또는 더 낮은 수명-사이클 탄소 생성(LCCP)을 갖는 장치를 가져온다.

[0095] 이를 방법들은 예를 들면, 공기-조화, 냉각 (예를 들면 저- 및 중간- 온도 냉각), 열전달, 밸포제, 에어로졸 또는 스프레이할 수 있는 추진제, 가스 상태의 유전체, 저온 수술, 가축병 치료 조치, 치과 조치, 화재 소화, 화염 진압, 용매(예를 들면, 풍미 또는 향기 운반체), 세제, 공기 경적(air horns), 펠렛 건(pellet gun), 국소 마취 및 팽창 응용의 분야에서 적절한 제품에 대하여 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 분야는 공기- 조화 또는 냉각이다.

[0096] 적절한 제품들의 예들은 열전달 장치, 밸포제, 밸포성 조성물, 스프레이 가능한 조성물, 용매 및 동력 발생 장치를 포함한다. 바람직한 일 실시형태에서, 상기 제품은 냉각 장치 또는 공기-조화 유닛과 같은 열전달 장치이다.

[0097] 기존의 화합물 또는 조성물은 그것을 대체하려는 본 발명의 조성물의 경우보다 더 높은 GWP 및/또는 TEWI 및/또는 LCCP에 의하여 측정된 환경 영향을 갖는다. 기존의 화합물 또는 조성물은 퍼플루오로-, 하이드로플루오로-, 클로로플루오로- 또는 하이드로클로로플루오로-카본 화합물과 같은 플루오로카본 화합물을 포함할 수 있거나 또는 그것은 불소화된 올레핀을 포함할 수 있다.

[0098] 바람직하게는, 기존의 화합물 또는 조성물은 냉매와 같은 열전달 화합물 또는 조성물이다. 대체될 수 있는 냉매의 예들은 R-134a, R-152a, R-1234yf, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507, R-22 및 R-404A, 특히 R-134a를 포함한다.

발명의 효과

[0099] 기존의 화합물 또는 조성물의 임의의 양이 환경 영향을 감소시키기 위하여 대체될 수 있다. 이것은 대체하려는 기존의 화합물 또는 조성물의 환경 영향 및 본 발명의 대체 조성물의 환경 영향에 의존할 수 있다. 바람직하게, 제품 내의 기존의 화합물 또는 조성물은 본 발명의 조성물에 의하여 완전히 대체된다.

도면의 간단한 설명

[0100] 도 1 내지 도 7은 인화성 테스트로부터의 결과를 그래프식으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0101] 실시예

[0102] 인화성 테스트

[0103] 인화성 테스트를 위해 본 테스트 작업에는 ASHRAE Standard 34 방법론이 도입되었다. 사용된 상기 방법은 ASTM E681-04 "Standard test method for concentration Limits of Flammability of Chemicals (vapours and gases)" 부록 1 "Test Method for Materials with Large Quenching Distances, which may be difficult to Ignite"에 근거한다(이는 인용에 의하여 본 명세서에 통합된다). 테스트를 기록하기 위해 비디오 카메라를 사용하였고 인화성의 최종 측정을 확립하기 위해 기록의 리뷰를 수행하였다. 15KV에서 30mA로 전력 공급되며 1/4-inch 스파크 캡을 가지는 1mm L 형상의 텅스텐 전극을 사용하는 스파크 점화를 사용하였다. 전자 타이머를 통해 0.2-0.4 초 사이에서 스파크 브레이션 (spark duration)을 정했다.

[0104] 모든 테스트는 12 리터 짙은 목의 등근 바닥 플라스크에서 수행하였다. 교반 장치는 E681에 개시된 바였다. 각각의 운전 전에 대기압을 가했고 플라스크 내에서 원하는 조성물을 얻는데 요구되는 각각의 성분의 부분압을 계산하는데 상기 압력을 사용하였다: 부피 분율 (volume fraction) 및 부분압은 기체 법칙에 의하여 관련되기

때문이다. 압력 측정은 정확히 0.01 psi까지 측정할 수 있는 보정된 2 bar Druck 압력 변환기에 의하였다. 플라스크 내의 공기 습도는 23°C에서 포화 습도의 50%에 동등하도록 조절되었다. 사용된 테스트 온도는 모든 테스트에 대해 60°C였다.

[0105] 인화성 테스트로부터의 결과를 도 1 내지 도 7에서 그래프식으로 나타내었다. 도면들은 3각 조성물 플랏 (triangular composition plot) 상에서 연료, 희석제 및 공기의 3원 조성물을 나타내며, 여기서 축들은 각각의 성분의 부피 분율로 눈금이 끼겨져 있다. 다이아그램 상에 도시된 곡선(도 2 제외)은 조성물의 가연성 영역을 나타낸다.

[0106] 도 1은 23°C에서 R-152a (연료), R-134a (희석제) 및 공기의 인화성 거동을 나타낸다. 도 2는 100°C에서 R-152a (연료), R-1225ye(Z) (희석제) 및 공기의 인화성 거동을 나타낸다. R-152a와 R-134a가 함께 있는 가연성 영역의 모양으로부터, 특히 바닥의 하향 곡률 (downward curvature)로부터, R-134a가 연소 화학에서 활성 역할 (active role)을 하며 인화성을 억제하는 활동을 하지 않는다는 것이 유추될 수 있다. 대조적으로 도 2에서 가연성 영역의 모양은 R-1225ye(Z)가 R-152a의 인화성을 감소시키는 활동을 한다는 것을 보여준다.

[0107] 우리는 ASHRAE Standard 34 인화성 테스트 프로토콜을 사용하여 23°C 및 60°C에서 공기에서 R-1234yf의 인화성을 연구하였으며 이것이 온도에 매우 민감하다는 것을 발견하였다.

[0108] R-1234yf의 인화성은 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이 불활성 이산화 탄소 CO₂를 사용하여 억제될 수 있다. 23°C에서, 52% v/v 이상의 CO₂를 갖는 R-1234yf 및 CO₂의 혼합물은 비가연성인 것이 발견되었다. 대조적으로 60°C에서 (도 4에 나타난 바와 같이), R-1234yf/CO₂의 혼합물이 비가연성이 되게 하는데 요구되는 CO₂의 최소양은 66% v/v이다. 또한 연료/공기/희석제 조성물의 3각 지도에서 가연성 영역의 면적은 23°C에서 그것보다 실질적으로 증가했음을 알 수 있다.

[0109] 우리는 또한 R-1234yf에 대한 R-134a 첨가 효과를 연구하였다. 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다. R-1234yf가 R-134a 30% v/v 이상과 혼합된다면 23°C에서 비가연성이 될 수 있다. R-1234yf가 R-134a 48% v/v 이상과 혼합된다면 60°C에서 비가연성이 될 수 있다. 또한, 가연성 영역의 크기는 CO₂를 사용할 때 관찰된 것과 비교할 때 매우 감소한다.

[0110] 도 6은 60°C에서 R-1234yf/R-134a/공기의 혼합물에 대해 흥미있는 다음의 자료를 예증한다:

[0111] 공기에서 R-1234yf의 인화 한계 하한: 6% v/v

[0112] 공기에서 R-1234yf의 인화 한계 상한: 15% v/v

[0113] 비가연성 R-1234yf/R-134a 혼합물에 대한 최소 R-134a 양 : 45% v/v (42 % w/w). 상기 혼합물은 600의 GWP를 가진다.

[0114] 혼합된 냉매가 비가연성으로서 ASHRAE 인화성 평가를 통과하기 위해서는, 분류 분석이 수행되어야 하며 냉매의 제조에서 만들어질 수 있는 최악의 제형 및 상기 혼합물을 취급함으로써 발생할 수 있는 최악의 분류된 조성물 (fractionated composition) 모두의 인화성이 평가되어야 한다. 최악의 분류된 조성물의 평가에 대한 테스트 온도는 60°C이고 최악의 제형의 평가에 대한 테스트 온도는 100°C이다. 더욱 상세한 것은 ASHRAE 표준 34-2007의 부록 B에 있으며, 이는 인용에 의하여 본 명세서에 통합된다.

[0115] R-134a가 R-1234yf와 함께 있는 경우의 증기-액체 평형 거동이 정적 평형 셀 기구 내에서 일련의 2원 조성물의 증기 압력 측정에 의하여 연구되었다. 이는 정확히 알려진 부피의 교반된 시료 셀 (stirred sample cell)로 이루어져 있고, 자동 온도 조절 배쓰 (bath)에서 유지되며, R-1234yf 및 R-134a의 알고 있는 양으로 충전되어 있다. 유체 혼합물의 증기 압력을 일 범위의 온도에서 측정하였고 다음으로 이를 자료를 *The Properties of Gases and Liquids* 4판 (Reid, RC; Prausnitz, JM; Poling, BE pub. McGraw Hill 1986)에 개설되어 있는 Barker's 방법을 사용하여 적절한 열역학 모델로 회귀시켰으며, 이는 인용에 의하여 본 명세서에 통합된다.

[0116] 상기 시스템은 최소 비등 공비 혼합물을 형성하는 것이 발견되었고 이의 조성은 1 대기압에서 약 15% v/v (13.7% w/w) R-134a이고, 약 -29.4°C의 공비의 정상 비점을 가진다. 상기 실험에서 얻은 자료는 증기 액체 평형 모델에 적합하도록 되었으며, 이 모델의 관측 데이터 재현 능력은 회귀 (regression)에 의하여 예증되었다. 상기 모델은 액상 퓨개시티를 나타내는 Wilson 식 및 증기상 퓨개시티를 나타내는 Redlich Kwong 상태식에 근거하였다. 다음으로 상기 열역학 모델을 사용하여 R-1234yf/R-134a 혼합물의 거동을 테스트하였다.

- [0117] 공비 함량보다 더 많은 비율의 R-134a를 포함하는 혼합물은 1 대기압에서 비공비성이며 증기 및 액체 간에 있어서 조성 차이를 보인다는 것이 발견되었다. R-134a의 액체 조성이 40% v/v 영역에 있는 경우, 증기상의 조성은 액상과 비교하여 R-1234yf가 풍부하다. 이는 임의의 평가에 대한 최악의 분류된 조성물이 해당 액체 조성물과 평형 상태에 있는 증기라는 것을 의미한다. 상기 증기 조성물은 60°C에서 비인화성 테스트를 통과하기 위해 45% v/v 이상의 R-134a이어야 한다. ASHRAE Standard 34 부록 B는 조성물이 혼합물의 대기 포점 (atmospheric bubble point)보다 10 도 Kelvin 높은 온도에서 측정되어야 한다고 상술한다. 이는 45% v/v R-134a 혼합물에 대해 -19°C 온도에 해당한다.
- [0118] 증기상에서 45% v/v R-134a 조성물과 평형에 있는 액체 조성물은 -19°C에서 약 47% v/v, 또는 44% w/w이다. 따라서 R-1234yf/R-134a 2원 혼합물이 ASHRAE 인화성 평가를 통과하는 것을 보장하기 위해서는 44% w/w 이상의 R-134a의 조성이 요구될 것이라는 것이 예상된다. 4번째 평가 보고 (AR4) GWP 값이 R-1234yf 및 R-134a가 각각 4 및 1430인 것에 근거하여, 그러한 44% R-134a 혼합물의 GWP는 631이다.
- [0119] R1234yf가 연료인 상술한 도 6에서의 실험을 R-32와 R-1234yf가 12:88 부피비인 2원 연료 혼합물에 대해 60°C에서 반복하였다. 결과를 도 7에 나타내었다. R-32는 또한 가연성이다: 공기에서 이의 인화 한계 하한 및 인화 한계 상한은 각각 14% 및 30%이다; 공기에서 이의 화염 속도는 약 7 cm/s이다; 및 이의 최소 발화 에너지는 30 내지 100 밀리줄이다. 이는 공기에서의 연소 속도가 2 cm/s 미만이고 점화의 최소 에너지가 500 밀리줄을 초과하는 R-1234yf 보다 어떤 측면에서 더 가연성인 것으로 여겨질 수 있다.
- [0120] 이 경우 부피비 12:88의 R-32/R-1234yf로 이루어진 2원 연료 혼합물에 대한 주요 특성은 다음과 같다는 것이 발견되었다:
- [0121] 공기에서 연료의 인화 한계 하한 7.5% v/v
- [0122] 연료의 인화 한계 상한 15% v/v
- [0123] 비가연성 혼합물이 되기 위해 연료에 첨가되는 R-134a의 최소량: 34% v/v (33% w/w)
- [0124] R-1234yf/R-32/R-134a 3원 혼합물에 대해 도 7을 도 6과 비교할 때: (i) R-134a와 혼합되는 경우 이 연료에 대한 가연성 영역이 R-1234yf/R-134a 2원 혼합물에 대한 가연성 영역보다 작고, (ii) 공기에서 인화 한계 하한이 R-1234yf/R-134a 2원 혼합물의 인화 한계 하한보다 매우 높으며, 및 (iii) 비가연성 혼합물을 생성시키는데 요구되는 R-134a의 양이 R-1234yf/R-134a 2원 혼합물에 대한 것보다 작다는 것이 명백하다.
- [0125] 부피 (몰) 기준으로 12:88 비의 R-32 및 R-1234yf 2원 혼합물에 대해, 비가연성 조성물을 생성하기 위한 최소 R-134a 양은 60°C에서 34% v/v임이 발견되었다. 이는 중량 기준으로 4% R32, 33% R-134a 및 63% R-1234yf의 3 원 조성물에 해당한다. 놀랍게도, R-32 및 R-1234yf의 혼합물이 비가연성이도록 R-32 및 R-1234yf의 혼합물에 첨가될 필요가 있는 R-134a의 양(33% w/w)은 순수 R-1234yf 경우에 요구되는 것 (42-44% w/w)보다 매우 적지만, 그럼에도 불구하고 연소 속도 및 발화 에너지 기준으로 R-32 성분은 R-1234yf보다 더 가연성으로 여겨질 수 있다.
- [0126] R-32에 대해 675 및 R-134a에 대해 1430인 AR4 자료를 사용한 4% R32, 33% R-134a 및 63% R-1234yf (w/w)의 3 원 조성물의 GWP는 501이다. 4% R32, 34% R-134a 및 62% R-1234yf (w/w)의 유사 3원 조성물은 516의 GWP를 가진다. 따라서 R-1234yf/R-134a 시스템에 R-32를 첨가하여 개선된 환경 충격 (environmental impact) (감소된 GWP 같은)을 가지는 비가연성 제형을 생성하는 것이 가능하다.
- [0127] 공기 조화 성능
- [0128] 본 발명의 선택된 조성물의 성능을 증기 압력 사이클 (vapour compression cycle)의 이론적 모델에서 평가하였다. 상기 모델은 혼합물의 증기 압력 및 증기 액체 평형 거동에 대해 Peng Robinson 상태식으로 회귀된, 실험적으로 측정한 자료를 사용하였으며, 유체의 관련된 열역학 특성을 계산하기 위하여 각각의 성분의 이상 기체 엔탈피에 대한 상호 관계를 함께 사용하였다. 상기 모델은 영국 The Mathworks Ltd가 판매하는 Matlab 소프트웨어 패키지에서 수행되었다. R-32 및 R-134a의 이상 기체 엔탈피는, 소프트웨어 패키지 REFPROP v8.0에서 구현된 것과 같은 NIST Fluid Properties Database인 공용 측정 정보 (public domain measured information)로부터 얻었다. R-1234yf의 이상 기체 열용량은 일 범위의 온도에서 실험적으로 측정하였다.
- [0129] 이를 계산은 (예를 들어) INEOS Fluor "KleaCalc" 소프트웨어에서 사용된 것과 같은 표준 접근법으로 다음의 조건을 사용하여 수행되었다 (냉각 및 공기 조화 시스템의 성능을 예측하는 당업자에게 공지된 다른 이용가능한

모델이 또한 사용될 수 있다):

- [0130] 평균 기화 온도: 0°C
 [0131] 평균 응축 온도: 60°C
 [0132] 응축기에서 초과 냉각: 5K
 [0133] 기화기에서 과열: 5K
 [0134] 압축기 등엔트로피 효율: 67%
 [0135] 냉각 용량: 6 kW
 [0136] 흡입 라인 파이프 지름: 16.2mm

[0137] 상기 계산에서, 기화기 및 응축기에서의 압력 강하는 무시할 정도로 작은 것으로 가정되었다.

[0138] 결과를 다음 표에 나타내었으며, 여기서 조성은 중량 기준이다.

	R32	0%	0%	0%	4%
R134a	100%	0%	44%	33%	
R1234yf	0%	100%	56%	63%	
GWP	1430	4	631	501	
압력 비	5.79	5.24	5.40	5.37	
부피 효율	83.4%	84.5%	84.2%	84.5%	
응축기 글라이드 (K)	0.0	0.0	0.0	1.4	
기화기 글라이드(K)	0.0	0.0	0.0	0.7	
기화기 입구 온도 (°C)	0.0	0.0	0.0	-0.4	
응축기 출구 온도 (°C)	55.0	55.0	55.0	54.3	
응축기 압력 (bar a)	16.88	16.46	17.26	18.40	
기화기 압력 (bar a)	2.92	3.14	3.20	3.43	
냉각 효과 (kJ/kg)	123.76	94.99	104.70	107.52	
성능 계수(COP)	2.09	1.97	2.01	2.00	
방출온도 (°C)	97.46	91.37	93.76	96.69	
질량 유량(kg/hr)	174.53	227.39	206.30	200.89	
부피 유량 (m ³ /hr)	13.16	14.03	13.21	12.36	
부피 용량(kJ/m ³)	1641	1540	1635	1748	
비압력 강하 (Specific pressure drop) (Pa/m)	953	1239	1085	995	
R-134a 대비 COP	100.0%	94.3%	96.0%	95.8%	
R-134a 대비 용량	100.0%	93.8%	99.6%	106.5%	
R-134a 대비 압력 강하	100.0%	130.0%	113.8%	104.4%	

[0139]

[0140] 비가연성 2원 R-1234yf/R-134a는 R-1234yf에 비하여 상대적으로 개선된 성능을 제공한다. 누출로 손실된 냉매를 대체하기 위해 현존 시스템에 혼합된다면, 성능은 R-134a의 성능에 가까울 것이다.

[0141]

비가연성 3원 R-32/R-1234yf/R-134a 조성물은 이들 조성물의 R-134a에 가장 근접하게 필적하는 것이며 비가연성 2원 R-1234yf/R-134a 혼합물에 비하여 개선된 에너지 효율, 감소된 압력 강하 및 감소된 GWP를 제공한다. 이는 시스템에 R-32의 첨가로 인하여 LCCP 분석으로 평가되는 총 환경 영향이 감소할 것이라는 것을 의미한다.

[0142]

본 명세서에서 정의된 R-1234yf/R-134a 또는 R-32/R-1234yf/R-134a의 비가연성 조성물은 R-1234yf와 비교하여 표준 PAG 윤활제와 개선된 혼화성을 보인다.

[0143]

또한 이들의 열역학 성능은 R-1234yf에 비하여 개선된 것이며, R-134a에 충분히 가까워서 공기 조화 성능에서 단지 조금의 손실만으로 R-134a용으로 디자인된 시스템에 사용될 수 있다. 따라서 이들은 가연성 R-1234yf와 대비하여 단지 약간의 시스템 변경만으로 R-134a용으로 디자인된 기술에 사용될 수 있다.

[0144]

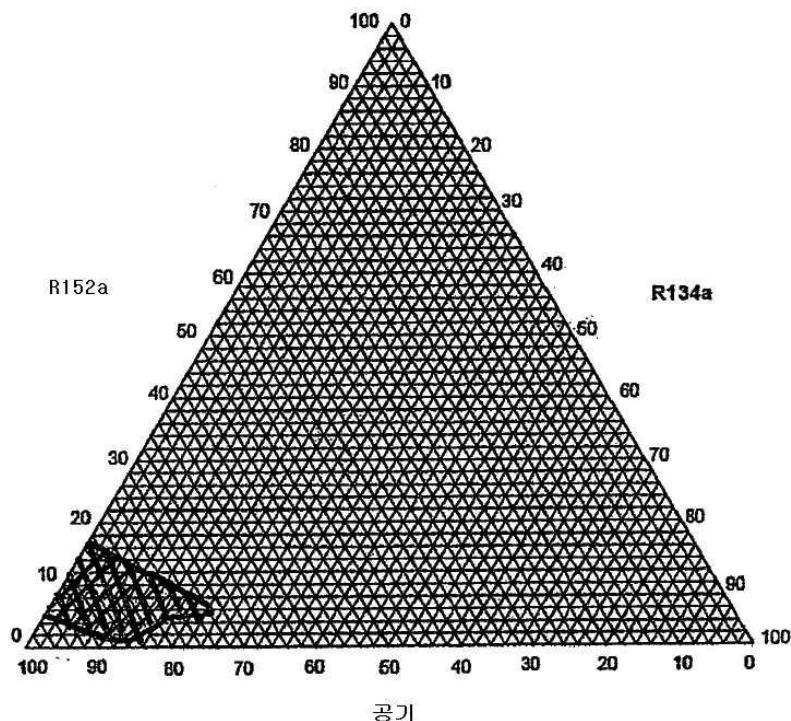
본 발명은 다음의 청구 범위에 의하여 정의된다.

도면

도면1

도 1: 23°C에서 R-152a/R-134a/공기의 인화성 다이아그램

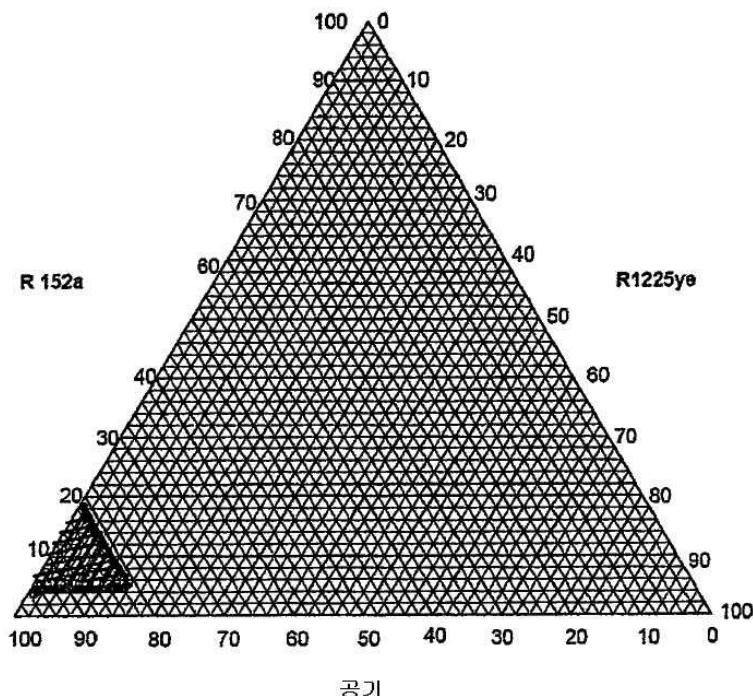
대기조건 하에서 R152a/R134a/공기의 인화성 다이아그램



도면2

도 2: 100°C에서 R-152a/R-1225ye(Z)/공기의 안화성 다이아그램

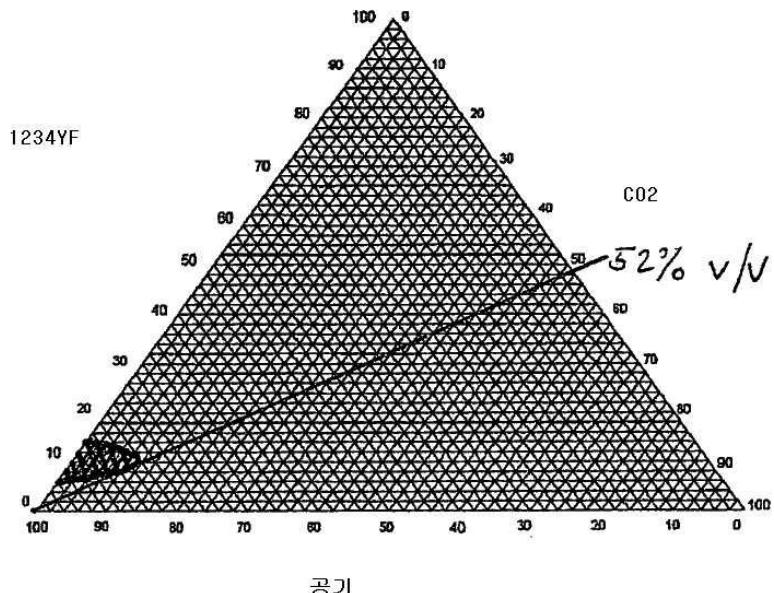
100°C 50% 습도에서 R152a/R1225ye/공기의 안화성 다이아그램



도면3

도 3: 23°C에서 R-1234yf /CO2/공기 혼합물의 인화성

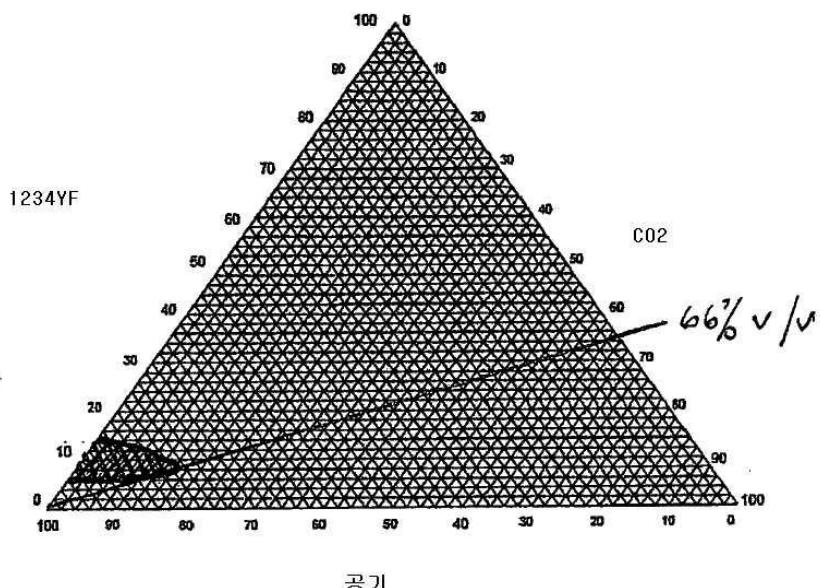
23°C 50% 상대습도에서 1234yf/CO2/공기의 인화성 다이아그램



도면4

도 4: 60°C에서 R-1234YF/CO2/공기 혼합물의 인화성

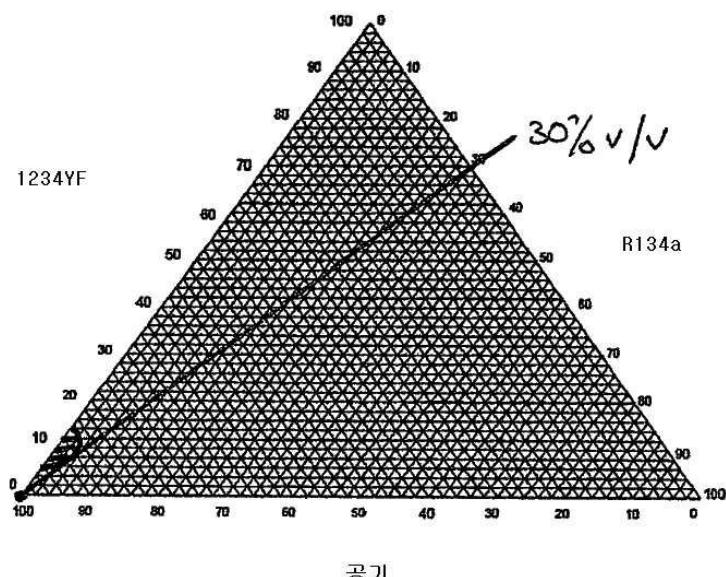
60°C 50% 상대습도에서 1234YF/CO2/공기의 인화성 다이아그램



도면5

도 5: 23°C에서 R-1234yf/R-134a/공기 혼합물의 인화성

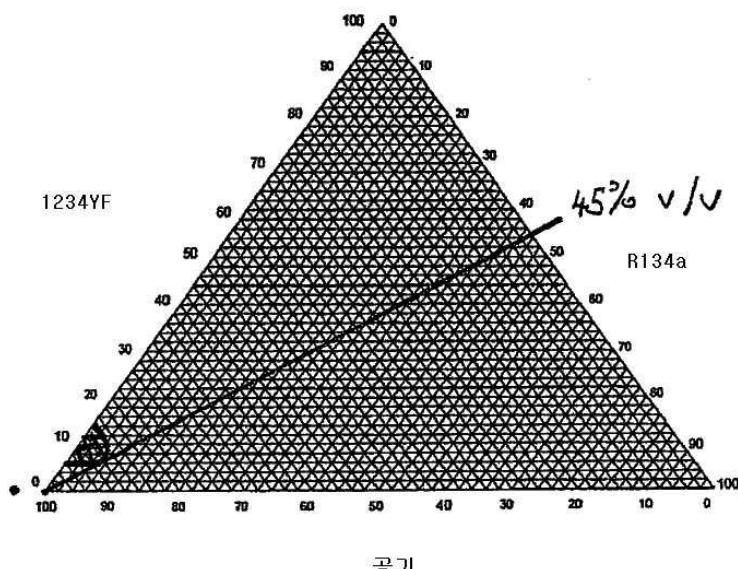
23°C 상대습도 50%에서 1234YF/R134a/공기의 인화성 다이아그램



도면6

도 6: 60°C에서 R-1234yf/R-134a/공기 혼합물의 인화성

60°C상대습도 50%에서 R-1234YF/R-134a/공기의 인화성 다이아그램



도면7

도 7: 60°C에서 R-134a와 R32/R-1234yf 연료(12:88 v/v)의 인화성 다이아그램

60°C 및 상대 습도 50%에서 R32/R-1234yf(12%/88%v/v) / R134a의
인화성 다이아그램

