

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5085748号
(P5085748)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C09K	5/04	(2006.01)	C09K	5/04	
F25B	1/00	(2006.01)	F25B	1/00	396A
C09K	3/00	(2006.01)	C09K	3/00	111B
C09K	3/30	(2006.01)	C09K	3/30	J
C11D	7/50	(2006.01)	C09K	3/30	K

請求項の数 53 外国語出願 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-29940 (P2011-29940)
(22) 出願日	平成23年2月15日 (2011.2.15)
(65) 公開番号	特開2011-168781 (P2011-168781A)
(43) 公開日	平成23年9月1日 (2011.9.1)
審査請求日	平成24年5月14日 (2012.5.14)
(31) 優先権主張番号	1002619.3
(32) 優先日	平成22年2月16日 (2010.2.16)
(33) 優先権主張国	英国 (GB)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	510127697 メキシケム、アマンコ、ホールディング、 ソシエダッド、アノニマ、デ、カピタル、 バリアブレ MEXICHEM AMANCO HOLDING S. A. DE C. V. メキシコ国セ、ペ、54060、エスタド 、デ、メヒコ、トラルネパントラ、ビベロ ス、デル、リオ、フラクシオナミエント、 リオ、サン、ハビエル、ナンバー10
(74) 代理人	100117787 弁理士 勝沼 宏仁
(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱伝達組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

30 ~ 90 重量 % のトランス 1 , 3 , 3 , 3 テトラフルオロプロペン (R 1234ze (E)) 、 20 重量 % 以下のジフルオロメタン (R 32) および 10 ~ 50 重量 % の 1 , 1 , 1 , 2 テトラフルオロエタン (R 134a) を含んでなる、熱伝達組成物。

【請求項 2】

4 ~ 16 重量 % R 32 、 10 ~ 50 重量 % R 134a および 35 ~ 90 % R 1234ze (E) を含有している、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

4 ~ 14 重量 % R 32 、 10 ~ 50 重量 % R 134a および 35 ~ 85 % R 1234ze (E) を含有している、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

R 1234ze (E) 、 R 32 および R 134a からなる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

1000 未満の GWP を有している、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

150 未満の GWP を有している、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

10

20

温度勾配が 10 K 未満である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

温度勾配が 5 K 未満である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

置き換えようと意図される既存の冷媒の 15 % 以内の体積冷却能力を有している、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

置き換えようと意図される既存の冷媒の 10 % 以内の体積冷却能力を有している、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

R₃₂ 単独または R_{1234yf} 単独よりも可燃性が低い、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

R₃₂ 単独または R_{1234yf} 単独と比べて、

(a) より高い可燃限界、

(b) より高い点火エネルギー、および / または

(c) より低い火炎速度

を有している、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

不燃性である、請求項 11 または 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

組成物が、置き換えようと意図される既存の冷媒の 5 % 以内のサイクル効率を有している、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

組成物が、置き換えようと意図される既存の冷媒の 15 K 以内の圧縮器吐出温度を有している、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 16】

組成物が、置き換えようと意図される既存の冷媒の 10 K 以内の圧縮器吐出温度を有している、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 17】

潤滑剤を更に含んでなる、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 18】

潤滑剤が、鉱油、シリコーン油、ポリアルキルベンゼン類 (PABs)、ポリオールエステル類 (POEs)、ポリアルキレングリコール類 (PAGs)、ポリアルキレングリコールエステル類 (PAGエステル)、ポリビニルエーテル類 (PVEs)、ポリ(アルファ オレフィン類) およびそれらの組合せから選択される、請求項 17 に記載の組成物。

【請求項 19】

更に安定剤を含んでなる、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 20】

安定剤が、ジエン系化合物類、ホスフェート類、フェノール化合物類およびエポキシド類とそれらの混合物から選択される、請求項 19 に記載の組成物。

【請求項 21】

難燃剤と、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる、組成物。

【請求項 22】

難燃剤が、トリ(2-クロロエチル)ホスフェート、(クロロプロピル)ホスフェート、トリ(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリ(1,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、リン酸二アンモニウム、様々なハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミニウム三水和物、ポリ塩化ビニル、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化プロモカーボン、トリフルオロヨードメタン、ペルフルオロアルキルアミン類、プロモフルオロ

10

20

30

40

50

アルキルアミン類およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 2 3】

冷媒組成物である、請求項 1 ~ 2 2 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 4】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を含有している、熱伝達装置。

【請求項 2 5】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物の、熱伝達装置における使用。

【請求項 2 6】

冷却装置である、請求項 2 4 に記載の熱伝達装置。

10

【請求項 2 7】

自動車空調システム、住宅用空調システム、業務用空調システム、住宅用冷蔵庫システム、住宅用冷凍庫システム、業務用冷蔵庫システム、業務用冷凍庫システム、冷却機空調システム、冷却機冷却システムと、業務用または住宅用ヒートポンプシステムからなる群より選択される、請求項 2 6 に記載の熱伝達装置。

【請求項 2 8】

圧縮器を内蔵している、請求項 2 6 または 2 7 に記載の熱伝達装置。

【請求項 2 9】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる、発泡剤。

【請求項 3 0】

20

発泡体を形成可能な 1 種以上の成分と請求項 1 ~ 2 3 のいずれかに記載の組成物を含んでなる発泡性組成物であって、発泡体を形成可能な 1 種以上の成分が、ポリウレタン類、熱可塑性ポリマーおよび樹脂、およびエポキシ樹脂と、それらの混合物から選択される、発泡性組成物。

【請求項 3 1】

発泡体を形成可能な 1 種以上の成分がポリスチレンである、請求項 3 0 に記載の発泡性組成物。

【請求項 3 2】

請求項 3 0 または 3 1 に記載の発泡性組成物から得られる、発泡体。

【請求項 3 3】

30

スプレーされるべき物質と、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる噴射剤とを含んでなる、スプレー用組成物。

【請求項 3 4】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を凝縮させ、その後、冷却されるべき物品の近くで該組成物を蒸発させることを含んでなる、物品を冷却する方法。

【請求項 3 5】

加熱されるべき物品の近くで請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を凝縮させ、その後、該組成物を蒸発させることを含んでなる、物品を加熱する方法。

【請求項 3 6】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる溶媒とバイオマスを接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、バイオマスから物質を抽出する方法。

40

【請求項 3 7】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる溶媒と物品を接触させることを含んでなる、物品を清浄化する方法。

【請求項 3 8】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる溶媒と水溶液を接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、水溶液から物質を抽出する方法。

【請求項 3 9】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる溶媒と粒状固体マトリックスを接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、粒状固体マトリックスから

50

物質を抽出する方法。

【請求項 4 0】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を含有している、機械的動力発生装置。

【請求項 4 1】

ランキンサイクルまたはその変法を用いて熱から動力を発生するように構成されてなる、請求項 4 0 に記載の機械的動力発生装置。

【請求項 4 2】

既存の熱伝達流体を除去して、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物を導入する工程を含んでなる、熱伝達装置を改良する方法。

【請求項 4 3】

熱伝達装置が冷却装置である、請求項 4 2 に記載の方法。

10

【請求項 4 4】

熱伝達装置が空調システムである、請求項 4 3 に記載の方法。

【請求項 4 5】

既存の化合物または組成物を含んでなる製品の作動から生じる環境影響を減らす方法であって、少なくとも部分的に既存の化合物または組成物を請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物で置き換えることを含んでなる、方法。

【請求項 4 6】

組成物または熱伝達装置が R 1 3 4 a を含有する、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物、および / または請求項 2 4 および 2 6 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の熱伝達装置を製造する方法であって、R 1 2 4 3 z e (E) および R 3 2 を、R 1 3 4 a である既存の熱伝達流体を含有した熱伝達装置へ導入することを含んでなる、方法。

20

【請求項 4 7】

組成物または熱伝達装置が R 1 3 4 a を含有する、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の組成物、および / または請求項 2 4 および 2 6 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の熱伝達装置を製造する方法であって、R 1 2 4 3 z e (E) および R 3 2 と、潤滑剤、安定剤および / または難燃剤を、R 1 3 4 a である既存の熱伝達流体を含有した熱伝達装置へ導入することを含んでなる、方法。

【請求項 4 8】

R 1 2 4 3 z e (E) および R 3 2 を導入する前に、既存の R 1 3 4 a の少なくとも一部を熱伝達装置から除去する工程を含んでなる、請求項 4 6 に記載の方法。

30

【請求項 4 9】

R 1 2 4 3 z e (E) および R 3 2 と、潤滑剤、安定剤および / または難燃剤を導入する前に、既存の R 1 3 4 a の少なくとも一部を熱伝達装置から除去する工程を含んでなる、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 5 0】

製品が熱伝達装置、発泡剤、発泡性組成物、スプレー用組成物、溶媒または機械的動力発生装置から選択される、請求項 4 5 に記載の方法。

【請求項 5 1】

製品が熱伝達装置である、請求項 5 0 に記載の方法。

40

【請求項 5 2】

既存の化合物または組成物が熱伝達組成物である、請求項 4 5 、 5 0 および 5 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 3】

熱伝達組成物が、R 1 3 4 a 、 R 1 2 3 4 y f および R 3 2 から選択される冷媒である、請求項 5 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、熱伝達組成物、特に R 1 3 4 a 、 R 1 5 2 a 、 R 1 2 3 4 y f 、 R

50

22、R 410A、R 407A、R 407B、R 407C、R 507およびR 404aのような既存の冷媒の代替物として適しうる熱伝達組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

明細書中における既発表文献または背景の掲載または考査は、文献または背景が最新技術の一部であるか又は一般常識であることを認めるものとして必ずしも受け取るべきでない。

【0003】

機械冷却システムおよび関連熱伝達装置、例えばヒートポンプおよび空調システムは周知である。このようなシステムにおいて、冷媒液は周辺ゾーンから熱を受け取り低圧で蒸発する。得られた蒸気は次いで圧縮され、凝縮器へ送られ、そこでそれが凝縮して、第二ゾーンへ熱を放出し、凝縮液は膨張弁を通って蒸発器へ戻され、こうしてサイクルを完了する。蒸気を圧縮して液体を送り出すために要する機械的エネルギーは、例えば電気モーターまたは内燃機関により供給される。10

【0004】

適切な沸点および高い蒸発潜熱を有することに加えて、冷媒で好ましい性質としては、低毒性、不燃性、非腐食性、高安定性および不快臭が無いことが挙げられる。他の望ましい性質は、25バール以下の圧力で速やかな圧縮性、圧縮時の低い吐出温度、高い冷却能力、高い効率（高い成績係数）および望ましい蒸発温度で1バール超の蒸発器圧力である。20

【0005】

ジクロロジフルオロメタン（冷媒R 12）は性質の適切な組合せを有し、長年にわたり最も広く用いられた冷媒であった。完全および部分的ハロゲン化クロロフルオロカーボンが地球の保護オゾン層を損なっているという国際的懸念のために、それらの製造および使用が厳しく制限され、最終的には完全に廃止されるという一般協定があった。ジクロロジフルオロメタンの使用は1990年代に段階的に廃止された。

【0006】

クロロジフルオロメタン（R 22）は、その低いオゾン破壊係数のために、R 12の代替物として導入された。R 22が強力な温室効果ガスであるという問題から、その使用もまた段階的に廃止されつつある。30

【発明の開示】

【0007】

本発明に関するタイプの熱伝達装置は本質的に閉鎖系であるが、設備の作動中またはメンテナンス作業中における漏出のために大気への冷媒の損失が生じうる。したがって、ゼロオゾン破壊係数を有する物質で完全および部分的ハロゲン化クロロフルオロカーボン冷媒を置き換えることが重要である。

【0008】

オゾン破壊の可能性に加えて、大気中で有意な濃度のハロカーボン冷媒は地球温暖化（いわゆる温室効果）に関与しているかもしれないと示唆されていた。したがって、ヒドロキシリラジカルのような他の大気成分と反応可能な能力の結果として、または光分解プロセスによる速やかな分解の結果として、比較的短い大気寿命を有する冷媒を用いることが望ましいのである。40

【0009】

R 410AおよびR 407（R 407A、R 407BおよびR 407Cを含む）がR 22の代替冷媒として導入されてきた。しかしながら、R 22、R 410AおよびR 407はすべて高い地球温暖化係数（GWP、温室温暖化係数としても知られる）を有している。

【0010】

1,1,1,2 テトラフルオロエタン（冷媒R 134a）がR 12の代替冷媒として導入された。しかしながら、低いオゾン破壊係数を有するにもかかわらず、R 1350

4 a は 1300 の GWP を有している。それより低い GWP を有する R 134 a の代替物を見つけることが望まれるのである。

【0011】

R 152 a (1,1ジフルオロエタン) が R 134 a の代替物として特定されていた。それは R 134 a よりやや効率的であり、120 の温室温暖化係数を有している。しかしながら、R 152 a の可燃性は、例えば自動車空調システムにおいてその安全な使用を行う上で、高すぎると判断されている。特に、空气中におけるその燃焼下限は低すぎ、その火炎速度は高すぎ、その点火エネルギーは低すぎると考えられている。

【0012】

このように、低燃焼性のような改善された性質を有する代替媒体を提供する必要性がある。フルオロカーボン燃焼化学は複雑かつ予測不能である。不燃性フルオロカーボンと可燃性フルオロカーボンとの混合が流体の可燃性を減らすとは必ずしも限らない。例えば、不燃性 R 134 a が可燃性 R 152 a と混合されると、該混合物の燃焼下限が純粋 R 152 a の場合と比べて低下されうる（すなわち、該混合物は純粋 R 152 a より可燃性となる）ことを、本発明者らは発見した。三元組成物を考えられると、状況はより一層複雑で予測しにくくなる。

【0013】

ほとんどまたは全く改修なく冷却装置のような既存の装置に用いることができる代替冷媒を提供する必要性もある。

【0014】

R 1234yf (2,3,3,3 テトラフルオロプロパン) が、ある適用、特に自動車空調またはヒートポンピング適用で R 134 a に置き換わる代替冷媒候補として特定されていた。その GWP は約 4 である。R 1234yf は可燃性であるが、その燃焼特性は自動車空調またはヒートポンピングを含めた一部の適用で許容されると一般的にみなされている。特に、その燃焼下限、点火エネルギーおよび火炎速度はすべて R 152 a の場合より有意に低い。

【0015】

温室効果ガスの排出に関して、空調または冷却システムを作動した環境影響は、冷媒のいわゆる“直接” GWP に関するのみならず、該システムを作動させる電気または燃料の消費に起因した二酸化炭素の排出を意味する、いわゆる“間接”排出に関しても考慮されねばならない。総等価温暖化影響 (TEWI) 分析またはライフサイクル炭素排出量 (LCCP) 分析として知られるものを含めて、この総 GWP 影響の幾つかのメトリックが開発されてきた。これら測定の双方には、冷媒 GWP の効果の評価と、全体温暖化影響に及ぼすエネルギー効率を含む。

【0016】

R 1234yf のエネルギー効率および冷却能力は R 134 a の場合より有意に低いことがわかり、加えて該流体はシステム配管および熱交換器で高い圧力降下を示すことがわかった。この結論として、R 1234yf を用いて、R 134 a に匹敵するエネルギー効率および冷却性能を達成するためには、設備の複雑さの増加と配管のサイズの増大が必要とされ、設備に伴う間接的排出の増加に繋がる。更に、R 1234yf の生産は、R 134 a より（フッ素化および塩素化された）原材料の使用に際して複雑かつ低効率であると思われる。そのように、R 134 a に置き換わる R 1234yf の採用は、R 134 a の場合より原材料を多く消費し、温室効果ガスの間接的排出を多くもたらすのである。

【0017】

R 134 a に関して設計される一部の既存技術は、一部の熱伝達組成物の低減された可燃性すら受け入れられない（150 未満の GWP を有する組成物は、ある程度可燃性であると考えられる）。

【0018】

したがって、本発明の主な目的は、低 GWP を有しながら、例えば既存の冷媒（例えば

10

20

30

40

50

、 R_{134a}、 R_{152a}、 R_{1234yf}、 R₂₂、 R_{410A}、 R_{407A}、 R_{407B}、 R_{407C}、 R₅₀₇およびR_{404a}）を用いて達成される値の理想的には20%以内、好ましくはこれら値の10%以内またはそれ未満（例えば、約5%）で（“成績係数”として便宜上表示される）能力およびエネルギー効率を有する、それ自体で使用可能である又は既存の冷却使用の代替物として適した熱伝達組成物を提供することである。流体間におけるこの程度の差異は、大幅なコスト差を伴うことなく、設備およびシステム作動特徴の再設計により通常解決可能なことが、当業界で知られている。組成物は理想的には低毒性および許容可能な可燃性も有しているべきである。

【0019】

本発明は、ジフルオロメタン（R₃₂）、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R_{134a}）およびトランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロパン（R_{1234ze}（E））を含んでなる熱伝達組成物の提供により、上記欠点に取り組んでいる。これらは、別記されない限り、本発明の組成物と称される。 10

【0020】

R₃₂は、典型的には約20重量%以下、例えば約4～約18重量%で本発明の組成物に存在する。

【0021】

R_{134a}は、適切には約50重量%以下、例えば約10～約50重量%で本発明の組成物に存在する。 20

【0022】

R_{1234ze}（E）は、典型的には、約30～約90重量%の量で本発明の組成物に存在する。

【0023】

例えば、本発明の組成物は約3～約16重量% R₃₂、約10～約50重量% R_{134a}および約35～約90% R_{1234ze}（E）を含有している。

【0024】

好ましくは、本発明の組成物は約4～約14重量% R₃₂、約10～約50重量% R_{134a}および約35～約85% R_{1234ze}（E）を含有している。

【0025】

便宜上、本発明の組成物は約4～約9重量% R₃₂、約10～約50重量% R_{134a}および約45～約85% R_{1234ze}（E）を含有している。 30

【0026】

有利には、本発明の組成物は約9～14重量% R₃₂、約10～約40重量% R_{134a}および約50～約80% R_{1234ze}（E）を含有している。

【0027】

好ましい態様において、本発明の組成物はR₃₂、R_{134a}およびR_{1234ze}（E）から本質的になる。

【0028】

“から本質的になる”という用語とは、我々は、組成物が他の成分、特に、熱伝達組成物に用いられることが知られた別の化合物を実質的に含有していないことを意味する。我々は、“から本質的になる”の意味内に、用語“からなる”を含めている。 40

【0029】

疑義の回避のために、R₃₂、R_{134a}およびR_{1234ze}（E）の量が具体的に明記されたここで記載される本発明の組成物はいずれも、該組成物中でそれら量のR₃₂、R_{134a}およびR_{1234ze}（E）から本質的になる（またはからなる）。

【0030】

ここで記載された化学物質のすべてが市販されている。例えば、フルオロケミカルはApollo Scientific（U.K.）から得られる。

【0031】

ここで用いられているように、本組成物で挙げられたすべての%量は、請求項を含めて、別記されない限り、組成物の全重量をベースにした重量によるものである。

【0032】

本発明による組成物は便宜上実質的にR 1225(ペントフルオロプロパン)、便宜上実質的にR 1225y e(1,2,3,3,3ペントフルオロプロパン)またはR 1225z c(1,1,3,3,3ペントフルオロプロパン)を含有せず、該化合物は毒性問題を伴うことがある。

【0033】

“実質的にせず”とは、我々は、本発明の組成物が該組成物の総重量ベースで0.5重量%以下、好ましくは0.1%以下の記述成分を含有していることを意味する。 10

【0034】

本発明の組成物は、実質的に、
(i) 2,3,3,3 テトラフルオロプロパン(R 1234y f)
(ii) シス 1,3,3,3 テトラフルオロプロパン(R 1234z e(Z))および/または
(iii) 3,3,3 トリフルオロプロパン(R 1243z f)
を含有しなくてもよい。

【0035】

好ましい態様において、本発明の組成物は上記の量でR 1234z e(E)、R 1 52aおよびR 134aから本質的になる(またはからなる)。換言すると、これらは 20 三元組成物である。

【0036】

本発明の組成物はゼロのオゾン破壊係数を有する。

【0037】

好ましくは、本発明の組成物(例えば、R 134a、R 1234y fまたはR 1 52aに代わる適切な冷媒代替物であるもの)は、1300未満、好ましくは1000未満、更に好ましくは500、400、300または200未満であるGWPを有している。別記されない限り、GWPのIPCC(気候変動に関する政府間パネル)TAR(第三次評価報告書)値がここでは用いられていた。

【0038】

有利には、本組成物は、本組成物の個別可燃性成分、例えばR 32と比べた場合に、低い燃焼危険性のものである。好ましくは、本組成物はR 1234y fと比べた場合に低い燃焼危険性のものである。 30

【0039】

一面において、本組成物は、R 32またはR 1234y fと比べて、(a)より高い燃焼下限、(b)より高い点火エネルギー、または(c)より低い火炎速度のうち1以上を有している。好ましい態様において、本発明の組成物は不燃性である。有利には、約-20 ~ 60 のどの温度でも本発明の組成物と平衡状態で存在する蒸気の混合物も不燃性である。

【0040】

可燃性は、2004年付けAddendum 34 p通りの試験方法論でASTM標準E 68 1を組み入れたASHRAE標準34に従い調べられ、その全内容が参照によりここに組み込まれる。 40

【0041】

一部の適用において、ASHRAE 34方法論により不燃性と処方が分類されることは不要かもしれない; 例えば冷却設備装填物を周囲へ漏出させることにより可燃性混合物を作ることが物理的に不可能であれば、適用に際し使用上安全とするほど十分に空気中で可燃限界が下げられる流体を開発することが可能である。R 134aおよびR 1234z e(E)を可燃性冷媒R 32に加えた効果が、空気との混合物中でこうして可燃性を変えていくことにある、と我々は発見したのである。 50

【0042】

一定圧力下における共沸（非共沸）混合物の泡立ち点と露点温度との差異と考えられる温度勾配は、冷媒の特徴をなすものである；流体を混合物で置き換えることが望まれるならば、代替流体で類似したまたは低い勾配を有する多くの場合に好ましい。一態様において、本発明の組成物は共沸性である。

【0043】

便宜上、本発明の組成物の（蒸発器における）温度勾配は約10K未満、例えば約5Kまたは3K未満である。

【0044】

有利には、本発明の組成物の体積冷却能力は、置き換えられるところの既存の冷媒流体の少なくとも85%、好ましくは少なくとも90%または更には少なくとも95%である。
10

【0045】

本発明の組成物は、典型的にはR-1234yfの場合の少なくとも90%である、体積冷却能力を有している。好ましくは、本発明の組成物は、R-1234yfの場合の少なくとも95%、例えばR-1234yfの場合の約95%～約120%である、体積冷却能力を有している。

【0046】

一態様において、本発明の組成物のサイクル効率（成績係数、COP）は、置き換えられるところの既存の冷媒流体より約5%以内またはそれ以上で良い。
20

【0047】

便宜上、本発明の組成物の圧縮器吐出温度は、置き換えられるところの既存の冷媒流体の約15K、好ましくは約10Kまたは更には約5K以内である。

【0048】

本発明の組成物は、好ましくは、R-134a値の95%以上で低いまたは同等の圧力降下特性および冷却能力を有しながら、同等条件下でR-134aの少なくとも95%（好ましくは少なくとも98%）のエネルギー効率を有している。有利には、本組成物は同等条件下でR-134aより高いエネルギー効率と低い圧力降下特性を有している。本組成物は、有利には、R-1234yf単独より良いエネルギー効率と圧力降下特性も有している。
30

【0049】

本発明の熱伝達組成物は既存の設計の設備での使用に適し、既定HFC冷媒と一緒に現在用いられている潤滑剤の全種類と適合する。それらは、所望により、適切な添加剤の使用により鉛油で安定化または適合化される。

【0050】

好ましくは、熱伝達設備で用いられる場合、本発明の組成物は潤滑剤と組み合わされる。
。

【0051】

便宜上、潤滑剤は鉛油、シリコーン油、ポリアルキルベンゼン類（PABs）、ポリオールエステル類（POEs）、ポリアルキレングリコール類（PAGs）、ポリアルキレングリコールエステル類（PAGエステル）、ポリビニルエーテル類（PVEs）、ポリ（アルファ-オレフィン類）およびそれらの組合せからなる群より選択される。
40

【0052】

有利には、潤滑剤は安定剤を更に含んでなる。

【0053】

好ましくは、安定剤はジエン系化合物、ホスフェート類、フェノール化合物類およびエポキシド類とそれらの混合物からなる群より選択される。

【0054】

便宜上、本発明の組成物は難燃剤と組み合わせてもよい。

【0055】

10

20

30

40

50

有利には、難燃剤はトリ(2-クロロエチル)ホスフェート、(クロロプロピル)ホスフェート、トリ(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリ(1,3-ジクロロブロピル)ホスフェート、リン酸二アンモニウム、様々なハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミニウム三水和物、ポリ塩化ビニル、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化プロモカーボン、トリフルオロヨードメタン、ペルフルオロアルキルアミン類、プロモフルオロアルキルアミン類およびそれらの混合物からなる群より選択される。

【0056】

好ましくは、熱伝達組成物は冷媒組成物である。

【0057】

一態様において、本発明は本発明の組成物を含んでなる熱伝達装置を提供する。 10

【0058】

好ましくは、熱伝達装置は冷却装置である。

【0059】

便宜上、熱伝達装置は自動車空調システム、住宅用空調システム、業務用空調システム、住宅用冷蔵庫システム、住宅用冷凍庫システム、業務用冷蔵庫システム、業務用冷凍庫システム、冷却機空調システム、冷却機冷却システムと、業務用または住宅用ヒートポンプシステムからなる群より選択される。好ましくは、熱伝達装置は冷却装置または空調システムである。

【0060】

有利には、熱伝達装置は遠心型圧縮器を内蔵している。 20

【0061】

本発明は、ここで記載されているような熱伝達装置における本発明の組成物の使用も提供する。

【0062】

本発明の別な面によると、本発明の組成物を含んでなる発泡剤が提供される。

【0063】

本発明の他の面によると、発泡体を形成可能な1種以上の成分と本発明の組成物を含んでなる発泡性組成物が提供される。

【0064】

好ましくは、発泡体を形成可能な1種以上の成分は、ポリウレタン類、熱可塑性ポリマーおよび樹脂、例えばポリスチレンおよびエポキシ樹脂から選択される。 30

【0065】

本発明の別な面によると、本発明の発泡性組成物から得られる発泡体が提供される。

【0066】

好ましくは、発泡体は本発明の組成物を含んでなる。

【0067】

本発明の他の面によると、スプレーされるべき物質と、本発明の組成物を含んでなる噴射剤とを含んでなる、スプレー用組成物が提供される。

【0068】

本発明の別な面によると、本発明の組成物を凝縮させ、その後、冷却されるべき物品の近くで該組成物を蒸発させることを含んでなる、物品を冷却する方法が提供される。 40

【0069】

本発明の他の面によると、加熱されるべき物品の近くで本発明の組成物を凝縮させ、その後、該組成物を蒸発させることを含んでなる、物品を加熱する方法が提供される。

【0070】

本発明の別な面によると、本発明の組成物を含んでなる溶媒とバイオマスを接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、バイオマスから物質を抽出する方法が提供される。

【0071】

本発明の他の面によると、本発明の組成物を含んでなる溶媒と物品を接触させることを 50

含んでなる、物品を清浄化する方法が提供される。

【0072】

本発明の別な面によると、本発明の組成物を含んでなる溶媒と水溶液を接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、水溶液から物質を抽出する方法が提供される。

【0073】

本発明の他の面によると、本発明の組成物を含んでなる溶媒と粒状固体マトリックスを接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、粒状固体マトリックスから物質を抽出する方法が提供される。

【0074】

本発明の別な面によると、本発明の組成物を含有している機械的動力発生装置が提供される。 10

【0075】

好ましくは、機械的動力発生装置はランキンサイクルまたはその変法を用いて熱から動力を発生するように構成されてなる。

【0076】

本発明の他の面によると、既存の熱伝達流体を除去して、本発明の組成物を導入する工程を含んでなる、熱伝達装置を改良する方法が提供される。好ましくは、熱伝達装置は冷却装置または(スタティック)空調システムである。有利には、該方法は温室効果ガス(例えば、二酸化炭素)排出権の割当を得る工程を更に含んでなる。

【0077】

上記の改良方法によると、既存の熱伝達流体は、本発明の組成物を導入する前に、熱伝達装置から完全に除去される。既存の熱伝達流体は熱伝達装置から一部除去し、その後で本発明の組成物を導入することもできる。 20

【0078】

既存の熱伝達流体がR 134aである他の態様において、R 1234ze(E)およびR 32(および潤滑剤、安定剤または追加の難燃剤のような任意成分)は熱伝達装置でR 134aへ加えられ、それにより本発明の組成物と、本発明の熱伝達装置をその場で形成することができる。望ましい割合で本発明の組成物の諸成分を簡単に用意するために、R 1234ze(E)、R 32などを加える前に、既存のR 134aの一部が熱伝達装置から除去されてもよい。 30

【0079】

このように、本発明は、R 1234ze(E)およびR 32と任意成分、例えば潤滑剤、安定剤または難燃剤を、R 134aである既存の熱伝達流体を含有した熱伝達装置へ導入することを含んでなる、本発明の組成物および/または熱伝達装置を製造する方法を提供する。所望により、R 134aの一部は、R 1234ze(E)、R 32などを導入する前に、熱伝達装置から除去される。

【0080】

もちろん、本発明の組成物は、望ましい割合でR 1234ze(E)、R 32およびR 134a(および潤滑剤、安定剤または追加の難燃剤のような任意成分)を混合することでも、簡単に製造される。本組成物は次いで、R 134aまたはいずれか他の既存の熱伝達流体を含有しない熱伝達装置、例えばR 134aまたはいずれか他の既存の熱伝達流体が除去されていた装置へ加えられる(またはここで記載されているようないずれか他の手法で用いられる)。 40

【0081】

本発明の別な面において、既存の化合物または組成物を含んでなる製品の作動から生じる環境影響を減らす方法が提供され、該方法は少なくとも部分的に既存の化合物または組成物を本発明の組成物で置き換えることを含んでなる。好ましくは、この方法は温室効果ガス排出権の割当を得る工程を含んでなる。

【0082】

環境影響とは、我々は製品の作動による温室温暖化ガスの発生および排出を含める。 50

【 0 0 8 3 】

上記のように、この環境影響は、漏出または他の損失から有意な環境影響を有する化合物または組成物の排出を含むのみならず、装置によりその使用期間中に消費されるエネルギーから生じる二酸化炭素の排出も含めて考えられる。このような環境影響は総等価温暖化影響（T E W I）として知られる測定により定量しうる。この測定は、例えばスーパー・マーケット冷却システムを含めた、ある固定冷却および空調設備の環境影響の定量化に用いられてきた（例えば<http://en.wikipedia.org/wiki/Total equivalent warming impact> 参照）。

【 0 0 8 4 】

環境影響は、化合物または組成物の合成および製造から生じる温室効果ガスの排出を含めて、更に考えられる。この場合には、ライフサイクル炭素排出量（L C C P、例えば<http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasavva.pdf> 参照）として知られる測定を行うために、製造時排出がエネルギー消費および直接損失効果に加えられる。L C C P の使用は自動車空調システムの環境影響を評価する際に一般的である。

10

【 0 0 8 5 】

排出権は地球温暖化に関与している汚染物質排出を減らすために与えられ、例えば預託、取引または売却される。それらは二酸化炭素の換算量で便宜上表示される。そのため、 1 kg の R 134a の排出が避けられるとすれば、 $1 \times 1300 = 1300 \text{ kg}$ CO₂ 換算の排出権が与えられる。

【 0 0 8 6 】

20

本発明の他の態様において、(i) 既存の化合物または組成物を本発明の組成物で置き換えることにより、このとき本発明の組成物は既存の化合物または組成物より低い GWP を有するものとし、(ii) 該置換工程で温室効果ガス排出権を生み出すことを含んでなる、温室効果ガス排出権を生み出す方法が提供される。

【 0 0 8 7 】

好ましい態様において、本発明の組成物の使用は、既存の化合物または組成物の使用により達成される場合よりも低い総等価温暖化影響および／または低いライフサイクル炭素排出量を有する設備をもたらす。

【 0 0 8 8 】

これらの方法は、いずれか適切な製品で、例えば、空調、冷却（例えば低および中温度冷却）、熱伝達、発泡剤、エアロゾルまたはスプレー用噴射剤、気体誘電体、凍結手術、獣医処置、歯科処置、消火、火炎抑制、溶媒（例えば、フレーバーおよびフレグランスの担体）、クリーナー、エアホーン、ペレットガン、局所麻酔剤および膨張適用の分野で行われる。好ましくは、分野は空調または冷却である。

30

【 0 0 8 9 】

適切な製品の例としては、熱伝達装置、発泡剤、発泡性組成物、スプレー用組成物、溶媒および機械的動力発生装置がある。好ましい態様において、製品は熱伝達装置、例えば冷却装置または空調ユニットである。

【 0 0 9 0 】

既存の化合物または組成物は、それに置き換わる本発明の組成物より高い、GWP や T E W I よりも低く、または L C C P で測定されるような環境影響を有している。既存の化合物または組成物はフルオロカーボン化合物、例えばペルフルオロ、ヒドロフルオロ、クロロフルオロ、またはヒドロクロロフルオロカーボン化合物を含んでなるか、またはそれはフッ素化オレフィンを含んでなる。

40

【 0 0 9 1 】

好ましくは、既存の化合物または組成物は冷媒のような熱伝達化合物または組成物である。置き換わる冷媒の例としては、R 134a、R 152a、R 1234yf、R 410A、R 407A、R 407B、R 407C、R 507、R 22 および R 404A がある。本発明の組成物は R 134a、R 152a または R 1234yf の代替物として特に適している。

50

【0092】

いかなる量の既存の化合物または組成物も、環境影響を減らせるように置き換えられる。これは、置き換えられる既存の化合物または組成物の環境影響と、本発明の代替組成物の環境影響に依存する。好ましくは、製品中における既存の化合物または組成物は本発明の組成物で完全に置換えられる。

【0093】

本発明は以下の非制限例で実証される。

【実施例】

【0094】

R 32 / R 134a / R 1234ze ブレンドの性能

10

ある範囲の蒸発および凝縮温度にわたり R 32 / R 134a / R 1234ze (E) (7% / 46% / 47% 重量ベース) の三元ブレンドを評価するために、計装実験用冷却機を用いた。冷却機はポリオールエステル (POE) 潤滑剤で固定容量形往復圧縮器を用い、蒸発冷媒に対する向流式熱交換器でグリコールを冷却した。冷却水を用いて、冷媒を向流式熱交換器で凝縮させた。比較試験を固定圧縮器容量で行い、凝縮器における冷媒の一定で等しい泡立ち点と冷媒の一定な蒸発器入口温度を維持するように熱伝達流体の流速を制御した。30 ~ 40 の凝縮器泡立ち点温度で、-35 ~ +5 の蒸発器入口温度範囲にわたり、性能を評価した。

【0095】

選択された蒸発温度と凝縮器で 40 の泡立ち点温度における三元ブレンドの測定冷却能力に関するデータが以下で再現されている。該ブレンドはこれらの条件で R 134a よりやや高い能力を呈する。エネルギー効率 (成績係数 COP として表示される) も測定した; 2 種の流体は全範囲の蒸発温度にわたり実験誤差内で匹敵しうる COP を有していた。圧縮器吐出温度もモニターし、ブレンド吐出温度がある範囲の蒸発条件にわたり R 134a 吐出温度の 5 K 以内であることがわかった。

20

【表 1】

蒸発器 入口温度	R134a能力		ブレンド能力
	KW	kW	
5	1.41	1.54	
0	1.16	1.26	
-5	0.91	0.97	
-10	0.71	0.77	
-15	0.56	0.6	
-20	0.4	0.43	
-25	0.26	0.28	

30

40

【0096】

30 泡立ち点温度で測定されたデータは、やや高い能力、同等の COP および類似した圧縮器吐出温度のように、類似した傾向を示した。

【0097】

潤滑剤混和性

R 32 / R 134a / R 1234ze (E) (7% / 46% / 47% 重量ベース) の三元ブレンドの混和性をポリアルキレングリコール (PAG) 潤滑剤 ND 8 で試験した。ND 8 濃度は 10 重量 % であった。結果 (以下参照) は、該ブレンドが 0 ~ 65 で優れた混和性を有することを示している。

50

【表2】

温度°C	混和性	
-20	僅かに不透明	10
-10	僅かに不透明	
0	ごく僅かに不透明	
10	混和性	
20	混和性	
25	混和性	
30	混和性	
35	混和性	
40	混和性	
45	混和性	
50	混和性	20
55	混和性	
60	混和性	
65	混和性	
70	2層	
80	2層	

【0098】

R 32/R 134a/R 1234zeブレンドのモデル化性能

本発明の選択三元組成物の性能を、理想化された蒸気圧縮サイクルと関連した熱力学性質モデルを用いて評価した。熱力学モデルでは、温度に応じた混合物の各成分の理想ガスエンタルピーの変動の多項式相関と一緒に、混合物の蒸気相性質と蒸気 液体平衡を表すために状態の Peng Robinson 方程式を用いた。熱力学性質と蒸気液体平衡をモデル化する際ににおけるこの状態方程式の使用の背後にある原理は、The Properties of Gases and Liquids (5th edition) by BE Poling, JM Prausnitz and JM O'Connell pub. McGraw Hill 2000、特に第4および8章（参照によりここに組み込まれる）で更に詳しく説明されている。

【0099】

このモデルを用いるために必要な基本性質データは、臨界温度および臨界圧力；蒸気圧およびPitzer 偏心因子の関連性質；理想ガスエンタルピーと、混合物の諸成分間ににおける二元ペアに関して測定された蒸気液体平衡データであった。

【0100】

R 32およびR 134aに関する基本性質データ（臨界性質、偏心因子、蒸気圧および理想ガスエンタルピー）は、参照によりここに組み込まれるNIST REFPROP Version 8.0 ソフトウェアから得た。R 1234ze(E)に関する臨界点および蒸気圧は実験で測定した。ある範囲の温度にわたるR 1234ze(E)の理想ガスエンタルピーは、参照によりここに組み込まれる分子モデリングソフトウェアHyperechem 7.5 を用いて見積もりした。

【0101】

R 32およびR 134aの二元混合物に関する蒸気液体平衡データはNagel & Bier, Int.J.Refrig., 1995(18), 534-543から入手でき、ファンデルワールスの混合則へ組み込

10

20

30

40

40

50

まれた二元相互作用定数を用いてベン - ロビンソン方程式へ回帰した。蒸気液体平衡データは R 32 と R 1234ze (E) について入手できず、そのためこのペアに関する相互作用定数はゼロに定めた。Minorらは WO2006/094303において R 134a と R 1234ze (E)との共沸混合物の存在について示したが、実験ではこのような共沸混合物の存在を示さなかった。このペアに関する相互作用定数は、等温再循環蒸留装置を用いて測定された液体および蒸気相の圧力および組成に関する、実験で求められたデータへ回帰した。

【0102】

本発明の選択三元組成物の冷却性能は、下記サイクル条件を用いてモデル化した。

凝縮温度 ()	60
蒸発温度 ()	0
準冷却 (K)	5
過熱 (K)	5
吸引温度 ()	15
等エントロピー効率	65%
クリアランス比	4%
能力 (kW)	6
吸引ライン直径 (mm)	16.2

10

【0103】

これら組成物の冷却性能データが下記表に掲載されている。

20

【0104】

本発明の組成物は 1234yf と比べて改善されたシステム性能を示す：冷却能力は 1234yf の場合に近いかまたはそれにまさり、一方該組成物の理論的エネルギー効率も 1234yf の場合にまさる。一部の場合、134a より高い冷却能力も達成される。本発明の組成物は 1234yf と比べて少ない圧力降下損失も呈する。吸引ラインにおける圧力降下は自動車空調システムで特に関連性があり、この圧力損失をできるだけ多く減らすことが望ましい。

【表 3】

表 1: 4%R32 を含有する選択 R-32/R-1234ze(E)/R-134a ブレンドの理論性能データ

	R32 (% b/w)	R134a (% b/w)	R1234ze(E) (% b/w)	計算結果	4	4	4	4	4	4	4	4
R32 (% b/w)					10	15	20	25	30	35	40	45
R134a (% b/w)					86	81	76	71	66	61	56	51
R1234ze(E) (% b/w)					86	81	76	71	66	61	56	51
	134a	R1234yf	R1234ze(E)									
圧力比	5.79	5.24	5.75	5.79	5.77	5.76	5.74	5.73	5.71	5.70	5.70	5.69
体積効率	83.6%	84.7%	82.8%	82.9%	83.0%	83.1%	83.2%	83.3%	83.4%	83.5%	83.5%	83.5%
凝縮器勾配	K	0.0	0.0	0.0	3.2	3.2	3.1	3.0	2.9	2.8	2.6	2.4
蒸発器勾配	K	0.0	0.0	0.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2
蒸発器入口 T	°C	0.0	0.0	0.0	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.7	-0.6
凝縮器出口 T	°C	55.0	55.0	55.0	53.4	53.4	53.5	53.5	53.6	53.7	53.8	53.9
凝縮器 P	bar	16.88	16.46	12.38	14.40	14.71	15.02	15.31	15.59	15.87	16.13	16.61
蒸発器 P	bar	2.92	3.14	2.15	2.49	2.55	2.61	2.67	2.72	2.78	2.83	2.92
COP	kJ/kg	123.76	94.99	108.63	115.99	116.26	116.55	116.85	117.18	117.56	117.99	118.48
冷却効果	T	2.03	1.91	2.01	2.02	2.02	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01	2.01
吐出 T	°C	99.15	92.88	86.66	91.96	92.48	92.99	93.51	94.03	94.56	95.10	95.65
質量流量	kg/hr	174.53	227.39	198.83	186.22	185.78	185.33	184.85	184.33	183.73	183.07	182.31
体積流量	m3/hr	13.16	14.03	18.29	15.65	15.31	14.99	14.70	14.42	14.17	13.93	13.71
体積能力	kJ/m3	1641	1540	1181	1380	1411	1441	1470	1498	1525	1551	1576
圧力降下	kPa/m	953	1239	1461	1190	1162	1136	1111	1088	1066	1045	1026
蒸発器出口の 気体密度	kg/m3	13.26	16.21	10.87	11.90	12.13	12.36	12.58	12.78	12.97	13.14	13.30
凝縮器入口の 気体密度	kg/m3	86.37	99.16	67.78	75.76	77.30	78.77	80.18	81.52	82.78	83.96	85.05
GWP (AR4)		1430	4	6	175	246	318	389	460	531	602	674
GWP (TAR)				6	157	222	287	351	416	481	545	610
F/(F+H)				0.667	0.657	0.657	0.657	0.657	0.657	0.657	0.657	0.657
1234yf と比べた能力		106.6%	100.0%	76.7%	97.7%	89.6%	91.6%	93.6%	95.5%	97.3%	99.0%	100.7%
相対 COP		106.0%	100.0%	105.3%	105.7%	105.6%	105.5%	105.4%	105.3%	105.2%	105.1%	105.1%
相対圧力降下		76.9%	100.0%	117.9%	85.0%	96.1%	93.8%	91.7%	89.7%	87.8%	86.1%	84.4%

【表 4】

表 2: 6%R32 を含有する選択 R-32/R-1234ze(E)/R-134a ブレンドの理論性能データ

	134a	R1234yf	R1234ze(E)	6	6	6	6	6	6	6	6
R32 (% b/w)				10	15	20	25	30	35	40	45
R134a (% b/w)				84	79	74	69	64	59	54	49
計算結果				84	79	74	69	64	59	54	49
圧力比	5.79	5.24	5.75	5.80	5.78	5.76	5.74	5.73	5.71	5.70	5.69
体積効率	83.6%	84.7%	82.8%	83.0%	83.1%	83.2%	83.3%	83.4%	83.5%	83.6%	83.7%
濃縮器勾配	K	0.0	0.0	0.0	4.2	4.1	3.8	3.7	3.5	3.3	3.1
蒸発器勾配	K	0.0	0.0	0.0	2.1	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8	1.7
蒸発器入口 T	°C	0.0	0.0	0.0	-1.1	-1.1	-1.1	-1.0	-1.0	-0.9	-0.8
濃縮器出口 T	°C	55.0	55.0	55.0	52.9	52.9	53.0	53.1	53.2	53.3	53.4
濃縮器 P	bar	16.88	16.46	12.38	15.06	15.37	15.67	15.96	16.24	16.51	16.76
蒸発器 P	bar	2.92	3.14	2.15	2.60	2.66	2.72	2.78	2.83	2.89	2.94
冷却効果	kJ/kg	123.76	94.99	108.63	119.03	119.25	119.48	119.75	120.05	120.40	120.81
COP		2.03	1.91	2.01	2.03	2.03	2.02	2.02	2.02	2.01	2.01
吐出 T	°C	99.15	92.88	86.66	93.87	94.37	94.86	95.36	95.87	96.39	96.92
質量流量	kg/hr	174.53	227.39	198.83	181.47	181.14	180.78	180.38	179.92	179.40	178.79
体積流量	m ³ /hr	13.16	14.03	18.29	14.92	14.61	14.32	14.05	13.80	13.57	13.35
体積能力	kJ/m ³	1641	1540	1181	1448	1478	1508	1537	1565	1592	1618
圧力降下	kPa/m	953	1239	1461	1113	1088	1065	1043	1023	1003	985
蒸発器出口の 気体密度	kg/m ³	13.26	16.21	10.87	12.16	12.40	12.62	12.84	13.04	13.22	13.39
濃縮器入口の 気体密度	kg/m ³	86.37	99.16	67.78	77.86	79.36	80.80	82.17	83.47	84.70	85.84
GWP (AR4)		1430	4	6	189	260	331	402	473	545	616
GWP (TAR)				6	168	233	297	362	427	492	556
F/(F+H)				0.667	0.653	0.653	0.653	0.653	0.653	0.653	0.653
1234yf と比べた能力		106.6%	100.0%	76.7%	97.7%	94.0%	96.0%	98.0%	99.8%	101.6%	103.4%
相対 COP		106.0%	100.0%	105.3%	106.0%	105.8%	105.7%	105.6%	105.5%	105.4%	105.3%
相対圧力降下		76.9%	100.0%	117.9%	85.0%	89.8%	87.8%	85.9%	84.2%	82.5%	81.0%

表3: 8%R32を含有する選択R-32/R-1234ze(E)/R-134aブレンドの理論性能データ

(18)

JP 5085748 B2 2012.11.28

【表 6】

表 4: 10%R32 を含有する選択 R-32/R-1234ze(E)/R-134a ブレンドの理論性能データ

	R32 (% b/w)	R134a (% b/w)	R1234ze(E) (% b/w)	計算結果	134a	R1234yf	R1234ze(E)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
R32 (% b/w)					10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
R134a (% b/w)					10	15	20	25	30	35	40	45	45	45	45	45	50
R1234ze(E) (% b/w)					80	75	70	65	60	55	50	50	45	45	45	40	40
圧力比	5.79	5.24	5.75	5.79	5.77	5.75	5.73	5.71	5.70	5.69	5.68	5.67					
体積効率	83.6%	84.7%	82.8%	83.3%	83.4%	83.5%	83.6%	83.7%	83.8%	83.9%	83.9%	84.0%					
凝縮器勾配	K	0.0	0.0	0.0	5.8	5.6	5.3	5.1	4.8	4.6	4.3	4.1	3.8				
蒸発器勾配	K	0.0	0.0	0.0	3.2	3.2	3.1	3.0	2.9	2.7	2.6	2.4	2.3				
蒸発器入口 T	°C	0.0	0.0	0.0	-1.6	-1.6	-1.5	-1.5	-1.5	-1.4	-1.4	-1.3	-1.2	-1.1			
凝縮器出口 T	°C	55.0	55.0	55.0	52.1	52.2	52.3	52.5	52.6	52.7	52.8	53.0	53.1				
凝縮器 P	bar	16.88	16.46	12.38	16.35	16.65	16.95	17.23	17.50	17.77	18.02	18.25	18.47				
蒸発器 P	bar	2.92	3.14	2.15	2.82	2.89	2.95	3.01	3.06	3.12	3.17	3.21	3.26				
冷却効果	kJ/kg	123.76	94.99	108.63	124.75	124.88	125.04	125.25	125.50	125.82	126.21	126.69	127.25				
COP		2.03	1.91	2.01	2.03	2.03	2.03	2.03	2.02	2.02	2.02	2.01	2.01				
吐出 T	°C	99.15	92.88	86.66	97.50	97.97	98.44	98.92	99.41	99.91	100.44	100.98	101.54				
質量流量	kg/hr	174.53	227.39	198.83	173.15	172.97	172.74	172.46	172.11	171.67	171.14	170.50	169.75				
体積流量	m3/hr	13.16	14.03	18.29	13.64	13.38	13.14	12.92	12.71	12.52	12.34	12.17	12.01				
体積能力	kJ/m3	1641	1540	1181	1584	1614	1643	1672	1699	1726	1751	1775	1798				
圧力降下	kPa/m	953	1239	1461	982	963	945	927	911	895	880	866	852				
蒸発器出口の 気体密度	kg/m3	13.26	16.21	10.87	12.69	12.92	13.14	13.35	13.54	13.71	13.87	14.01	14.13				
凝縮器入口の 気体密度	kg/m3	86.37	99.16	67.78	81.76	83.19	84.57	85.88	87.12	88.28	89.35	90.33	91.20				
GWP (AR4)	1430	4	6	215	287	358	429	500	571	643	714	785					
GWP (TAR)			6	190	255	319	384	449	513	578	643	707					
F/(F+H)			0.667	0.644	0.644	0.644	0.644	0.644	0.644	0.644	0.644	0.644	0.644				
1234yf と比べた能力		106.6%	100.0%	76.7%	97.7%	102.9%	104.8%	106.7%	108.6%	110.4%	112.1%	113.7%	115.3%				
相対 COP		106.0%	100.0%	105.3%	106.3%	106.1%	106.0%	105.8%	105.7%	105.5%	105.4%	105.4%	105.3%				
相対圧力降下		76.9%	100.0%	117.9%	85.0%	79.3%	77.7%	76.2%	74.8%	73.5%	72.3%	71.1%	69.9%				

【表 7】

表 5: 12%R32 を含有する選択 R-32/R-1234ze(E)/R-134a ブレンドの理論性能データ

	R32 (% b/w)	R134a (% b/w)	R1234ze(E) (% b/w)	R1234ze(E) (% b/w)	134a	R1234yf	R1234ze(E)
圧力比	5.79	5.24	5.75	5.78	5.76	5.74	5.72
体積効率	83.6%	84.7%	82.8%	83.4%	83.5%	83.7%	83.8%
凝縮器勾配	K 0.0	0.0	0.0	6.4	6.1	5.8	5.6
蒸発器勾配	K 0.0	0.0	0.0	3.7	3.6	3.5	3.4
蒸発器入口 T	°C 0.0	0.0	0.0	-1.9	-1.8	-1.8	-1.7
凝縮器出口 T	°C 55.0	55.0	55.0	51.8	51.9	52.1	52.2
凝縮器 P	bar 16.88	16.46	12.38	16.98	17.28	17.58	17.86
蒸発器 P	bar 2.92	3.14	2.15	2.94	3.00	3.06	3.12
冷却効果	kJ/kg 123.76	94.99	108.63	127.45	127.55	127.68	127.87
COP	2.03	1.91	2.01	2.03	2.03	2.03	2.03
吐出 T	°C 99.15	92.88	86.66	99.24	99.69	100.15	100.63
質量流量	kg/hr 174.53	227.39	198.83	169.48	169.35	169.17	168.93
体積流量	m3/hr 13.16	14.03	18.29	13.08	12.84	12.63	12.42
体積能力	kJ/m3 1641	1540	1181	1651	1682	1711	1739
圧力降下	kPa/m 953	1239	1461	927	909	893	878
蒸発器出口の 気体密度	kg/m3 13.26	16.21	10.87	12.96	13.18	13.40	13.60
凝縮器入口の 気体密度	kg/m3 86.37	99.16	67.78	83.58	84.98	86.33	87.62
GWP (AR4)	1430 4	6	229	300	371	442	513
GWP (TAR)	6	201	265	330	395	459	524
F/(F+H)	0.667	0.639	0.639	0.639	0.640	0.640	0.640
1234yf と比べた能力	106.6%	100.0%	76.7%	97.7%	107.3%	109.2%	111.1%
相対 COP	106.0%	100.0%	105.3%	106.4%	106.2%	106.0%	105.9%
相対圧力降下	76.9%	100.0%	117.9%	85.0%	74.8%	73.4%	72.1%

【表 8】

表 6: 14%R32 を含有する選択 R-32/R-1234ze(E)/R-134a ブレンドの理論性能データ

	R32 (% b/w)	R134a (% b/w)	R1234ze(E) (% b/w)	14	14	14	14	14	14	14	14
計算結果	134a	R1234yf	R1234 ze(E)	76	71	66	61	56	51	46	41
圧力比	5.79	5.24	5.75	5.76	5.74	5.72	5.70	5.68	5.67	5.66	5.65
体積効率	83.6%	84.7%	82.8%	83.6%	83.7%	83.8%	84.0%	84.1%	84.2%	84.3%	84.4%
凝縮器勾配	K	0.0	0.0	6.9	6.6	6.2	5.9	5.6	5.3	5.0	4.7
蒸発器勾配	K	0.0	0.0	4.2	4.0	3.9	3.7	3.6	3.4	3.2	3.0
蒸発器入口 T	°C	0.0	0.0	-2.1	-2.0	-1.9	-1.9	-1.8	-1.7	-1.6	-1.4
凝縮器出口 T	°C	55.0	55.0	55.0	51.6	51.7	51.9	52.0	52.2	52.4	52.6
凝縮器 P	bar	16.88	16.46	12.38	17.61	17.91	18.20	18.48	18.74	19.00	19.24
蒸発器 P	bar	2.92	3.14	2.15	3.05	3.12	3.18	3.24	3.30	3.35	3.40
COP	kJ/kg	123.76	94.99	108.63	130.06	130.13	130.24	130.41	130.64	130.95	131.33
吐出 T	°C	2.03	1.91	2.01	2.04	2.03	2.03	2.02	2.02	2.02	2.01
質量流量	kg/hr	174.53	227.39	198.83	166.07	165.99	165.84	165.63	165.34	164.95	164.47
体積流量	m³/hr	13.16	14.03	18.29	12.56	12.35	12.15	11.96	11.79	11.62	11.47
体積能力	kJ/m³	164.1	154.0	1181	1719	1749	1778	1806	1833	1858	1883
圧力降下	kPa/m	953	1239	1461	877	861	847	833	820	807	795
蒸発器出口の 気体密度	kg/m³	13.26	16.21	10.87	13.22	13.44	13.65	13.85	14.03	14.19	14.34
凝縮器入口の 気体密度	kg/m³	86.37	99.16	67.78	85.32	86.71	88.03	89.29	90.47	91.57	92.57
GWP (AR4)		1430	4	6	242	313	384	456	527	598	669
GWP (TAR)				6	212	276	341	406	470	535	600
F/(F+H)				0.667	0.635	0.635	0.635	0.635	0.636	0.636	0.636
1234yf と比べた能力		106.6%	100.0%	76.7%	97.7%	111.7%	113.6%	115.5%	117.3%	119.0%	120.7%
相対 COP		106.0%	100.0%	105.3%	106.5%	106.3%	106.1%	105.9%	105.7%	105.6%	105.5%
相対圧力降下		76.9%	100.0%	117.9%	85.0%	70.8%	69.5%	68.3%	67.2%	66.2%	64.1%

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 3/30
C 1 1 D 7/50

N

(74)代理人 100107342

弁理士 横田 修孝

(74)代理人 100111730

弁理士 伊藤 武泰

(74)代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

(72)発明者 ロバート、イー、ロー

イギリス国チェシャー、ランコーン、ザ、ヒース、ピー、オー、ボックス、13、ケアオブ、メキシケム、ユーケー、リミテッド

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 英国特許出願公開第02440258(GB, A)

特表2008-531836(JP, A)

米国特許出願公開第2008/0314073(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K