

(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  
2024年5月2日(02.05.2024)



(10) 国際公開番号

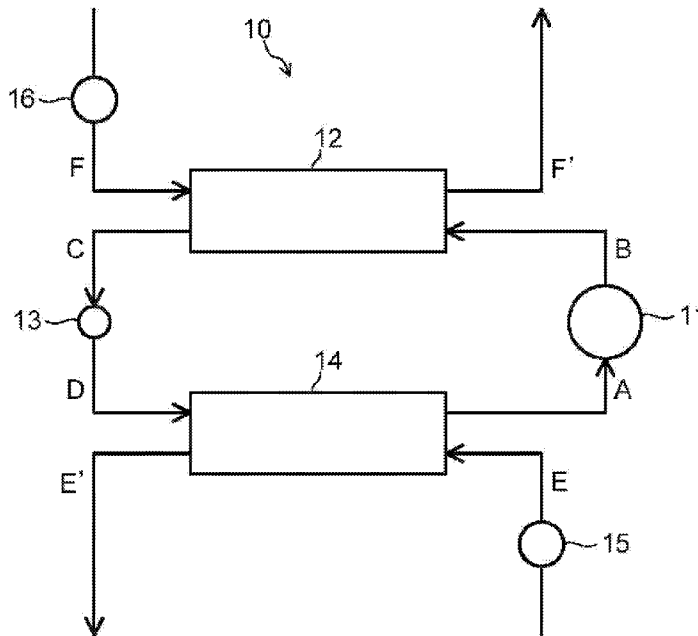
WO 2024/090387 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 5/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038220
- (22) 国際出願日: 2023年10月23日(23.10.2023)
- (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 2022-172710 2022年10月27日(27.10.2022) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 速水 洋輝 (HAYAMIZU, Hiroki);  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: HEAT CYCLE WORKING MEDIUM, AND HEAT CYCLE SYSTEM COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱サイクル用作動媒体及び熱サイクルシステム用組成物

[図1]



(57) Abstract: A heat cycle working medium containing trifluoroethylene, 1,1-difluoroethane, and trifluoriodomethane, wherein the ratio of 1,1-difluoroethane to the total of trifluoroethylene and 1,1-difluoroethane is 57.5 mass% or less, the ratio of trifluoriodomethane to the total of trifluoroethylene, 1,1-difluoroethane and trifluoriodomethane is 24.5 mass% or less, and the ratio of the total of trifluoroethylene, 1,1-difluoroethane and trifluoriodomethane to the entire heat cycle working medium is 75.0 mass% or more.

WO 2024/090387 A1

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,  
IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約 : トリフルオロエチレンと、1, 1-ジフルオロエタンと、トリフルオロヨードメタンと、を含む熱サイクル用作動媒体であって、トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとの合計に対する1, 1-ジフルオロエタンの割合が57.5質量%以下であり、トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとトリフルオロヨードメタンとの合計に対するトリフルオロヨードメタンの割合が24.5質量%以下であり、前記熱サイクル用作動媒体全体に対するトリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとトリフルオロヨードメタンとの合計割合が75.0質量%以上である、熱サイクル用作動媒体。

## 明 細 書

発明の名称：

熱サイクル用作動媒体及び熱サイクルシステム用組成物

技術分野

[0001] 本開示は、熱サイクル用作動媒体及び熱サイクルシステム用組成物に関する。

背景技術

[0002] 本開示において、ハロゲン化炭化水素については、化合物名の後の括弧内にその化合物の略称を記し、必要に応じて化合物名に代えてその略称を用いる。

[0003] 従来、冷凍機用冷媒、空調機器用冷媒、発電システム（廃熱回収発電等）用作動媒体、潜熱輸送装置（ヒートパイプ等）用作動媒体、二次冷却媒体等の熱サイクルシステム用の作動媒体としては、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン（CFC）、クロロジフルオロメタン等のヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）が用いられてきた。しかし、CFC及びHCFCは、成層圏のオゾン層への影響が指摘され、現在、規制の対象となっている。

[0004] このような経緯から、熱サイクルシステム用作動媒体としては、CFCやHCFCに代えて、オゾン層への影響が少ない、ジフルオロメタン（HFC-32）、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン（HFC-125）等のヒドロフルオロカーボン（HFC）が用いられるようになった。例えば、R410A（HFC-32とHFC-125との質量比1：1の擬似共沸混合冷媒）等は従来から広く使用されてきた冷媒である。しかし、HFCは、地球温暖化の原因となる可能性が指摘されている。

[0005] R410Aは、冷凍能力の高さからいわゆる業務用エアコンや家庭用エアコンと言われる空調機器等に広く用いられてきた。しかし、R410Aの地球温暖化係数（GWP）は2256と高い。そのため、低GWP作動媒体の

開発が求められている。この際、R410Aを単に置き換えて、これまで用いられてきた機器をそのまま使用し続けることを前提にした作動媒体の開発が求められている。

[0006] 特許文献1には、R410Aの代わりとなる作動媒体として、フルオロエタン（HFC-161）と、トリフルオロエチレン（HFO-1123）と、1,1-ジフルオロエタン（HFC-152a）と、トリフルオロヨードメタン（CF<sub>3</sub>I）と、含む組成物が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0007] 特許文献1：中国特許出願公開第113969139号明細書

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に開示された組成物を作動媒体として用いると、圧力損失が大きくなりやすい。圧力損失は、作動媒体が通過する経路の特性と、作動媒体自体の物性と、の両方に依存する。そのため、圧力損失が増大しにくい物性を有する作動媒体が求められる。

[0009] 本開示の一態様は、圧力損失の増大が抑制される熱サイクル用作動媒体及びこれを用いた熱サイクルシステム用組成物を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本開示は以下の態様を含む。

<1> トリフルオロエチレンと、1,1-ジフルオロエタンと、トリフルオロヨードメタンと、を含む熱サイクル用作動媒体であって、

トリフルオロエチレンと1,1-ジフルオロエタンとの合計に対する1,1-ジフルオロエタンの割合が57.5質量%以下であり、

トリフルオロエチレンと1,1-ジフルオロエタンとトリフルオロヨードメタンとの合計に対するトリフルオロヨードメタンの割合が24.5質量%以下であり、

前記熱サイクル用作動媒体全体に対するトリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとトリフルオロヨードメタンとの合計割合が75.0質量%以上である、

熱サイクル用作動媒体。

<2> トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとの合計に対する1, 1-ジフルオロエタンの割合が23.0質量%以下である、<1>に記載の熱サイクル用作動媒体。

<3> トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとの合計に対する1, 1-ジフルオロエタンの割合が11.9質量%以下である、<1>に記載の熱サイクル用作動媒体。

<4> トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとトリフルオロヨードメタンとの合計に対するトリフルオロヨードメタンの割合が19.0質量%以下である、<1>~<3>のいずれか1つに記載の熱サイクル用作動媒体。

<5> 前記熱サイクル用作動媒体の地球温暖化係数は、150以下である、<1>~<4>のいずれか1つに記載の熱サイクル用作動媒体。

<6> 前記熱サイクル用作動媒体の燃焼熱量は、15.000MJ/kg以下である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の熱サイクル用作動媒体。

<7> 前記熱サイクル用作動媒体の、蒸発温度を5℃、凝縮温度を40℃、過冷却度(S C)を5℃、過熱度(S H)を5℃、圧縮機効率を0.7とする基準冷凍サイクルに適用した際の蒸発器における蒸発の開始温度と完了温度の差で示される温度勾配が、7.0℃以下である、<1>~<6>のいずれか1つに記載の熱サイクル用作動媒体。

<8> <1>~<7>のいずれか1つに記載の熱サイクル用作動媒体を含む熱サイクルシステム用組成物。

## 発明の効果

[0011] 本開示の一態様によれば、圧力損失の増大が抑制される熱サイクル用作動

媒体及びこれを用いた熱サイクルシステム用組成物が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本開示の一実施形態における熱サイクルシステムの一例である冷凍サイクルシステムを示した概略構成図である。

[図2]図1の冷凍サイクルシステムにおける熱サイクル用作用媒体の状態変化を圧力-エンタルピ線図上に記載したサイクル図である。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示の実施形態について詳細に説明する。但し、本開示は以下の実施形態に限定されない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示を制限するものではない。

[0014] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の割合は、特に記載しない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の割合を意味する。

[0015] 本開示において実施形態を図面を参照して説明する場合、当該実施形態の構成は図面に示された構成に限定されない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0016] 本開示において、作用媒体のGWPは、気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第6次評価報告書の100年の値とする。また、混合物におけるGWPは、組成質量による加重平均とする。

[0017] 本開示において、作用媒体の燃焼熱量は、1molの作用媒体を化学量論的に酸素と完全燃焼させて得られた燃焼熱量の値を作用媒体1kgあたりの

燃焼熱量の値に換算して得られた値とし、下記仮定のもとで計算された理論値をいう。

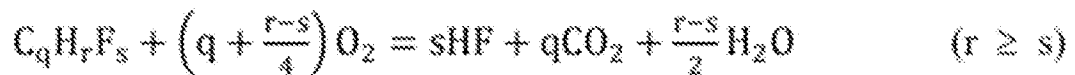
生成系及び反応系の化合物は、気体であると仮定する。

生成系の化合物である燃焼生成物は、HF (g)、CO<sub>2</sub> (g)、COF<sub>2</sub> (g) 及びH<sub>2</sub>O (g) とする。また、ヨウ素が物質の分子構造の一部である場合は、燃焼生成物としてI<sub>2</sub> (g) が追加される。

作動媒体の燃焼熱量を求める場合、作動媒体に含まれる各化合物を、各化合物を構成する原子に分解し、作動媒体中のモル比を考慮して、各原子を含む仮想物質を設定する。燃焼熱量は、その仮想物質の燃焼反応式を用いて計算される。なお、下記式におけるC<sub>q</sub>H<sub>r</sub>F<sub>s</sub>が、仮想物質に該当する。

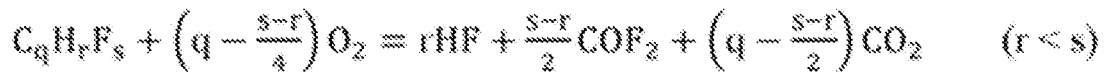
例えば、燃焼反応式は、物質中のH原子数 (r) とF原子数 (s) との大小で定義され、H原子数 (r) ≥ F原子数 (s) の場合の燃焼反応式は、下記式が用いられる。

[0018] [数1]



[0019] 一方、H原子数 (r) < F原子数 (s) の場合の燃焼反応式は、下記式が用いられる。

[0020] [数2]



[0021] [サイクル用作動媒体]

本開示の一実施形態における熱サイクル用作動媒体は、トリフルオロエチレン (HFO-1123) と、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-152a) と、トリフルオロヨードメタン (CF<sub>3</sub>I) と、を含み、HFO-1123とHFC-152aとの合計に対するHFC-152aの割合が57.5質量%以下であり、HFO-1123とHFC-152aとCF<sub>3</sub>Iとの合計に対するCF<sub>3</sub>Iの割合が24.5質量%以下であり、前記熱サイクル用作動

媒体全体に対するHFO-1123とHFC-152aとCF<sub>3</sub>Iとの合計割合が75.0質量%以上である。

[0022] 以下、熱サイクル用作動媒体を、単に「作動媒体」ともいう。また、HFO-1123とHFC-152aとの合計に対する割合を「対二成分割合」、HFO-1123とHFC-152aとCF<sub>3</sub>Iとの合計に対する割合を「対三成分割合」、作動媒体全体に対する割合を「対媒体割合」ともいう。

本実施形態の作動媒体は、HFO-1123とHFC-152aとCF<sub>3</sub>Iとの合計対媒体割合が前記範囲であり、かつ、HFC-152aの対二成分割合及びCF<sub>3</sub>Iの対三成分割合がそれぞれ前記範囲であることにより、圧力損失の増大が抑制される。具体的には、HFO-1123とHFC-152aとCF<sub>3</sub>Iとの合計対媒体割合、HFC-152aの対二成分割合、及びCF<sub>3</sub>Iの対三成分割合がそれぞれ前記範囲であることにより、後述する方法により求められる相対圧力損失 $RdP_{R410A}$ を1.50以下にすることを達成できる。圧力損失が増大すると、圧縮機の圧縮比が大きくなるため圧縮機動力が増えるとともに、低圧側圧力が低下して圧縮機吸入側の冷媒ガスの比重が小さくなるため冷却能力も低下する。そのため、後述するCOP等のサイクル性能において、実際のサイクル性能が理論サイクル性能よりも低下しやすくなる。これに対して、上記相対圧力損失 $RdP_{R410A}$ が1.50以下の作動媒体では、上記理論サイクル性能に対する実際のサイクル性能の低下が抑制される。

[0023] 本実施形態の作動媒体は、空調機器等に広く用いられてきたR410Aの代替として有用である。

前記の通り、R410Aは、高いサイクル性能を有するもののGWPが高いため、その代替として、高いサイクル性能を有しつつGWPの低い作動媒体が求められている。

[0024] サイクル性能は、作動媒体を熱サイクルシステムに適用する際に必要とされる性能であり、成績係数および単位体積当たりの能力で評価される。熱サイクルシステムが冷凍サイクルシステムの場合、能力は冷凍能力であり、冷

凍サイクルシステムにおける出力である。成績係数は、出力 (kW) を得るのに消費された動力 (kW) で該出力 (kW) を除した値であり、エネルギー消費効率に相当する。つまり、成績係数は、消費電力 1 kW あたりの能力である。成績係数の値が高いほど、少ない入力により大きな出力を得られる。以下、単位体積当たりの能力を「CAP」ともいい、成績係数を「COP」ともいう。

[0025] HFO-1123 は、GWP が低く、サイクル性能の中でも CAP が高いが、COP において改善の余地がある。

HFO-1123 の低い GWP と高い CAP とを生かしながら COP を改善する方法として、HFO-1123 と HFC-152a とを混合して用いることが考えられる。HFC-152a は、GWP が比較的 low、かつ、高い COP が得られる化合物であるため、COP の改善が期待できる。しかしながら、HFC-152a は、HFO-1123 と比べて高い燃焼性を有している。

[0026] ここで、燃焼性の高い化合物を含む作動媒体においては、混合時の組成である初期組成だけでなく、輸送等によって揮発及び漏洩した後の組成である漏洩組成においても、安全性の観点から、燃焼性が低いことが求められる。

そのため、燃焼性の高い化合物と燃焼性の低い化合物との混合物である作動媒体においては、混合物内において最も燃焼性の高い化合物を化合物 A としたとき、下記条件 1 又は条件 2 を満たすことが好ましい。

条件 1 : 混合物に含まれる化合物のうち、化合物 A の沸点が最も低い

条件 2 : 混合物が、化合物 A より燃焼性が低くかつ化合物 A より沸点が低い化合物 B と、化合物 A より燃焼性が低くかつ化合物 A より沸点が高い化合物 C と、を含む

上記条件 1 又は条件 2 を満たす作動媒体は、化合物 A より燃焼性が低くかつ化合物 A より沸点が高い化合物 C を含むため、輸送等によって揮発及び漏洩が起こっても、化合物 A または化合物 B の沸点が化合物 C より低いため、化合物 C が濃縮されやすく、化合物 A の濃縮は起こりにくい。そのため、初

期組成における燃焼性を考慮すればよく、混合物である作動媒体における組成の選択が容易となる。

[0027] HFO-1123及びHFC-152aからなる作動媒体では、最も燃焼性の高いHFC-152aの沸点が $-24^{\circ}\text{C}$ であり、HFC-152aよりも燃焼性の低いHFO-1123の沸点が $-61^{\circ}\text{C}$ であるため、前記条件1及び条件2を満たさない。

そこで、本実施形態では、HFC-152aよりも燃焼性が低くかつ沸点が高い化合物として、沸点が $-22^{\circ}\text{C}$ である $\text{CF}_3\text{I}$ を用いる。 $\text{CF}_3\text{I}$ は、GWPが低く、オゾン層破壊係数が極めて低く、かつ、燃焼熱量も低い化合物である。そのため、本実施形態の作動媒体は、オゾン層への影響を抑えるとともに、前記条件2を満たしつつ、HFO-1123の低いGWP及び高いCAPとHFC-152aの高いCOPとを生かしながら、燃焼熱量を抑えられる。

一方、 $\text{CF}_3\text{I}$ を用いると、組成によっては圧力損失が増大しやすい物性を有する作動媒体となる場合がある。これに対して本実施形態の作動媒体は、前記の通りHFO-1123とHFC-152aと $\text{CF}_3\text{I}$ との合計対媒体割合が前記範囲であり、かつ、HFC-152aの対二成分割合及び $\text{CF}_3\text{I}$ の対三成分割合がそれぞれ前記範囲であるため、圧力損失の増大が抑制される物性を有する。

[0028] <対二成分割合及び対三成分割合>

本実施形態の作動媒体は、前記の通り、HFC-152aの対二成分割合が57.5質量%以下であり、かつ、 $\text{CF}_3\text{I}$ の対三成分割合が24.5質量%以下である。

HFC-152aの対二成分割合は、前記の通り57.5質量%以下であり、後述する蒸発器の温度勾配を低減する観点から、23.0質量%以下が好ましく、11.9質量%以下がより好ましい。HFC-152aの対二成分割合が23.0質量%以下であると、後述する方法により求められる蒸発器の温度勾配を $7.0^{\circ}\text{C}$ 以下とすることが実現できる。また、HFC-15

2 a の対二成分割合が 11.9 質量%以下であると、後述する方法により求められる蒸発器の温度勾配を 5.0℃以下とすることが実現できる。

HFC-152a の対二成分割合は、作動媒体の COP を向上する観点から、2.0 質量%以上が好ましく、3.0 質量%以上がより好ましく、5.0 質量%以上がさらに好ましい。

[0029] CF<sub>3</sub>I の対三成分割合は、前記の通り 24.5 質量%以下であり、圧力損失の増大を抑制する観点から、19.0 質量%以下が好ましく、15.0 質量%以下がより好ましい。CF<sub>3</sub>I の対三成分割合を 24.5 質量%以下とすることで、後述する方法により求められる相対圧力損失  $RdP_{R410A}$  を 1.50 以下とすることが実現可能となる。

また、CF<sub>3</sub>I の対三成分割合は、燃焼性低減の観点から、5 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましい。

HFC-152a の対三成分割合は、作動媒体の COP を向上する観点から、1.5 質量%以上が好ましく、4.0 質量%以上がより好ましく、5.0 質量%以上がさらに好ましい。また、HFC-152a の対三成分割合は、燃焼性低減の観点から、54.6 質量%以下が好ましく、50.0 質量%以下がより好ましく、45.0 質量%以下がさらに好ましい。

HFO-1123 の対三成分割合は、作動媒体の CAP を向上する観点から、32.1 質量%以上が好ましく、35.0 質量%以上がより好ましく、40.0 質量%以上がさらに好ましい。また、HFO-1123 の対三成分割合は、作動媒体の COP を向上する観点から、93.1 質量%以下が好ましく、90.0 質量%以下がより好ましく、85.0 質量%以下がさらに好ましい。

[0030] <任意成分>

本開示の作動媒体は、必要に応じて、HFO-1123、HFC-152a、及び CF<sub>3</sub>I の他に、通常作動媒体として用いられる任意成分である化合物を、任意に含有してもよい。ただし、HFO-1123、HFC-152a、及び CF<sub>3</sub>I の合計対媒体割合は、75.0 質量%以上であり、80.0

質量%以上が好ましく、90.0質量%以上がより好ましく、95.0質量%以上がさらに好ましい。上記合計対媒体割合が75.0質量%以上であることにより、HFC-152aの対二成分割合を57.5質量%以下かつCF<sub>3</sub>Iの対三成分割合を24.5質量%以下とすることで後述する相対圧力損失 $RdP_{R410A}$ を1.50以下とできる。また、上記合計対媒体割合が75.0質量%以上であることにより、オゾン層への影響抑制、GWPの低減、及び燃焼熱量の低減を実現しつつ、高いCAPと高いCOPとを両立しやすくなる。

[0031] 上記任意成分としては、例えば、HFC-152a以外のHFC、HFO-1123及びHFO-1234ze(E)以外のHFO、これら以外のHFO-1123とともに気化、液化する他の成分等が挙げられる。

任意成分としてのHFCとしては、トリフルオロエタン、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、ヘプタフルオロシクロペンタン等が挙げられる。任意成分としてのHFOとしては、1,2-ジフルオロエチレン(HFO-1132)、2-フルオロプロペン(HFO-1261yf)、1,1,2-トリフルオロプロペン(HFO-1243yc)、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(HFO-1225ye)、3,3,3-トリフルオロプロペン(HFO-1243zf)等が挙げられる。

[0032] また、上記HFCおよびHFO以外の任意成分としては、プロピレン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン等の炭化水素、1,1-ジクロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(CFO-1214ya)、1,3-ジクロロ-1,2,3,3-テトラフルオロプロペン(CFO-1214yb)、1,2-ジクロロ-1,2-ジフルオロエチレン(CFO-1112)等のクロロフルオロオレフィン(CFO)、1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224yd)、1-クロロ-1,2-ジフルオロエチレン(HCFO-1122)

等のヒドロクロロフルオロオレフィン（HCF O）等が挙げられる。任意成分としてはオゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が小さい成分が好ましい。

[0033] 本開示の作動媒体は、作動媒体全体の燃焼熱量を低減させる観点から、単体の燃焼熱量（HOC）が16,600MJ/kg以上である任意成分を実質的に含まないことが好ましい。具体的には、単体の燃焼熱量が16,600MJ/kg以上である任意成分の対媒体割合は、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましい。単体の燃焼熱量が16,600MJ/kg以上である任意成分としては、例えばフルオロエタン（HFC-161）等が挙げられる。

本開示の作動媒体は、作動媒体全体のGWPを低減させる観点から、単体のGWPが150より大きい任意成分を実質的に含まないことが好ましい。具体的には、単体のGWPが150より大きい任意成分の対媒体割合は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.1質量%以下が極めて好ましい。単体のGWPが150より大きい任意成分としては、例えばジフルオロメタン（HFC-32）等が挙げられる。

[0034] <対媒体割合>

CF<sub>3</sub>Iの対媒体割合は、圧力損失の増大を抑制する観点から、24.5質量%以下が好ましく、19.0質量%以下がより好ましく、15.0質量%以下がより好ましい。また、CF<sub>3</sub>Iの対媒体割合は、燃焼性低減の観点から、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。

HFC-152aの対媒体割合は、作動媒体のCOPを向上する観点から、1.5質量%以上が好ましく、4.0質量%以上がより好ましく、5.0質量%以上がさらに好ましい。また、HFC-152aの対媒体割合は、燃焼性低減の観点から、54.6質量%以下が好ましく、50.0質量%以下がより好ましく、45.0質量%以下がさらに好ましい。

HFO-1123の対媒体割合は、作動媒体のCAPを向上する観点から

、32.1質量%以上が好ましく、35.0質量%以上がより好ましく、40.0質量%以上がさらに好ましい。また、HFO-1123の対媒体割合は、作動媒体のCOPを向上する観点から、93.1質量%以下が好ましく、90.0質量%以下がより好ましく、85.0質量%以下がさらに好ましい。

[0035] <作動媒体のGWP及びHOC>

作動媒体のGWPは、作動媒体の地球温暖化への影響を少なくする観点から、低いほど好ましい。作動媒体のGWPは、150以下が好ましく、100以下がより好ましく、50以下がさらに好ましく、25以下が特に好ましい。

作動媒体の燃焼熱量は、少ないほど好ましい。作動媒体の燃焼熱量（HOC）は、15.000MJ/kg以下が好ましく、13.000MJ/kg以下がより好ましく、11.000MJ/kg以下がさらに好ましく、10.000MJ/kg以下が特に好ましい。

[0036] <温度勾配（TG）>

本開示の作動媒体は、沸点の大きく異なる化合物の混合物であるため、温度勾配を有する。

ここで、上記温度勾配は、混合物の作動媒体における使用可能性をはかる指標となる値であり、熱交換器、例えば、蒸発器における蒸発の、または凝縮器における凝縮の、開始温度と終了温度が異なる性質、と定義され、「温度グライド」ともいう。共沸混合媒体においては温度勾配が0であり、R410Aのような擬似共沸混合物では温度勾配が極めて0に近い。

作動媒体の温度勾配が大きいと、例えば、蒸発器における入口温度が低下することで着霜の可能性が大きくなることがある。また、熱サイクルシステムにおいては、熱交換効率の向上をはかるために熱交換器を流れる作動媒体と水及び空気等の熱源流体とを対向流にすることが一般的である。そして、安定運転状態においては、該熱源流体の温度差が小さい。そのため、作動媒体の温度勾配が大きい場合、エネルギー効率のよい熱サイクルシステムを得

ることが困難である。このため、温度勾配の小さい作動媒体が望まれる。

[0037] 作動媒体の、蒸発温度を $5^{\circ}\text{C}$ 、凝縮温度を $40^{\circ}\text{C}$ 、過冷却度（SC）を $5^{\circ}\text{C}$ 、過熱度（SH）を $5^{\circ}\text{C}$ 、圧縮機効率を0.7とする基準冷凍サイクルに適用した際の蒸発器における蒸発の開始温度と完了温度の差で示される温度勾配（TG）は、 $7.0^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $6.5^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $6.0^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $5.0^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましい。

ここで、上記蒸発温度は蒸発開始温度と蒸発完了温度との平均温度であり、上記凝縮温度は凝縮開始温度と凝縮完了温度との平均温度である。以下、作動媒体の、蒸発温度を $5^{\circ}\text{C}$ 、凝縮温度を $40^{\circ}\text{C}$ 、過冷却度（SC）を $5^{\circ}\text{C}$ 、過熱度（SH）を $5^{\circ}\text{C}$ 、圧縮機効率を0.7とする基準冷凍サイクルに適用した際の蒸発器における蒸発の開始温度と完了温度の差で示される温度勾配を、「蒸発器の温度勾配」ともいう。

[0038] なお、上記蒸発器の温度勾配は、蒸発器における蒸発開始温度と完了温度の差異として算出される値であり、後述する冷凍サイクルシステムにおいて下記温度条件を採用した基準冷凍サイクルを用いて測定される値である。

（基準冷凍サイクルの温度条件）

蒸発温度： $5^{\circ}\text{C}$ （ただし、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度）

凝縮温度： $40^{\circ}\text{C}$ （ただし、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度）

過冷却度（SC）： $5^{\circ}\text{C}$

過熱度（SH）： $5^{\circ}\text{C}$

圧縮機効率：0.7

[0039] 作動媒体における蒸発器の温度勾配は、HFO-1123とHFC-152aと $\text{CF}_3\text{I}$ との混合割合により異なる。

[0040] <作動媒体のCAP及びCOP>

本開示の作動媒体における、R410Aに対する相対冷凍能力 $\text{RCAP}_{\text{R410A}}$ は、0.67以上が好ましく、0.70以上がより好ましく、0.75以上がさらに好ましい。相対冷凍能力 $\text{RCAP}_{\text{R410A}}$ は、R410Aの冷凍能力を $\text{CAP}_{\text{R410A}}$ とし、本開示の作動媒体における冷凍能力を $\text{CAP}_A$ としたと

き、 $CAP_A / CAP_{R410A}$ で表される値である。

なお、上記冷凍能力 $CAP$ は、蒸発器の単位体積当たりの冷凍能力であり、圧縮機吸入飽和ガス密度と蒸発潜熱の積として算出される。具体的には、冷凍能力 $CAP$ は、前述の基準冷凍サイクルを用いて、後述する方法により求める値である。なお、単位体積当たりの冷凍能力である $CAP$ と体積流量の積が、サイクルシステムにおける出力 $Q$  (kW) に相当する。本開示では $R410A$ に対する相対冷凍能力を示している。

[0041] 本開示の作動媒体における、 $R410A$ に対する相対成績係数 $RCOP_{R410A}$ は、0.96以上が好ましく、0.97以上がより好ましく、0.98以上がさらに好ましい。相対成績係数 $RCOP_{R410A}$ は、 $R410A$ の成績係数を $COP_{R410A}$ とし、本開示の作動媒体における成績係数を $COP_A$ としたとき、 $COP_A / COP_{R410A}$ で表される値である。

また、成績係数 $COP$ は、出力 $Q$  (kW) を得るのに消費された動力 $P$  (kW) で、該出力 $Q$  (kW) を除した値であり、エネルギー消費効率に相当する。 $COP$ の値が高いほど、少ない入力により大きな出力が得られる。具体的には、成績係数 $COP$ は、前述の基準冷凍サイクルを用いて、後述する方法のうち、圧縮機効率を考慮した式により求めた値である。本開示では $R410A$ に対する相対成績係数を示している。

[0042] <圧力損失>

本開示の作動媒体における、 $R410A$ に対する相対圧力損失 $RdP_{R410A}$ は、1.5以下が好ましく、1.43以下がより好ましく、1.4以下がさらに好ましい。相対圧力損失 $RdP_{R410A}$ は、 $R410A$ がある経路を通過する際の圧力損失を $dP_{R410A}$ とし、本開示の作動媒体が同じ経路を通過する際の圧力損失を $dP_A$ としたとき、 $dP_A / dP_{R410A}$ で表される値である。

[0043] ここで、圧力損失は冷凍サイクルにおける凝縮圧力を上げ、蒸発圧力を下げることによって性能を低下させる要因である。圧力損失 $\Delta P_{loss}$ は、冷凍サイクル内の凝縮器、蒸発器、及び接続配管内の管内流れにおける摩擦から生じており、摩擦係数 $f$  (—)、長さ $L$  (m)、直径 $d$  (m)、蒸発器能力 $\Phi_0$  (k

W)、蒸発潜熱 $W_r$  (kJ/kg)、比体積 $\nu_s$  (m<sup>3</sup>/kg)を用いて、下式(13)で表される。なお、上記蒸発器能力 $\Phi_0$  (kW)は、前述の出力Q (kW)に相当する。

[0044] [数3]

$$\Delta P_{loss} = \left( f \times \frac{L}{2d^5} \times \Phi_0^2 \right) \times \left( \frac{\nu_s}{W_r^2} \right) \quad \text{---式 (13)}$$

[0045] ここで式の前半の括弧内は、冷凍サイクルを構成する部品寸法、性能の仕様によって決まる。一方、後半の括弧内は、冷媒の熱物性で決まるため、機器仕様、機器性能が同一である場合は、後半の括弧内について考慮すべきである。よって、圧力損失は冷媒の比体積が小さく、蒸発潜熱が大きいほど小さくなり、冷媒の比体積が大きくなり、蒸発潜熱が小さいほど大きくなる。圧力損失が小さいほど、仕事損失が小さくなるため、機器性能が向上する。

なお、本開示において、圧力損失は、式の後半の括弧内を示し、R410Aに対する相対圧力損失 $RdP_{R410A}$ にて示す。

[0046] [熱サイクルシステム用組成物]

本開示の一実施形態における熱サイクルシステム用組成物は、前述の熱サイクル用作動媒体を含み、必要に応じて他の成分を含んでもよい。

前述の熱サイクル用作動媒体の熱サイクルシステムへの適用に際して、例えば、前述の熱サイクル用作動媒体を冷凍機油と混合して、本実施形態の熱サイクルシステム用組成物として使用できる。前述の熱サイクル用作動媒体と冷凍機油とを含む本実施形態の熱サイクルシステム用組成物は、これら以外にさらに、安定剤、漏れ検出物質等の公知の添加剤を含有してもよい。

[0047] (冷凍機油)

冷凍機油としては、従来からハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステム用組成物に用いられる公知の冷凍機油が特に制限なく採用できる。冷凍機油として具体的には、含酸素系合成油(エステル系冷凍機油、エーテル系冷凍機油等)、フッ素系冷凍機油、鋳物系冷凍機油、炭化水素系合成油等が挙げられる。

[0048] エステル系冷凍機油としては、二塩基酸エステル油、ポリオールエステル油、コンプレックスエステル油、ポリオール炭酸エステル油等が挙げられる。

[0049] 二塩基酸エステル油としては、炭素数5以上10以下の二塩基酸（グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等）と、直鎖または分枝アルキル基を有する炭素数1以上15以下の一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール等）とのエステルが好ましい。二塩基酸エステル油としては、具体的には、グルタル酸ジトリデシル、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジトリデシル、セバシン酸ジ（3-エチルヘキシル）等が挙げられる。

[0050] ポリオールエステル油としては、ジオール（エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1,7-ヘプタンジオール、1,12-ドデカンジオール等）または水酸基を3以上20以下有するポリオール（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、ペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトール、ソルピタン、ソルビトールグリセリン縮合物等）と、炭素数6以上20以下の脂肪酸（ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸等の直鎖もしくは分枝の脂肪酸、または $\alpha$ 炭素原子が4級であるいわゆるネオ酸等）とのエステルが好ましい。なお、これらのポリオールエステル油は、遊離の水酸基を有していてもよい。

[0051] ポリオールエステル油としては、ヒンダードアルコール（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、ペンタエリスリトール等）のエステル（トリメチロールプロパン

トリペラルゴネート、ペンタエリスリトール 2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート等) が好ましい。

[0052] コンプレックスエステル油とは、脂肪酸および二塩基酸と、一価アルコールおよびポリオールとのエステルである。脂肪酸、二塩基酸、一価アルコール、ポリオールとしては、上述と同様のものを用いられる。

[0053] ポリオール炭酸エステル油とは、炭酸とポリオールとのエステルである。ポリオールとしては、上述と同様のジオールや上述と同様のポリオールが挙げられる。また、ポリオール炭酸エステル油としては、環状アルキレンカーボネートの開環重合体であってもよい。

[0054] エーテル系冷凍機油としては、ポリビニルエーテル油やポリオキシアルキレン油が挙げられる。

[0055] ポリビニルエーテル油としては、アルキルビニルエーテルなどのビニルエーテルモノマーを重合して得られたもの、ビニルエーテルモノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合して得られた共重合体がある。

[0056] ビニルエーテルモノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとしては、エチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、各種アルキル置換スチレン等が挙げられる。オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0058] ポリビニルエーテル共重合体は、ブロックまたはランダム共重合体のいずれであってもよい。ポリビニルエーテル油は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0059] ポリオキシアルキレン油としては、ポリオキシアルキレンモノオール、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリオキシアルキレンモノオールやポリオ

キシアルキレンポリオール、アルキルエーテル化物、ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールのエステル化物等が挙げられる。

[0060] ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールは、水酸化アルカリなどの触媒の存在下、水や水酸基含有化合物などの開始剤に炭素数2以上4以下のアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド等）を開環付加重合させる方法等により得られたものが挙げられる。また、ポリアルキレン鎖中のオキシアルキレン単位は、1分子中において同一であってもよく、2種以上のオキシアルキレン単位が含まれていてもよい。1分子中に少なくともオキシプロピレン単位が含まれることが好ましい。

[0061] 反応に用いる開始剤としては、水、メタノールやブタノール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタエリスリトール、グリセロール等の多価アルコールが挙げられる。

[0062] ポリオキシアルキレン油としては、ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールの、アルキルエーテル化物やエステル化物が好ましい。また、ポリオキシアルキレンポリオールとしては、ポリアルキレングリコールが好ましい。特に、ポリグリコール油と呼ばれる、ポリアルキレングリコールの末端水酸基がメチル基等のアルキル基でキャップされた、ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル化物が好ましい。

[0063] フッ素系冷凍機油としては、合成油（後述する鉱物油、ポリ $\alpha$ -オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等。）の水素原子をフッ素原子に置換した化合物、ペルフルオロポリエーテル油、フッ素化シリコン油等が挙げられる。

[0064] 鉱物系冷凍機油としては、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られた冷凍機油留分を、精製処理（溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろ、接触脱ろ、水素化精製、白土処理等）を適宜組み合わせて精製したパラフィン系鉱物油、ナフテン系鉱物油等が挙げられる。

- [0065] 炭化水素系合成油としては、ポリ $\alpha$ -オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等が挙げられる。
- [0066] 冷凍機油は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0067] 冷凍機油としては、熱サイクル用作動媒体との相溶性の点から、ポリオールエステル油、ポリビニルエーテル油およびポリグリコール油から選ばれる1種以上が好ましい。
- [0068] 熱サイクルシステム用組成物における、冷凍機油の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、熱サイクル用作動媒体100質量部に対して、10質量部以上100質量部以下が好ましく、20質量部以上50質量部以下がより好ましい。
- [0069] (添加剤)
- 熱サイクルシステム用組成物が任意に含有する安定剤は、熱および酸化に対する熱サイクル用作動媒体の安定性を向上させる成分である。安定剤としては、従来からハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに熱サイクルシステムに用いられる公知の安定剤、例えば、耐酸化性向上剤、耐熱性向上剤、金属不活性剤等が特に制限なく採用できる。
- [0070] 耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤としては、N, N'-ジフェニルフェニレンジアミン、p-オクチルジフェニルアミン、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、N-(p-ドデシル)フェニル-2-ナフチルアミン、ジ-1-ナフチルアミン、ジ-2-ナフチルアミン、N-アルキルフェノチアジン、6-(t-ブチル)フェノール、2, 6-ジ-(t-ブチル)フェノール、4-メチル-2, 6-ジ-(t-ブチル)フェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-t-ブチルフェノール)等が挙げられる。耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0071] 金属不活性剤としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メルカ

プトベンズチアゾール、2, 5-ジメチルカプトチアジアゾール、サリシリジン-プロピレンジアミン、ピラゾール、ベンゾトリアゾール、トルトリアゾール、2-メチルベンズアミダゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、メチレンビス-ベンゾトリアゾール、有機酸またはそれらのエステル、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、有機酸または無機酸のアミン塩、複素環式窒素含有化合物、アルキル酸ホスフェートのアミン塩またはそれらの誘導体等が挙げられる。

[0072] 熱サイクルシステム用組成物における、安定剤の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、熱サイクル用作動媒体100質量部に対して、5質量部以下が好ましく、1質量部以下がより好ましい。

[0073] 熱サイクルシステム用組成物が任意に含有する漏れ検出物質としては、紫外線蛍光染料、臭気ガスや臭いマスキング剤等が挙げられる。

[0074] 紫外線蛍光染料としては、米国特許第4249412号明細書、特表平10-502737号公報、特表2007-511645号公報、特表2008-500437号公報、特表2008-531836号公報に記載されたもの等、従来、ハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステムに用いられる公知の紫外線蛍光染料が挙げられる。

[0075] 臭いマスキング剤としては、特表2008-500437号公報、特表2008-531836号公報に記載されたもの等、従来からハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステムに用いられる公知の香料が挙げられる。

[0076] 漏れ検出物質を用いる場合には、熱サイクル用作動媒体への漏れ検出物質の溶解性を向上させる可溶化剤を用いてもよい。

[0077] 可溶化剤としては、特表2007-511645号公報、特表2008-500437号公報、特表2008-531836号公報に記載されたもの等が挙げられる。

[0078] 熱サイクルシステム用組成物における、漏れ検出物質の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、熱サイクル用作動媒体10

0質量部に対して、2質量部以下が好ましく、0.5質量部以下がより好ましい。

[0079] [熱サイクルシステム]

本開示の一実施形態における熱サイクルシステムは、前述の熱サイクルシステム用組成物を用いたシステムである。本実施形態の熱サイクルシステムは、凝縮器で得られる温熱を利用するヒートポンプシステムであってもよく、蒸発器で得られる冷熱を利用する冷凍サイクルシステムであってもよい。

[0080] 本実施形態の熱サイクルシステムとして、具体的には、冷凍・冷蔵機器、空調機器、発電システム、熱輸送装置および二次冷却機等が挙げられる。なかでも、本実施形態の熱サイクルシステムは、より高温の作動環境でも安定してかつ安全に熱サイクル性能を発揮できるため、屋外等に設置されることが多い空調機器として用いられることが好ましい。また、本実施形態の熱サイクルシステムは、冷凍・冷蔵機器として用いられることも好ましい。

[0081] 空調機器として、具体的には、家庭用エアコン（ルームエアコン、ハウジングエアコン等）、業務用エアコン（店舗用パッケージエアコン、ビル用パッケージエアコン、設備用パッケージエアコン等）、ガスエンジンヒートポンプ、列車用空調装置、自動車用空調装置等が挙げられる。

自動車用空調装置は、ガソリン車用空調機器、ハイブリッド自動車用空調機器、電気自動車用空調機器、又は水素自動車用空調機器が好ましく、電気自動車用空調機器がより好ましい。

[0082] 冷凍・冷蔵機器として、具体的には、ショーケース（内蔵型ショーケース、別置型ショーケース等）、業務用冷凍・冷蔵庫、自動販売機、製氷機等が挙げられる。

[0083] 発電システムとしては、ランキンサイクルシステムによる発電システムが好ましい。発電システムとして、具体的には、蒸発器において地熱エネルギー、太陽熱、50℃以上200℃以下程度の中～高温度域廃熱等により作動媒体を加熱し、高温高压状態の蒸気となった作動媒体を膨張機にて断熱膨張させ、該断熱膨張によって発生する仕事によって発電機を駆動させ、発電を

行うシステムが例示される。

[0084] 熱輸送装置としては、潜熱輸送装置が好ましい。潜熱輸送装置としては、装置内に封入された作動媒体の蒸発、沸騰、凝縮等の現象を利用して潜熱輸送を行うヒートパイプおよび二相密閉型熱サイフォン装置が挙げられる。ヒートパイプは、半導体素子や電子機器の発熱部の冷却装置等、比較的小型の冷却装置に適用される。二相密閉型熱サイフォン装置は、ウィッグを必要とせず構造が簡単であることから、ガス-ガス型熱交換器、道路の融雪促進および凍結防止等に広く利用される。

[0085] 図1は、本実施形態の熱サイクルシステムの一例である冷凍サイクルシステムを示した概略構成図である。以下、図1に示す冷凍サイクルシステムを用いて、所定の熱サイクル用作動媒体の冷凍能力および成績係数を求める方法について説明する。

[0086] 図1に示すように、冷凍サイクルシステム10は、熱サイクル用作動媒体の蒸気Aを圧縮して高温高圧の熱サイクル用作動媒体の蒸気Bとする圧縮機11と、圧縮機11から排出された熱サイクル用作動媒体の蒸気Bを冷却し、液化して低温高圧の熱サイクル用作動媒体Cとする凝縮器12と、凝縮器12から排出された熱サイクル用作動媒体Cを膨張させて低温低圧の熱サイクル用作動媒体Dとする膨張弁13と、膨張弁13から排出された熱サイクル用作動媒体Dを加熱して高温低圧の熱サイクル用作動媒体の蒸気Aとする蒸発器14と、蒸発器14に負荷流体Eを供給するポンプ15と、凝縮器12に流体Fを供給するポンプ16とを具備する。

[0087] 冷凍サイクルシステム10においては、以下の(i)～(iv)のサイクル(冷凍サイクル)が繰り返される。

[0088] (i) 蒸発器14から排出された熱サイクル用作動媒体の蒸気Aを圧縮機11にて圧縮して高温高圧の熱サイクル用作動媒体の蒸気Bとする。以下、「AB過程」という。

(ii) 圧縮機11から排出された熱サイクル用作動媒体の蒸気Bを凝縮器12にて流体Fによって冷却し、液化して低温高圧の熱サイクル用作動媒

体Cとする。この際、流体Fは加熱されて流体F'となり、凝縮器12から排出される。以下、「BC過程」という。

(iii) 凝縮器12から排出された熱サイクル用作動媒体Cを膨張弁13にて膨張させて低温低圧の熱サイクル用作動媒体Dとする。以下、「CD過程」という。

(iv) 膨張弁13から排出された熱サイクル用作動媒体Dを蒸発器14にて負荷流体Eによって加熱して高温低圧の熱サイクル用作動媒体の蒸気Aとする。この際、負荷流体Eは冷却されて負荷流体E'となり、蒸発器14から排出される。以下、「DA過程」という。

[0089] 冷凍サイクルシステム10は、断熱・等エントロピ変化、等エンタルピ変化および等圧変化からなるサイクルシステムである。図2は、図1の冷凍サイクルシステム10における熱サイクル用作動媒体の状態変化を圧力-エンタルピ線図上に記載したサイクル図である。熱サイクル用作動媒体の状態変化を、図2に示される圧力-エンタルピ線（曲線）図上に記載すると、A、B、C、Dを頂点とする台形として表される。

[0090] AB過程は、圧縮機11で断熱圧縮を行い、高温低圧の熱サイクル用作動媒体の蒸気Aを高温高圧の熱サイクル用作動媒体の蒸気Bとする過程であり、図2においてAB線で示される。後述のとおり、熱サイクル用作動媒体の蒸気Aは過熱状態で圧縮機11に導入され、得られる熱サイクル用作動媒体の蒸気Bも過熱状態の蒸気である。圧縮機吸入ガス密度は、図2においてAの状態の密度( $\rho_s$ )である。圧縮機吐出ガス圧力（吐出圧力）は、図2においてBの状態の圧力( $P_x$ )であり、冷凍サイクルにおける最高圧力である。なお、BC過程は等圧冷却であることから吐出圧力は凝縮圧力( $P_c$ )と同じ値を示す。よって、図2においては、便宜上、凝縮圧力を $P_x$ と示している。

[0091] BC過程は、凝縮器12で等圧冷却を行い、高温高圧の熱サイクル用作動媒体の蒸気Bを低温高圧の熱サイクル用作動媒体Cとする過程であり、図2においてBC線で示される。この際の圧力が凝縮圧である。圧力-エンタル

ピ線とBC線の交点のうち、高エンタルピ側の交点 $T_1$ が凝縮温度であり、低エンタルピ側の交点 $T_2$ が凝縮沸点温度である。ここで、前記凝縮器の温度勾配は、 $T_1$ と $T_2$ との差として示される。

[0092] CD過程は、膨張弁13で等エンタルピ膨張を行い、低温高圧の熱サイクル用作動媒体Cを低温低圧の熱サイクル用作動媒体Dとする過程であり、図2においてCD線で示される。なお、低温高圧の熱サイクル用作動媒体Cにおける温度を $T_3$ で示せば、 $T_2 - T_3$ が(i)～(iv)のサイクルにおける熱サイクル用作動媒体の過冷却度(SC)となる。

[0093] DA過程は、蒸発器14で等圧加熱を行い、低温低圧の熱サイクル用作動媒体Dを高温低圧の熱サイクル用作動媒体の蒸気Aに戻す過程であり、図2においてDA線で示される。この際の圧力が蒸発圧力( $P_y$ )である。圧力-エンタルピ線とDA線の交点のうち、高エンタルピ側の交点 $T_6$ は蒸発温度である。熱サイクル用作動媒体の蒸気Aの温度を $T_7$ で示せば、 $T_7 - T_6$ が(i)～(iv)のサイクルにおける熱サイクル用作動媒体の過熱度(SH)となる。なお、 $T_4$ は熱サイクル用作動媒体Dの温度を示し、 $T_5$ は過冷却度(SC)が0である場合の作動媒体Dの温度を示す。ここで、前記蒸発器の温度勾配は、 $T_6$ と $T_4$ との差として示される。

[0094] 熱サイクル用作動媒体のCAPとCOPは、熱サイクル用作動媒体のA(蒸発後、高温低圧)、B(圧縮後、高温高圧)、C(凝縮後、低温高圧)、D(膨張後、低温低圧)の各状態における各エンタルピ、 $h_A$ 、 $h_B$ 、 $h_C$ 、及び $h_D$ 、並びに冷媒質量循環量 $q_{mr}$ を用いると、下記式(5)～(8)からそれぞれ求められる。なお、配管、熱交換器における圧力損失はないものとする。また、下記式(5)～(8)においては、後述する圧縮機の損失仕事がないものとし、圧縮機効率を考慮していない。

[0095] 熱サイクル用作動媒体のサイクル性能(CAP及びCOP)は、National Institute of Science and Technology (NIST)

Reference Fluid Thermodynamic and

Transport Properties Database (REFPROP 10.0) を用いて、上記条件で作動媒体の冷凍サイクル理論計算を実施することにより求める。なお、HFO-1123の物性データについては、Akasaka, R., Higashi, Y., Sakoda, N., Fukuda, S., and Lemmon, E.W., Thermodynamic properties of trifluoroethene (R1123): (  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$  ) behavior and fundamental equation of state, International Journal of Refrigeration., 2020, 119, 457-467、に記載の値を用いる。

$$[0096] \quad CAP = (h_A - h_D) \times \rho_s \quad \dots \text{式 (5)}$$

$$COP = Q/P = (q_{mr} \times (h_A - h_D)) / (q_{mr} \times (h_B - h_A)) = (h_A - h_D) / (h_B - h_A) \quad \dots \text{式 (6)}$$

$$Q = q_{mr} \times (h_A - h_D) \quad \dots (7)$$

$$P = q_{mr} \times (h_B - h_A) \quad \dots (8)$$

上記式 (5) ~ (8) 中、 $\rho_s$  は圧縮機吸入ガス密度 ( $\text{kg/m}^3$ )、 $Q$  は出力 ( $\text{kW}$ )、 $P$  は動力 ( $\text{kW}$ ) を表す。

[0097] なお、圧縮機の損失仕事が熱として作動媒体に加えられる場合、圧縮機効率を  $\eta$  とすると、AB工程後の作動媒体蒸気  $B'$  (圧縮後、高温高圧) の状態におけるエンタルピ  $h_{B'}$  は、 $h_A$ 、 $h_B$ 、及び  $\eta$  を用いて下記式 (9) で表される。

$$h_{B'} = h_A + (h_B - h_A) / \eta \quad \dots (9)$$

また、圧縮機効率を考慮するとCOP及びPは下記式 (10) 及び (11) で表される。

$$COP = Q/P = (h_A - h_D) / (h_{B'} - h_A) \quad \dots (10)$$

$$P = q_{mr} \times (h_{B'} - h_A) \quad \dots (11)$$

上記式 (10) 中、 $Q$  は出力 ( $\text{kW}$ )、 $P$  は動力 ( $\text{kW}$ ) を表す。

[0098] なお、熱サイクルシステムの稼働に際しては、水分の混入や、酸素等の不凝縮性気体の混入による不具合の発生を避けるために、これらの混入を抑制する手段を設けることが好ましい。

[0099] 熱サイクルシステム内に水分が混入すると、特に低温で使用される際に問

題が生じる場合がある。例えば、キャピラリーチューブ内での氷結、熱サイクル用作動媒体や冷凍機油の加水分解、サイクル内で発生した酸成分による材料劣化、コンタミナツツの発生等の問題が発生する。特に、冷凍機油がポリグリコール油、ポリオールエステル油等である場合は、吸湿性が極めて高く、また、加水分解反応を生じやすく、冷凍機油としての特性が低下し、圧縮機の長期信頼性を損なう大きな原因となる。したがって、冷凍機油の加水分解を抑えるためには、熱サイクルシステム内の水分濃度を制御する必要がある。

[0100] 熱サイクルシステム内の水分濃度を制御する方法としては、乾燥剤（シリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト等）等の水分除去手段を用いる方法が挙げられる。乾燥剤は、液状の熱サイクルシステム用組成物と接触させることが、脱水効率の点で好ましい。例えば、凝縮器12の出口、または蒸発器14の入口に乾燥剤を配置して、熱サイクルシステム用組成物と接触させることが好ましい。

[0101] 乾燥剤としては、乾燥剤と熱サイクルシステム用組成物との化学反応性、乾燥剤の吸湿能力の点から、ゼオライト系乾燥剤が好ましい。

[0102] ゼオライト系乾燥剤としては、従来の鉱物系冷凍機油に比べて吸湿量の高い冷凍機油を用いる場合には、吸湿能力に優れる点から、下記式(12)で表される化合物を主成分とするゼオライト系乾燥剤が好ましい。

[0103]  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  …式(12)

[0104] ただし、Mは、Na、K等の1族の元素またはCa等の2族の元素であり、nは、Mの原子価であり、x、yは、結晶構造にて定まる値である。Mを変化させることにより細孔径を調整できる。

[0105] 乾燥剤の選定においては、細孔径および破壊強度が重要である。熱サイクルシステム用組成物が含有する熱サイクル用作動媒体の分子径よりも大きい細孔径を有する乾燥剤を用いた場合、熱サイクル用作動媒体が乾燥剤中に吸着される。その結果、熱サイクル用作動媒体と乾燥剤との化学反応が生じ、不凝縮性気体の生成、乾燥剤の強度の低下、吸着能力の低下等の好ましくない

い現象を生じることとなる。

- [0106] したがって、乾燥剤としては、細孔径の小さいゼオライト系乾燥剤を用いることが好ましい。特に、細孔径が3.5オングストローム以下である、ナトリウム・カリウムA型の合成ゼオライトが好ましい。熱サイクル用作動媒体の分子径よりも小さい細孔径を有するナトリウム・カリウムA型合成ゼオライトを適用することによって、熱サイクル用作動媒体を吸着することなく、熱サイクルシステム内の水分のみを選択的に吸着除去できる。言い換えると、熱サイクル用作動媒体の乾燥剤への吸着が起こりにくいことから、熱分解が起こりにくくなり、その結果、熱サイクルシステムを構成する材料の劣化やコンタミナツの発生を抑制できる。
- [0107] ゼオライト系乾燥剤の大きさは、小さすぎると熱サイクルシステムの弁や配管細部への詰まりの原因となり、大きすぎると乾燥能力が低下するため、約0.5mm以上5mm以下が好ましい。ゼオライト系乾燥剤の形状としては、粒状または円筒状が好ましい。
- [0108] ゼオライト系乾燥剤は、粉末状のゼオライトを結合剤（ベントナイト等。）で固めることにより任意の形状にできる。ゼオライト系乾燥剤を主体とするかぎり、他の乾燥剤（シリカゲル、活性アルミナ等。）を併用してもよい。熱サイクルシステム用組成物に対するゼオライト系乾燥剤の使用割合は、特に限定されない。
- [0109] さらに、熱サイクルシステム内に不凝縮性気体が混入すると、凝縮器や蒸発器における熱伝達の不良、作動圧力の上昇という悪影響をおよぼすため、極力混入を抑制する必要がある。特に、不凝縮性気体の一つである酸素は、熱サイクル用作動媒体や冷凍機油と反応し、分解を促進する。
- [0110] 不凝縮性気体の濃度は、熱サイクル用作動媒体の気相部において、熱サイクル用作動媒体に対する容積割合で1.5体積%以下が好ましく、0.5体積%以下が特に好ましい。
- [0111] 以上説明した本開示の一実施形態における熱サイクルシステムにあっては、本開示の熱サイクル用作動媒体を用いることで、耐久性に優れ、地球温暖

化への影響を抑えつつ、実用上十分なサイクル性能が得られる。

### 実施例

[0112] 以下、実施例によって本開示の実施形態を詳細に説明するが、本開示の実施形態はこれらに限定されない。

[0113] 図1の冷凍サイクルシステム10に、下記表1に示す組成の作動媒体を適用した場合について、蒸発器の温度勾配（表中の「TG（℃）」）、R410Aに対する相対成績係数 $RCOP_{R410A}$ （表中の「 $RCOP_{R410A}$ 」）、R410Aに対する相対冷凍能力 $RCAP_{R410A}$ （表中の「 $RCAP_{R410A}$ 」）、R410Aに対する相対圧力損失（表中の「 $RdP_{R410A}$ 」）、燃焼熱量（表中の「 $HOC$ （MJ/kg）」）、及びGWPを前述の方法で求めた。結果を表1に示す。

なお、表中「1123（質量％）」はHFO-1123の対媒体割合を表し、「152a（質量％）」はHFC-152aの対媒体割合を表し、「 $CF_3I$ （質量％）」は $CF_3I$ の対媒体割合を表し、「152a対二成分（質量％）」はHFC-152aの対二成分割合を表す。

[0114]

[表1]

例	1123 (質量%)	152a (質量%)	CF <sub>3</sub> I (質量%)	152a 対二成分 (質量%)	TG (°C)	RCOP <sub>R410A</sub>	RCAP <sub>R410A</sub>	RdP <sub>R410A</sub>	HOC (MJ/kg)	GWP
1	60.0	15.5	24.5	20.5	6.5	0.99	0.89	1.44	8.889	26
2	60.0	20.0	20.0	25.0	7.1	0.99	0.87	1.38	9.639	33
3	60.0	25.0	15.0	29.4	8.0	1.00	0.84	1.32	10.472	41
4	55.0	20.5	24.5	27.2	7.5	1.00	0.84	1.43	9.270	34
5	55.0	25.0	20.0	31.3	8.1	1.01	0.82	1.38	10.019	41
6	65.0	10.5	24.5	13.9	5.3	0.98	0.93	1.45	8.509	17
7	65.0	15.0	20.0	18.8	6.0	0.98	0.91	1.38	9.259	25
8	65.0	20.0	15.0	23.5	6.9	0.99	0.89	1.32	10.092	33
9	70.0	5.5	24.5	7.3	4.0	0.96	0.98	1.47	8.129	9
10	70.0	10.0	20.0	12.5	4.7	0.97	0.96	1.40	8.879	17
11	70.0	15.0	15.0	17.6	5.6	0.98	0.93	1.33	9.711	25
12	35.0	45.0	20.0	56.3	9.7	1.05	0.67	1.43	11.480	74
13	40.0	40.0	20.0	50.0	9.7	1.04	0.71	1.41	11.160	66
14	40.0	50.0	10.0	55.6	10.4	1.05	0.68	1.31	12.711	82
15	45.0	35.0	20.0	43.8	9.5	1.03	0.74	1.39	10.780	58
16	75.0	13.0	12.0	14.8	4.8	0.97	0.96	1.30	9.831	21
17	19.0	55.0	26.0	74.3	7.4	1.06	0.57	1.62	11.518	90
18	30.0	35.0	35.0	53.8	8.6	1.04	0.67	1.64	9.422	58
19	55.0	10.0	35.0	15.4	6.6	0.99	0.88	1.59	7.521	17
20	65.0	3.0	32.0	4.4	4.7	0.96	0.96	1.57	7.260	5
21	100.0	0.0	0.0	0.0	0	0.93	1.11	1.26	9.929	0
22	0.0	100.0	0.0	100.0	0	1.09	0.41	1.64	16.633	164
23	0.0	0.0	100.0	-	0	1.10	0.34	6.22	0.876	1

[0115] 上記例において、例1～16は実施例であり、例17～20は比較例であ

り、例 21～23 は参考例である。表 1 に示されるように、例 1～16 では、例 17～20 及び 23 に比べて相対圧力損失が低減されていることがわかる。また、例 1～16 では、例 21 に比べて相対成績係数  $RCOP_{R410A}$  が高く、例 22 に比べて相対冷凍能力  $RCAP_{R410A}$  が高くかつ燃焼熱量  $HOC$  及び  $GWP$  が低いことがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0116] 本開示の熱サイクル用作用媒体及び熱サイクルシステム用組成物を用いた熱サイクルシステムは、冷凍・冷蔵機器（内蔵型ショーケース、別置型ショーケース、業務用冷凍・冷蔵庫、自動販売機、製氷機等）、空調機器（ルームエアコン、店舗用パッケージエアコン、ビル用パッケージエアコン、設備用パッケージエアコン、ガスエンジンヒートポンプ、列車用空調装置、自動車用空調装置等）、発電システム（廃熱回収発電等）、熱輸送装置（ヒートパイプ等）、二次冷却機に利用できる。

[0117] 2022年10月27日に出願された日本国特許出願第2022-172710号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

### 符号の説明

- [0118] 10 冷凍サイクルシステム
- 11 圧縮機
  - 12 凝縮器
  - 13 膨張弁
  - 14 蒸発器
  - 15, 16 ポンプ

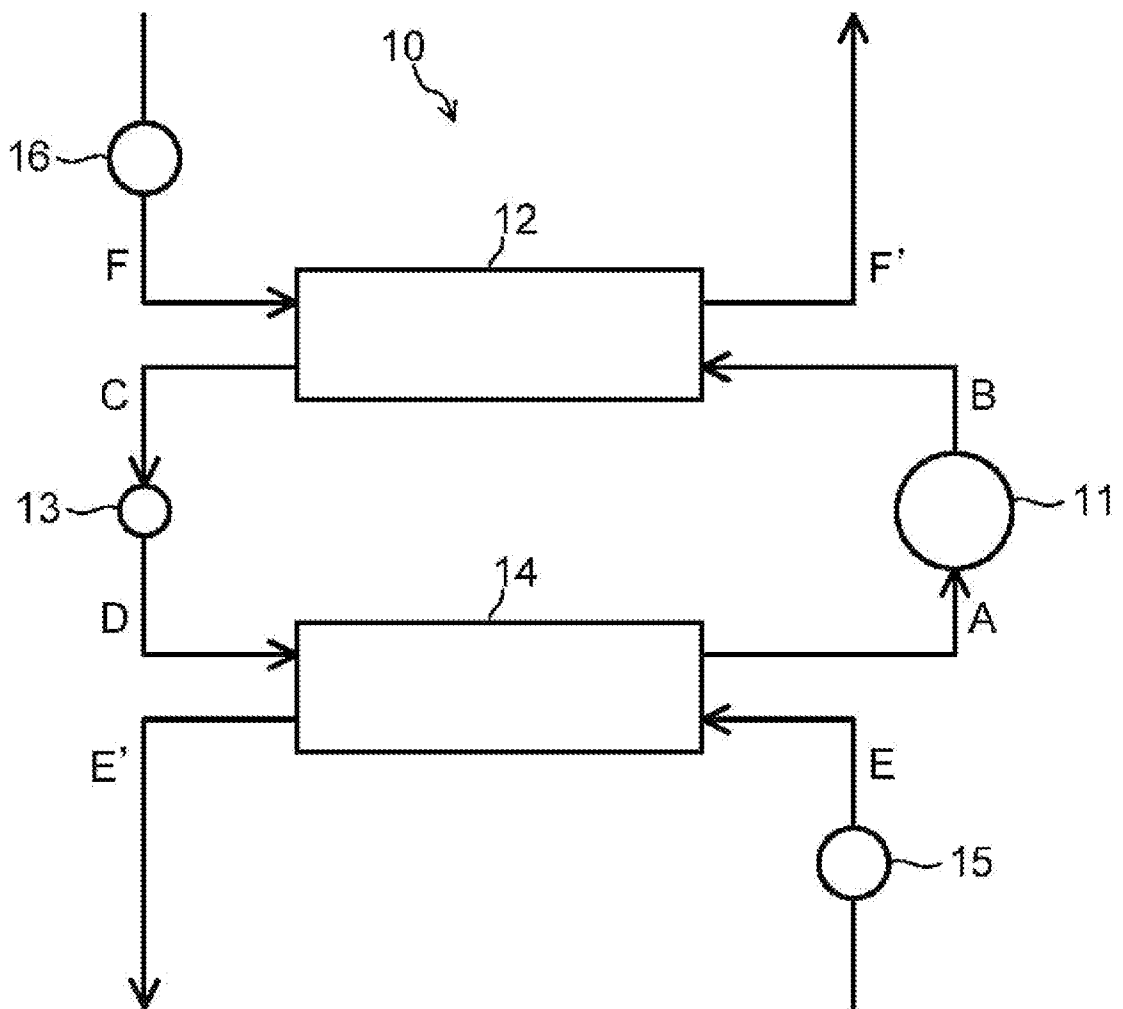
## 請求の範囲

- [請求項1] トリフルオロエチレンと、1, 1-ジフルオロエタンと、トリフルオロヨードメタンと、を含む熱サイクル用作動媒体であって、  
トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとの合計に対する1, 1-ジフルオロエタンの割合が57.5質量%以下であり、  
トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとトリフルオロヨードメタンとの合計に対するトリフルオロヨードメタンの割合が24.5質量%以下であり、  
前記熱サイクル用作動媒体全体に対するトリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとトリフルオロヨードメタンとの合計割合が75.0質量%以上である、  
熱サイクル用作動媒体。
- [請求項2] トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとの合計に対する1, 1-ジフルオロエタンの割合が23.0質量%以下である、請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項3] トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとの合計に対する1, 1-ジフルオロエタンの割合が11.9質量%以下である、請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項4] トリフルオロエチレンと1, 1-ジフルオロエタンとトリフルオロヨードメタンとの合計に対するトリフルオロヨードメタンの割合が19.0質量%以下である、請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項5] 前記熱サイクル用作動媒体の地球温暖化係数は、150以下である、請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項6] 前記熱サイクル用作動媒体の燃焼熱量は、15,000MJ/kg以下である、請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項7] 前記熱サイクル用作動媒体の、蒸発温度を5℃、凝縮温度を40℃、過冷却度(S C)を5℃、過熱度(S H)を5℃、圧縮機効率を0.7とする基準冷凍サイクルに適用した際の蒸発器における蒸発の開

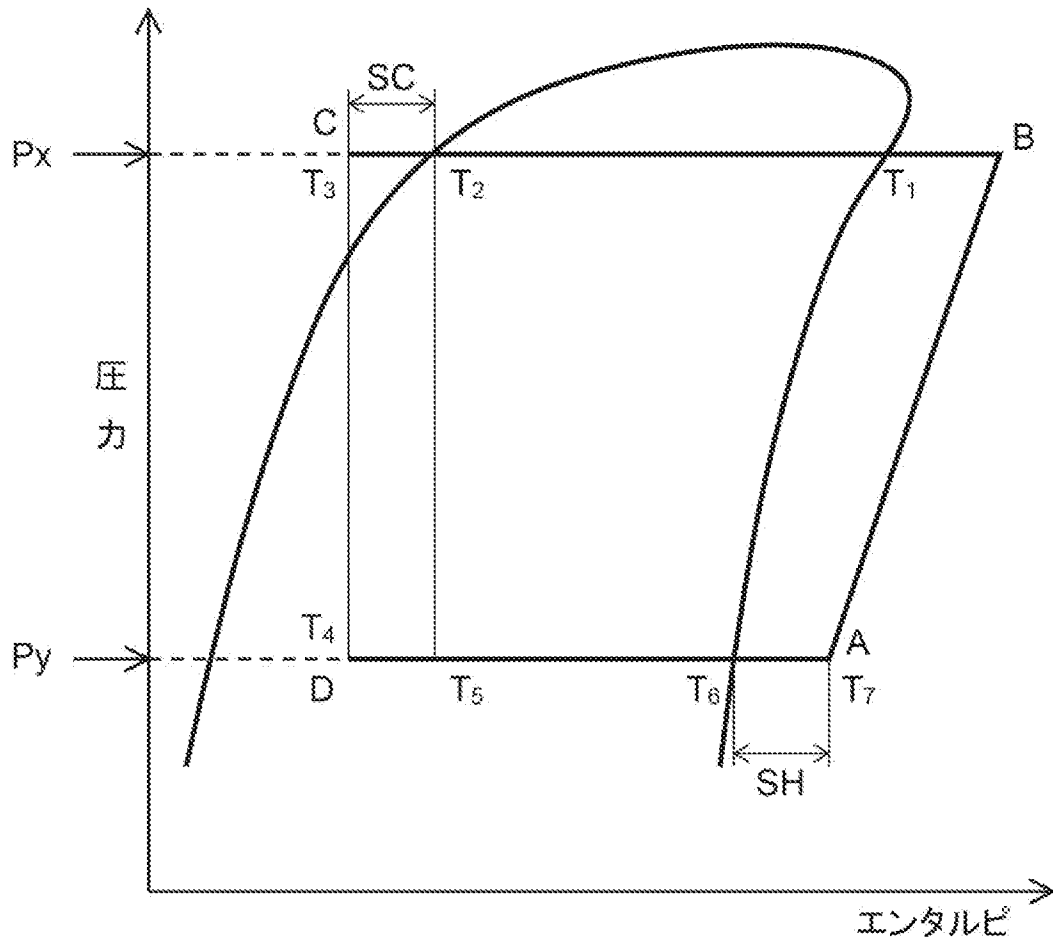
始温度と完了温度の差で示される温度勾配が、7.0℃以下である、  
請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動媒体を含む  
熱サイクルシステム用組成物。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038220

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C09K 5/04(2006.01)i FI: C09K5/04 F		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K5/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/071380 A1 (AGC INC.) 09 April 2020 (2020-04-09) claims, paragraphs [0029], [0136]-[0174], tables 8-10, examples 2-1-3, 2-8-10, 3-1-3, 3-8-10, 4-1-3, 4-8-10, etc.	1-8
A	WO 2018/047816 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 15 March 2018 (2018-03-15) paragraph [0035], table 1	1-8
A	CN 112745803 A (GREE ELECTRIC APPLIANCES, INC. OF ZHUHAI) 04 May 2021 (2021-05-04) claims, examples, etc.	1-8
A	CN 113969139 A (ZHEJIANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY LTD.) 25 January 2022 (2022-01-25) claims, examples, etc.	1-8
A	WO 2019/245045 A1 (DAIKIN IND LTD) 26 December 2019 (2019-12-26) claims, examples, etc.	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>08 December 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>26 December 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/038220**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/071380	A1	09 April 2020	US 2021/0222040 A1 claims, paragraphs [0032], [0164]-[0182], tables 8-10, examples 2-1-3, 2-8-10, 3-1-3, 3-8-10, 4-1-3, 4-8-10, etc. EP 3862408 A1 CN 112805352 A	
WO	2018/047816	A1	15 March 2018	US 2019/0257553 A1 paragraph [0048], table 1 EP 3511392 A1 CN 109689831 A	
CN	112745803	A	04 May 2021	(Family: none)	
CN	113969139	A	25 January 2022	(Family: none)	
WO	2019/245045	A1	26 December 2019	US 2021/0122960 A1 claims, examples, etc. EP 3812442 A1 CN 112313305 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 5/04(2006.01)i FI: C09K5/04 F		
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（IPC）） 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
X	WO 2020/071380 A1 (AGC株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09) 請求の範囲, [0029], [0136]-[0174], 表8-10, 実施例2-1-3, 2-8-10, 3-1-3, 3-8-10, 4-1-3, 4-8-10等	1-8
A	WO 2018/047816 A1 (旭硝子株式会社) 15.03.2018 (2018-03-15) [0035], 表1	1-8
A	CN 112745803 A (GREE ELECTRIC APPLIANCES, INC. OF ZHUHAI) 04.05.2021 (2021-05-04) 特許請求の範囲, 実施例等	1-8
A	CN 113969139 A (ZHEJIANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY LTD.) 25.01.2022 (2022-01-25) 特許請求の範囲, 実施例等	1-8
A	WO 2019/245045 A1 (ダイキン工業株式会社) 26.12.2019 (2019-12-26) 請求の範囲, 実施例等	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 08.12.2023	国際調査報告の発送日 26.12.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  林 建二 4V 6119  電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/038220

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/071380	A1	09.04.2020	US	2021/0222040	A1	
				特許請求の範囲, [0032],[0164]- [0182],表8-10,実施例 2-1-3,2-8-10,3-1-3,3-8-10,4-1-3,4-8-10 等			
				EP	3862408	A1	
				CN	112805352	A	
-----							
WO	2018/047816	A1	15.03.2018	US	2019/0257553	A1	
				[0048],表1			
				EP	3511392	A1	
				CN	109689831	A	
-----							
CN	112745803	A	04.05.2021	(ファミリーなし)			
-----							
CN	113969139	A	25.01.2022	(ファミリーなし)			
-----							
WO	2019/245045	A1	26.12.2019	US	2021/0122960	A1	
				特許請求の範囲,実施例等			
				EP	3812442	A1	
				CN	112313305	A	
-----							