

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5866284号  
(P5866284)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.

C09K 5/04 (2006.01)  
F25B 1/00 (2006.01)

F 1

C09K 5/04  
F25B 1/00  
C09K 5/04F  
396A  
E

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2012-528412 (P2012-528412)  
 (86) (22) 出願日 平成22年8月20日 (2010.8.20)  
 (65) 公表番号 特表2013-504643 (P2013-504643A)  
 (43) 公表日 平成25年2月7日 (2013.2.7)  
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2010/051745  
 (87) 國際公開番号 WO2011/030031  
 (87) 國際公開日 平成23年3月17日 (2011.3.17)  
 審査請求日 平成25年8月20日 (2013.8.20)  
 (31) 優先権主張番号 0956248  
 (32) 優先日 平成21年9月11日 (2009.9.11)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 505005522  
 アルケマ フランス  
 フランス国エフ92700コロンブ、リュ  
 デスティエンヌ・ドルブ、420  
 (74) 代理人 100092277  
 弁理士 越場 隆  
 (72) 発明者 ラシェド、 ウィザム  
 フランス国 69630 シャポノ リュ  
 デ ジリス 8  
 審査官 ▲吉▼澤 英一

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハイキャパシティー冷蔵用三元組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

15～50重量%の2,3,3,3-テトラフルオロプロペンと、5～40重量%のHFC-134aと、45～60重量%のHFC-32とから成る三元組成物から成る熱伝達流体。

## 【請求項 2】

15～50重量%の2,3,3,3-テトラフルオロプロペンと、5～40重量%のHFC-134aと、45～50重量%のHFC-32とから成る請求項1に記載の三元組成物から成る熱伝達流体。

## 【請求項 3】

安定剤および/または潤滑剤をさらに含む請求項1または2に記載の三元組成物から成る熱伝達流体。

10

## 【請求項 4】

R-410Aの代替物として使われる請求項1～3のいずれか一項に記載の熱伝達流体。

## 【請求項 5】

潤滑剤の存在下で使用される請求項1～4のいずれか一項に記載の熱伝達流体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを含む組成物と、その熱伝達流体、発泡剤、溶剤およびエーロゾルとしての使用に関するものである。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

大気のオゾン層を枯渇させる物質に起因する問題（オゾン減損ポテンシャル（ODP））がモントリオールで論議され、クロロフルオロカーボン（CFC）の生産および使用を減らすことが合意され、このプロトコールの改正でCFCの廃棄が決められ、ヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）を含む他の化合物への規制が広げられた。

## 【0003】

冷凍および空調工業ではこれら冷媒の代替物に対する大きな投資がなされてきた。その結果、ハイドロフルオロカーボン（HFC）が市場に出た。

## 【0004】

膨張剤または溶剤として使われていた（ハイドロ）クロロフルオロカーボンはHFCに置換された。 10

## 【0005】

自動車の工業では多くの国において、市場に出される車両用空調システムがクロロフルオロカーボン冷媒（CFC-12）からオゾン層に有害でないハイドロフルオロカーボン（1,1,1,2-テトラフルオロエタン：HFC-134a）冷媒に変わった。しかし、このHFC-134a（GWP=1300）は京都プロトコルの目標に対しては温室効果が高いとみなされる。

## 【0006】

温室効果に対する貢献度は、二酸化炭素を基準値1とした地球温暖化ポテンシャルGWP（温室効果を要約した判定基準）で定量化される。

## 【0007】

二酸化炭素が毒性がなく、不燃性で、GWPが非常に低く、空調システムの冷媒としてHFC-134aの代替物として提案されたが、二酸化炭素の使用には既存の機器および技術での冷媒として使用するには多くの欠点、特に超高压を必要とするという欠点がある。 20

## 【0008】

特許文献1（国際特許第WO2004/037913号公報）には、3つまたは4つの炭素原子を有するフルオロプロパンを有する少なくとも一種のフルオロアルケン、特にペンタフルオロプロパンとテトラフルオロプロパンとを含む組成物、好ましくはGWPが最大で150の組成物の熱伝達流体としての使用が記載されている。

## 【0009】

特許文献2（国際特許第WO2005/105947号公報）にはテトラ-フルオロプロパン、好ましくは1,3,3,3-テトラフルオロプロパンへの共膨張剤、例えばジフルオロメタン、ペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン、ヘpta-フルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ペンタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、水および二酸化炭素の添加が記載されている。 30

## 【0010】

特許文献3（国際特許第WO2006/094303号公報）には、2,3,3,3-テトラフルオロプロパン（HF0-1234yf）とジフルオロメタン（HFC-32）との組合せおよび2,3,3,3-のテトラフルオロ-プロピレンと1,1,1,2-を有するテトラフルオロエタン（HFC-134a）との組合せの二元組成物が記載されている。

## 【0011】

この文献には1,1,1,2,3- ペンタフルオロ- プロピレン（HF0-1225ye）と、ジフルオロメタンと、2,3,3,3- テトラフルオロプロパンと、HFC-134aとの四元組成物も記載されている。しかし、1,1,1,2,3- ペンタ- フルオロプロパンは毒性を有する。 40

## 【0012】

特許文献3（国際特許第WO2006/094303号公報）にはさらに、2,3,3,3-テトラフルオロプロパンと、イオドトリフルオロメタン（CF<sub>3</sub>I）と、HFC-32と、HFC-134aとの四元組成物も記載されている。しかし、CF<sub>3</sub>IのODPはゼロではなく、安定性がなく、腐食の問題もある。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0013】

【特許文献1】国際特許第WO2004/037913号公報

【特許文献2】国際特許第WO2005/105947号公報

【特許文献3】国際特許第WO2006/094303号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

本発明者は、上記欠点の無く、ODPがゼロで、既存の熱伝達流体、例えばR410A [ペントラフルオロエタン (50重量%) とHFC-32 (50重量%) の二成分混合物] よりGWPが低い2,3,3,3-テトラフルオロプロパンの組成物を発見した。

10

## 【0015】

熱伝達流体として使われる本発明組成物は87 以上の臨界温度を有する (R410Aの臨界温度は70.5 である)。本発明組成物は65 までの温度、さらには87 までの温度 (これはR410Aでは使用できない温度領域) の熱を与えるヒートポンプで使うことができる。

## 【0016】

熱伝達流体として使われる本発明組成物はコンプレッサ出口温度がR-410Aで与えられる値に等しくなる。凝縮器圧力はR-410Aの圧力以下であり、圧縮比もそれ以下である。本発明組成物はコンプレッサ (の技術) を変えずにR-410Aを置換することができる。

## 【0017】

熱伝達流体として使われる本発明組成物の飽和蒸気密度はR410Aの飽和蒸気密度以下である。本発明組成物によって与えられる容積キャパシティーはR410Aの容積キャパシティー (90 ~ 99重量%) に等しい。この性質によって本発明組成物はパイプ直径が小さいスチームパイプで運転でき、スチームパイプでの圧力降下を小さくすることができ、機器の性能レベルを増加させることができる。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0018】

本発明の組成物は、基本的に15 ~ 50重量%の2,3,3,3-テトラフルオロプロパンと、5 ~ 40重量%のHFC-134aと、45 ~ 60重量%のHFC-32、好ましくは45 ~ 50重量%のHFC-32とを含むことを特徴とする。

## 【発明を実施するための形態】

30

## 【0019】

本発明組成物は熱伝達流体として、好ましくは圧縮システム、より有利には向流モードまたは向流モード傾向を有する交差流モードで運転される熱交換器を有する圧縮システムで熱伝達流体として使用できる。本発明組成物は特にコンプレッサによって掃気される単位容積当たりのキャパシティーが高い冷蔵システム (system of high-capacity refrigeration per unit volume swept by the compressor) に適している。

## 【0020】

圧縮システムでは、冷媒と熱源との間の熱交換が熱伝達流体によって行われる。この熱伝達流体は気体状態 (空調および直接膨張式冷凍機での空気)、液体状態 (家庭用ヒートポンプの水、グリコール水) または二相状態にある。

40

## 【0021】

熱伝達には下記のような種々の方式がある：

(1) 二つの流体が平行に配置され、同じ方向に移動する：並流 (アンチメソディック (antimethodic) ) モード、

(2) 二つの流体が平行に配置され、逆方向に移動する：向流 (メソディック (methodic) ) モード、

(3) 二つの流体が直角に配置される交差流モード：この交差流モードは並流モードまたは向流モードの傾向にできる。

(4) 二つの流体の一方が第2の流体が通る大径パイプ中でUターンする。この形状は長さの半分が向流交換器で他の半分が並流交換器であるものと等価：ピンヘッドモード。

50

## 【0022】

本発明組成物は固定式の空調装置で、好ましくはR-410Aの代替品として有利には使用できる。

## 【0023】

本発明組成物は安定である。安定剤は全組成物に対して最大で5重量%にするのが好ましい。

## 【0024】

安定剤としてニトロメタン、アスコルビン酸、テレフタル酸、アゾール、例えばトルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール、フェノール化合物、例えばトコフェロール、ハイドロキノン、*t*-ブチルハイドロキノンまたは2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、エポキシド（アルキル、必要に応じてフッ素化またはペルフッ素化された、またはアルケニルまたは芳香族）、例えば*n*-ブチルグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはブチルフェニルグリシジルエーテル、亜リン酸エステル、ホスフェート、ホスホネート、チオールおよびラクトンを挙げることができる。

10

## 【0025】

熱伝達薬剤としての本発明の組成物は潤滑剤、例えば鉛油、アルキルベンゼン、ポリアルキレングリコールおよびポリビニールエーテルの存在下で使うことができる。

## 【0026】

本発明組成物は発泡剤、エーロゾルおよび溶剤としても使用できる。

20

## 【実施例】

## 【0027】

実験部分計算ツール

密度、エンタルピー、エントロピーおよび混合物の液体／蒸気平衡データはRK-Soave式を用いて計算した。この式を使用するには該当混合物中の各純粋化合物の性質に関する知識と、各二成分混合物に対する相互作用係数とが必要である。

## 【0028】

各純粋化合物に必要なデータは以下の通りである：沸点、臨界温度度および臨界圧力、沸点から臨界点までの温度を関数とする圧力曲線および温度を関数とする飽和液体および飽和蒸気の密度。

30

## 【0029】

HFC-32、HFC-134a :

これらの化合物のデータは「ASHRAE Handbook 2005、第20章」に記載されており、また、Refrrop（冷媒の性質を計算するためにNISTによって開発されたソフトウェア）から入手できる。

## 【0030】

HFO-1234yf :

HFO-1234yfの温度-圧力曲線データは静的方法で測定できる。臨界温度度および臨界圧力はSetaramから市販のC80カロリメータを使用して測定される。温度を関数とする飽和密度はパリのEcole des Mines研究所が開発した振動管デンシトメータ法を用いて測定される。

40

## 【0031】

二成分混合物の相互作用係数

RK-Soave式では混合物中の化合物の虚度を表すために二成分の相互作用係数を使用する。この係数は実験で求めた液体／蒸気平衡データの関数として計算される。

## 【0032】

液体／蒸気平衡の測定に使われる方法は静的セル分析法である。平衡セルはサファイヤ・チューブから成り、2つの電磁ROLSITMサンプラーを備え、それをクライオスタット浴（HUBER HS40）中に没す。可変速度で回転駆動される磁気攪拌機を用いて平衡に達するよう

50

に加速する。サンプルの解析はカサロメータ (TCD) を使用したガスクロマトグラフィ (HP5890系列II) で実行する。

【0033】

HFC-32/HFO-1234yf、HFC-134a/HFO-1234yf :

二成分混合物HFC-32/HFO-1234yfでの液体 / 蒸気平衡の測定は下記の等温式で-10 、30 および70 で実行する。二成分混合物HFC-134a/HFO-1234yfでの液体 / 蒸気平衡の測定は下記の等温式で20 で実行する。

【0034】

HFC-32/HFO-134a :

二成分混合物HFC-134a/HFC-32の液体 / 蒸気平衡データはRefpropから入手できる。二つの等温式 (-20 と20 ) と、一つの等圧曲線 (30バール) を用いてこの二成分混合物の相互作用係数を計算する。

10

【0035】

圧縮システム

スクリュー圧縮機と膨張弁とを有する、向流凝縮器および蒸発器を備えた圧縮システムを考える。この圧縮システムを15 の過熱および5 の過冷却で運転する。二次流体と冷媒との間の最少温度差は約 5 とみなされる。

【0036】

コンプレッサの等エントロピー効率は圧縮比に依存する。この効率は下記の式に従って計算する：

20

$$\eta_{isen} = a - b(\tau - c)^2 - \frac{d}{\tau - e} \quad (1)$$

【0037】

スクリュー圧縮機の場合、等エントロピー効率の式 (1) の a、b、c、d および e の定数は「Handbook of air conditioning and refrigeration, page 11.52」に記載の標準データに従って計算される。

【0038】

重量 %CAP は、R404Aのキャパシティに対する各化合物が与える容積キャパシティーの百分比である。

30

【0039】

成績係数 (COP) はシステムが提供または消費した動力 (パワー) に対するシステムにより供給される有効動力として定義される。

【0040】

ローレンツ成績係数 (COP<sub>Lorenz</sub>) は基準の成績係数である。これは温度の関数で、各種流体のCOPを比較するのに使われる。このローレンツ成績係数は下記のように定義される (温度 T は K である) :

$$T_{average}^{condenser} = T_{inlet}^{condenser} - T_{outlet}^{condenser} \quad (2)$$

40

$$T_{average}^{evaporator} = T_{outlet}^{evaporator} - T_{inlet}^{evaporator} \quad (3)$$

【0041】

空調および冷蔵の場合のローレンツCOPは以下の通りである：

$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{average}^{evaporator}}{T_{average}^{condenser} - T_{average}^{evaporator}} \quad (4)$$

【0042】

加熱の場合のローレンツCOPは以下の通りである：

50

$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{average}^{condenser}}{T_{average}^{condenser} - T_{average}^{evaporator}} \quad (5)$$

## 【0043】

各組成物に対してローレンツ・サイクルの成績係数を対応温度の関数として計算する。重量 %COP/COP<sub>Lorenz</sub>は対応するローレンツサイクルのCOPに対するシステムのCOPの比である。

## 【0044】

## 加熱モードの結果

加熱モードでは、圧縮システムは蒸発器への冷媒の入口温度の-5 と、凝縮器への冷媒の入口温度の50 との間の温度で運転する。システムは45 で熱を供給する。

## 【0045】

加熱モード運転条件下での本発明組成物の性能レベルは [表1] に示した。各組成物での各成分 (HFO-1234yf、HFC-32、HFC-134a) の値は重量百分率で与えられる。

## 【0046】

## 【表1】

			蒸発器入口温度 (°C)		圧縮器出口温度 (°C)		凝縮器出口温度 T (°C)		蒸発器圧力 P (bar)		凝縮器圧力 P (bar)		比 (w/w)		グライド		圧縮効率		% CAP		% COP/COP <sub>Lorenz</sub>	
R410A			-5	101	50	6.8	30.6	4.5	0.07	79.6	100	58.8										
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-134a																				
45	50	5	-2	97	46	5.8	24.8	4.2	3.18	80.3	92	62.9										
40	55	5	-2	101	47	6.0	25.8	4.3	2.63	80.1	95	62.6										
25	50	25	-1	99	46	5.6	23.7	4.3	3.74	80.2	91	64.1										
20	55	25	-2	102	46	5.7	24.5	4.3	3.47	80.1	93	63.8										
15	60	25	-2	106	47	5.8	25.2	4.3	3.23	80.0	95	63.5										

## 【0047】

## 冷却または空調モードの結果

冷却モードでは、冷媒システムを蒸発器への冷媒の入口温度の-5 と、凝縮器への冷媒の入口温度の50 との間で運転する。システムは0 で冷蔵する。

冷却モード運転条件下の本発明組成物の性能レベルは [表2] に示す。各組成物の各成分 (HFO-1234yf、HFC-32、HFC-134a) の値は重量百分率で与えられる。

## 【0048】

【表2】

			蒸発器入口温度 (°C)	圧縮器出口温度 (°C)	凝縮器出口温度 T (°C)	蒸発器圧力 P (bar)	凝縮器圧力 P (bar)	比 (w/w)	グライド	圧縮効率	% CAP	% COP/COP <sub>Lorenz</sub>
<b>R410A</b>			-5	101	50	6.8	30.6	4.5	0.07	79.6	100	50.4
<b>HFO-1234yF</b>	<b>HFC-32</b>	<b>HFC-134a</b>										
50	45	5	-1	94	45	5.7	23.7	4.2	3.76	80.5	92	55.5
45	50	5	-2	97	46	5.8	24.8	4.2	3.18	80.3	95	55.1
40	55	5	-2	101	47	6.0	25.8	4.3	2.63	80.1	98	54.8
30	45	25	-1	96	46	5.4	22.9	4.2	4.04	80.3	92	56.7
25	50	25	-1	99	46	5.6	23.7	4.3	3.74	80.2	94	56.4
20	55	25	-2	102	46	5.7	24.5	4.3	3.47	80.1	97	56.2
15	60	25	-2	106	47	5.8	25.2	4.3	3.23	80.0	99	55.9
15	45	40	-1	98	45	5.2	22.1	4.3	4.48	80.2	90	57.3

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2009-532520(JP,A)  
特表2008-531836(JP,A)  
国際公開第2010/059677(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 09 K	5 / 04
F 25 B	1 / 00
C 09 K	3 / 00