

(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
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/194847 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 5/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065818
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 27 日(27.05.2016)
- (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 2015-111614 2015 年 6 月 1 日(01.06.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [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: 上野 勝也(UENO Katsuya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 大野 光(ONO Hikaru); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 田中 俊幸(TANAKA Toshiyuki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 秀一(OKAMOTO Hidekazu); 〒1008405 東京

都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 速水 洋輝(HAYAMIZU Hiroki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 福島 正人(FUKUSHIMA Masato); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 田坂 真維(TASAKA Mai); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

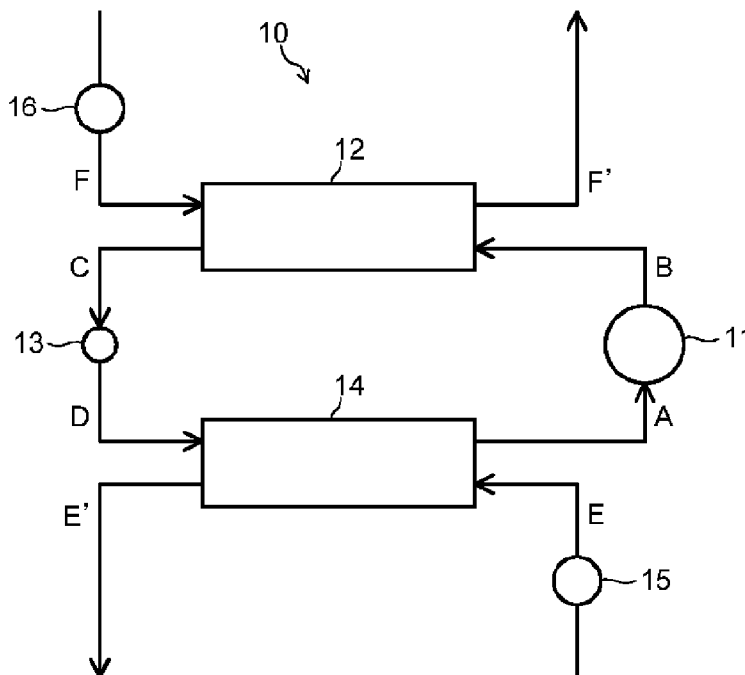
(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目 8 番 1 号 P M O 神田司町 Tokyo (JP).

(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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 熱サイクル用作動媒体、熱サイクルシステム用組成物および熱サイクルシステム



(57) Abstract: This working medium for a heat cycle contains trifluoroethylene and a first component comprising at least one substance selected from carbon dioxide, fluoromethane, trifluoroiodomethane, methane, ethane, propane, helium, neon, argon, krypton, xenon, nitrogen, and ammonia.

(57) 要約: トリフルオロエチレンと、二酸化炭素、フルオロメタン、トリフルオロヨードメタン、メタン、エタン、プロパン、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素およびアンモニアから選ばれる少なくとも 1 種の物質からなる第 1 の成分を含む熱サイクル用作動媒体。

WO 2016/194847 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱サイクル用作動媒体、熱サイクルシステム用組成物および熱サイクルシステム

技術分野

[0001] 本発明は、熱サイクル用作動媒体、熱サイクルシステム用組成物および該組成物を用いた熱サイクルシステムに関する。

背景技術

[0002] 本明細書において、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および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パッケージエアコンやルームエアコンと言われる通常の空調機器等に広く用いられてきた。しかし、R4

10Aの地球温暖化係数（GWP）が2088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] 最近、炭素－炭素二重結合を有し、その結合が大気中のOHラジカルによって分解されやすいことから、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が少ない作動媒体である、ヒドロフルオロオレフィン（HFO）、すなわち炭素－炭素二重結合を有するHFCに期待が集まっている。本明細書においては、特に断りのない限り、飽和のHFCをHFCといい、HFOとは区別して用いる。また、HFCを飽和のヒドロフルオロカーボンのように明記する場合もある。

[0007] HFOを用いた作動媒体として、例えば、特許文献1には上記特性を有するとともに、優れたサイクル性能が得られるトリフルオロエチレン（HFO－1123）を用いた作動媒体に係る技術が開示されている。特許文献1においては、さらに、該作動媒体の不燃性、サイクル性能等を高める目的で、HFO－1123に、各種HFCやHFOを組み合わせた作動媒体とする試みもされている。

[0008] ここで、HFO－1123は、高温または高圧下で着火源があるといわゆる自己分解反応を起こすことが知られている。そのため、HFO－1123を含む組成物を熱サイクル用作動媒体として実用に供する際には、HFO－1123を用いた熱サイクル用作動媒体の自己分解性を抑制することによる耐久性の向上に対する課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2012／157764号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、上記特許文献 1 には、R 4 1 0 A の代替候補として、地球温暖化への影響が少なく、R 4 1 0 A に代替可能な能力や効率等のサイクル性能が得られ、自己分解性が抑制される等の観点から、H F O - 1 1 2 3 と他の化合物を組み合わせて作動媒体とする知見や示唆は示されていない。

[0011] 本発明は、上記観点からなされたものであって、トリフルオロエチレン（H F O - 1 1 2 3）を含み、H F O - 1 1 2 3 の有する優れたサイクル性能が充分に発揮され、自己分解性が抑制され、さらに、地球温暖化係数の低い、熱サイクル用作動媒体および熱サイクルシステム用組成物、ならびに該組成物を用いた、地球温暖化への影響が少なく、かつ高いサイクル性能と耐久性を兼ね備えた熱サイクルシステムの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、以下の [1] ~ [2 8] に記載の構成を有する熱サイクル用作動媒体、熱サイクルシステム用組成物および熱サイクルシステムを提供する。

[0013] [1] トリフルオロエチレンと、二酸化炭素、フルオロメタン、トリフルオロヨードメタン、メタン、エタン、プロパン、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素およびアンモニアから選ばれる少なくとも 1 種の物質からなる第 1 の成分とを含む熱サイクル用作動媒体。

[2] 前記第 1 の成分は、二酸化炭素、フルオロメタン、トリフルオロヨードメタンおよびプロパンから選ばれる少なくとも 1 種の物質からなる、[1] に記載の熱サイクル用作動媒体。

[3] 前記第 1 の成分として二酸化炭素を含む、[1] または [2] に記載の熱サイクル用作動媒体。

[4] 前記第 1 の成分としてフルオロメタンを含む、[1] または [2] に記載の熱サイクル用作動媒体。

[5] 前記第 1 の成分としてトリフルオロヨードメタンを含む、[1] または [2] に記載の熱サイクル用作動媒体。

[6] 前記第 1 の成分としてプロパンを含む、[1] または [2] に記載

の熱サイクル用作動媒体

[0014] [7] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記第1の成分との合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンおよび前記第1の成分の合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下である、[1]～[6]のいずれかに記載の熱サイクル用作動媒体。

[8] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素との合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンおよび前記二酸化炭素の合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が70質量%以上80質量%以下である、[3]に記載の熱サイクル用作動媒体。

[9] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記フルオロメタンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンおよび前記フルオロメタンの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上80質量%以下である、[4]に記載の熱サイクル用作動媒体。

[10] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記トリフルオロヨードメタンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンおよび前記トリフルオロヨードメタンの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が60質量%以上80質量%以下である、[5]に記載の熱サイクル用作動媒体。

[11] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンおよび前記プロパンの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下である、[6]に記載の熱サイクル用作動媒体。

[0015] [12] さらに、気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第4次報告

による地球温暖化係数（１００年）が２０００以下の、ヒドロフルオロカーボン（ただし、フルオロメタンを除く。）およびヒドロフルオロオレフィン（ただし、トリフルオロエチレンを除く。）から選ばれる少なくとも１種の物質からなる第２の成分を含む〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の熱サイクル用作動媒体。

〔１３〕前記第２の成分は、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、１，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよびジフルオロメタンから選ばれる少なくとも１種の物質からなる、〔１２〕に記載の熱サイクル用作動媒体。

〔１４〕前記第２の成分としてジフルオロメタンを含む、〔１２〕または〔１３〕に記載の熱サイクル用作動媒体。

〔１５〕前記第２の成分として２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを含む、〔１２〕または〔１３〕に記載の熱サイクル用作動媒体。

〔１６〕前記第２の成分として１，３，３，３－テトラフルオロプロペンを含む、〔１２〕または〔１３〕に記載の熱サイクル用作動媒体。

[0016] 〔１７〕前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記第１の成分と前記第２の成分との合計量の割合が９０質量%を超え１００質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記第１の成分と前記第２の成分との合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が１０質量%以上９０質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記第１の成分と前記第２の成分との合計量に対する、前記第１の成分の量の割合が１質量%以上５０質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記第１の成分と前記第２の成分との合計量に対する、前記第２の成分の量の割合が１質量%以上７０質量%以下である、〔１２〕～〔１６〕のいずれかに記載の熱サイクル用作動媒体。

〔１８〕前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記第２の成分との合計量の割合が９０質量%を超え１００質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素

と前記第2の成分との合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が10質量%以上90質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記第2の成分との合計量に対する、前記二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記第2の成分との合計量に対する、前記第2の成分の量の割合が1質量%以上70質量%以下である、[12]～[17]のいずれかに記載の熱サイクル用作動媒体。

[19] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記ジフルオロメタンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が10質量%以上90質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記ジフルオロメタンの量の割合が1質量%以上29質量%以下である、[14]に記載の熱サイクル用作動媒体。

[20] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が10質量%以上90質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの量の割合が1質量%以上70質量%以下である、[15]に記載の熱サイク

ル用作動媒体。

〔21〕前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が10質量%以上90質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの量の割合が1質量%以上70質量%以下である、〔16〕に記載の熱サイクル用作動媒体。

〔22〕前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記第2の成分との合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記第2の成分との合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記第2の成分との合計量に対する、前記プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記第2の成分との合計量に対する、前記第2の成分の量の割合が1質量%以上75質量%以下である、〔12〕～〔17〕のいずれかに記載の熱サイクル用作動媒体。

〔23〕前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記ジフルオロメタンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下であり、前記トリフルオロエチ

レンと前記プロパンと前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記ジフルオロメタンの量の割合が1質量%以上75質量%以下である、[14]に記載の熱サイクル用作動媒体。

[24] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの量の割合が1質量%以上75質量%以下である、[15]に記載の熱サイクル用作動媒体。

[25] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下であり、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの量の割合が1質量%以上75質量%以下である、[16]に記載の熱サイクル用作動媒

体。

〔26〕〔1〕～〔25〕のいずれか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。

〔27〕〔26〕に記載の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。

〔28〕前記熱サイクルシステムが、冷凍・冷蔵機器、空調機器、発電システム、熱輸送装置または二次冷却機である、〔27〕に記載の熱サイクルシステム。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、トリフルオロエチレン（HFO-1123）を含み、HFO-1123の有する優れたサイクル性能が十分に発揮され、自己分解性が抑制され、さらに、地球温暖化係数の低い熱サイクル用作動媒体および熱サイクルシステム用組成物が提供できる。

[0018] さらに、本発明によれば、地球温暖化への影響が少なく、かつ高いサイクル性能と耐久性を兼ね備えた熱サイクルシステムが提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明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。

[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。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0021] <熱サイクル用作動媒体>

本発明の熱サイクル用作動媒体は、HFO-1123と、第1の成分を含有する。第1の成分は、二酸化炭素、フルオロメタン（HFC-41）、トリフルオロヨードメタン、メタン、エタン、プロパン、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素およびアンモニアから選ばれる少なくとも1種の物質からなる。第1の成分は、1種の物質が単独で含有されて

いてもよく、2種以上の物質が含有されていてもよい。第1の成分は、HFO-1123とともに用いて熱サイクル用作動媒体とした場合に、熱サイクル用作動媒体におけるHFO-1123の高いサイクル性能を発揮させながら、HFO-1123の自己分解性を抑制できる成分である。

[0022] 本発明の熱サイクル用作動媒体は、さらに、第2の成分を含有してもよい。第2の成分は、地球温暖化係数（GWP）が2000以下の、HFC-41以外のヒドロフルオロカーボン、およびHFO-1123以外のヒドロフルオロオレフィンから選ばれる少なくとも1種の物質からなる。第2の成分は、1種の物質が単独で含有されていてもよく、2種以上の物質が含有されていてもよい。なお、地球温暖化係数（GWP）は、気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第4次評価報告書（2007年）に示される、または該報告書に示される方法に準じて測定された100年の値である。本明細書において、GWPは特に断りのない限りこの値をいう。

[0023] （熱サイクルシステム）

本発明の熱サイクル用作動媒体が適用される熱サイクルシステムとしては、凝縮器や蒸発器等の熱交換器による熱サイクルシステムが特に制限なく用いられる。熱サイクルシステム、例えば、冷凍サイクルシステムは、気体の作動媒体を圧縮機で圧縮し、凝縮器で冷却して圧力の高い液体をつくり、膨張弁で圧力を下げ、蒸発器で低温気化させて気化熱で熱を奪う機構を有する。

[0024] （HFO-1123）

本発明の熱サイクル用作動媒体が含有するHFO-1123の相対サイクル性能（相対成績係数および相対冷凍能力）を表1に示す。HFO-1123の相対サイクル性能は、R410A（HFC-32とHFC-125との質量比1：1の擬似共沸混合冷媒）との相対比較である。

[0025]

[表1]

	R410A	HFO-1123
相対成績係数($RCOP_{R410A}$)	1	0.91
相対冷凍能力(RQ_{R410A})	1	1.11
温度勾配[°C]	0.2	0
GWP	2088	0.3

[0026] ここで、サイクル性能は、熱サイクル用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る。冷凍能力（本明細書において、「Q」ともいう。）は、冷凍サイクルシステムにおける出力である。成績係数（本明細書において、「COP」ともいう。）は、出力（kW）を得るのに消費された動力（kW）で該出力（kW）を除いた値であり、エネルギー消費効率に相当する。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ることができる。また、熱サイクル用作動媒体が混合物からなる場合、後述するとおり温度勾配は、熱サイクル用作動媒体を評価する上で重要なファクターとなり、温度勾配の値は小さい方が好ましい。

[0027] 熱サイクル用作動媒体の相対サイクル性能（対R410A）は、熱サイクル用作動媒体のサイクル性能を、代替の対象としてのR410Aのサイクル性能との相対比較により示す指標である。相対サイクル性能は、後述する方法で求められる相対冷凍能力（ RQ_{R410A} ）と相対成績係数（ $RCOP_{R410A}$ ）で示される。

[0028] 本発明では、上記相対サイクル性能（対R410A）を指標とするにあたって、基準冷凍サイクルシステムを用いた。基準冷凍サイクルシステムは、後述する冷凍サイクルシステムにおいて、以下の温度条件を採用したものである。この条件下での、熱サイクル用作動媒体のR410Aに対する相対冷凍能力が、以下の式（X）で求められる相対冷凍能力（ RQ_{R410A} ）である。同様に、この条件下での、熱サイクル用作動媒体のR410Aに対する相対

成績係数が、以下の式（Ｙ）で求められる相対成績係数（ $RCOP_{R410A}$ ）である。なお、式（Ｙ）、（Ｙ）において、検体は相対評価されるべき作動媒体を示す。

[0029] [温度条件]

蒸発温度； 0℃（ただし、非共沸混合物の場合は、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度）

凝縮温度； 40℃（ただし、非共沸混合物の場合は、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度）

過冷却度（SC）； 5℃

過熱度（SH）； 5℃

[0030] [数1]

$$\text{相対冷凍能力}(RQ_{R410A}) = \frac{\text{検体の冷凍能力}(Q_{\text{検体}})}{R410A\text{の冷凍能力}(Q_{R410A})} \quad \dots \text{式}(X)$$

$$\text{相対成績係数}(RCOP_{R410A}) = \frac{\text{検体の成績係数}(COP_{\text{検体}})}{R410A\text{の成績係数}(COP_{R410A})} \quad \dots \text{式}(Y)$$

[0031] (第1の成分)

本発明の熱サイクル用作動媒体に含有される第1の成分は、二酸化炭素、HFC-41、トリフルオロヨードメタン、メタン、エタン、プロパン、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素およびアンモニアから選ばれる少なくとも1種の物質からなる。この第1の成分は、作動媒体として作用するとともに、HFO-1123の自己分解性を抑制する。

[0032] 上記したように、HFO-1123は自己分解性を有するため、熱サイクルシステムにHFO-1123を熱サイクル用作動媒体として用いる場合、例えば高温または高圧下で着火源があるといわゆる自己分解反応が誘発されやすい状況に晒される。

[0033] 本発明における熱サイクル用作動媒体の自己分解性の評価は、具体的には、高圧ガス保安法における個別通達においてハロゲンを含むガスを混合した

ガスにおける燃焼範囲を測定する設備として推奨されている A 法に準拠した設備を用い以下の方法で行う。

- [0034] 外部より所定の温度（ 130°C ）に制御された内容積 280 cm^3 の球形耐圧容器内に検体（熱サイクル用作動媒体）を所定圧力（ゲージ圧で 5 MPa ）まで封入した後、耐圧容器内部に設置された白金線を溶断することにより約 30 J のエネルギーを印加する。印加後に発生する耐圧容器内の温度と圧力の変化を測定することにより、検体の自己分解反応の有無を確認する。
- [0035] 上記エネルギー印加の前に比べてエネルギー印加後に、著しい圧力上昇および温度上昇が認められた場合に検体の自己分解反応あり、すなわち、検体は自己分解性を有すると判断する。反対に、上記エネルギー印加の前後で、著しい圧力および温度の上昇が認められない場合に検体の自己分解反応なし、すなわち、検体は自己分解性を有しないと判断する。
- [0036] 検体の自己分解性については、初期圧力の 5 MPa に対して、著しい圧力上昇が認められないとは、エネルギー印加後の圧力が 5 MPa 以上 6 MPa 以下の範囲内にある場合をいう。また、初期温度に対して、著しい温度上昇が認められないとは、エネルギー印加後の温度が 130°C 以上 150°C 以下の範囲内にある場合をいう。
- [0037] 本発明の熱サイクル用作動媒体においては、 $\text{HFO}-1123$ に第 1 の成分が混合されることで、 $\text{HFO}-1123$ の自己分解性が抑制される。ここで、熱サイクル用作動媒体中の $\text{HFO}-1123$ の含有割合が多いほど、また、温度、圧力が高くなるほど、熱サイクル用作動媒体の自己分解性が高くなる。本発明の熱サイクル用作動媒体は、第 1 の成分の含有量を調整することで、自己分解性を抑制して、例えば、上記した条件よりも高温、高圧下に晒される等、たとえ $\text{HFO}-1123$ の自己分解反応が引き起こされるような条件に晒された場合であっても、自己分解性を低くして、加速的な自己分解反応に至らず発熱等の不具合を回避することが可能となる。
- [0038] また、第 1 の成分の地球温暖化係数は、いずれも 150 以下と、上記 R410A の地球温暖化係数（ 2088 ）に比べて極めて低い。したがって、本

発明の熱サイクル用作動媒体は、第1の成分を含有することで、優れた耐久性およびサイクル性能を備えるとともに、低い地球温暖化係数を有する。

[0039] また、第1の成分は、常圧（ $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）における沸点が -26.9°C 以上 -20°C 以下である。第1の成分が上記した沸点の範囲内であるため、本発明の熱サイクル用作動媒体が実用に適する十分に小さい温度勾配を有する。

[0040] 本発明の熱サイクル用作動媒体は、低い地球温暖化係数および十分に優れたサイクル性能を得つつ、自己分解性を抑える点で、第1の成分として、上記したなかでも、二酸化炭素、 $\text{HFC}-41$ 、トリフルオロヨードメタンおよびプロパンから選ばれる少なくとも1種の物質を含むことが好ましく、二酸化炭素、 $\text{HFC}-41$ 、トリフルオロヨードメタンまたはプロパンのいずれか1種の物質を含むことがより好ましく、二酸化炭素を含むことがさらに好ましい。

[0041] 十分に優れたサイクル性能および低い地球温暖化係数を得る点から、本発明の熱サイクル用作動媒体においては、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、 $\text{HFO}-1123$ と第1の成分の合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。

[0042] この場合、 $\text{HFO}-1123$ と第1の成分の合計量に対する、 $\text{HFO}-1123$ の量の割合は、20質量%以上95質量%以下であることが好ましく、60質量%以上80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以上80質量%以下であることがさらに好ましい。 $\text{HFO}-1123$ の割合が20質量%以上であることで、十分に優れたサイクル性能を得ることができ、 $\text{HFO}-1123$ の割合が95質量%以下であることで、 $\text{HFO}-1123$ の自己分解性の抑制効果を向上させて、より高温、高圧条件においての熱サイクル用作動媒体の自己分解性を抑えることができる。

[0043] 本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分として二酸化炭素を含む場

合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123と二酸化炭素の合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。HFO-1123と二酸化炭素の合計量の割合が上記した範囲内であれば、十分に優れたサイクル性能および低い地球温暖化係数を得ることができる。

[0044] この場合、HFO-1123と二酸化炭素の合計量に対する、HFO-1123の量の割合は、70質量%以上95質量%以下であることが好ましく、70質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。HFO-1123の割合が70質量%以上であることで、十分に優れたサイクル性能を得ることができ、HFO-1123の割合が95質量%以下であることで、熱サイクル用作動媒体の自己分解性をさらに抑制することができる。

[0045] また、本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分としてHFC-41を含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123とHFC-41の合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。HFO-1123とHFC-41の合計量の割合が上記した範囲内であれば、十分に優れたサイクル性能および低い地球温暖化係数を得ることができる。

[0046] この場合、HFO-1123とHFC-41の合計量に対する、HFO-1123の量の割合は、20質量%以上80質量%以下であることが好ましく、40質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。HFO-1123の割合が20質量%以上であることで、優れたサイクル性能を得ることができ、HFO-1123の割合が80質量%以下であることで、熱サイクル用作動媒体の自己分解性をさらに抑制することができる。

[0047] 本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分としてトリフルオロヨードメタンを含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123とトリフルオロヨードメタンの合計量の割合は、90質量%を超え100

質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。HFO-1123とトリフルオロヨードメタンの合計量の割合が上記した範囲内であれば、十分に優れたサイクル性能および低い地球温暖化係数を得ることができる。

[0048] この場合、HFO-1123とトリフルオロヨードメタンの合計量に対する、HFO-1123の量の割合は、60質量%以上80質量%以下であることが好ましく、70質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。HFO-1123の割合が60質量%以上であることで、十分に優れたサイクル性能を得ることができ、HFO-1123の割合が80質量%以下であることで、熱サイクル用作動媒体の自己分解性をさらに抑制することができる。

[0049] 本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分としてプロパンを含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123とプロパンの合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。HFO-1123とプロパンの合計量の割合が上記した範囲内であれば、十分に優れたサイクル性能および低い地球温暖化係数を得ることができる。

[0050] この場合、HFO-1123とプロパンの合計量に対する、HFO-1123の量の割合は、20質量%以上95質量%以下であることが好ましく、20質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。HFO-1123の割合が20質量%以上であることで、十分に優れたサイクル性能を得ることができ、HFO-1123の割合が95質量%以下であることで、熱サイクル用作動媒体の自己分解性をさらに抑制することができる。

[0051] (第2の成分)

本発明の熱サイクル用作動媒体に含有されてもよい第2の成分は、気候変動に関する政府間パネル(IPCC)第4次報告による地球温暖化係数(1

00年)が2000以下の、HFC-41以外のヒドロフルオロカーボン(HFC)、およびHFO-1123以外のヒドロフルオロオレフィン(HFO)から選ばれる少なくとも1種の物質からなる。第2の成分は、例えば、熱サイクル用作動媒体のサイクル性能を向上させる作用や、地球温暖化係数を下げる作用、温度勾配を小さくする作用を有する成分であり、熱サイクル用作動媒体の特性のバランスを良好に保つ。

[0052] また、第2の成分は、熱サイクル用作動媒体中のHFO-1123の含有割合を下げることで、熱サイクル用作動媒体の自己分解反応を小さくする作用を有し、地球温暖化係数もR410Aと比べて低い。HFO-1123および第1の成分に、さらに、第2の成分を組み合わせることで、自己分解性が抑制され、サイクル性能および地球温暖化係数のバランスに優れる熱サイクル用作動媒体を得ることができる。

[0053] サイクル性能を向上させる点で、第2の成分としては、上記式(X)で求められる相対冷凍能力(RQ_{R410A})が0.6以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましい。また、上記式(Y)で求められる相対成績係数($RCOP_{R410A}$)が、0.5以上であることが好ましく、0.65以上であることがより好ましい。

[0054] 第2の成分として具体的には、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze)、ジフルオロメタン(HFC-32)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、HFC-125、1, 2-ジフルオロエタン(HFC-152)等が挙げられる。

[0055] 本発明の熱サイクル用作動媒体は、サイクル性能を向上させ、自己分解性を抑え、さらに地球温暖化係数を低くする点で、第2の成分として、上記したなかでも、HFO-1234yf、HFO-1234zeおよびHFC-32から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、HFC-32を含むことがより好ましい。

[0056] また、本発明の熱サイクル用作動媒体は、より低い地球温暖化係数を得る

とともに、サイクル性能を向上させる点で、第1の成分として、二酸化炭素、HFC-41、トリフルオロヨードメタンおよびプロパンから選ばれる少なくとも1種の物質を含み、第2の成分として、HFO-1234yf、HFO-1234zeおよびHFC-32から選ばれる少なくとも1種の物質を含むことが好ましく、第1の成分として二酸化炭素を含み、第2の成分としてHFO-1234yf、HFO-1234zeおよびHFC-32から選ばれる少なくとも1種の物質を含むことがより好ましい。

[0057] 本発明の熱サイクル用作動媒体が第2の成分を含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123と第1の成分と第2の成分との合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。HFO-1123と第1の成分と第2の成分との合計量の割合が上記した範囲内であることで、熱サイクル用作動媒体の自己分解性を抑制し、低い地球温暖化係数を得られるとともに、サイクル性能を向上させることができる。

[0058] この場合、より低い地球温暖化係数を有する熱サイクル用作動媒体を得る点で、HFO-1123と第1の成分と第2の成分との合計量に対する、HFO-1123の量の割合が10質量%以上90質量%以下、第1の成分の量の割合が1質量%以上50質量%以下、第2の成分の量の割合が1質量%以上70質量%以下であることが好ましく、HFO-1123の量の割合が20質量%以上80質量%以下、第1の成分の量の割合が20質量%以上50質量%以下、第2の成分の量の割合が1質量%以上29質量%以下であることがより好ましい。

[0059] 本発明の熱サイクル用作動媒体が第1の成分として二酸化炭素を含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123と二酸化炭素と第2の成分との合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。

[0060] この場合、自己分解性が抑制され、サイクル性能および地球温暖化係数のバランスに優れる熱サイクル用作動媒体を得る点で、 $\text{HFO}-1123$ と二酸化炭素と第2の成分との合計量に対する、 $\text{HFO}-1123$ の量の割合が10質量%以上90質量%以下、二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下、第2の成分の量の割合が1質量%以上70質量%以下であることが好ましく、 $\text{HFO}-1123$ の量の割合が20質量%以上80質量%以下、二酸化炭素の量の割合が20質量%以上30質量%以下、第2の成分の量の割合が1質量%以上29質量%以下であることがより好ましい。

[0061] さらに、本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分として二酸化炭素を、第2の成分として $\text{HFC}-32$ を含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、 $\text{HFO}-1123$ と二酸化炭素と $\text{HFC}-32$ との合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。

[0062] この場合、より低い地球温暖化係数を有する熱サイクル用作動媒体を得る点で、 $\text{HFO}-1123$ と二酸化炭素と $\text{HFC}-32$ との合計量に対する、 $\text{HFO}-1123$ の量の割合が10質量%以上90質量%以下、二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下、 $\text{HFC}-32$ の量の割合が1質量%以上29質量%以下であることが好ましく、 $\text{HFO}-1123$ の量の割合が10質量%以上80質量%以下、二酸化炭素の量の割合が20質量%以上50質量%以下、 $\text{HFC}-32$ の量の割合が1質量%以上29質量%以下であることがより好ましい。 $\text{HFO}-1123$ 、二酸化炭素および $\text{HFC}-32$ の含有割合が上記した範囲内であれば、地球温暖化係数が例えば200以下の熱サイクル用作動媒体を得ることができる。

[0063] さらに、本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分として二酸化炭素を、第2の成分として $\text{HFO}-1234yf$ を含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、 $\text{HFO}-1123$ と二酸化炭素と $\text{HFO}-1234yf$ との合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好

ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。

[0064] この場合、より優れたサイクル性能を有する熱サイクル用作動媒体を得る点で、HFO-1123と二酸化炭素とHFO-1234yfとの合計量に対する、HFO-1123の量の割合が10質量%以上90質量%以下、二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下、HFO-1234yfの量の割合が1質量%以上70質量%以下であることが好ましく、HFO-1123の量の割合が10質量%以上80質量%以下、二酸化炭素の量の割合が20質量%以上50質量%以下、HFO-1234yfの量の割合が1質量%以上70質量%以下であることがより好ましい。

[0065] さらに、本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分として二酸化炭素を、第2の成分としてHFO-1234zeを含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123と二酸化炭素とHFO-1234zeとの合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。

[0066] この場合、より優れたサイクル性能を有する熱サイクル用作動媒体を得る点で、HFO-1123と二酸化炭素とHFO-1234zeとの合計量に対する、HFO-1123の量の割合が10質量%以上90質量%以下、二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下、HFO-1234zeの量の割合が1質量%以上70質量%以下であることが好ましく、HFO-1123の量の割合が10質量%以上80質量%以下、二酸化炭素の量の割合が20質量%以上50質量%以下、HFO-1234zeの量の割合が1質量%以上70質量%以下であることがより好ましい。

[0067] 本発明の熱サイクル用作動媒体が第1の成分としてプロパンを含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123とプロパンと第2の成分との合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく

、 95 質量%を超え 100 質量%以下であることがさらに好ましい。

[0068] この場合、自己分解性が抑制され、サイクル性能および地球温暖化係数のバランスに優れる熱サイクル用作動媒体を得る点で、HFO-1123とプロパンと第2の成分との合計量に対する、HFO-1123の量の割合が20質量%以上95質量%以下、プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下、第2の成分の量の割合が1質量%以上75質量%以下であることが好ましく、HFO-1123の量の割合が20質量%以上80質量%以下、プロパンの量の割合が5質量%以上50質量%以下、第2の成分の量の割合が5質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。

[0069] さらに、本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分としてプロパンを、第2の成分としてHFC-32を含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123とプロパンとHFC-32との合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。

[0070] この場合、より低い地球温暖化係数を有する熱サイクル用作動媒体を得る点で、HFO-1123とプロパンとHFC-32との合計量に対する、HFO-1123の量の割合が20質量%以上95質量%以下、プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下、HFC-32の量の割合が1質量%以上75質量%以下であることが好ましく、HFO-1123の量の割合が20質量%以上80質量%以下、プロパンの量の割合が5質量%以上50質量%以下、HFC-32の量の割合が5質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。HFO-1123、プロパンおよびHFC-32の含有割合が上記した範囲内であれば、地球温暖化係数が例えば350以下の熱サイクル用作動媒体を得ることができる。

[0071] さらに、本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分としてプロパンを、第2の成分としてHFO-1234yfを含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123とプロパンとHFO-1234yfと

の合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。

[0072] この場合、より優れたサイクル性能を有する熱サイクル用作動媒体を得る点で、HFO-1123とプロパンとHFO-1234yfとの合計量に対する、HFO-1123の量の割合が20質量%以上95質量%以下、プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下、HFO-1234yfの量の割合が1質量%以上75質量%以下であることが好ましく、HFO-1123の量の割合が20質量%以上80質量%以下、プロパンの量の割合が5質量%以上50質量%以下、HFO-1234yfの量の割合が5質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。

[0073] さらに、本発明の熱サイクル用作動媒体が、第1の成分としてプロパンを、第2の成分としてHFO-1234zeを含む場合、熱サイクル用作動媒体の総量に対する、HFO-1123とプロパンとHFO-1234zeとの合計量の割合は、90質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、92質量%を超え100質量%以下であることがより好ましく、95質量%を超え100質量%以下であることがさらに好ましい。

[0074] この場合、より優れたサイクル性能を有する熱サイクル用作動媒体を得る点で、HFO-1123とプロパンとHFO-1234zeとの合計量に対する、HFO-1123の量の割合が20質量%以上95質量%以下、プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下、HFO-1234zeの量の割合が1質量%以上75質量%以下であることが好ましく、HFO-1123の量の割合が20質量%以上80質量%以下、プロパンの量の割合が5質量%以上50質量%以下、HFO-1234zeの量の割合が5質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。

[0075] (任意成分)

本発明の熱サイクル用作動媒体は、本発明の効果を損なわない範囲でHFO-1123、上記第1の成分および上記第2の成分以外に、通常作動媒体

として用いられる化合物を任意に含有してもよい。このような任意の化合物（任意成分）としては、例えば、H F O-1 1 2 3、第1の成分および必要に応じて含有される第2の成分以外の、H F C、H F O（炭素-炭素二重結合を有するフッ化炭化水素）、これら以外のH F O-1 1 2 3とともに気化、液化する他の成分等が挙げられる。任意成分としては、H F O-1 1 2 3、第1の成分および第2の成分以外の、H F C、H F Oが好ましい。任意成分は1種の物質を単独で用いてもよく、2種以上の物質を組み合わせで用いてもよい。

[0076] 任意成分としては、H F O-1 1 2 3と組み合わせて熱サイクルシステムに用いた際に、上記相対成績係数、相対冷凍能力をより高める作用を有しながら、地球温暖化係数や温度勾配を許容の範囲にとどめられる化合物が好ましい。熱サイクル用作動媒体がH F O-1 1 2 3との組合せにおいてこのような化合物を含むと、地球温暖化係数を低く維持しながら、より良好なサイクル性能が得られるとともに、温度勾配による影響も少ない。

[0077] 任意成分としては、上記観点から選択されることが好ましい。任意成分としての、H F Cとしては、1, 1-ジフルオロエタン（H F C-1 5 2 a）、トリフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（H F C-1 3 4）、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。H F Oとしては、1, 2-ジフルオロエチレン（H F O-1 1 3 2）、2-フルオロプロペン（H F O-1 2 6 1 y f）、1, 1, 2-トリフルオロプロペン（H F O-1 2 4 3 y c）、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（H F O-1 2 2 5 y e）、3, 3, 3-トリフルオロプロペン（H F O-1 2 4 3 z f）等が挙げられる。

[0078] また、上記H F CおよびH F O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（C F O-1 2 1 4 y a）、1, 3-ジクロロ-1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロ

ペン（C F O－1 2 1 4 y b）、1，2－ジクロロ－1，2－ジフルオロエチレン（C F O－1 1 1 2）等のクロロフルオロオレフィン（C F O）、1－クロロ－2，3，3，3－テトラフルオロプロペン（H C F O－1 2 2 4 y d）、1－クロロ－1，2－ジフルオロエチレン（H C F O－1 1 2 2）等のヒドロクロロフルオロオレフィン（H C F 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。

[0079] 本発明の熱サイクル用作動媒体が上記のような任意成分を含有する場合、熱サイクル用作動媒体における任意成分の合計含有量は、熱サイクル用作動媒体100質量%に対して10質量%未満であり、8質量%以下が好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。

[0080] （温度勾配）

熱サイクル用作動媒体が任意成分を含有する場合、H F O－1 1 2 3と任意成分が共沸組成である場合を除いて、熱サイクル用作動媒体は相当の温度勾配を有する。熱サイクル用作動媒体の温度勾配は、任意成分の種類およびH F O－1 1 2 3と任意成分との混合割合により異なる。

[0081] 熱サイクル用作動媒体として混合物を用いる場合、通常、共沸またはR 4 1 0 Aのような擬似共沸の混合物が好ましく用いられる。非共沸組成物は、圧力容器から冷凍空調機器へ充てんされる際に組成変化を生じる問題点を有している。さらに、冷凍空調機器からの冷媒漏えいが生じた場合、冷凍空調機器内の冷媒組成が変化する可能性が極めて大きく、初期状態への冷媒組成の復元が困難である。一方、熱サイクル用作動媒体が共沸または擬似共沸の混合物であれば、上記問題が回避できる。

[0082] 混合物の熱サイクル用作動媒体における使用可能性をはかる指標として、一般に「温度勾配」が用いられる。温度勾配は、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、と定義される。共沸混合物においては、温度勾配は0であり、擬似共沸混合物では、例えばR 4 1 0 Aの温度勾配が0.2であるように、共沸

混合物や擬似共沸混合物の温度勾配は極めて0に近い。

[0083] 熱サイクル用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り問題である。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熱サイクル用作動媒体と水や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、熱サイクル用作動媒体が温度勾配の大きい非共沸組成物である場合、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、混合物を熱サイクル用作動媒体として使用する場合、適切な温度勾配を有する熱サイクル用作動媒体が望まれる。

[0084] (地球温暖化係数)

本発明の熱サイクル用作動媒体は、地球温暖化に対する影響の観点から、地球温暖化係数（GWP）が250以下であることが好ましく、200以下がより好ましい。ここで、混合物におけるGWPは、組成質量による加重平均として示す。

[0085] (相対サイクル性能)

本発明の熱サイクル用作動媒体は、十分なサイクル性能を得る点で、相対成績係数は0.65以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましい。また、相対冷凍能力は、0.5以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましい。

[0086] [熱サイクルシステム用組成物]

本発明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、通常、本発明の熱サイクル用作動媒体を冷凍機油と混合して、本発明の熱サイクルシステム用組成物として使用することができる。本発明の熱サイクル用作動媒体と冷凍機油とを含む本発明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。

[0087] (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、鉍物系冷凍機油、炭化水素系合成油等が挙げられる。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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、ソルビタン、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 α 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。

[0091] 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。

[0092] 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ることができる。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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て用いてもよい。

[0097] 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、 α -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て用いてもよい。

- [0098] 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。
- [0099] 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の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。
- [0100] 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。
- [0101] 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。
- [0102] 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、ポリオキシ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、ポリオキシ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、ポリオキシ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。
- [0103] フッ素系冷凍機油としては、合成油（後述する鉱物油、ポリ α -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。

[0104] 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、溶剤脱ろう、接触脱ろう、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。

[0105] 炭化水素系合成油としては、ポリ α -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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] （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。

[0110] 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て用いてもよい。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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100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。

[0119] [熱サイクルシステム]

本発明の熱サイクルシステムは、本発明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。本発明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。

[0120] 本発明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、本発明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、本発明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。

[0121] 空調機器として、具体的には、ルームエアコン、パッケージエアコン（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。

[0122] 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。

[0123] 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

一、太陽熱、 50°C 以上 200°C 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。

[0124] 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。

[0125] 図1は、本発明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。

[0126] 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を圧縮して高温高压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、液化して低温高压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压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を加熱して高温低压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。

[0127] 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。

[0128] (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压の熱サイクル用作動媒体の蒸気Bとする。以下、

「A B 過程」という。

(i i) 圧縮機 1 1 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 1 2 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 1 2 から排出される。以下、「B C 過程」という。

(i i i) 凝縮器 1 2 から排出された熱サイクル用作動媒体 C を膨張弁 1 3 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、「C D 過程」という。

(i v) 膨張弁 1 3 から排出された熱サイクル用作動媒体 D を蒸発器 1 4 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 1 4 から排出される。以下、「D A 過程」という。

[0129] 冷凍サイクルシステム 1 0 は、断熱・等エントロピー変化、等エンタルピー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 1 0 における熱サイクル用作動媒体の状態変化を圧力-エンタルピー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-エンタルピー線（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すことができる。

[0130] A B 過程は、圧縮機 1 1 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 A B 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 1 1 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。圧縮機吐出ガス圧力（吐出圧力）は、図 2 において B の状態の圧力であり、冷凍サイクルにおける最高圧力である。なお、図 2 において B の状態の温度は、圧縮機吐出ガス温度（吐出温度）であり、冷凍サイクルにおける最高温度である。

[0131] B C 過程は、凝縮器 1 2 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。

[0132] CD過程は、膨張弁13で等エンタルピ膨張を行い、低温高压の熱サイクル用作動媒体Cを低温低压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、低温高压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。

[0133] DA過程は、蒸発器14で等圧加熱を行い、低温低压の熱サイクル用作動媒体Dを高温低压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の温度を示す。

[0134] 熱サイクル用作動媒体のQとCOPは、熱サイクル用作動媒体のA（蒸発後、高温低压）、B（圧縮後、高温高压）、C（凝縮後、低温高压）、D（膨張後、低温低压）の各状態における各エンタルピ、 h_A 、 h_B 、 h_C 、 h_D を用いると、下記式(1)、式(2)からそれぞれ求められる。なお、機器効率による損失、および配管、熱交換器における圧力損失はないものとする。

[0135] 熱サイクル用作動媒体のサイクル性能の算出に必要な熱力学性質は、対応状態原理に基づく一般化状態方程式（Soave-Redlich-Kwong式）、および熱力学諸関係式に基づき算出できる。特性値が入手できない場合は、原子団寄与法に基づく推算手法を用い算出を行う。

[0136] $Q = h_A - h_D$ …式(1)

$COP = Q / \text{圧縮仕事} = (h_A - h_D) / (h_B - h_A)$ …式(2)

[0137] 上記($h_A - h_D$)で示されるQが冷凍サイクルの出力(kW)に相当する。上記($h_B - h_A$)で示される圧縮仕事、例えば、圧縮機を運転するために

必要とされる電力量が、消費された動力（kW）に相当する。また、Qは負荷流体を冷凍する能力を意味しており、Qが高いほど同一の熱サイクルシステムにおいて、多くの仕事ができることを意味している。言い換えると、大きなQを有する場合は、少量の熱サイクル用作動媒体で目的とする性能が得られることを表しており、熱サイクルシステムの小型化が可能となる。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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（3）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。

[0143] $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ …式(3)

[0144] 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。

[0145] 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現象を生じることとなる。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] 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とすることができる。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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 以上説明した本発明の熱サイクルシステムにあつては、本発明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

[0152] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。なお、以下の実施例に用いた化合物における地球温暖化係数（GWP）の値としては、上記表 1 および下記表 2 に示す値を用いた。

[0153] [表2]

化合物	GWP
CO ₂	1.0
HFC-41	150.0
CF ₃ I	1.0
C ₃ H ₈	3.0
HFC-32	675.0
HFO-1234yf	4.0
HFO-1234ze	6.0

[0154] [実施例 1]

実施例 1 では、HFO-1123 と、第 1 の成分である二酸化炭素（CO₂）、フルオロメタン（HFC-41）、トリフルオロヨードメタン（CF₃I）またはプロパン（C₃H₈）とを表 3 に示す割合で混合した熱サイクル用作動媒体（以下「作動媒体」ともいう。）を作製し、上記の方法で、地球温暖化係数（GWP）、相対サイクル性能（対 R410A）、自己分解性を測定

、算出、判定した。結果を、作動媒体の組成と併せて表3に示す。なお、表3において、No. 1、No. 9、No. 10、No. 15、No. 16、No. 21、No. 22、No. 27は比較例である。

[0155] [表3]

No.	作動媒体組成					評価			
	HFO-1123 [質量%]	第1の成分				相対サイクル性能(R410A比)		GWP	自己分解性
		CO ₂ [質量%]	HFC-41 [質量%]	CF ₃ I [質量%]	C ₃ H ₈ [質量%]	相対成績係数 (RCOP _{R410A})	相対冷凍能力 (RQ _{R410A})		
1	100	0				0.91	1.11	0.30	有
2	80	20				0.86	1.61	0.44	無
3	75	25				0.83	1.68	0.48	無
4	70	30				0.80	1.74	0.51	無
5	65	35				0.77	1.80	0.55	無
6	60	40				0.74	1.84	0.58	無
7	40	60				—	—	0.72	無
8	20	80				—	—	0.86	無
9	0	100				—	—	1.00	無
10	100		0			0.91	1.11	0.30	有
11	80		20			0.88	1.39	30.24	無
12	60		40			0.86	1.57	60.18	無
13	40		60			0.84	1.72	90.12	無
14	20		80			0.83	1.84	120.06	無
15	0		100			0.83	1.94	150.00	無
16	100			0		0.91	1.11	0.30	有
17	80			20		0.96	0.99	0.44	無
18	60			40		1.02	0.88	0.58	無
19	40			60		1.09	0.74	0.72	無
20	20			80		1.13	0.56	0.86	無
21	0			100		1.11	0.33	1.00	無
22	100				0	0.91	1.11	0.30	有
23	80				20	1.00	0.91	0.84	無
24	60				40	1.04	0.78	1.38	無
25	40				60	1.05	0.69	1.92	無
26	20				80	1.05	0.63	2.46	無
27	0				100	1.05	0.58	3.00	無

[0156] [実施例2]

実施例2では、HFO-1123と、第1の成分として二酸化炭素(CO₂)と、第2の成分としてHFC-32、HFO-1234yfまたはHFO-1234zeとを表4～6に示す割合で混合した作動媒体を作製し、上記の方法で、地球温暖化係数(GWP)、相対サイクル性能(対R410A)、自己分解性を測定、算出、判定した。結果を、作動媒体の組成と併せて表4～6に示す。

[0157]

[表4]

	作動媒体組成			評価			
	HFO-1123	第1の成分	第2の成分	相対サイクル性能(R410A比)		GWP	自己分解性
		CO ₂	HFC-32	相対成績係数 (RCOP _{R410A})	相対冷凍能力 (RQ _{R410A})		
No.	[質量%]	[質量%]	[質量%]				
28	90	5	5	0.93	1.29	34.1	無
29	85	5	10	0.93	1.30	67.8	無
30	80	5	15	0.94	1.30	101.5	無
31	75	5	20	0.94	1.31	135.3	無
32	70	5	25	0.95	1.31	169.0	無
33	85	10	5	0.92	1.42	34.1	無
34	80	10	10	0.93	1.43	67.8	無
35	75	10	15	0.93	1.43	101.6	無
36	70	10	20	0.94	1.43	135.3	無
37	65	10	25	0.95	1.43	169.0	無
38	60	10	30	0.96	1.42	202.8	無
39	40	10	50	0.99	1.40	337.7	無
40	20	10	70	1.01	1.36	472.7	無
41	80	15	5	0.90	1.53	34.1	無
42	75	15	10	0.91	1.53	67.9	無
43	70	15	15	0.92	1.53	101.6	無
44	65	15	20	0.93	1.53	135.3	無
45	60	15	25	0.94	1.53	169.1	無
46	75	20	5	0.87	1.62	34.2	無
47	70	20	10	0.89	1.62	67.9	無
48	65	20	15	0.90	1.62	101.6	無
49	60	20	20	0.91	1.62	135.4	無
50	55	20	25	0.93	1.62	169.1	無
51	50	20	30	0.94	1.62	202.9	無
52	30	20	50	0.98	1.59	337.8	無
53	10	20	70	1.01	1.54	472.7	無
54	60	30	10	0.84	1.77	68.0	無
55	40	30	30	0.91	1.78	202.9	無
56	20	30	50	0.96	1.74	337.9	無
57	50	40	10	0.80	1.90	68.1	無
58	30	40	30	0.88	1.92	203.0	無
59	10	40	50	0.94	1.88	337.9	無
60	40	50	10	0.76	2.01	68.1	無
61	20	50	30	0.85	2.05	203.1	無
62	30	60	10	0.73	2.11	68.2	無
63	10	60	30	0.83	2.17	203.1	無
64	20	70	10	—	—	68.3	無
65	10	80	10	—	—	68.3	無

[0158]

[表5]

No.	作動媒体組成			評価			
	HFO-1123	第1の成分	第2の成分	相対サイクル性能(R410A比)		GWP	自己分解性
		CO ₂	HFO-1234yf	相対成績係数 (RCOP _{R410A})	相対冷凍能力 (RQ _{R410A})		
	[質量%]	[質量%]	[質量%]				
66	80	10	10	0.95	1.36	0.74	無
67	60	10	30	1.03	1.24	1.48	無
68	40	10	50	1.12	1.12	2.22	無
69	20	10	70	1.19	1.00	2.96	無
70	70	20	10	0.90	1.55	0.81	無
71	50	20	30	0.99	1.45	1.55	無
72	30	20	50	1.09	1.35	2.29	無
73	10	20	70	1.18	1.24	3.03	無
74	60	30	10	0.84	1.69	0.88	無
75	40	30	30	0.93	1.60	1.62	無
76	20	30	50	1.03	1.51	2.36	無
77	50	40	10	0.78	1.80	0.95	無
78	30	40	30	0.87	1.72	1.69	無
79	10	40	50	0.98	1.64	2.43	無
80	40	50	10	0.73	1.90	1.02	無
81	20	50	30	0.83	1.83	1.76	無
82	30	60	10	0.69	1.98	1.09	無
83	10	60	30	0.79	1.94	1.83	無
84	20	70	10	—	—	1.16	無
85	10	80	10	—	—	1.23	無

[0159]

[表6]

No.	作動媒体組成			評価			
	HFO-1123 [質量%]	第1の成分 CO ₂ [質量%]	第2の成分 HFO-1234ze [質量%]	相対サイクル性能(R410A比) 相対成績係数 (RCOP _{R410A})		GWP	自己分解性
		相対冷凍能力 (RQ _{R410A})					
86	80	10	10	0.87	1.23	0.94	無
87	60	10	30	0.92	1.05	2.08	無
88	40	10	50	0.98	0.89	3.22	無
89	20	10	70	1.02	0.73	4.36	無
90	70	20	10	0.82	1.39	1.01	無
91	50	20	30	0.89	1.23	2.15	無
92	30	20	50	0.97	1.07	3.29	無
93	10	20	70	1.04	0.92	4.43	無
94	60	30	10	0.79	1.56	1.08	無
95	40	30	30	0.87	1.39	2.22	無
96	20	30	50	0.95	1.24	3.36	無
97	50	40	10	0.75	1.69	1.15	無
98	30	40	30	0.84	1.53	2.29	無
99	10	40	50	0.93	1.38	3.43	無
100	40	50	10	0.72	1.80	1.22	無
101	20	50	30	0.82	1.66	2.36	無
102	30	60	10	0.69	1.91	1.29	無
103	10	60	30	0.79	1.78	2.43	無
104	20	70	10	0.67	2.01	1.36	無
105	10	80	10	—	—	1.43	無

[0160] [実施例3]

実施例3では、HFO-1123と、第1の成分としてプロパン(C₃H₈)と、第2の成分としてHFC-32、HFO-1234yfまたはHFO-1234zeとを表7～9に示す割合で混合した作動媒体を作製し、上記の方法で、地球温暖化係数(GWP)、相対サイクル性能(対R410A)、自己分解性を測定、算出、判定した。結果を、作動媒体の組成と併せて表7～9に示す。

[0161]

[表7]

No.	作動媒体組成			評価			
	HFO-1123	第1の成分	第2の成分	相対サイクル性能(R410A比)		GWP	自己分解性
		C ₃ H ₆	HFC-32	相対成績係数 (RCOP _{R410A})	相対冷凍能力 (RQ _{R410A})		
	[質量%]	[質量%]	[質量%]				
106	90	5	5	0.94	1.07	34.2	無
107	85	5	10	0.94	1.09	67.9	無
108	80	5	15	0.94	1.11	101.6	無
109	75	5	20	0.94	1.12	135.4	無
110	70	5	25	0.95	1.13	169.1	無
111	85	10	5	0.96	1.03	34.3	無
112	80	10	10	0.96	1.05	68.0	無
113	75	10	15	0.96	1.05	101.8	無
114	70	10	20	0.95	1.08	135.5	無
115	65	10	25	0.95	1.10	169.2	無
116	60	10	30	0.95	1.12	203.0	無
117	40	10	50	0.96	1.15	337.9	無
118	20	10	70	0.98	1.17	472.9	無
119	80	15	5	0.98	0.98	34.4	無
120	75	15	10	0.97	1.01	68.2	無
121	70	15	15	0.97	1.03	101.9	無
122	65	15	20	0.96	1.05	135.6	無
123	60	15	25	0.96	1.07	169.4	無
124	75	20	5	1.00	0.95	34.6	無
125	70	20	10	0.99	0.98	68.3	無
126	65	20	15	0.98	1.00	102.0	無
127	60	20	20	0.97	1.02	135.8	無
128	55	20	25	0.97	1.04	169.5	無
129	50	20	30	0.96	1.06	203.3	無
130	30	20	50	0.96	1.13	338.2	無
131	10	20	70	0.96	1.17	473.1	無
132	60	30	10	1.02	0.93	68.6	無
133	40	30	30	0.98	1.02	203.5	無
134	20	30	50	0.96	1.10	338.5	無
135	50	40	10	1.04	0.89	68.9	無
136	30	40	30	0.99	0.99	203.8	無
137	10	40	50	0.95	1.07	338.7	無
138	40	50	10	1.07	0.86	69.1	無
139	20	50	30	1.02	0.97	204.1	無
140	30	60	10	1.09	0.83	69.4	無
141	20	70	10	1.11	0.81	69.7	無
142	10	80	10	1.13	0.80	69.9	無

[0162]

[表8]

No.	作動媒体組成			評価			
	HFO-1123	第1の成分	第2の成分	相対サイクル性能(R410A比)		GWP	自己分解性
		C ₃ H ₈	HFO-1234yf	相対成績係数 (RCOP _{R410A})	相対冷凍能力 (RQ _{R410A})		
	[質量%]	[質量%]	[質量%]				
143	80	10	10	0.98	0.94	0.9	無
144	60	10	30	1.01	0.83	1.7	無
145	40	10	50	1.03	0.71	2.4	無
146	20	10	70	1.04	0.60	3.2	無
147	70	20	10	1.01	0.86	1.2	無
148	50	20	30	1.03	0.76	2.0	無
149	30	20	50	1.03	0.66	2.7	無
150	10	20	70	1.03	0.57	3.4	無
151	60	30	10	1.03	0.80	1.5	無
152	40	30	30	1.03	0.71	2.2	無
153	20	30	50	1.03	0.63	3.0	無
154	50	40	10	1.04	0.74	1.8	無
155	30	40	30	1.04	0.67	2.5	無
156	10	40	50	1.03	0.60	3.2	無
157	40	50	10	1.04	0.70	2.0	無
158	20	50	30	1.04	0.63	2.8	無
159	30	60	10	1.05	0.66	2.3	無
160	10	60	30	1.04	0.61	3.0	無
161	20	70	10	1.05	0.63	2.6	無
162	10	80	10	1.05	0.61	2.8	無

[0163]

[表9]

No.	作動媒体組成			評価			
	HFO-1123 [質量%]	第1の成分 C ₃ H ₈ [質量%]	第2の成分 HFO-1234ze [質量%]	相対サイクル性能(R410A比)		GWP	自己分解性
				相対成績係数 (RCOP _{R410A})	相対冷凍能力 (RQ _{R410A})		
163	80	10	10	0.99	0.94	1.1	無
164	60	10	30	1.02	0.81	2.3	無
165	40	10	50	1.05	0.68	3.4	無
166	20	10	70	1.08	0.56	4.6	無
167	70	20	10	1.01	0.86	1.4	無
168	50	20	30	1.03	0.75	2.6	無
169	30	20	50	1.04	0.64	3.7	無
170	10	20	70	1.05	0.54	4.8	無
171	60	30	10	1.03	0.79	1.7	無
172	40	30	30	1.04	0.70	2.8	無
173	20	30	50	1.04	0.61	4.0	無
174	50	40	10	1.04	0.74	2.0	無
175	30	40	30	1.04	0.66	3.1	無
176	10	40	50	1.04	0.58	4.2	無
177	40	50	10	1.04	0.70	2.2	無
178	20	50	30	1.04	0.63	3.4	無
179	30	60	10	1.05	0.66	2.5	無
180	10	60	30	1.04	0.60	3.6	無
181	20	70	10	1.05	0.63	2.8	無
182	10	80	10	1.05	0.61	3.0	無

[0164] 表3に示されるHFO-1123および第1の成分を含む熱サイクル用作動媒体は、自己分解性がなく、地球温暖化係数が小さく、実用上十分に優れたサイクル性能を有することが分かる。また、表4～9に示されるHFO-1123および第1の成分に、さらに、第2の成分を含む熱サイクル用作動媒体についても、自己分解性がなく、地球温暖化係数が小さく、実用上十分に優れたサイクル性能を有することが分かる。

産業上の利用可能性

[0165] 本発明の熱サイクルシステム用組成物および該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。

符号の説明

[0166] 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、
 二酸化炭素、フルオロメタン、トリフルオロヨードメタン、メタン、
 エタン、プロパン、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キ
 セノン、窒素およびアンモニアから選ばれる少なくとも1種の物質か
 らなる第1の成分と
 を含む熱サイクル用作動媒体。
- [請求項2] 前記第1の成分は、二酸化炭素、フルオロメタン、トリフルオロヨ
 ードメタンおよびプロパンから選ばれる少なくとも1種の物質からな
 る、請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項3] 前記第1の成分として二酸化炭素を含む、請求項1または2に記載
 の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項4] 前記第1の成分としてフルオロメタンを含む、請求項1または2に
 記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項5] 前記第1の成分としてトリフルオロヨードメタンを含む、請求項1
 または2に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項6] 前記第1の成分としてプロパンを含む、請求項1または2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総量に対する、前記トリフルオロエチ
 レンと前記第1の成分との合計量の割合が90質量%を超え100質
 量%以下であり、
 前記トリフルオロエチレンおよび前記第1の成分の合計量に対する
 、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%
 以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動
 媒体。
- [請求項8] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチ
 レンと前記二酸化炭素との合計量の割合が90質量%を超え100質
 量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンおよび前記二酸化炭素の合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が70質量%以上80質量%以下である、請求項3に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項9] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記フルオロメタンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンおよび前記フルオロメタンの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上80質量%以下である、請求項4に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項10] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記トリフルオロヨードメタンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンおよび前記トリフルオロヨードメタンの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が60質量%以上80質量%以下である、請求項5に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項11] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンおよび前記プロパンの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下である、請求項6に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項12] さらに、気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第4次報告による地球温暖化係数（100年）が2000以下の、ヒドロフルオロカーボン（ただし、フルオロメタンを除く。）およびヒドロフルオロオレフィン（ただし、トリフルオロエチレンを除く。）から選ばれる少なくとも1種の物質からなる第2の成分を含む請求項1～11のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動媒体。

- [請求項13] 前記第2の成分は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよびジフルオロメタンから選ばれる少なくとも1種の物質からなる、請求項12に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項14] 前記第2の成分としてジフルオロメタンを含む、請求項12または13に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項15] 前記第2の成分として2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを含む、請求項12または13に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項16] 前記第2の成分として1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを含む、請求項12または13に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項17] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記第1の成分と前記第2の成分との合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、
前記トリフルオロエチレンと前記第1の成分と前記第2の成分との合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が10質量%以上90質量%以下であり、
前記トリフルオロエチレンと前記第1の成分と前記第2の成分との合計量に対する、前記第1の成分の量の割合が1質量%以上50質量%以下であり、
前記トリフルオロエチレンと前記第1の成分と前記第2の成分との合計量に対する、前記第2の成分の量の割合が1質量%以上70質量%以下である、請求項12～16のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項18] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記第2の成分との合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、
前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記第2の成分との合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が10質量%

以上 90 質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記第 2 の成分との合計量に対する、前記二酸化炭素の量の割合が 1 質量%以上 50 質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記第 2 の成分との合計量に対する、前記第 2 の成分の量の割合が 1 質量%以上 70 質量%以下である、請求項 12～17 のいずれか 1 項に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項19]

前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記ジフルオロメタンとの合計量の割合が 90 質量%を超え 100 質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が 10 質量%以上 90 質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記二酸化炭素の量の割合が 1 質量%以上 50 質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記ジフルオロメタンの量の割合が 1 質量%以上 29 質量%以下である、請求項 14 に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項20]

前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が 90 質量%を超え 100 質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が 10 質量%以上 90 質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記 2, 3, 3, 3

ーテトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの量の割合が1質量%以上70質量%以下である、請求項15に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項21]

前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が10質量%以上90質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記二酸化炭素の量の割合が1質量%以上50質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記二酸化炭素と前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの量の割合が1質量%以上70質量%以下である、請求項16に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項22]

前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記第2の成分との合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記第2の成分との合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記第2の成分との合計量に対する、前記プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記第2の成分との合計量に対する、前記第2の成分の量の割合が1質量%以上75質量%以下である、請求項12～17のいずれか1項に記載の熱サイクル用 작동媒体。

[請求項23]

前記熱サイクル用 작동媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記ジフルオロメタンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記ジフルオロメタンとの合計量に対する、前記ジフルオロメタンの量の割合が1質量%以上75質量%以下である、請求項14に記載の熱サイクル用 작동媒体。

[請求項24]

前記熱サイクル用 작동媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記2, 3, 3, 3-

テトラフルオロプロペンの量の割合が1質量%以上75質量%以下である、請求項15に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項25] 前記熱サイクル用作動媒体の総量に対する、前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記トリフルオロエチレンの量の割合が20質量%以上95質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記プロパンの量の割合が1質量%以上75質量%以下であり、

前記トリフルオロエチレンと前記プロパンと前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、前記1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの量の割合が1質量%以上75質量%以下である、請求項16に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項26] 請求項1～25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。

[請求項27] 請求項26に記載の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。

[請求項28] 前記熱サイクルシステムが、冷凍・冷蔵機器、空調機器、発電システム、熱輸送装置または二次冷却機である、請求項27に記載の熱サイクルシステム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K5/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/157764 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November 2012 (22.11.2012), paragraphs [0013] to [0014], [0086]; examples (particularly, example 3; table 4); claims 1 to 3, 5 to 7, 9 to 10, 13 & US 2014/0070132 A1 example 3; table 4; claims 1 to 3, 5 to 7, 9 to 10, 13 & JP 2014-98166 A & JP 2015-7257 A & EP 2711405 A1 & CN 103562338 A & RU 2013156380 A	1-2, 6-7, 11-14, 17, 22-23, 26-28 3-5, 8-10 15-16, 18-21, 24-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
19 August 2016 (19.08.16)

Date of mailing of the international search report
30 August 2016 (30.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065818

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2014/178352 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 November 2014 (06.11.2014), paragraphs [0006] to [0008], [0084]; examples (particularly, example 1; table 4; example 2; table 8); claims 1 to 3, 7 to 9 (Family: none)	1-2, 4, 12-14, 26-28 3, 5-11, 15-25
A	WO 2015/005290 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 January 2015 (15.01.2015), claims 1 to 15; fig. 3 & US 2016/0075927 A1 claims 1 to 15; fig. 3 & JP 2016-56374 A & EP 3020780 A1 & CN 105452417 A	1-28
A	WO 2014/178353 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 November 2014 (06.11.2014), claims 1 to 14 & US 2015/0376486 A1 claims 1 to 14 & EP 2993213 A1 & CN 105164228 A	1-28
A	WO 2014/123120 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 August 2014 (14.08.2014), claims 1 to 11 & US 2015/0337191 A1 claims 1 to 11 & EP 2955214 A1 & CN 104968757 A	1-28
A	JP 2012-505296 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims 1 to 27 & US 2009/0143604 A1 claims 1 to 52 & WO 2010/042781 A2 & EP 2215097 A1 & CN 101861322 A & KR 10-2010-0099182 A & AU 2009302263 A & CA 2736216 A & MX 2011003633 A & TW 201014816 A & RU 2011118429 A	1-28
P, X P, A	WO 2015/125885 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 August 2015 (27.08.2015), examples (particularly, example 3; table 5); paragraphs [0173] to [0174]; claims 1 to 4, 7 to 15 (Family: none)	1-2, 5, 7, 12-17, 26-28 3-4, 6, 8-11, 18-25

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K5/04 (2006.01) i

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））

Int.Cl. 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2012/157764 A1 (旭硝子株式会社) 2012. 11. 22, 段落 0013-0014、0086、実施例（特に例 3、表 4）、請求項 1-3、5-7、 9-10、13	1-2, 6-7, 11-14, 17, 22-23, 26-28
A	& US 2014/0070132 A1, 例 3、表 4、請求項 1-3、5-7、9-10、13 & JP 2014-98166 A & JP 2015-7257 A & EP 2711405 A1 & CN 103562338 A & RU 2013156380 A	3-5, 8-10 15-16, 18-21, 24-25

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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矛盾するものではなく、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

19. 08. 2016

国際調査報告の発送日

30. 08. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

中野 孝一

4 V

9153

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 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 A	WO 2014/178352 A1 (旭硝子株式会社) 2014. 11. 06, 段落 0006-0008、0084、実施例 (特に実施例 1、表 4、実施例 2、表 8)、 請求項 1-3、7-9 (ファミリーなし)	1-2, 4, 12-14, 26-28 3, 5-11, 15-25
A	WO 2015/005290 A1 (旭硝子株式会社) 2015. 01. 15, 請求項 1-15、図 3 & US 2016/0075927 A1, 請求項 1-15、図 3 & JP 2016-56374 A & EP 3020780 A1 & CN 105452417 A	1-28
A	WO 2014/178353 A1 (旭硝子株式会社) 2014. 11. 06, 請求項 1-14 & US 2015/0376486 A1, 請求項 1-14 & EP 2993213 A1 & CN 105164228 A	1-28
A	WO 2014/123120 A1 (旭硝子株式会社) 2014. 08. 14, 請求項 1-11 & US 2015/0337191 A1, 請求項 1-11 & EP 2955214 A1 & CN 104968757 A	1-28
A	JP 2012-505296 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アン ド・カンパニー) 2012. 03. 01, 請求項 1-27 & US 2009/0143604 A1, 請求項 1-52 & WO 2010/042781 A2 & EP 2215097 A1 & CN 101861322 A & KR 10-2010-0099182 A & AU 2009302263 A & CA 2736216 A & MX 2011003633 A & TW 201014816 A & RU 2011118429 A	1-28
P X P A	WO 2015/125885 A1 (旭硝子株式会社) 2015. 08. 27, 実施例 (特に実施例 3、表 5) 段落 0173-0174、請求項 1-4、7-15 (ファミリーなし)	1-2, 5, 7, 12-17, 26-28 3-4, 6, 8-11, 18-25