

(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
2023年4月13日(13.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/058558 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 5/04 (2006.01) F25B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/036516
- (22) 国際出願日: 2022年9月29日(29.09.2022)
- (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 2021-163683 2021年10月4日(04.10.2021) JP
PCT/JP2022/003424 2022年1月28日(28.01.2022) JP
特願 2022-081828 2022年5月18日(18.05.2022) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 板野 充司(ITANO, Mitsushi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 後藤 智行(GOTOU, Tomoyuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株

式会社内 Osaka (JP). 吉村 崇(YOSHIMURA, Takashi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 臼井 隆(USUI, Takashi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 土屋 立美(TSUCHIYA, Tatsumi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 仲上 翼(NAKAUE, Tsubasa); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (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,

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING REFRIGERANT, USE THEREOF, REFRIGERATOR HAVING SAME, AND METHOD FOR OPERATING REFRIGERATOR

(54) 発明の名称: 冷媒を含む組成物、その使用、並びにそれを有する冷凍機及びその冷凍機の運転方法

(57) Abstract: Provided is a novel low-GWP mixed refrigerant. This composition contains a refrigerant, the refrigerant containing trans-1,2-difluoroethylene (HFO-1132(E)), difluoromethane (R32), and 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf). In a three-component composition diagram in which the mass% values of HFO-1132(E), R32, and R1234yf on the basis of the sum thereof are x, y, and z, respectively, and the sum of HFO-1132(E), R32, and R1234yf is 100 mass%, the coordinates (x, y, z) lie within a figure surrounded by straight lines C1D, DG, GH, HB', and B'C1 which are lines connecting five points of C1 (52.0, 36.9, 11.1), D (44.0, 0.0, 56.0), G (12.2, 0.0, 87.8), H (0.0, 8.2, 91.8), and B' (0.0, 36.6, 63.4), or lie on the straight lines C1D and B'C1 (except for points D and B').

(57) 要約: 新規な低GWP混合冷媒を提供する。冷媒を含む組成物であって、前記冷媒が、トランス-1,2-ジフルオロエチレン (HFO-1132(E))、ジフルオロメタン (R32) 及び2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) を含み、HFO-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HFO-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x,y,z) が、点C1 (52.0, 36.9, 11.1)、点D (44.0, 0.0, 56.0)、点G (12.2, 0.0, 87.8)、点H (0.0, 8.2, 91.8) 及び点B' (0.0, 36.6, 63.4) の5点をそれぞれ結ぶ直線C1D、DG、GH、HB'及びB'C1で囲まれる図形の範囲内又は前記直線C1D及びB'C1上にある (ただし、点D及び点B'は除く)、組成物。

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, 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, 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, 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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

冷媒を含む組成物、その使用、並びにそれを有する冷凍機及びその冷凍機の運転方法

技術分野

[0001] 本開示は、冷媒を含む組成物、その使用、並びにそれを有する冷凍機及びその冷凍機の運転方法に関する。

背景技術

[0002] R410Aに代替可能な熱サイクル用作動媒体として、トリフルオロエチレン（HF0-1123）と1，2-ジフルオロエチレン（HF0-1132）とを含む熱サイクル用作動媒体が提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015／141678号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、新規な低GWP混合冷媒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

[0005] 項1.

車載用空調機器を運転するために用いられる、冷媒を含む組成物であって

、

前記冷媒が、トランス-1,2-ジフルオロエチレン（HF0-1132(E)）、ジフルオロメタン（R32）及び2,3,3,3-テトラフルオロプロペン（HF0-1234yf）を含み

、

HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%と

なる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点C1 (52.0, 36.9, 11.1)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の5点をそれぞれ結ぶ直線C1D、DG、GH、HB' 及びB' C1で囲まれる図形の範囲内又は前記直線C1D及びB' C1上にある（ただし、点D及び点B' は除く）、組成物。

項2.

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点C2 (49.1, 23.5, 27.4)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B (0.0, 23.3, 76.7)

の5点をそれぞれ結ぶ直線C2D、DG、GH、HB及びBC2で囲まれる図形の範囲内又は前記直線C2D及びBC2上にある（ただし、点D及び点Bは除く）、項1に記載の組成物。

項3.

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点L (35.6, 36.8, 27.6)、

点K (44.2, 23.4, 32.4)、

点D2 (48.1, 18.7, 33.2)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の7点をそれぞれ結ぶ線分LK、KD2、D2D、DG、GH、HB' 及びB' Lで囲まれる図形の範囲内又は前記線分LK、KD2、D2D及びB' L上にあり（ただし、点D及び点B' は除く）、

前記線分LK、D2D、DG、GH、HB' 及びB' Lが直線であり、

前記線分KD2上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01727x^2 - 2.7828x + 112.643, -0.01727x^2 + 1.7828x - 12.643)$ で表わされる、

項1に記載の組成物。

項4.

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点P (22.6, 36.8, 40.6)、

点O (25.7, 23.4, 50.9)、

点N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点N (32.4, 10.0, 57.6)、

点M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の10点をそれぞれ結ぶ線分PO、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、DG、GH、HB' 及びB'Pで囲まれる図形の範囲内又は前記線分PO、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D及びB'P上にあり（ただし、点D及び点B' は除く）、

前記線分PO、D1D、DG、GH、HB' 及びB'Pが直線であり、

前記線分ON' 及びN'N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分NM' 及びM'D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされる、

項1に記載の組成物。

項 5.

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点P (22.6, 36.8, 40.6)、

点O (25.7, 23.4, 50.9、

点N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点N (32.4, 10.0, 57.6)、

点M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点E (22.4, 0.0, 77.6)

点E' (11.2, 7.4, 81.4)

点F (0.0, 15.6, 84.4)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の 11 点をそれぞれ結ぶ線分PO、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、DE、EE'、E'F、FB' 及びB'Pで囲まれる図形の範囲内又は前記線分PO、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、EE'、E'F及びB'P上にあり（ただし、点D、E及び点B'は除く）、

前記線分PO、D1D、DE、FB' 及びB'Pが直線であり、

前記線分ON' 及びN'N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分NM' 及びM'D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされ、

前記線分EE' 及びE'F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0032x^2 - 0.7679x + 15.6, -0.0032x^2 - 0.2321x + 84.4)$ で表わされる、

項 1 に記載の組成物。

項 6.

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点O (25.7, 23.4, 50.9、

点N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点N (32.4, 10.0, 57.6)、

点M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点E (22.4, 0.0, 77.6)

点E' (11.2, 7.4, 81.4)

点F (0.0, 15.6, 84.4)及び

点B (0.0, 23.3, 76.7)

の10点をそれぞれ結ぶ線分ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、DE、EE'、E'F、FB及びB0で囲まれる図形の範囲内又は前記線分ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、EE'、E'F及びB0上にあり（ただし、点D、E及び点Bは除く）、

前記線分D1D、DE、FB及びB0が直線であり、

前記線分ON'及びN'N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分NM'及びM'D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされ、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0032x^2 - 0.7679x + 15.6, -0.0032x^2 - 0.2321x + 84.4)$ で表わされる、

項1に記載の組成物。

項7.

前記冷媒が、さらに：

アセチレン、HFO-1132a、HFO-1141、HFO-1123、HFC-143a、HFC-134a、Z-HFO-1132、HFO-1243zf、HFC-245cb、HCFC-1122、HCFC-124、CFC-1113、HFC-152a、HFC-161及び3,3,3-トリフルオロプロピンからなる群より選択される少なくとも一種の追加的な冷媒を含む、項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

項8.

前記冷媒が、さらに0.1%以下の水分を含む、項1～7のいずれか一項に記載

の組成物。

項 9.

前記冷媒の合計に対して、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfの合計の含有割合が99.5質量%を超える、項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

項 10.

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が：

HF0-1132(E)、R32及びR1234yf；並びに

アセチレン、HF0-1132a、HF0-1141、HF0-1123、HFC-143a、HFC-134a、Z-HF0-1132、HF0-1243zf、HFC-245cb、HCFC-1122、HCFC-124、CFC-1113、HFC-152a、HFC-161及び3,3,3-トリフルオロプロピンからなる群より選択される少なくとも一種の追加的な冷媒

を含む、組成物。

項 11.

冷媒を含む組成物であって、前記冷媒がHF0-1132(E)、R32及びR1234yf、並びに0.1%以下の水分を含む、組成物。

項 12.

項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて冷凍サイクルを運転する工程を含む冷凍方法。

項 13.

項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍装置。

項 14.

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfを、これらの総和を基準としてそれぞれ、 28 ± 0.5 質量%、 21.5 ± 0.5 質量%及び 50.5 ± 0.5 質量%含む、組成物。

項 15.

冷媒を含む組成物であって、
前記冷媒が、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfを、これらの総和を基準としてそれぞれ、 28 ± 0.5 質量%、 21.5 ± 0.5 質量%及び 50.5 ± 0.5 質量%含む、組成物
を作動流体として含む、冷凍装置。

項 16.

冷媒を含む組成物であって、
前記冷媒が、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfを、これらの総和を基準としてそれぞれ、 28 ± 0.5 質量%、 21.5 ± 0.5 質量%及び 50.5 ± 0.5 質量%含む、組成物
を用いて冷凍サイクルを運転する工程を含む冷凍方法。

発明の効果

[0006] 本開示の冷媒は、低GWPである。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本開示の冷媒の組成を示す三角図である。

[図2]実施例の燃焼速度試験に用いた装置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を行った結果、以下に説明する各種の混合冷媒が、上記特性を有することを見出した。

[0009] 本開示は、かかる知見に基づきさらに研究を重ねた結果完成されたものである。本開示は、以下の実施形態を含む。

<用語の定義>

本明細書において用語「冷媒」には、ISO817（国際標準化機構）で定められた、冷媒の種類を表すRで始まる冷媒番号（ASHRAE番号）が付された化合物が少なくとも含まれ、さらに冷媒番号が未だ付されていないとしても、それらと同等の冷媒としての特性を有するものが含まれる。冷媒は、化合物の構造の面で、「フルオロカーボン系化合物」と「非フルオロカーボン系化合物」とに大別される。「フルオロカーボン系化合物」には、クロロフルオロカ

ーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）及びハイドロフルオロカーボン（HFC）が含まれる。

[0010] 本明細書において、用語「冷媒を含む組成物」には、（１）冷媒そのもの（冷媒の混合物を含む）と、（２）その他の成分をさらに含み、少なくとも冷凍機油と混合することにより冷凍機用作動流体を得るために用いることのできる組成物と、（３）冷凍機油を含有する冷凍機用作動流体とが少なくとも含まれる。本明細書においては、これら三態様のうち、（２）の組成物のことを、冷媒そのもの（冷媒の混合物を含む）と区別して「冷媒組成物」と表記する。また、（３）の冷凍機用作動流体のことを「冷媒組成物」と区別して「冷凍機油含有作動流体」と表記する。

[0011] 本明細書において、用語「代替」は、第一の冷媒を第二の冷媒で「代替」という文脈で用いられる場合、第一の類型として、第一の冷媒を使用して運転するために設計された機器において、必要に応じてわずかな部品（冷凍機油、ガスケット、パッキン、膨張弁、ドライヤその他の部品のうち少なくとも一種）の変更及び機器調整のみを経るだけで、第二の冷媒を使用して、最適条件下で運転することができることを意味する。すなわち、この類型は、同一の機器を、冷媒を「代替」して運転することを指す。この類型の「代替」の態様としては、第二の冷媒への置き換えの際に必要とされる変更乃至調整の度合いが小さい順に、「ドロップイン（drop in）代替」、「ニアリー・ドロップイン（nealy drop in）代替」及び「レトロフィット（retrofit）」があり得る。

[0012] 第二の類型として、第二の冷媒を用いて運転するために設計された機器を、第一の冷媒の既存用途と同一の用途のために、第二の冷媒を搭載して用いることも、用語「代替」に含まれる。この類型は、同一の用途を、冷媒を「代替」して提供することを指す。

[0013] 本明細書において用語「冷凍機」とは、物あるいは空間の熱を奪い去ることにより、周囲の外気よりも低い温度にし、かつこの低温を維持する装置全般のことをいう。言い換えれば、冷凍機は温度の低い方から高い方へ熱を移

動させるために、外部からエネルギーを得て仕事を行いエネルギー変換する変換装置のことをいう。

[0014] 本明細書において、「車載用空調機器」とは、ガソリン車、ハイブリッド自動車、電気自動車、水素自動車などの自動車で用いられる冷凍装置の一種である。車載用空調機器とは、蒸発器にて液体の冷媒に熱交換を行わせ、蒸発した冷媒ガスを圧縮機が吸い込み、断熱圧縮された冷媒ガスを凝縮器で冷却して液化させ、さらに膨張弁を通過させて断熱膨張させた後、蒸発機に再び液体の冷媒として供給する冷凍サイクルからなる冷凍装置を指す。

[0015] 本明細書において冷媒が「WCF微燃」であるとは、米国ANSI/ASHRAE34-2013規格に従い最も燃えやすい組成（Worst case of formulation for flammability; WCF）が、燃焼速度が10cm/s以下であることを意味する。

[0016] また、本明細書において冷媒がASHRAE微燃（WCF&WCFF微燃）であるとは、WCFの燃焼速度が10cm/s以下で、かつ、WCFを用いてANSI/ASHRAE34-2013に基づいた貯蔵、輸送、使用時の漏洩試験を行うことで特定される最も燃えやすい分画組成（Worst case of fractionation for flammability; WCFF）が、燃焼速度が10cm/s以下であり、米国ANSI/ASHRAE34-2013規格の燃焼性区分が「2Lクラス」と判断されることを意味する。

[0017] 本明細書において記載される圧力は、断りの無い場合は、単位を絶対圧とするものである。

[0018] 1. 冷媒

本開示の冷媒は、HF0-1132（E）、R32及びHF0-1234yfを含む。

[0019] 本開示の冷媒は、低GWP混合冷媒である。

[0020] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標（x, y, z）が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、沸点が-40℃以下となり、かつGWPが250以下となる。

[0021] <要件>

HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点C1 (52.0, 36.9, 11.1)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の5点をそれぞれ結ぶ直線C1D、DG、GH、HB' 及びB' C1で囲まれる図形の範囲内又は前記直線C1D及びB' C1上にある（ただし、点D及び点B' は除く）。

[0022] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、沸点が-40℃以下となり、かつGWPが160以下となる。

[0023] <要件>

座標 (x, y, z) が、

点C2 (49.1, 23.5, 27.4)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B (0.0, 23.3, 76.7)

の5点をそれぞれ結ぶ直線C2D、DG、GH、HB及びBC2で囲まれる図形の範囲内又は前記直線C2D及びBC2上にある（ただし、点D及び点Bは除く）。

[0024] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、WCF不燃と

なり、沸点が -40°C 以下となり、かつGWPが250以下となる。

[0025] <要件>

座標 (x, y, z) が、

点L $(35.6, 36.8, 27.6)$ 、

点K $(44.2, 23.4, 32.4)$ 、

点D2 $(48.1, 18.7, 33.2)$ 、

点D $(44.0, 0.0, 56.0)$ 、

点G $(12.2, 0.0, 87.8)$

点H $(0.0, 8.2, 91.8)$ 及び

点B' $(0.0, 36.6, 63.4)$

の7点をそれぞれ結ぶ線分LK、KD2、D2D、DG、GH、HB' 及びB' Lで囲まれる図形の範囲内又は前記線分LK、KD2、D2D及びB' L上にあり（ただし、点D及び点B' は除く）、

前記線分LK、D2D、DG、GH、HB' 及びB' Lが直線であり、

前記線分KD2上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01727x^2 - 2.7828x + 112.643, -0.01727x^2 + 1.7828x - 12.643)$ で表わされる。

[0026] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、 150°C において不均化反応が起こらず、WCCF不燃となり、沸点が -40°C 以下となり、かつGWPが250以下となる。

[0027] <要件>

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点P $(22.6, 36.8, 40.6)$ 、

点O $(25.7, 23.4, 50.9)$ 、

点N' $(28.4, 16.7, 54.9)$ 、

点N $(32.4, 10.0, 57.6)$ 、

点M' $(39.2, 5.0, 55.8)$ 、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の10点をそれぞれ結ぶ線分P0、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、DG、GH、HB'及びB'Pで囲まれる図形の範囲内又は前記線分P0、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D及びB'P上にあり（ただし、点D及び点B'は除く）、

前記線分P0、D1D、DG、GH、HB'及びB'Pが直線であり、

前記線分ON'及びN'N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分NM'及びM'D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされる。

[0028] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、WCCF不燃となり、R1234yfに対する冷凍能力(Cap)比が150%以上となり、かつGWPが250以下となる。

[0029] <要件>

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点P (22.6, 36.8, 40.6)、

点O (25.7, 23.4, 50.9、

点N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点N (32.4, 10.0, 57.6)、

点M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点E (22.4, 0.0, 77.6)

点E' (11.2, 7.4, 81.4)

点F (0.0, 15.6, 84.4)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の11点をそれぞれ結ぶ線分P0、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、DE、EE'、E'F、FB'及びB'Pで囲まれる図形の範囲内又は前記線分P0、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、EE'、E'F及びB'P上にあり（ただし、点D、E及び点B'は除く）、

前記線分P0、D1D、DE、FB'及びB'Pが直線であり、

前記線分ON'及びN'N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分NM'及びM'D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされ、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0032x^2 - 0.7679x + 15.6, -0.0032x^2 - 0.2321x + 84.4)$ で表わされる。

[0030] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、WCCF不燃となり、R1234yfに対する冷凍能力(Cap)比が150%以上となり、かつGWPが160以下となる。

[0031] <要件>

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点O (25.7, 23.4, 50.9)、

点N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点N (32.4, 10.0, 57.6)、

点M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点E (22.4, 0.0, 77.6)

点E' (11.2, 7.4, 81.4)

点F (0.0, 15.6, 84.4)及び

点B (0.0, 23.3, 76.7)

の10点をそれぞれ結ぶ線分ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、DE、EE'、E'F、FB及びB0で囲まれる図形の範囲内又は前記線分ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、EE'、E'F及びB0上にあり（ただし、点D、E及び点Bは除く）、

前記線分D1D、DE、FB及びB0が直線であり、

前記線分ON'及びN'N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分NM'及びM'D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされ、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0032x^2 - 0.7679x + 15.6, -0.0032x^2 - 0.2321x + 84.4)$ で表わされる。

[0032] 本開示の冷媒は、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfを、これらの総和を基準としてそれぞれ、 28 ± 0.5 質量%、 21.5 ± 0.5 質量%及び 50.5 ± 0.5 質量%含む冷媒であってもよい。

[0033] 本開示の冷媒は、冷凍サイクルが、局所的に冷媒の圧力が3MPa、かつ冷媒の温度が150℃となっても、不均化反応を抑制することができる。

[0034] また、本開示の冷媒は、沸点が-40.0℃以下であるため、ヒートポンプによる暖房において使用しやすいという利点がある。例えば、上記本開示の冷媒は、車載用空調機器の冷凍サイクルを運転するために用いることにより、電気ヒーターに比べて消費電力の少ないヒートポンプによる暖房が可能になるという利点がある。車載用空調機器としては、ガソリン車用、ハイブリッド自動車用、電気自動車用又は水素自動車用等が挙げられる。

[0035] 本開示の冷媒は、上記の特性や効果を損なわない範囲内で、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfに加えて、さらに追加的な冷媒を含有していてもよい。こ

の点で、ある態様においては、本開示の冷媒が、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfの合計を、冷媒全体に対して99.5質量%以上含むことが好ましく、99.75質量%以上含むことがより好ましく、99.9質量%以上含むことがさらに好ましく、99.999質量%含むことがさらにより好ましく、99.9999質量%以上含むことが最も好ましい。本開示の冷媒は、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfのみから実質的になるものであってもよく、この場合、本開示の冷媒は、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yf、並びに不可避免的不純物のみからなるものであってもよい。本開示の冷媒は、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfのみからなるものであってもよい。

[0036] 追加的な冷媒としては、特に限定されず、幅広く選択できる。混合冷媒は、追加的な冷媒として、一種を単独で含んでもよいし、二種以上を含んでもよい。

[0037] 追加的な冷媒としては、アセチレン、HF0-1132a、HF0-1141、HF0-1123、HFC-143a、HFC-134a、Z-HF0-1132、HF0-1243zf、HFC-245cb、HCFC-1122、HCFC-124、CFC-1113、3, 3, 3-トリフルオロプロピン等が挙げられる。

[0038] 本開示の組成物には、
冷媒を含む組成物であって、
前記冷媒が：
HF0-1132(E)、R32及びR1234yf；並びに
アセチレン、HF0-1132a、HF0-1141、HF0-1123、HFC-143a、HFC-134a、Z-HF0-1132、HF0-1243zf、HFC-245cb、HCFC-1122、HCFC-124、CFC-1113、HFC-152a、HFC-161及び3, 3, 3-トリフルオロプロピンからなる群より選択される少なくとも一種の追加的な冷媒を含む、組成物も含まれる。追加的な冷媒の合計量は、冷媒全体に対して0.01質量%以下であることが好ましい。

[0039] 2. 冷媒組成物

本開示の冷媒組成物は、本開示の冷媒を少なくとも含み、本開示の冷媒と同じ用途のために使用することができる。また、本開示の冷媒組成物は、さらに少なくとも冷凍機油と混合することにより冷凍機用作動流体を得るため

に用いることができる。

本開示の冷媒組成物は、本開示の冷媒に加え、さらに少なくとも一種のその他の成分を含有する。本開示の冷媒組成物は、必要に応じて、以下のその他の成分のうち少なくとも一種を含有していてもよい。上述の通り、本開示の冷媒組成物を、冷凍機における作動流体として使用するに際しては、通常、少なくとも冷凍機油と混合して用いられる。したがって、本開示の冷媒組成物は、好ましくは冷凍機油を実質的に含まない。具体的には、本開示の冷媒組成物は、冷媒組成物全体に対する冷凍機油の含有量が好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以下である。

[0040] 2. 1 水

本開示の冷媒組成物は微量の水を含んでもよい。冷媒組成物における含水割合は、冷媒全体に対して、0.1質量%以下とすることが好ましい。冷媒組成物が微量の水分を含むことにより、冷媒中に含まれ得る不飽和のフルオロカーボン系化合物の分子内二重結合が安定化され、また、不飽和のフルオロカーボン系化合物の酸化も起こりにくくなるため、冷媒組成物の安定性が向上する。

[0041] 本開示の組成物には、冷媒を含む組成物であって、前記冷媒がHF0-1132(E)、R32及びR1234yf、並びに0.1%以下の水分を含む、組成物も含まれる。

[0042] 2. 2 トレーサー

トレーサーは、本開示の冷媒組成物が希釈、汚染、その他何らかの変更があった場合、その変更を追跡できるように検出可能な濃度で本開示の冷媒組成物に添加される。

[0043] 本開示の冷媒組成物は、トレーサーとして、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0044] トレーサーとしては、特に限定されず、一般に用いられるトレーサーの中から適宜選択することができる。

[0045] トレーサーとしては、例えば、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロカーボン、

フルオロカーボン、重水素化炭化水素、重水素化ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、フルオロエーテル、臭素化化合物、ヨウ素化化合物、アルコール、アルデヒド、ケトン、亜酸化窒素 (N_2O) 等が挙げられる。トレーサーとしては、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロカーボン、フルオロカーボン及びフルオロエーテルが特に好ましい。

[0046] トレーサーとしては、以下の化合物が好ましい。

FC-14 (テトラフルオロメタン、 CF_4)

HCC-40 (クロロメタン、 CH_3Cl)

HFC-23 (トリフルオロメタン、 CHF_3)

HFC-41 (フルオロメタン、 CH_3Cl)

HFC-125 (ペンタフルオロエタン、 CF_3CHF_2)

HFC-134a (1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、 CF_3CH_2F)

HFC-134 (1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、 CHF_2CHF_2)

HFC-143a (1, 1, 1-トリフルオロエタン、 CF_3CH_3)

HFC-143 (1, 1, 2-トリフルオロエタン、 CHF_2CH_2F)

HFC-152a (1, 1-ジフルオロエタン、 CHF_2CH_3)

HFC-152 (1, 2-ジフルオロエタン、 CH_2FCH_2F)

HFC-161 (フルオロエタン、 CH_3CH_2F)

HFC-245fa (1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、 $CF_3CH_2CHF_2$)

HFC-236fa (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $CF_3CH_2CF_3$)

HFC-236ea (1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $CF_3CHFCHF_2$)
)

HFC-227ea (1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、 CF_3CHFCF_3)
)

HCFC-22 (クロロジフルオロメタン、 $CHClF_2$)

HCFC-31 (クロロフルオロメタン、 CH_2ClF)

CFC-1113 (クロロトリフルオロエチレン、 $CF_2=CClF$)

HFE-125 (トリフルオロメチルージフルオロメチルエーテル、 CF_3OCHF_2)

HFE-134a (トリフルオロメチルーフルオロメチルエーテル、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{F}$)

HFE-143a (トリフルオロメチルメチルエーテル、 CF_3OCH_3)

HFE-227ea (トリフルオロメチルーテトラフルオロエチルエーテル、 $\text{CF}_3\text{OCHFCF}_3$)

HFE-236fa (トリフルオロメチルトリフルオロエチルエーテル、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$)

[0047] 本開示の冷媒組成物は、トレーサーを合計で、冷媒組成物全体に対して、約10重量百万分率(ppm)以上含んでいてもよい。また、本開示の冷媒組成物は、トレーサーを合計で、冷媒組成物全体に対して、約1000ppm以下含んでいてもよい。本開示の冷媒組成物は、トレーサーを合計で、冷媒組成物全体に対して、好ましくは約30ppm以上、より好ましくは約50ppm以上含んでいてもよい。本開示の冷媒組成物は、トレーサーを合計で、冷媒組成物全体に対して、好ましくは約500ppm以下含んでいてもよく、約300ppm以下含んでいてもよい。

[0048] 2. 3 紫外線蛍光染料

本開示の冷媒組成物は、紫外線蛍光染料として、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0049] 紫外線蛍光染料としては、特に限定されず、一般に用いられる紫外線蛍光染料の中から適宜選択することができる。

[0050] 紫外線蛍光染料としては、例えば、ナフタルイミド、クマリン、アントラセン、フェナントレン、キサントゲン、チオキサントゲン、ナフトキサントゲン及びフルオレセイン、並びにこれらの誘導体が挙げられる。紫外線蛍光染料としては、ナフタルイミド及びクマリンのいずれか又は両方が特に好ましい。

[0051] 2. 4 安定剤

本開示の冷媒組成物は、安定剤として、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0052] 安定剤としては、特に限定されず、一般に用いられる安定剤の中から適宜

選択することができる。

[0053] 安定剤としては、例えば、ニトロ化合物、エーテル類及びアミン類等が挙げられる。

[0054] ニトロ化合物としては、例えば、ニトロメタン及びニトロエタン等の脂肪族ニトロ化合物、並びにニトロベンゼン及びニトロスチレン等の芳香族ニトロ化合物等が挙げられる。

[0055] エーテル類としては、例えば、1,4-ジオキサン等が挙げられる。

[0056] アミン類としては、例えば、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルアミン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

[0057] その他にも、ブチルヒドロキシキシレン、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0058] 安定剤の含有割合は、冷媒全体に対して、0.01質量%以上とすることが好ましく、0.05質量%以上とすることがより好ましい。安定剤の含有割合は、冷媒全体に対して、5質量%以下とすることが好ましく、2質量%以下とすることがより好ましい。

[0059] 2. 5 重合禁止剤

本開示の冷媒組成物は、重合禁止剤として、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0060] 重合禁止剤としては、特に限定されず、一般に用いられる重合禁止剤の中から適宜選択することができる。

[0061] 重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシ-1-ナフトール、ヒドロキノン、ヒドロキノンメチルエーテル、ジメチル-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0062] 重合禁止剤の含有割合は、冷媒全体に対して、0.01質量%以上とすることが好ましく、0.05質量%以上とすることがより好ましい。重合禁止剤の含有割合は、冷媒全体に対して、5質量%以下とすることが好ましく、2質量%以下とすることがより好ましい。

[0063] 3. 冷凍機油含有作動流体

本開示の冷凍機油含有作動流体は、本開示の冷媒又は冷媒組成物と、冷凍機油とを少なくとも含み、冷凍機における作動流体として用いられる。具体的には、本開示の冷凍機油含有作動流体は、冷凍機の圧縮機において使用される冷凍機油と、冷媒又は冷媒組成物とが互いに混じり合うことにより得られる。冷凍機油含有作動流体には冷凍機油は一般に10質量%以上含まれる。冷凍機油含有作動流体には冷凍機油は一般に50質量%以下含まれる。

[0064] 3. 1 冷凍機油

本開示の組成物は、冷凍機油として、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0065] 冷凍機油としては、特に限定されず、一般に用いられる冷凍機油の中から適宜選択することができる。その際には、必要に応じて、前記混合物との相溶性 (miscibility) 及び前記混合物の安定性等を向上する作用等の点でより優れている冷凍機油を適宜選択することができる。

[0066] 冷凍機油の基油としては、例えば、ポリアルキレングリコール (PAG)、ポリオールエステル (POE) 及びポリビニルエーテル (PVE) からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

[0067] 冷凍機油は、基油に加えて、さらに添加剤を含んでいてもよい。添加剤は、酸化防止剤、極圧剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、銅不活性化剤、防錆剤、油性剤及び消泡剤からなる群より選択される少なくとも一種であってもよい。

[0068] 冷凍機油として、40℃における動粘度が5cSt以上であるものが、潤滑の点で好ましい。

また、冷凍機油として、40℃における動粘度が400cSt以下であるものが、潤滑の点で好ましい。

[0069] 本開示の冷凍機油含有作動流体は、必要に応じて、さらに少なくとも一種の添加剤を含んでもよい。添加剤としては例えば以下の相溶化剤等が挙げられる。

[0070] 3. 2 相溶化剤

本開示の冷凍機油含有作動流体は、相溶化剤として、一種を単独で含有し

てもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0071] 相溶化剤としては、特に限定されず、一般に用いられる相溶化剤の中から適宜選択することができる。

[0072] 相溶化剤としては、例えば、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、アミド、ニトリル、ケトン、クロロカーボン、エステル、ラクトン、アリーールエーテル、フルオロエーテルおよび1,1,1-トリフルオロアルカン等が挙げられる。相溶化剤としては、ポリオキシアルキレングリコールエーテルが特に好ましい。

[0073] 4. 冷凍機の運転方法

本開示の冷凍機の運転方法は、本開示の冷媒を用いて冷凍機を運転する方法である。

[0074] 具体的には、本開示の冷凍機の運転方法は、本開示の冷媒を冷凍機において循環させる工程を含む。

[0075] 5. 不均化反応の抑制方法

本開示の不均化反応の抑制方法は、本開示の冷媒を用いて冷凍サイクルを運転する工程を含む、HF0-1132(E)の不均化反応の抑制方法である。

[0076] 本開示の不均化反応の抑制方法においては、特に、冷媒の圧力が3.0MPaのときに、かつ冷媒の温度が150℃となっても、HF0-1132(E)の不均化反応が起こらないという効果が得られる。

[0077] 本開示の不均化反応の抑制方法により、特に不均化反応の抑制手段を設けていない冷凍機においても不均化反応を抑制して冷凍サイクルを運転することが可能となる。

[0078] 6. 不均化反応の抑制のための使用

本開示の使用は、R32及びHF0-1234yfの、HF0-1132(E)の不均化反応を抑制するための使用であって、前記不均化反応の抑制は、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfを、本開示の冷媒の混合比率となるように混合することにより行われる。

[0079] 本開示の不均化反応の抑制のための使用においては、特に、冷媒の圧力が3

.0MPaのときに、かつ冷媒の温度が150℃となっても、HF0-1132(E)の不均化反応が起こらないという効果が得られる。

[0080] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なことが理解されるであろう。

実施例

[0081] 以下に、実施例を挙げてさらに詳細に説明する。ただし、本開示は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0082] HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfを、これらの総和を基準として、表1にそれぞれ示した質量%で混合した混合冷媒を調製した。

[0083] これらの各混合冷媒について、次の試験方法及び試験条件において、不均化反応の有無を調べた。

試験方法

試験容器に、試験する冷媒組成物を移充填し、150℃まで加熱した後、容器内のPt線に電圧を印可して溶断させることで、冷媒組成物に30Jのエネルギーを与えた。不均化反応の有無は装置内の急激な圧力上昇及び温度上昇によって判定した。

試験条件

試験容器：38cc SUS製容器

試験温度：150℃

圧力：3 MPa

判定基準

「不爆」：Pt線溶断後の温度又は圧力が2倍未満であり、急激な不均化反応が起こっていない。

「爆発」：Pt線溶断後の温度又は圧力が2倍以上に達し、急激な不均化反応が起こった。

[0084]

[表1]

項 目	単 位	実験系列1			実験系列2					実験系列3		
		比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	比較例3	実施例3	実施例4	実施例5	比較例4	実施例6	実施例7
HFO-1132 (E)	質量%	56.0	54.0	52.0	51.0	51.0	49.0	47.0	47.0	46.0	44.0	42.0
R32	質量%	44.0	46.0	48.0	23.0	21.0	23.0	25.0	23.0	0.0	0.0	0.0
R1234yf	質量%	0.0	0.0	0.0	26.0	28.0	28.0	28.0	30.0	54.0	56.0	58.0
不均化反応(3Mpa)	-	爆発	不爆	不爆	爆発	爆発	不爆	不爆	不爆	爆発	不爆	不爆

[0085] 表1の結果から、本開示の冷媒は図1に示す三角図において示される領域内では、不均化が起こらないことが判る。

[0086] また、燃焼速度試験は図2に示す装置を用いて、以下の通り行った。まず、使用した混合冷媒は99.5%またはそれ以上の純度とし、真空ゲージ上に空気の痕跡が見られなくなるまで凍結、ポンピング及び解凍のサイクルを繰り返すことにより脱気した。燃焼速度は、閉鎖法により測定した。初期温度は周囲温度とした。点火は、試料セルの中心で電極間に電氣的スパークを生じさせることにより行った。放電の持続時間は1.0～9.9msとし、点火エネルギーは典型的には約0.1～1.0Jであった。火炎の伝搬状態はシュリーレン法により視覚化した。光を通す2つのアクリル窓を備えた円筒形容器（内径：155mm、長さ：198mm）を試料セルとして用い、光源としてはキセノンランプを用いた。炎のシュリーレン画像を高速デジタルビデオカメラで600fpsのフレーミング速度で記録し、PCに保存した。

燃焼速度（ S_u (cm/s)）は、単位面積の火炎面が単位時間に消費する未燃ガスの体積で表され、以下の式より算出される。

$$S_u = S_b * \rho_u / \rho_b$$

S_b ; 火炎伝搬速度 (cm/s)

ρ_u ; 断熱火炎温度（未燃）

ρ_b ; 断熱火炎温度（既燃）

ここで、

S_b はシュリーレンビデオ画像から求め、 ρ_u は測定温度、 ρ_b は燃焼ガスの燃焼熱及び定圧比熱から算出した。結果を表2に示す。

[0087]

[表2]

項目		単位	I	I'	J	J'	K	L
WCF	HFO-1132 (E)	質量%	72	63.8	57.2	50	44.2	35.6
	R32	質量%	0	5	10	16.7	23.4	36.8
	R1234yf	質量%	28	31.2	32.8	33.3	32.4	27.6
燃焼速度(WCF)		cm/s	10	10	10	10	10	10

項目		単位	M	M'	N	N'	O	P
WCF	HFO-1132 (E)	質量%	52.6	39.2	32.4	28.4	25.7	22.6
	R32	質量%	0.0	5.0	10.0	16.7	23.4	36.8
	R1234yf	質量%	47.4	55.8	57.6	54.9	50.9	40.6
WCFFになる漏洩条件			貯蔵・輸送 -40°C,0% 放出時、 気相側	貯蔵・輸送 -40°C,0% 放出時、 気相側	貯蔵・輸送 -40°C,0% 放出時、 気相側	貯蔵・輸送 -40°C,0% 放出時、 気相側	貯蔵・輸送 -40°C,0% 放出時、 気相側	貯蔵・輸送 -40°C,0% 放出時、 気相側
WCFF	HFO-1132 (E)	質量%	72.0	57.8	48.7	41.9	36.9	31.4
	R32	質量%	0.0	9.5	17.9	26.7	34.8	45.7
	R1234yf	質量%	28.0	32.7	33.4	31.4	28.3	23.0
燃焼速度(WCF)		cm/s	8以下	8以下	8以下	8以下	8以下	8以下
燃焼速度(WCFF)		cm/s	10	10	10	10	10	10

[0088] 表2の結果から、本開示の冷媒は図1に示す三角図において示される領域内で、WCF不燃又はWCFF不燃となることが判る。

[0089] HFO-1132 (E) のGWPは1とし、R32及びHFO-1234yfのGWPは、IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 第4次報告書の値に基づいて、混合冷媒のGWPを評価した。また、混合冷媒のCOP、冷凍能力、吐出温度及び沸点は、National Institute of Science and Technology (NIST) Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (Refprop 9.0) を使い、下記条件で混合冷媒の冷凍サイクル理論計算を実施することにより求めた。なお、HFO-1132 (E) の物性データについては実測値により求めた。

蒸発温度 -30°C

凝縮温度 30°C

過熱温度 5 K

過冷却温度 5 K

圧縮機効率 70%

[0090] 以下の表中、「COP比」及び「冷凍能力比」とは、R1234yfに対する割合(%)

)を示す。

表中、「沸点(℃)」とは、混合冷媒の液相が大気圧(101.33kPa)となる温度を示す。表中、「動力の消費電力量(%)」とは、電気自動車が行走するために使用した電気エネルギーを示し、冷媒をHF0-1234yfとしたとき消費電力量との比で表す。表中、「暖房の消費電力量(%)」とは、電気自動車が行走のために使用した電気エネルギーを示し、冷媒をHF0-1234yfとしたとき消費電力量との比で表す。

[0091] 以下の表中、「走行可能距離(あり)」とは、一定の電気容量の二次電池を搭載した電気自動車において、暖房せずに(暖房の消費電力が0)走行した場合の走行可能距離(なし)を100%とした場合の暖房ありで走行した場合の走行可能距離を相対割合(%)で表したものである。

[0092] 暖房方法は、沸点が-40℃を超える冷媒では暖房に電気ヒーター方式を用い、沸点が-40℃以下の冷媒には暖房にヒートポンプ方式を用いた。

[0093] 暖房使用時の消費電力量は、次式により求めた。なお、暖房COPとは「暖房効率」を意味する。

$$\text{暖房使用時の消費電力量} = \text{暖房能力} / \text{暖房COP}$$

[0094] 暖房効率について、電気ヒーターの場合は暖房COP=1であり、動力と同等の電極を暖房に消費する。つまり、暖房の消費電力は $E = E / (1 + \text{COP})$ となる。

[0095] 一方、ヒートポンプの場合もRefprop 9.0 (NIST製)を使用し、下記条件で混合冷媒の冷凍サイクル理論計算を実施することにより暖房COPを求めた。

蒸発温度 -30℃

凝縮温度 30℃

過熱温度 5 K

過冷却温度 5 K

圧縮機効率 70%

走行可能距離は、次式により求めた。

$$\text{走行可能距離} = (\text{電池容量}) / (\text{動力の消費電力量} + \text{暖房での消費電力量})$$

これらの値を、各混合冷媒についてのGWPと合わせて以下の表に示す。なお

、比COP及び比冷凍能力については、HF0-1234yに対する割合を示す。

[0096] 成績係数（COP）は、次式により求めた。

$$\text{COP} = (\text{冷凍能力又は暖房能力}) / \text{消費電力量}$$

[0097] [表3]

項 目	単位	参考例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例1	実施例2	実施例3
				A'	B'	A	B	C	C1	C2	D2
組成割合	E-HFO-1132	質量%	0.0	0.0	63.1	0.0	76.4	0.0	54.0	52.0	49.1
	R32	質量%	0.0	0.0	36.9	36.6	23.6	23.3	46.0	36.9	23.5
	R1234yf	質量%	0.0	100.0	0.0	63.4	0.0	76.7	0.0	11.1	27.4
	R134a	質量%	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
GWP(AR4)	-	1430	4	250	250	160	160	311	250	160	128
COP比(対R1234yf)	%	105	100	100	101	100	101	100	100	100	100
冷凍能力比(対R1234yf)	%	99	100	317	204	308	172	321	301	266	253
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	95	100	33	33	33	33	33	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	50	50	84	84	84	84	84	84	84	84
沸点	°C	-26.1	-29.5	-55.4	-49.0	-55.2	-46.0	-55.4	-54.8	-53.5	-52.8
暖房方法	方式	電気 ヒーター	電気 ヒーター	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ

[0098] [表4]

項 目	単位	実施例4	比較例7	比較例8	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例9	実施例10
		D1	D	I	I'	J	J'	K	L	M	M'
組成割合	E-HFO-1132	質量%	44.5	44.0	72.0	63.8	57.2	50.0	44.2	35.6	52.6
	R32	質量%	2.2	0.0	0.0	5.0	10.0	16.7	23.4	36.8	0.0
	R1234yf	質量%	53.3	56.0	28.0	31.2	32.8	33.3	32.4	27.6	47.4
	R134a	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
GWP(AR4)	-	17	3	2	36	69	115	160	250	2	36
COP比(対R1234yf)	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
冷凍能力比(対R1234yf)	%	200	192	240	242	245	251	258	274	208	199
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
沸点	°C	-49.1	-48.3	-51.2	-51.8	-52.3	-52.7	-53.1	-53.5	-49.4	-49.3
暖房方法	方式	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ

[0099] [表5]

項 目	単位	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
		N	N'	O	P	G	H	E	E'	F
組成割合	E-HFO-1132	質量%	32.4	28.4	25.7	22.6	12.2	0.0	22.4	11.2
	R32	質量%	10.0	16.7	23.4	36.9	0.0	8.2	0.0	7.4
	R1234yf	質量%	57.6	54.9	50.9	40.6	87.8	91.8	77.6	81.4
	R134a	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
GWP(AR4)	-	70	115	160	250	4	59	3	53	109
COP比(対R1234yf)	%	100	100	100	100	100	101	100	101	101
冷凍能力比(対R1234yf)	%	201	212	224	250	128	127	150	150	150
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	33	33	33	33	33	33	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	84	84	84	84	84	84	84	84	84
沸点	°C	-48.8	-50.6	-51.2	-52.1	-40.0	-40.0	-44.0	-44.6	-43.8
暖房方法	方式	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ

[0100]

[表6]

項 目		単位	比較例11	実施例20	実施例21	実施例22	比較例12	実施例23	実施例24	実施例25
組成割合	E-HFO-1132	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	15.0	15.0	15.0
	R32	質量%	2.5	7.5	20.0	30.0	40.0	10.0	20.0	30.0
	R1234yf	質量%	92.5	87.5	75.0	65.0	55.0	75.0	65.0	55.0
	R134a	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
GWP(AR4)		-	21	54	128	205	272	71	138	205
COP比(対R1234yf)		%	100	101	101	101	101	101	101	101
冷凍能力比(対R1234yf)		%	120	136	174	199	222	166	194	219
動力の消費電力量		%	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量		%	95	33	33	33	33	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)		%	100	100	100	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)		%	50	84	84	84	84	84	84	84
沸点		°C	-38.3	-42.3	-46.8	-48.5	-49.6	-46.7	-49.1	-50.4
暖房方法		方式	電気 ヒーター	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ

[0101] [表7]

項 目		単位	比較例13	実施例26	実施例27	実施例28	比較例14	実施例29	実施例30	実施例31
組成割合	E-HFO-1132	質量%	15.0	25.0	25.0	25.0	25.0	40.0	40.0	40.0
	R32	質量%	40.0	10.0	20.0	30.0	40.0	10.0	20.0	30.0
	R1234yf	質量%	45.0	65.0	55.0	45.0	35.0	50.0	40.0	30.0
	R134a	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
GWP(AR4)		-	272	70	137	205	272	70	137	204
COP比(対R1234yf)		%	101	100	100	100	100	100	100	100
冷凍能力比(対R1234yf)		%	242	186	214	239	261	215	242	266
動力の消費電力量		%	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量		%	33	33	33	33	33	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)		%	100	100	100	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)		%	84	84	84	84	84	84	84	84
沸点		°C	-51.3	-48.7	-50.6	-51.8	-52.6	-50.7	-52.3	-53.3
暖房方法		方式	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ

[0102] [表8]

項 目		単位	比較例15	比較例16	比較例17	実施例32	比較例18
組成割合	E-HFO-1132	質量%	40.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	R32	質量%	40.0	10.0	20.0	30.0	40.0
	R1234yf	質量%	20.0	40.0	30.0	20.0	10.0
	R134a	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
GWP(AR4)		-	271	70	137	204	271
COP比(対R1234yf)		%	100	100	100	100	100
冷凍能力比(対R1234yf)		%	288	233	259	283	304
動力の消費電力量		%	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量		%	33	33	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)		%	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)		%	84	84	84	84	84
沸点		°C	-54.1	-51.7	-53.1	-54.1	-54.8
暖房方法		方式	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ
不均化反応(3Mpa)			不爆	爆発	爆発	不爆	不爆

[0103] 線分JK、MN、NO、及びEF上の座標は、以下のようにして最小二乗法に基づき求めた。なお、M' D1上の座標は、表9に記載のMN上の座標と同じ数式で表せる。

[0104] [表9]

項 目	J	J'	K	M	M'	N
E-HFO-1132	57.2	50.0	44.2	52.6	39.2	32.4
R32	10.0	16.7	23.4	0.0	5.0	10.0
R1234yf	32.8	33.3	32.4	47.4	55.8	57.6
x=E-HFO-1132	x			x		
R32の近似式	$0.01727x^2 - 2.7828x + 112.643$			$0.01792x^2 - 2.019x + 56.594$		
R1234yfの近似式	$-0.01727x^2 + 1.7828x - 12.643$			$-0.01792x^2 + 1.019x + 43.406$		

項 目	N	N'	O	E	E'	F
E-HFO-1132	32.4	28.4	25.7	22.4	11.2	0.0
R32	10.0	16.7	23.4	0.0	7.4	15.6
R1234yf	57.6	54.9	50.9	77.6	81.4	84.4
x=E-HFO-1132	x			x		
R32の近似式	$0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03$			$0.0032x^2 - 0.7679x + 15.6$		
R1234yfの近似式	$-0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03$			$-0.0032x^2 - 0.2321x + 84.4$		

[0105] これらの結果から、本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、沸点が-40℃以下となり、かつGWPが250以下となることが判る。

[0106] <要件>

HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が、

点C1 (52.0, 36.9, 11.1)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の5点をそれぞれ結ぶ直線C1D、DG、GH、HB' 及びB' C1で囲まれる図形の範囲内又は前記直線C1D及びB' C1上にある（ただし、点D及び点B' は除く）。

[0107] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、沸点が-40℃以下となり、かつGWPが160以下となる。

[0108] <要件>

座標 (x, y, z) が、

点C2 (49.1, 23.5, 27.4)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B (0.0, 23.3, 76.7)

の5点をそれぞれ結ぶ直線C2D、DG、GH、HB及びBC2で囲まれる図形の範囲内又は前記直線C2D及びBC2上にある（ただし、点D及び点Bは除く）。

[0109] また、本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、WCF不燃となり、沸点が-40℃以下となり、かつGWPが250以下となることが判る。

[0110] <要件>

座標 (x, y, z) が、

点L (35.6, 36.8, 27.6)、

点K (44.2, 23.4, 32.4)、

点D2 (48.1, 18.7, 33.2)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の7点をそれぞれ結ぶ線分LK、KD2、D2D、DG、GH、HB' 及びB' Lで囲まれる図形の範囲内又は前記線分LK、KD2、D2D及びB' L上にあり（ただし、点D及び点B' は除く）、

前記線分LK、D2D、DG、GH、HB' 及びB' Lが直線であり、

前記線分KD2上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01727x^2 - 2.7828x + 112.643, -0.01727x^2 + 1.7828x - 12.643)$ で表わされる。

[0111] また、本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、WCCF不燃となり、沸点が-40℃以下となり、かつGWPが250以下となることが判る。

[0112] <要件>

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点P (22.6, 36.8, 40.6)、

点O (25.7, 23.4, 50.9、

点N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点N (32.4, 10.0, 57.6)、

点M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の10点をそれぞれ結ぶ線分P0、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、DG、GH、HB'及びB'Pで囲まれる図形の範囲内又は前記線分P0、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D及びB'P上にあり（ただし、点D及び点B'は除く）、
 前記線分P0、D1D、DG、GH、HB'及びB'Pが直線であり、
 前記線分ON'及びN'N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、
 前記線分NM'及びM'D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされる。

[0113] また、本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、WCCF不燃となり、R1234yfに対する冷凍能力(Cap)比が150%以上となり、かつGWPが250以下となることが判る。

[0114] <要件>

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点P (22.6, 36.8, 40.6)、
 点O (25.7, 23.4, 50.9)、
 点N' (28.4, 16.7, 54.9)、
 点N (32.4, 10.0, 57.6)、
 点M' (39.2, 5.0, 55.8)、
 点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、
 点D (44.0, 0.0, 56.0)、
 点E (22.4, 0.0, 77.6)
 点E' (11.2, 7.4, 81.4)
 点F (0.0, 15.6, 84.4)及び
 点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の11点をそれぞれ結ぶ線分P0、ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、DE、EE'

、 E' F、 FB' 及び B' Pで囲まれる図形の範囲内又は前記線分 $P0$ 、 ON' 、 $N' N$ 、 NM' 、 $M' D1$ 、 $D1D$ 、 EE' 、 $E' F$ 及び $B' P$ 上にあり（ただし、点 D 、 E 及び点 B' は除く）、

前記線分 $P0$ 、 $D1D$ 、 DE 、 FB' 及び $B' P$ が直線であり、

前記線分 ON' 及び $N' N$ 上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分 NM' 及び $M' D1$ 上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされ、

前記線分 EE' 及び $E' F$ 上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0032x^2 - 0.7679x + 15.6, -0.0032x^2 - 0.2321x + 84.4)$ で表わされる。

[0115] さらに、本開示の冷媒において、 $HF0-1132(E)$ 、 $R32$ 及び $R1234yf$ の、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、 $HF0-1132(E)$ 、 $R32$ 及び $R1234yf$ の総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、WC CF不燃となり、 $R1234yf$ に対する冷凍能力 (Cap) 比が150%以上となり、かつGWPが160以下となることが判る。

[0116] <要件>

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点 0 (25.7, 23.4, 50.9)、

点 N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点 N (32.4, 10.0, 57.6)、

点 M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点 $D1$ (44.5, 2.2, 53.3)、

点 D (44.0, 0.0, 56.0)、

点 E (22.4, 0.0, 77.6)

点 E' (11.2, 7.4, 81.4)

点 F (0.0, 15.6, 84.4)及び

点 B (0.0, 23.3, 76.7)

の10点をそれぞれ結ぶ線分ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、DE、EE'、E'F、FB及びB0で囲まれる図形の範囲内又は前記線分ON'、N'N、NM'、M'D1、D1D、EE'、E'F及びB0上にあり（ただし、点D、E及び点Bは除く）、

前記線分D1D、DE、FB及びB0が直線であり、

前記線分ON'及びN'N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分NM'及びM'D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされ、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0032x^2 - 0.7679x + 15.6, -0.0032x^2 - 0.2321x + 84.4)$ で表わされる。

[0117] また、本開示の冷媒は、表10に示す通り、所定の追加的化合物を含んでいる場合においても、所望の効果を奏することが判る。

[0118] [表10]

項目	単位	比較例1	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
組成割合	E-HFO-1132	mass%	0.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
	R32	mass%	0.0	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5
	R1234yf	mass%	100.0	50.5	50.1	50.1	50.3	50.1
	R134a	mass%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
追加微量冷媒	HFO-1132a	mass%	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0
	HFO-112g	mass%	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0
	R143a	mass%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
	R134a	mass%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0
	R124	mass%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
GWP(AR4)			4	147	147	147	156	150
COP比(対R1234yf)			100	100.1	100.0	100.1	100.1	100.1
冷凍能力比(対R1234yf)			100	223.5	225.3	224.4	223.7	223.2
動力の消費電力量			100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量			100	33	33	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)			100	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)			50	84	84	84	84	84
沸点			-29.5	-51.2	-52.0	-51.3	-51.2	-51.2
暖房方法			電気 ヒーター	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ

[0119] さらに、本開示の冷媒は、以下の条件で安定性試験をした場合、表11に示す通り、所定割合の水分を含んでいる場合において、固形物の生成が抑制されることが判る。

[0120] <試料の調整>

上記1、2-ジフルオロエチレンに対して所定量の水を添加することで、1、2-ジフルオロエチレンに対する水の含有量が10、100、1000

、2000質量ppmとなるように調節した。このように水の含有量を上記のように調節した1,2-ジフルオロエチレンを容器に密閉し、容器内に酸素を吹き込むことで、1,2-ジフルオロエチレンに対する酸素量を1,2-ジフルオロエチレンを基準として表11に示す通りとなるように調節した。以上のようにして、水分量及び酸素量が所定の割合で調節された表11に示す各フルオロエチレン組成物を得た。

[0121] 前記で使用した1,2-ジフルオロエチレンに水を添加しなかったこと、あるいは酸素を添加しなかったこと以外は前記例と同様の方法で、水を含まず、酸素量が所定の割合で調節された表11に示す各フルオロエチレン組成物を得た。

[0122] <評価方法>

(フルオロエチレンの安定性試験)

上記実施例及び比較例で得られたフルオロエチレン組成物の各々について、以下のように安定性試験を行った。片側を溶封済みのガラス製チューブ（ID8mmφ×OD12mmφ×L300mm）に、フルオロエチレン組成物を1,2-ジフルオロエチレンの含有量が0.01molとなるように加えた。チューブは溶封により密閉状態とした。このチューブを150℃の雰囲気下の恒温槽内に静置させ、この状態で1週間保持した。その後、恒温槽からチューブを取り出して冷却し、外観を確認するとともにチューブ内のガス中の酸分の分析を行うことで、フルオロエチレンの安定性を評価した。

[0123] フルオロエチレンの安定性試験において、ガス中の酸分の分析は次のような方法で行った。上記冷却後のチューブを、液体窒素を用いて、チューブ内に滞留するガスを完全に凝固させた。その後、チューブを開封し、徐々に解凍してガスをテドラーバッグに回収した。このテドラーバッグに純水5gを注入し、回収ガスとよく接触させながら酸分を純水に抽出するようにした。抽出液をイオンクロマトグラフィーにて検出して、フッ化物イオン（F⁻）の含有量（質量ppm）を測定した。

[0124]

[表11]

No.	実施例/ 比較例	HFO-1132 (E) (質量%)	R32 (質量%)	R1234yf (質量%)	水の添加量 (質量ppm)	酸素の添加量 (μ g%)	酸分の含有量 (質量ppm)	外観 (固形物の 有無の確認)
1	参考例 1	28.0	21.5	50.5	0(N.D.)	0	<1	無
2	参考例 2				10	0	<1	無
3	参考例 3				100	0	<1	無
4	参考例 4				1000	0	<1	無
5	参考例 5				2000	0	<1	有
6	比較例19				0(N.D.)	0.01	50	無
7	実施例39				10	0.01	25	無
8	実施例40				100	0.01	10	無
9	実施例41				1000	0.01	<1	無
10	比較例20				2000	0.01	<1	有
11	比較例21				0(N.D.)	0.1	150	無
12	実施例 4 2				10	0.1	75	無
11	実施例43				100	0.1	50	無
12	実施例44				1000	0.1	30	無
13	比較例22				2000	0.1	<1	有

符号の説明

- [0125] 1 : 試料セル
- 2 : 高速カメラ
- 3 : キセノンランプ
- 4 : コリメートレンズ
- 5 : コリメートレンズ
- 6 : リングフィルター

請求の範囲

- [請求項1] 車載用空調機器を運転するために用いられる、冷媒を含む組成物であって、
前記冷媒が、トランス-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(E))、ジフルオロメタン (R32) 及び2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HF0-1234yf) を含み、
HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR1234yfの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、
点C1 (52.0, 36.9, 11.1)、
点D (44.0, 0.0, 56.0)、
点G (12.2, 0.0, 87.8)
点H (0.0, 8.2, 91.8)及び
点B' (0.0, 36.6, 63.4)
の5点をそれぞれ結ぶ直線C1D、DG、GH、HB' 及びB' C1で囲まれる図形の範囲内又は前記直線C1D及びB' C1上にある (ただし、点D及び点B' は除く)、
組成物。
- [請求項2] 前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、
点C2 (49.1, 23.5, 27.4)、
点D (44.0, 0.0, 56.0)、
点G (12.2, 0.0, 87.8)
点H (0.0, 8.2, 91.8)及び
点B (0.0, 23.3, 76.7)
の5点をそれぞれ結ぶ直線C2D、DG、GH、HB及びBC2で囲まれる図形の範囲内又は前記直線C2D及びBC2上にある (ただし、点D及び点Bは除く)、
請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点L (35.6, 36.8, 27.6)、

点K (44.2, 23.4, 32.4)、

点D2 (48.1, 18.7, 33.2)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の7点をそれぞれ結ぶ線分LK、KD2、D2D、DG、GH、HB' 及びB' Lで囲まれる図形の範囲内又は前記線分LK、KD2、D2D及びB' L上にあり（ただし、点D及び点B' は除く）、

前記線分LK、D2D、DG、GH、HB' 及びB' Lが直線であり、

前記線分KD2上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01727x^2 - 2.7828x + 112.643, -0.01727x^2 + 1.7828x - 12.643)$ で表わされる、

請求項1に記載の組成物。

[請求項4] 前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点P (22.6, 36.8, 40.6)、

点O (25.7, 23.4, 50.9)、

点N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点N (32.4, 10.0, 57.6)、

点M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点G (12.2, 0.0, 87.8)

点H (0.0, 8.2, 91.8)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の10点をそれぞれ結ぶ線分PO、ON'、N' N、NM'、M' D1、D1D、DG、GH、HB' 及びB' Pで囲まれる図形の範囲内又は前記線分PO、ON'、

N' N、NM'、M' D1、D1D及びB' P上にあり（ただし、点D及び点B' は除く）、

前記線分P0、D1D、DG、GH、HB' 及びB' Pが直線であり、

前記線分ON' 及びN' N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分NM' 及びM' D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされる、

請求項 1 に記載の組成物。

[請求項5] 前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点P (22.6, 36.8, 40.6)、

点O (25.7, 23.4, 50.9)、

点N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点N (32.4, 10.0, 57.6)、

点M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点E (22.4, 0.0, 77.6)

点E' (11.2, 7.4, 81.4)

点F (0.0, 15.6, 84.4)及び

点B' (0.0, 36.6, 63.4)

の 11 点をそれぞれ結ぶ線分P0、ON'、N' N、NM'、M' D1、D1D、DE、EE'、E' F、FB' 及びB' Pで囲まれる図形の範囲内又は前記線分P0、ON'、N' N、NM'、M' D1、D1D、EE'、E' F及びB' P上にあり（ただし、点D、E及び点B' は除く）、

前記線分P0、D1D、DE、FB' 及びB' Pが直線であり、

前記線分ON' 及びN' N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2 - 8.9935x + 175.03, -0.1204x^2 + 7.9935x - 75.03)$ で表わされ、

前記線分NM' 及びM' D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2 - 2.019x + 56.594, -0.01792x^2 + 1.019x + 43.406)$ で表わされる、

.019x+56.594 , $-0.01792x^2+1.019x+43.406$) で表わされ、
 前記線分EE' 及びE' F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0032x^2-0.7679x+15.6, -0.0032x^2-0.2321x+84.4)$ で表わされる、
 請求項 1 に記載の組成物。

[請求項6]

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点O (25.7, 23.4, 50.9)、

点N' (28.4, 16.7, 54.9)、

点N (32.4, 10.0, 57.6)、

点M' (39.2, 5.0, 55.8)、

点D1 (44.5, 2.2, 53.3)、

点D (44.0, 0.0, 56.0)、

点E (22.4, 0.0, 77.6)

点E' (11.2, 7.4, 81.4)

点F (0.0, 15.6, 84.4)及び

点B (0.0, 23.3, 76.7)

の10点をそれぞれ結ぶ線分ON'、N' N、NM'、M' D1、D1D、DE、EE'、E' F、FB及びB0で囲まれる図形の範囲内又は前記線分ON'、N' N、NM'、M' D1、D1D、EE'、E' F及びB0上にあり(ただし、点D、E及び点Bは除く)、

前記線分D1D、DE、FB及びB0が直線であり、

前記線分ON' 及びN' N上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.1204x^2-8.9935x+175.03, -0.1204x^2+7.9935x-75.03)$ で表わされ、

前記線分NM' 及びM' D1上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.01792x^2-2.019x+56.594, -0.01792x^2+1.019x+43.406)$ で表わされ、

前記線分EE' 及びE' F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0032x^2-0.7679x+15.6, -0.0032x^2-0.2321x+84.4)$ で表わされる、

請求項 1 に記載の組成物。

[請求項7]

前記冷媒が、さらに：

アセチレン、HF0-1132a、HF0-1141、HF0-1123、HFC-143a、HFC-134a、Z-HF0-1132、HF0-1243zf、HFC-245cb、HCFC-1122、HCFC-124、CFC-1113、HFC-152a、HFC-161及び3, 3, 3-トリフルオロプロピンからなる群より選択される少なくとも一種の追加的な冷媒を含む、項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項8] 前記冷媒が、さらに0.1%以下の水分を含む、項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

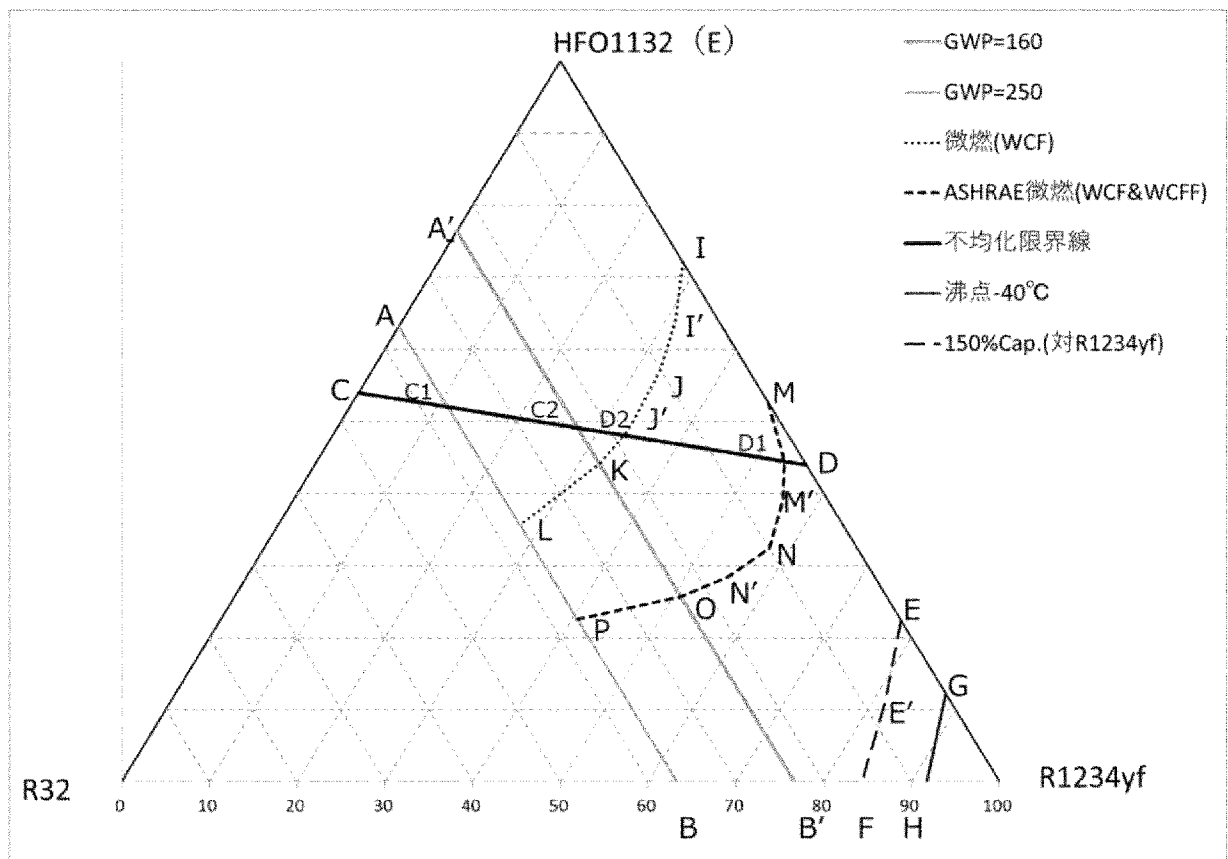
[請求項9] 前記冷媒の合計に対して、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfの合計の含有割合が99.5質量%を超える、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項10] 請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物を用いて冷凍サイクルを運転する工程を含む冷凍方法。

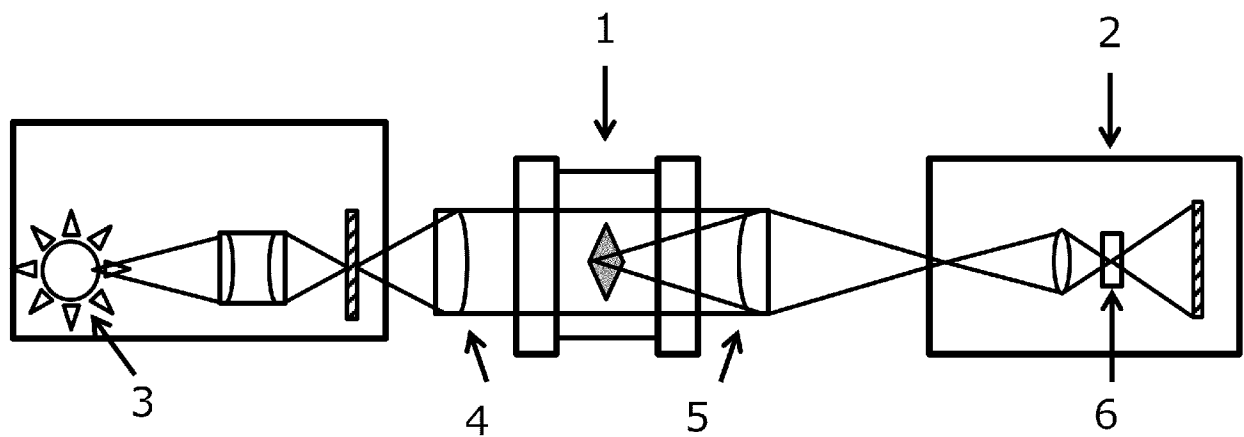
[請求項11] 請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍装置。

[請求項12] 冷媒を含む組成物であって、
前記冷媒が、HF0-1132(E)、R32及びHF0-1234yfを、これらの総和を基準としてそれぞれ、 28 ± 0.5 質量%、 21.5 ± 0.5 質量%及び 50.5 ± 0.5 質量%含む、組成物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09K 5/04**(2006.01)i; **F25B 1/00**(2006.01)i

FI: C09K5/04 F; C09K5/04 E; F25B1/00 396Z

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; F25B1/00

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2020/017520 A1 (DAIKIN IND LTD) 23 January 2020 (2020-01-23) claims, paragraphs [0094], [0099], [0309]-[0312], [0343], [0352]-[0355], [0378], [1308], tables 39, 205-208, fig. 1L-1N, 2A-2B	1-12
X	WO 2015/186557 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 10 December 2015 (2015-12-10) paragraphs [0070]-[0085], [0164], table 13	1-12



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

31 October 2022

Date of mailing of the international search report

15 November 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/036516

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/017520	A1	23 January 2020	US 2021/0309902 A1 claims, paragraphs [0380], [0385], [0784]-[0885], [1932], tables 39, 205-208, fig. 1L-1N, 2A-2B EP 3825383 A1 KR 10-2021-0035223 A CN 112673074 A	
WO	2015/186557	A1	10 December 2015	US 2017/0058173 A1 paragraphs [0074]-[0095], [0175], table 13 EP 3153559 A1 CN 106414654 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; F25B 1/00(2006.01)i FI: C09K5/04 F; C09K5/04 E; F25B1/00 396Z										
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; F25B1/00										
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										
<table> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
国際調査で利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 2020/017520 A1 (ダイキン工業株式会社) 23.01.2020 (2020-01-23) 特許請求の範囲, [0094], [0099], [0309]-[0312], [0343], [0352]-[0355], [0378], [1308], 表39, 205-208, 図1L-1N, 2A-2B	1-12								
X	WO 2015/186557 A1 (旭硝子株式会社) 10.12.2015 (2015-12-10) [0070]-[0085], [0164], 表13	1-12								
☐ 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。										
<table> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 31.10.2022	国際調査報告の発送日 15.11.2022									
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） 中田 光祐 4V 1146 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/JP2022/036516

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/017520	A1	23.01.2020	US	2021/0309902	A1	
				請求の範囲, [0380], [0385], [0784]-[0885], [1932], 表39, 205-208, 図 1L-1N, 2A-2B			
				EP	3825383	A1	
				KR	10-2021-0035223	A	
				CN	112673074	A	
WO	2015/186557	A1	10.12.2015	US	2017/0058173	A1	
				[0074]-[0095], [0175], 表 13			
				EP	3153559	A1	
				CN	106414654	A	