

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6020749号
(P6020749)

(45) 発行日 平成28年11月2日(2016.11.2)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.	F I
C09K 5/04 (2006.01)	C09K 5/04 E
C10M 107/34 (2006.01)	C10M 107/34
C10M 105/38 (2006.01)	C10M 105/38
C10M 107/24 (2006.01)	C10M 107/24
F25B 1/00 (2006.01)	F25B 1/00 396A
請求項の数 18 (全 17 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-10509 (P2016-10509)	(73) 特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 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
(22) 出願日	平成28年1月22日(2016.1.22)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2016-156001 (P2016-156001A)	(72) 発明者	板野 充司 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(43) 公開日	平成28年9月1日(2016.9.1)	(72) 発明者	黒木 眸 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
審査請求日	平成28年1月22日(2016.1.22)	(72) 発明者	土屋 立美 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(31) 優先権主張番号	特願2015-30991 (P2015-30991)		最終頁に続く
(32) 優先日	平成27年2月19日(2015.2.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物であって、
前記混合物は、ジフルオロメタン(R32)、ペンタフルオロエタン(R125)及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R134a)をこれらの濃度の総和で99.5重量%以上含有し、
前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図において、
点A (R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%)、
点F (R32/R125/R134a=30.7/10.9/58.4重量%) 及び
点G (R32/R125/R134a=29.4/14.1/56.5重量%)、
の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比を有する混合物である、組成物。

【請求項2】

フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物であって、
前記混合物は、ジフルオロメタン(R32)、ペンタフルオロエタン(R125)及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R134a)をこれらの濃度の総和で99.5重量%以上含有し、
前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図において、
点A (R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%)、
点D (R32/R125/R134a=31.4/11.5/57.1重量%) 及び
点E (R32/R125/R134a=30.2/14.4/55.4重量%)、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比を有する混合物である、組成物。

【請求項3】

フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物であって、

前記混合物は、ジフルオロメタン (R32)、ペンタフルオロエタン (R125) 及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン (R134a) をこれらの濃度の総和で99.5重量%以上含有し、

前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図において、

点A (R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%)、

点B (R32/R125/R134a=34.0/13.9/52.1重量%) 及び

点C (R32/R125/R134a=33.3/15.5/51.2重量%)、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比を有する混合物である、組成物。

10

【請求項4】

前記混合物は、更にHCFC-1122、HCFC-124、CFC-1113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1種のフッ素化炭化水素を含有する、請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】

前記混合物は、更に式(1): $C_mH_nX_p$ [式中、Xはそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子又は臭素原子を表し、mは1又は2であり、 $2m+2 \leq n+p$ であり、 $p \geq 1$ である。]で表される少なくとも1種のハロゲン化有機化合物を含有する、請求項1~4のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項6】

前記混合物は、更に式(2): $C_mH_nX_p$ [式中、Xはそれぞれ独立してハロゲン原子ではない原子を表し、mは1又は2であり、 $2m+2 \leq n+p$ であり、 $p \geq 1$ である。]で表される少なくとも1種の有機化合物を含有する、請求項1~5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】

前記混合物は、更に水を含有する、請求項1~6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】

前記混合物は、R32、R125及びR134aのみからなる、請求項1~7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】

前記混合物は、GWPが1500以下であり、且つ冷凍能力がR404Aに対して94%以上である、請求項1~8のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項10】

前記混合物は、混合冷媒であるR404A (R125/R134a/R143a=44/4/52重量%) の代替冷媒である、請求項1~9のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】

冷凍機油を含有する、請求項1~10のいずれかに記載の組成物。

【請求項12】

前記冷凍機油は、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1種のポリマーを含有する、請求項11に記載の組成物。

40

【請求項13】

トレーサー、相溶化剤、紫外線蛍光染料、安定剤及び重合禁止剤からなる群より選択される少なくとも1種の物質を含む、請求項1~12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】

冷蔵庫、冷凍庫、冷水機、製氷機、冷蔵ショーケース、冷凍ショーケース、冷凍冷蔵ユニット、冷凍冷蔵倉庫用冷凍機、チラー (チリングユニット)、ターボ冷凍機及びスクリー冷却機からなる群から選択される少なくとも1種に使用する、請求項1~13のいずれかに記載の組成物。

【請求項15】

50

組成物の製造方法であって、
ジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R134a）を混合する工程を有し、
当該工程で得られる混合物は、R32、R125及びR134aをこれらの濃度の総和で99.5重量%以上含有し、

当該工程は、前記R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図において、

点A（R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%）、

点F（R32/R125/R134a=30.7/10.9/58.4重量%）及び

点G（R32/R125/R134a=29.4/14.1/56.5重量%）、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比とする工程である、製造方法。

【請求項16】

請求項1～14のいずれか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17】

請求項1～14のいずれかに記載の組成物を用いて冷凍サイクルを運転する、冷凍機の運転方法。

【請求項18】

請求項1～14のいずれかに記載の組成物を含む冷凍機。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、冷媒等として使用されるフッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物（但し、前記混合物（但し、前記混合物に含まれる基本3成分、即ちジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R134a）のみからなる場合も含む）及びその製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エアコン、冷凍機、冷蔵庫等に使用される冷媒としては、ジフルオロメタン（ CH_2F_2 、R32、沸点-52）、ペンタフルオロエタン（ CF_3CHF_2 、R125、沸点-48）、1,1,1-トリフルオロエタン（ CF_3CH_3 、R143a、沸点-48）、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 、R134a、沸点-26）、1,1-ジフルオロエタン（ CHF_2CH_3 、R152a、沸点-24）等の、その分子構造中に塩素を含まないフッ素化炭化水素の混合物が用いられている。

【0003】

これまでに、上記のフッ素化炭化水素のうち、R32/R125/R134aからなる3成分混合冷媒であって、その組成が23/25/52重量%であるもの（R407C）、R125/143a/R134aからなる3成分混合冷媒であって、その組成が44/52/4重量%であるもの（R404A）等が提案されており、R404Aが冷凍用及び冷蔵用の冷媒として現在広く用いられている（特許文献1、2等）。

【0004】

しかし、R404Aの地球温暖化係数（GWP）は、3922と非常に高く、含塩素フッ素化炭化水素類の一つである CHClF_2 （R22）と同程度以上であることが分かっている。従って、R404Aの代替冷媒として、R404Aと比較して、同等の不燃性、代替可能な冷凍能力等を有し、冷凍サイクルで消費された動力と冷凍能力の比（成績係数（COP））が同等以上であり、且つGWPの小さな冷媒及び冷媒組成物の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第2869038号公報

【特許文献2】米国特許第8,168,077号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、現在汎用されているR404Aの代替冷媒として、R404Aと比較して、同等の不燃性、代替可能な冷凍能力等を有し、COPが同等以上であり、且つGWPの小さな冷媒及び冷媒組成物を提供するものである。なお、本明細書における不燃の定義は、米国ASHRAE34-2013規格に従う。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物において、前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、ジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R134a）の濃度の総和を100重量%とする3成分組成図（図1）において、

点A（R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%）、

点F（R32/R125/R134a=30.7/10.9/58.4重量%）及び

点G（R32/R125/R134a=29.4/14.1/56.5重量%）、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比を有することにより、上記課題を解決することができることを見出した。

【0008】

本発明は、これらの知見に基づいてさらなる検討を重ね、完成させたものである。

【0009】

すなわち、本発明は、下記の組成物等を提供するものである。

項1．フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物であって、

前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、ジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R134a）の濃度の総和を100重量%とする3成分組成図において、

点A（R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%）、

点F（R32/R125/R134a=30.7/10.9/58.4重量%）及び

点G（R32/R125/R134a=29.4/14.1/56.5重量%）、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比を有する混合物である、組成物。

項2．フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物であって、

前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、ジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R134a）の濃度の総和を100重量%とする3成分組成図において、

点A（R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%）、

点D（R32/R125/R134a=31.4/11.5/57.1重量%）及び

点E（R32/R125/R134a=30.2/14.4/55.4重量%）、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比を有する混合物である、組成物。

項3．フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物であって、

前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、ジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R134a）の濃度の総和を100重量%とする3成分組成図において、

点A（R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%）、

点B（R32/R125/R134a=34.0/13.9/52.1重量%）及び

点C（R32/R125/R134a=33.3/15.5/51.2重量%）、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比を有する混合物である、組成物。

項4．前記混合物は、更にHCFC-1122、HCFC-124、CFC-1113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1種のフッ素化炭化水素を含有する、項1～3のいずれかに記載の組成物。

項5．前記混合物は、更に式（1）： $C_mH_nX_p$ [式中、Xはそれぞれ独立してフッ素原子、塩

10

20

30

40

50

素原子又は臭素原子を表し、 m は1又は2であり、 $2m+2$ $n+p$ であり、 p 1である。]で表される少なくとも1種のハロゲン化有機化合物を含有する、項1~4のいずれかに記載の組成物。

項6．前記混合物は、更に式(2)： $C_mH_nX_p$ [式中、 X はそれぞれ独立してハロゲン原子ではない原子を表し、 m は1又は2であり、 $2m+2$ $n+p$ であり、 p 1である。]で表される少なくとも1種の有機化合物を含有する、項1~5のいずれかに記載の組成物。

項7．前記混合物は、更に水を含有する、項1~6のいずれかに記載の組成物。

項8．前記混合物は、R32、R125及びR134aをこれらの濃度の総和で99.5重量%以上含有する、項1~7のいずれかに記載の組成物。

項9．前記混合物は、R32、R125及びR134aのみからなる、項1~7のいずれかに記載の組成物。 10

項10．前記混合物は、GWPが1500以下であり、且つ冷凍能力がR404Aに対して94%以上である、項1~9のいずれかに記載の組成物。

項11．前記混合物は、混合冷媒であるR404A (R125/R134a/R143a=44/4/52重量%)の代替冷媒である、項1~10のいずれかに記載の組成物。

項12．冷凍機油を含有する、項1~11のいずれかに記載の組成物。

項13．前記冷凍機油は、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1種のポリマーを含有する、項12に記載の組成物。

項14．トレーサー、相溶化剤、紫外線蛍光染料、安定剤及び重合禁止剤からなる群より選択される少なくとも1種の物質を含む、項1~13のいずれかに記載の組成物。 20

項15．冷蔵庫、冷凍庫、冷水機、製氷機、冷蔵ショーケース、冷凍ショーケース、冷凍冷蔵ユニット、冷凍冷蔵倉庫用冷凍機、チラー(チリングユニット)、ターボ冷凍機及びスクリー冷凍機からなる群から選択される少なくとも1種に使用する、項1~14のいずれかに記載の組成物。

項16．組成物の製造方法であって、

ジフルオロメタン(R32)、ペンタフルオロエタン(R125)及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R134a)を混合する工程を有し、当該工程は、前記R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図において、

点A (R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%)、 30

点F (R32/R125/R134a=30.7/10.9/58.4重量%)及び

点G (R32/R125/R134a=29.4/14.1/56.5重量%)、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比とする工程である、製造方法。

項17．項1~15のいずれか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18．項1~15のいずれかに記載の組成物を用いて冷凍サイクルを運転する、冷凍機の運転方法。

項19．項1~15のいずれかに記載の組成物を含む冷凍機。

【発明の効果】

【0010】 40

本発明によれば、フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物であって、前記混合物が、図1の三角座標で表わしたR32、R125及びR134aの3成分組成図において、

点A (R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%)、

点F (R32/R125/R134a=30.7/10.9/58.4重量%)及び

点G (R32/R125/R134a=29.4/14.1/56.5重量%)、

の3点を頂点とする三角形の範囲内に含まれる組成比を有することにより、R404Aと比較して、同等の不燃性、代替可能な冷凍能力等を有し、COPが同等以上であり、且つGWPの小さな組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0011】 50

【図1】R32、R125及びR134aの3成分組成図における、本発明の混合物の組成（三角形の範囲が大きなものから、点A、F及びGで囲まれる三角形、点A、D及びEで囲まれる三角形、並びに点A、B及びCで囲まれる三角形）を示す図である。

【図2】R32、R125及びR134aの3成分組成図における、P：ASHRAE不燃限界線、Q：ASHRAE可燃領域、及びR：ASHRAE不燃領域を示す図である。また、混合冷媒の製造における各冷媒ごとの許容範囲（許容誤差）と、当該混合冷媒がASHRAE不燃混合冷媒又はASHRAE可燃性混合冷媒のどちらに分類されるかの判断基準との関係を示す図である。

【図3】燃焼性試験に用いた装置の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

10

本発明の組成物は、フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物であって、前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図（図1）において、点A（R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%）、点F（R32/R125/R134a=30.7/10.9/58.4重量%）及び点G（R32/R125/R134a=29.4/14.1/56.5重量%）の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比を有する。

【0013】

本発明の組成物は、R404Aと比較して、同等の不燃性、代替可能な冷凍能力等を有し、COPが同等以上であり、且つGWPが小さいという性能を兼ね備える。

20

【0014】

具体的には、本発明の組成物はR404Aと同様にASHRAE不燃（定義などの詳細は後述する）であることにより、可燃性冷媒に比して安全性が高く使用可能範囲が広い。

【0015】

R404Aに対する冷凍能力については、R404Aに対して代替可能な冷凍能力であればよく、具体的にはR404Aに対して94%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、100%以上であることが特に好ましい。

【0016】

R404Aに対するCOPについては同等以上（100%以上）であればよいが、105以上がより好ましく、110以上がさらに好ましい。

30

【0017】

また、GWPについては1500以下であり、それにより地球温暖化の観点から他の汎用冷媒と比べて顕著に環境負荷を抑えることができる。

【0018】

R404Aは冷凍用及び冷蔵用の冷媒として現在広く用いられている冷媒であり、本発明の組成物はR404Aの代替冷媒であることができる。

【0019】

本発明の組成物は、前記混合物が基本3成分、即ちジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R134a）のみから形成されてもよく、基本3成分に加えて基本3成分とは異なる成分（「他の成分」という）を含んでもよい。以下、「基本3成分」、「他の成分」と表記する。他の成分の詳細については後述する。本発明の組成物は、前記混合物のみから構成されてもよく、前記混合物に加えて後述する冷凍機油などの任意の添加剤を添加して構成されてもよい。

40

【0020】

前記混合物が他の成分を含む場合には、基本3成分の機能を阻害しない程度の量であることが好ましい。当該観点からは、混合物中の他の成分の含有量は0.5重量%以下が好ましく、0.3重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下が特に好ましい。

【0021】

フッ素化炭化水素の混合物

本発明の実施形態の一例による組成物（形態1）は、

50

フッ素化炭化水素の混合物を含有する組成物であって、

前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、ジフルオロメタン (R32)、ペンタフルオロエタン (R125) 及び1,1,1,2-テトラフルオロエタン (R134a) の濃度の総和を100重量%とする3成分組成図 (図1) において、

点A (R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%)、

点F (R32/R125/R134a=30.7/10.9/58.4重量%) 及び

点G (R32/R125/R134a=29.4/14.1/56.5重量%)、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比を有する。

【0022】

詳細は後述するが、図1において、点A及び点Fの二点を通る直線はASHRAE不燃限界線を示し、点A及び点Gの二点を通る直線はGWP1500となる組成比を示す線を示し、点F及び点Gの二点を通る直線は冷凍能力がR404Aに対して94%である組成比を示す線を示す。

10

【0023】

冷凍能力の向上の観点からは、形態1の三角形の範囲をより減縮した、下記形態2又は形態3が好ましい形態として挙げられる。

【0024】

形態2の場合は、前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図 (図1) において、

点A (R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%)、

点D (R32/R125/R134a=31.4/11.5/57.1重量%) 及び

点E (R32/R125/R134a=30.2/14.4/55.4重量%)、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる。

20

【0025】

形態2において、点D及び点Eの二点を通る直線は冷凍能力がR404Aに対して95%である組成比を示す線を示す。

【0026】

形態3の場合は、前記混合物に含まれるフッ素化炭化水素の組成比が、R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図 (図1) において、

点A (R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%)、

点B (R32/R125/R134a=34.0/13.9/52.1重量%) 及び

点C (R32/R125/R134a=33.3/15.5/51.2重量%)、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる。

30

【0027】

形態3において、点B及び点Cの二点を通る直線は冷凍能力がR404Aに対して100%である組成比を示す線を示す。

【0028】

以下、図1中の各点の技術的意味について詳しく説明する。

【0029】

図1において、R32の重量%=x、R125の重量%=y及びR134aの重量%=zとすると、ASHRAE不燃限界線を示す線分は、以下の式によって表わされる線分に近似される。

40

【0030】

ASHRAE不燃限界線：点A及び点Fの二点を通る直線 (図1の線分P)

$$y=0.9286x-17.643$$

$$z=100-x-y$$

$$19 \leq x \leq 61$$

ここで、ASHRAEによる冷媒の可燃性分類について説明する。

【0031】

ASHRAEでは、冷媒の可燃性分類はANSI/ASHRAE Standard34-2013に基づいて行われ、クラス1に分類されるものが不燃性冷媒である。つまり、本発明の組成物がASHRAE不燃であることは、本発明で用いるフッ素化炭化水素の混合物 (特に基本3成分) がその可燃性分

50

類において前記クラス1に分類されることを意味する。

【 0 0 3 2 】

具体的には、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WCFF (Worst case of fractionation for flammability: 最も燃え易い混合組成) を特定し、WCFF組成がASTM E681-09〔化学品(蒸気及び気体)の引火性濃度限界の標準試験法〕に基づいた試験で不燃と特定できた場合がクラス1に分類される。

【 0 0 3 3 】

図1では、線分AFからR125側はASHRAE不燃混合冷媒となり、R32側はASHRAE可燃性混合冷媒(クラス2: 微燃性混合冷媒、クラス3: 強燃性混合冷媒)に分類される。

【 0 0 3 4 】

但し、混合冷媒の製造では混合冷媒の中心組成が図1の線分AFからR125側にあっても、各冷媒ごとに許容範囲(許容誤差)が設定されているため、許容範囲全てが線分AFよりR125側にならないとASHRAE不燃混合冷媒とは定義されない。

【 0 0 3 5 】

例えば、R32=32.5重量% ± 1重量%、R125=15.0重量% ± 1重量%、R134a=52.5重量% ± 2重量%は、図2に示すように許容範囲全てが線分AFよりR125側になるのでASHRAE不燃混合冷媒と分類される。一方、R32=32.0重量% ± 1重量%、R125=15.0重量% ± 1重量%、R134a=55.0重量% ± 2重量%では、許容範囲の一部が線分AFからR32側になるので、この許容範囲を設定した混合冷媒ではASHRAEでは可燃性混合冷媒に分類される。

【 0 0 3 6 】

図1において、R32の重量%=x、R125の重量%=y及びR134aの重量%=zとすると、GWP=1500となる組成比を示す線分は、以下の式によって表わされる線分に近似される。

【 0 0 3 7 】

GWP=1500となる組成比を示す線分: 点A及びGの二点を通る直線(図1の線分L)

$$y = 0.3644x + 3.400$$

$$z = 100 - x - y$$

$$0 \leq x \leq 70.8$$

また、冷凍能力がR404Aに対して94%、95%及び100%である組成比を示す線分は、それぞれ以下の式によって表わされる線分に近似される。

【 0 0 3 8 】

R404Aに対して94%である組成比を示す線分: 点F及び点Gの二点を通る直線(図1の線分Z)

$$y = -2.35x + 83.25$$

$$25 \leq x \leq 35$$

R404Aに対して95%である組成比を示す線分: 点D及び点Eの二点を通る直線(図1の線分Y)

$$y = -2.35x + 85.25$$

$$25 \leq x \leq 35$$

R404Aに対して100%である組成比を示す線分: 点B及び点Cの二点を通る直線(図1の線分X)

$$y = -2.26x + 90.8$$

$$30 \leq x \leq 35$$

【 0 0 3 9 】

基本3成分以外の他の成分

本発明の組成物に含有される混合物は、基本3成分(R32、R125及びR134a)に加えて、微量の水をさらに含んでもよく、その量は、前記混合物100重量部に対して、0.1重量部以下とすることが好ましい。混合物が微量の水分を含むことで、組成物中に含まれ得る不飽和のフッ素化炭化水素類の分子内二重結合が安定に存在でき、また、不飽和のフッ素化炭化水素類の酸化も起こりにくくなるため、結果として組成物の安定性が向上する。

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

50

本発明の組成物に含有される混合物は、基本3成分（R32、R125及びR134a）に加えて、他の成分（基本3成分とは異なるフッ素化炭化水素）を含有することができる。他の成分としてのフッ素化炭化水素は特に限定されず、HCFC-1122、HCFC-124、CFC-1113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1種のフッ素化炭化水素が挙げられる。

【0041】

本発明の組成物に含有される混合物は、基本3成分（R32、R125及びR134a）に加えて、他の成分として式（1）： $C_mH_nX_p$ [式中、Xはそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子又は臭素原子を表し、mは1又は2であり、 $2m+2 \leq n+p$ であり、 $p \geq 1$ である。]で表される少なくとも1種のハロゲン化有機化合物を含有することができる。他の成分としてのハロゲン化有機化合物は特に限定されず、例えば、ジフルオロクロロメタン、クロロメタン、2-クロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン、2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン、2-クロロ-1,1-ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン等が好ましい。

10

【0042】

本発明の組成物に含有される混合物は、基本3成分（R32、R125及びR134a）に加えて、他の成分として式（2）： $C_mH_nX_p$ [式中、Xはそれぞれ独立してハロゲン原子ではない原子を表し、mは1又は2であり、 $2m+2 \leq n+p$ であり、 $p \geq 1$ である。]で表される少なくとも1種の有機化合物を含有することができる。他の成分としての有機化合物は特に限定されず、例えば、プロパン、イソブタン等が好ましい。

20

【0043】

前述の通り、混合物が他の成分を含む場合には、混合物中の他の成分の含有量は、他の成分が単独又は2種以上で含まれるいずれの場合であっても合算量として0.5重量%以下が好ましく、0.3重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下が特に好ましい。

【0044】

任意の添加剤

本発明の組成物は、前記混合物の他に、種々の添加剤を適宜含むことができる。

【0045】

本発明の組成物は、冷凍機油をさらに含むことができる。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。

30

【0046】

前記混合物の安定性の評価方法は、特に限定されず、一般的に用いられる手法で評価することができる。そのような手法の一例として、ASHRAE標準97-2007にしたがって遊離フッ素イオンの量を指標として評価する方法等が挙げられる。その他にも、全酸価（total acid number）を指標として評価する方法等も挙げられる。この方法は、例えば、ASTM D 974-06にしたがって行うことができる。

【0047】

冷凍機油の種類は、より具体的には、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。

40

【0048】

冷凍機油は、例えば、40℃における動粘度が5～400 cStであるものを用いることができる。動粘度がこの範囲内にあると、潤滑の点で好ましい。

【0049】

冷凍機油の濃度は、特に限定されず、組成物全体に対して、通常、10～50重量%であることができる。

【0050】

本発明の組成物は、一種以上のトレーサーをさらに含むことができる。トレーサーは、本発明の組成物が希釈、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

50

ように検出可能な濃度で本発明組成物に添加される。トレーサーとしては、特に限定されず、ハイドロフルオロカーボン、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(N₂O)等が好ましく、ハイドロフルオロカーボン又はフルオロエーテルが特に好ましい。

【0051】

本発明の組成物は、相溶化剤をさらに含むことができる。相溶化剤の種類は特に限定されず、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好ましく、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。

10

【0052】

本発明の組成物は、一種以上の紫外線蛍光染料をさらに含むことができる。紫外線蛍光染料としては、特に限定されず、ナフタルイミド、クマリン、アントラセン、フェナントレン、キサントン、チオキサントン、ナフトキサントン及びフルオレsein、並びにこれらの誘導体が好ましく、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。

【0053】

本発明の組成物は、必要に応じて、安定剤、重合禁止剤等をさらに含むことができる。

【0054】

安定剤としては、特に限定されず、(i)ニトロメタン、ニトロエタン等の脂肪族ニトロ化合物、ニトロベンゼン、ニトロスチレン等の芳香族ニトロ化合物、(ii)1,4-ジオキサン等のエーテル類、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のアミン類、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。安定剤は、単独で又は2種以上を組み合わせであることができる。

20

【0055】

安定剤の濃度は、安定剤の種類により異なるが、組成物の性質に支障を与えない程度とすることができる。安定剤の濃度は前記混合物100重量部に対して、通常、0.01~5重量部程度とすることが好ましく、0.05~2重量部程度とすることがより好ましい。

【0056】

重合禁止剤としては、特に限定されず、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。

30

【0057】

重合禁止剤の濃度は前記混合物100重量部に対して、通常、0.01~5重量部とすることが好ましく、0.05~2重量部程度とすることがより好ましい。

【0058】

本発明の実施形態の一例では、本発明の組成物を用いて冷凍サイクルを運転する工程を含む方法により、対象物を冷凍することができる。例えば、本発明の組成物を、圧縮機を介して循環させることで前記冷凍サイクルを構成することができる。

40

【0059】

また、圧縮機を介して本発明の組成物を循環させる冷凍サイクルを構成する装置とすることもできる。

【0060】

本発明の組成物を使用できる冷凍機としては、例えば、冷蔵庫、冷凍庫、冷水機、製氷機、冷蔵ショーケース、冷凍ショーケース、冷凍冷蔵ユニット、冷凍冷蔵倉庫等に用いられる冷凍機、チラー(チリングユニット)、ターボ冷凍機、スクリュウ冷凍機等があるが、これらに限定されない。

【0061】

組成物の製造方法

50

本発明の形態1の組成物の製造方法は、R32、R125及びR134aを混合する工程を有し、
当該工程は、R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図（図1）に
おいて、

点A（R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%）、

点F（R32/R125/R134a=30.7/10.9/58.4重量%）及び

点G（R32/R125/R134a=29.4/14.1/56.5重量%）、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比とする工程である。この製造方法により
形態1の組成物を製造することができる。

【0062】

本発明の形態2の組成物の製造方法は、R32、R125及びR134aを混合する工程を有し、
当該工程は、R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図（図1）に
おいて、

点A（R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%）、

点D（R32/R125/R134a=31.4/11.5/57.1重量%）及び

点E（R32/R125/R134a=30.2/14.4/55.4重量%）、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比とする工程である。この製造方法により
形態2の組成物を製造することができる。

【0063】

本発明の形態3の組成物の製造方法は、R32、R125及びR134aを混合する工程を有し、
当該工程は、R32、R125及びR134aの濃度の総和を100重量%とする3成分組成図（図1）に
おいて、

点A（R32/R125/R134a=37.3/17.0/45.7重量%）、

点B（R32/R125/R134a=34.0/13.9/52.1重量%）及び

点C（R32/R125/R134a=33.3/15.5/51.2重量%）、

の3点を頂点とする三角形の範囲に含まれる組成比とする工程である。この製造方法により
形態3の組成物を製造することができる。

【実施例】

【0064】

以下に、実施例を挙げてさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に
限定されるものではない。

【0065】

実施例1～13及び比較例1～12

R404A、並びに、R32、R125及びR134a混合冷媒の各GWPは、IPCC（Intergovernmental Pa
nel on Climate Change）第4次報告書の値に基づいて評価した。

【0066】

また、R404A、並びに、R32、R125及びR134a混合冷媒のCOP及び冷凍能力は、National I
nstitute of Science and Technology（NIST）、Reference Fluid Thermodynamic and Tr
ansport Properties Database（Refprop 9.0）を用いて、下記条件で冷媒及び混合冷媒の
冷凍サイクル理論計算を実施することにより求めた。

蒸発温度 -40

凝縮温度 40

過熱温度 20K

過冷却温度 0K

圧縮機効率 70%

図1中、実施例の組成物の組成を で示す。

【0067】

また、これらの結果をもとに算出したGWP、COP、冷凍能力を表1及び2に示す。なお、
COP及び冷凍能力については、R404Aに対する割合を示す。

【0068】

成績係数（COP）は、次式により求めた。

10

20

30

40

50

COP = (冷凍能力又は暖房能力) / 消費電力量

組成物を構成する基本3成分の混合物の燃焼性は、米国ASHRAE34-2013規格に従って評価した。燃焼範囲は、ASTM E681-09に基づく測定装置を用いて測定を実施し、図2に不燃限界線(P)、燃焼範囲(Q)及び不燃範囲(R)を示す。

【0069】

燃焼の状態が目視および録画撮影できるように内容積12リットルの球形ガラスフラスコを使用し、燃焼により過大な圧力が発生した際には上部のふたからガスが開放される。着火方法は底部から1/3の高さに保持された電極からの放電により発生させる。

【0070】

< 試験条件 >

試験容器：280 mm 球形 (内容積：12リットル)

試験温度：60 ±3

圧力：101.3 kPa ±0.7 kPa

水分：乾燥空気1 gにつき0.0088 g ±0.0005 g

組成物 / 空気混合比：1 vol. % 刻み ±0.2 vol. %

組成物混合：±0.1 重量%

点火方法：交流放電、電圧 15kV、電流30mA、ネオン変圧器

電極間隔：6.4 mm (1/4 inch)

スパーク：0.4 秒 ±0.05 秒

判定基準：着火点を中心に90度以上火炎が広がった場合 = 燃焼 (伝播)

不燃限界におけるR32、R125及びR134aの各成分の組成比 (x/y/z重量%) は、ほぼ下記式 (1) ~ (3) で示される関係を満たすものであった。

$$19x + 61z = 61 \quad (1)$$

$$y = 0.9286x - 17.643 \quad (2)$$

$$z = 100 - x - y \quad (3)$$

この結果より、本発明の組成物は不燃性であることが明確であり、空気といかなる比率で混じり合っても燃焼は認められない。

【0071】

10

20

【表 1】

項目	單位	R404A	実施例												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
			点A	△ABC内	点B	点C	△ADE内	△ADE内	△ADE内	△ADE内	△ADE内	点D	点E	点F	点G
組成	R32	0	37.3	34.0	34.0	33.3	32.5	33.0	33.0	33.0	31.4	30.2	30.7	29.4	
	R125	44.0	17.0	15.0	13.9	15.5	15.0	14.5	15.0	13.0	11.5	14.4	10.9	14.1	
	R134a	4.0	45.7	51.0	52.1	51.2	53.0	52.5	52.0	55.0	57.1	55.4	58.4	56.5	
	R143a	52.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
GWP	年	3922	1500	1484	1461	1500	1485	1495	1481	1491	1431	1500	1424	1500	
性能	成績係数	100	111	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112
	冷凍能力	100	106	101	100	98	99	99	99	99	95	95	94	94	94
可燃/不燃	—	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃

【表 2】

項目	單位	R404A	比較例														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
組成	R32	0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	20.0	25.0	30.0	35.0	20.0	25.0	35.0	20.0	25.0	35.0
	R125	44.0	47.0	23.0	11.7	1.0	38.5	26.5	14.5	3.0	37.0	24.5	1.0	64.0	43.0	50.5	64.0
	R134a	4.0	33.0	47.0	53.3	59.0	41.5	48.5	55.5	62.0	0	0	0	0	0	0	0
	R143a	52.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GWP		3922	1966	1680	1408	1149	2076	1790	1504	1228	2045	1748	1186	1186	1186	1186	1186
性能	成績係數	% (對R404A)	100	109	111	112	113	109	110	112	113	109	111	113	109	111	113
	冷凍能力	% (對R404A)	100	100	100	100	100	95	95	95	95	94	94	94	94	94	94
可燃/不燃		不燃	不燃	不燃	可燃	可燃	可燃	可燃	不燃	不燃	可燃	不燃	不燃	可燃	不燃	不燃	可燃

比較例 1 ~ 5 では、いずれも冷凍能力がR404Aに対して100%である組成比を有する組成物が得られた。また、比較例 1 ~ 3 では、GWPが1500を超えており、比較例 4 及び 5 ではいずれも可燃性であった。

【 0 0 7 4 】

比較例 6 ~ 9 では、いずれも冷凍能力がR404Aに対して95%である組成比を有する組成物が得られた。また、比較例 6 ~ 8 では、GWPが1500を超えており、比較例 9 では可燃性であった。

【 0 0 7 5 】

比較例 10 ~ 12 では、いずれも冷凍能力がR404Aに対して94%である組成比を有する組成物が得られた。また、比較例 10 及び 11 では、GWPが1500を超えており、比較例 12 では可燃性であった。

10

【符号の説明】

【 0 0 7 6 】

A：実施例1の組成比

B：実施例3の組成比

C：実施例4の組成比

D：実施例10の組成比

E：実施例11の組成比

F：実施例12の組成比

G：実施例13の組成比

20

L：GWP=1500を示す線分の近似線分

X：冷凍能力100%（対R404A）である組成比を示す線分の近似線分

Y：冷凍能力95%（対R404A）である組成比を示す線分の近似線分

Z：冷凍能力94%（対R404A）である組成比を示す線分の近似線分

P：ASHRAE不燃限界線

Q：ASHRAE可燃領域

R：ASHRAE不燃領域

1：Ignition source

2：Sample inlet

3：Springs

30

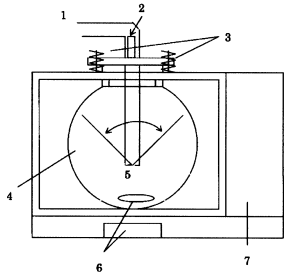
4：12-liter glass flask

5：Electrodes

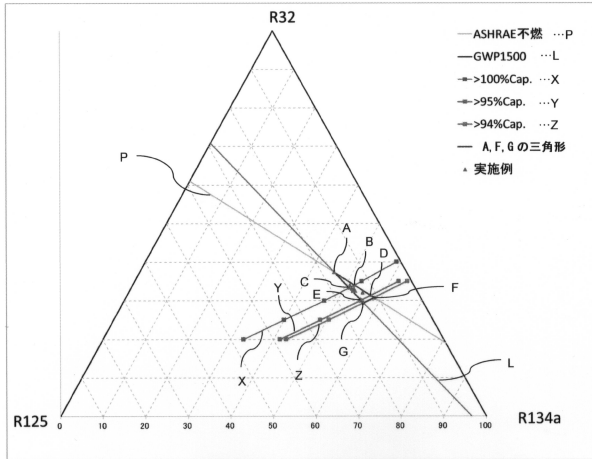
6：Stirrer

7：Insulated chamber

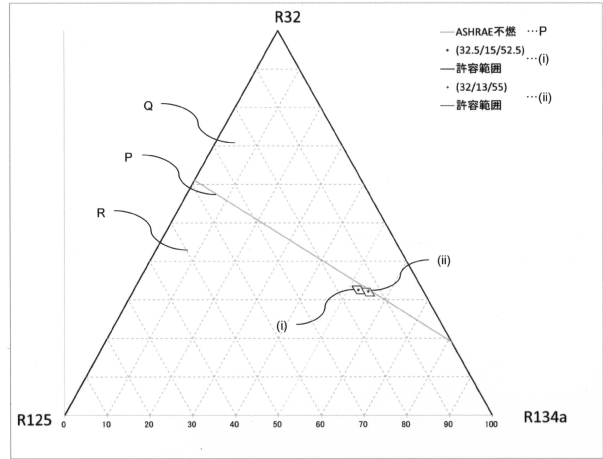
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 N 40/30 (2006.01) C 1 0 N 40:30

(72)発明者 山田 康夫
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平09-324175(JP,A)
特開平03-287688(JP,A)
特開2012-082430(JP,A)
特開2014-198854(JP,A)
特開平06-256757(JP,A)
特開2012-007164(JP,A)
国際公開第2015/083834(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 5 / 0 4
C 1 0 M 1 0 5 / 3 8
C 1 0 M 1 0 7 / 2 4
C 1 0 M 1 0 7 / 3 4
F 2 5 B 1 / 0 0
C 1 0 N 4 0 / 3 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)