(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6019759号
(P6019759)

(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	F
C10M 101/02	(2006.01)	C10M	101/02	
C10M 105/06	(2006.01)	C10M	105/06	
C10M 107/02	(2006.01)	C10M	107/02	
C10M 105/32	(2006.01)	C10M	105/32	

請求項の数 14　(全 36 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-122817 (P2012-122817)
(22)出願日　平成24年5月30日 (2012.5.30)
(65)公開番号　特開2013-249326 (P2013-249326A)
(43)公開日　平成25年12月12日 (2013.12.12)
審査請求日　平成27年2月20日 (2015.2.20)

(73)特許権者　000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地
(74)代理人　100152593
弁理士　楊井　清志
(72)発明者　西口　祥雄
埼玉県川越市今福中台２８０５番地　セントラル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者　岡本　覚
埼玉県川越市今福中台２８０５番地　セントラル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者　佐久　冬彦
埼玉県川越市今福中台２８０５番地　セントラル硝子株式会社化学研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フルオロアルケンを含有する熱伝達媒体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱伝達装置における、シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ））を９０質量％以上含む熱伝達媒体の使用方法であって、
該熱伝達装置が、ヒートポンプサイクルを用いて６０℃以上の水または１００℃以上の水蒸気を生成する熱伝達装置である、
熱伝達媒体の使用方法。
【請求項２】
熱伝達媒体が、シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ））のみからなる、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
熱伝達媒体が、さらに、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファ－オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）、ポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）およびそれらの組合せから選択される潤滑剤を含む、請求項１または請求項２に記載の方法。
【請求項４】
熱伝達媒体が、さらに、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）およびポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）から選択される潤滑剤を含む、請求項１または請求項２に記載の方法。

【請求項５】
ヒートポンプシステムを凝縮温度８５～１３０℃で作動させる、請求項１から請求項４のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
シス－１，３，３，３－テトラフルオロアルケン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ））を９０質量％以上含む熱伝達媒体、を含有し、
ヒートポンプサイクルを用いて、６０℃以上の水または１００℃以上の水蒸気を生成する、熱伝達装置。
【請求項７】
熱伝達媒体が、シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ））のみからなる、請求項６に記載の熱伝達装置。
【請求項８】
熱伝達媒体が、さらに、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファ－オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）、ポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）およびそれらの組合せから選択される潤滑剤を含む、請求項６または請求項７に記載の熱伝達装置。
【請求項９】
熱伝達媒体が、さらに、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）およびポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）から選択される潤滑剤を含む、請求項６または請求項７に記載の熱伝達装置。
【請求項１０】
ヒートポンプシステムを凝縮温度８５～１３０℃で作動させる、請求項６から請求項９のいずれかに記載の熱伝達装置。
【請求項１１】
シス－１，３，３，３－テトラフルオロアルケン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ））を９０質量％以上含む、
ヒートポンプシステムによる６０℃以上の給湯または１００℃以上の水蒸気生成用熱伝達媒体。
【請求項１２】
シス－１，３，３，３－テトラフルオロアルケン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ））のみからなる、請求項１１に記載の熱伝達媒体。
【請求項１３】
さらに、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファ－オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）、ポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）およびそれらの組合せから選択される潤滑剤を含む、請求項１１または請求項１２に記載の熱伝達媒体。
【請求項１４】
さらに、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）およびポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）から選択される潤滑剤を含む、請求項１１または請求項１２に記載の熱伝達媒体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、フルオロアルケンを主成分として含む熱伝達媒体およびその使用方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素、代替フロン等の温室効果ガス排出量を規制する京

都議定書が発効し、現在温室効果ガスは排出が制限されている。このため、温室効果ガスを抑制する未利用エネルギーの活用による廃熱発電の開発は重要な課題となっている。鉄鋼・石油・化学・セメント・紙パルプ・窯業・バイオマス等の各種産業から発生する廃熱またはガスタービン、エンジン等の原動機からの廃熱等中低温度の廃ガス、温水廃熱は今日十分には利用されているとはいいがたい。

【０００３】

一般に作動媒体として有機化合物を用いる有機ランキンサイクル（ＯＲＣ）は、作動媒体を外部に排出しない閉鎖ランキンサイクルであり、作動媒体を気化させる蒸発器と、発電機、膨張機、凝縮器及び再循環用ポンプ等から構成される。ランキンサイクルは、ポンプにおける断熱圧縮、定圧加熱（蒸発）、断熱膨張、定圧冷却（凝縮）の４つの過程を経て回転する。定圧加熱過程において外部熱源と熱交換し、気化した作動媒体が膨張機に運ばれ、断熱膨張しエネルギー（仕事）を外部に与え、電気エネルギー等として取り出される。

【０００４】

従来、ランキンサイクルの作動媒体としては、水が用いられ、古くから実用化されている（例えば、特許文献１）。しかしながら、水は凝固点が０℃と高く、蒸気比体積が非常に大きいために、使用温度範囲が比較的低温（約２００℃以下）の熱源を使用する場合は、設備が大きくなり、またサイクル効率が低下するという欠点を有する。

【０００５】

このような背景のもと、低温発熱技術として、水より沸点の低い有機化合物を作動媒体として用いる有機ランキンサイクル（ＯＲＣ）について種々の検討がなされており、中でも、有機ランキンサイクル用の作動媒体として、有機フッ素化合物を用いる技術が提案されている。

【０００６】

例えば、特許文献２には、CF_3CF_2（ＣＯ）ＣＦ（CF_3）$_2$等のフッ化ケトン類を作動媒体として用いることが開示されている。また、特許文献３には、燃料電池から廃熱を利用する有機ランキンサイクルシステムの作動媒体として、４－トリフルオロメチル－１，１，１，３，５，５，５－ヘプタフルオロ－２－ペンテンを含む有機フッ素化合物が開示されている。

【０００７】

また、特許文献４には、１，１，２，２－テトラフルオロ－２，２，２－トリフルオロエチルエーテルを主剤とし炭素数１～４のアルコールを混合した作動媒体をランキンサイクル等に用いることが開示されている。また、特許文献５には、$C_4F_9C_2H_5$等のＨＦＣ類をランキンサイクル等熱サイクル用熱媒として用いることが開示されている。

【０００８】

また、特許文献６には、１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン、モノクロロノナフルオロペンテン等のフルオロオレフィン類を作動媒体として用いる有機ランキンサイクルが開示されている。

【０００９】

フッ素を分子中に含有する化合物は、作動媒体として、ＯＲＣ以外にも、多くの商業上および工業上の応用において広範囲にわたる用途が見出されている。蒸気圧縮サイクルは、冷凍装置、空調装置、給湯装置における冷却または加熱を達成するために、最も一般的に用いられている方法のうちの一つである。

【００１０】

一般に蒸気圧縮サイクル（蒸気圧縮冷凍サイクルまたはヒートポンプサイクルとも呼ぶことがある）は、作動媒体を外部に排出しない閉鎖サイクルであり、作動媒体を気化させる蒸発器と、蒸気を昇圧させる圧縮機、蒸発器より高い温度および高い圧力の条件下で作動媒体を凝縮させる凝縮器及び絞り膨張器（膨張弁と呼ぶことがある）等から構成される。蒸気圧縮サイクルは、定圧加熱（蒸発）、圧縮機における断熱圧縮断熱膨張、定圧冷却（凝縮）、絞り膨張器による断熱膨張の４つの過程を経て回転する。

【００１１】
蒸気圧縮サイクルの作動媒体としては、フッ素および塩素を含有する作動媒体であるクロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）またはハイドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＣ）が従来使用されてきたが、オゾン層保護の観点から、段階的に使用が廃止されつつある。現在では、これらの代替作動流体として、塩素を含有しないハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）が主に使用されている。
【００１２】
しかしながら、ＨＦＣは、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が大きく、温暖化への寄与が非常に大きいと懸念されている。このため、地球温暖化係数の低い作動流体として、含フッ素不飽和化合物であるハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）が代替作動流体として提案されている。
【００１３】
例えば、特許文献７には、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ）とポリアルキレングリコール（ＰＡＧ）潤滑剤を含む組成物を自動車空調装置の作動媒体として用いることが開示されている。
【００１４】
また、特許文献８には、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンまたは１，３，３，３－テトラフルオロプロペンなどのテトラフルオロプロペンとジフルオロメタンの混合組成物を低温冷凍機の作動流体として用いることが開示されている。また、特許文献９または１０には、三成分系の作動流体の第一成分として、トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンを含有する組成物を空調システム用作動流体として使用することが開示されている。
【００１５】
また、特許文献８には、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンまたは１，３，３，３－テトラフルオロプロペンなどのテトラフルオロプロペンとジフルオロメタンの混合組成物を低温冷凍機の作動流体として用いることが開示されている。また、特許文献９または１０には、三成分系の作動流体の第一成分として、トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンを含有する組成物を空調システム用作動流体として使用することが開示されている。
【００１６】
ヒートパイプなどの熱交換器に封入した作動媒体の蒸発潜熱を利用して半導体素子や電子機器等を冷却する沸騰冷却型の熱交換器が知られている。
【００１７】
ヒートパイプとは、パイプ状の容器の一端を蒸発部とし、他端を凝縮部として熱を伝える伝熱素子である。原理としては、パイプの一端が温められると、そこで作動媒体が蒸発して熱を吸収する。次いで、蒸発した気体はパイプの中を拡散し、低温部となる他端で潜熱を放出し凝縮する。作動媒体（液体）は重力や毛管力で再びパイプの高温部となる一端へ戻り高温部から低温部へ熱が輸送される。
【００１８】
オゾン層破壊の恐れがなく、地球温暖化係数が小さいなど環境への負荷が小さい炭化水素系の作動媒体がヒートパイプに使用されている。例えば、特許文献１１には、ｎ－ペンタンなどの炭化水素類をアルミニウム製のヒートパイプの作動媒体として使用することが開示されている。
【００１９】
また、その他の代替する作動媒体として、ＨＦＣまたはＨＦＥ（ハイドロフルオロエーテル）系の化合物をヒートパイプ用の作動媒体として用いる各種検討がされている。例えば、特許文献１２には、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）と１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル（ＨＦＥ－３４７ｐｃ－ｆ）との混合物からなる作動媒体が封入されており、作動媒体におけるＨＦＣ－１３４ａとＨＦＥ－３４７ｐｃ－ｆとの混合比率が、常温においてＨＦＣ－１

３４ａ、１００ｖｏｌ％に対して、ＨＦＥ－３４７ｐｃ－ｆが０．５～１．５ｖｏｌ％であるヒートパイプが開示されている。

【００２０】

沸騰冷却器とは、内部に作動媒体が充填された耐圧性を有する密閉容器であり、容器の一端を半導体などの被冷却物と接している部分を蒸発部とし、他端を空気または水などの被加熱流体と接している部分を凝縮部として、熱を伝える熱交換器である。原理としては、沸騰冷却器と接している高温熱源から沸騰冷却器の蒸発部に熱が加えられると沸騰冷却器内部の作動液が蒸発して熱を吸収する。次いで、蒸発した気体は沸騰冷却器の中を拡散し、被加熱流体へと放熱する凝縮部で凝縮潜熱を放出し液体へ戻る。作動媒体（液体）は重力や毛管力で再び蒸発部へ戻り高温部から低温部へ熱が輸送される。

【００２１】

例えば、特許文献１３には、具体的な作動媒体名の記載はないが、フルオロカーボン系作動媒体を封入した沸騰冷却器について、ダイオードまたはトランジスタ等の発熱素子を冷却するための沸騰冷却器が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００２２】

【特許文献１】米国特許第３，３９３，５１５号
【特許文献２】特表２００７／５２０６６２号公報
【特許文献３】特表２００８／５０６８１９号公報
【特許文献４】国際公開２００７／１０５７２４号パンフレット
【特許文献５】国際公開２００８／１０５４１０号パンフレット
【特許文献６】米国特許第２０１０／０１３９２７４Ａ１
【特許文献７】特表２００７／５３５６１１号公報
【特許文献８】特開２０１０／４７７５４号公報
【特許文献９】特開２０１１／１６８７８１号公報
【特許文献１０】特開２０１１／２５６３６１号公報
【特許文献１１】特開２００１－５５５６４号公報
【特許文献１２】特開２０１０－６５８７９号公報
【特許文献１３】特開２００３－１９７８３９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００２３】

特許文献１～６において、５０～２００℃程度の中低温度の熱回収を目的として、これまで数多くの有機ランキンサイクル用又はヒートポンプサイクル用作動媒体について提案されているが、不燃性、環境への負荷、熱サイクル特性（発電サイクル効率）など、性能の観点から総合的に未だ十分なものではなく、更なる性能の向上が望まれている。

【００２４】

また、現在、有機ランキンサイクル用作動媒体などに用いられる熱サイクル用作動媒体として、例えば、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２４５ｆａ）、１，１－ジクロロ－２，２，２－トリフルオロエタン（ＨＣＦＣ－１２３）等の作動媒体が挙げられる。しかし、これらの化合物は、非常に大きい地球温暖化係数を有する点またはオゾン層破壊の観点から環境への負荷が大きいため、将来永続的に使用することが懸念されている。

【００２５】

特許文献７～１０において、低ＧＷＰの作動流体を用いた蒸気圧縮サイクルによる空調装置について提案されており、いずれも空調用途（冷房、暖房）に適した作動媒体であるが、給湯または水蒸気生成用のヒートポンプサイクルへの適用事例の記載はなく、これら用途に適した作動媒体とは言い難い。

【００２６】

特許文献１１において、低ＧＷＰの炭化水素を作動媒体として用いたヒートパイプについて提案されているが、例示されている作動媒体ｎ－ペンタンは、引火点が－４９℃と非常に低く、引火性が強い。また、特許文献１２において、ＨＦＣ－１３４ａとＨＦＥ－３４７ｐｃ－ｆの混合組成物を作動流体とするヒートパイプについて提案されており、不燃性の作動媒体であるが、ＧＷＰが大きいため、将来永続的に使用することが懸念されている。

【００２７】

特許文献１３において、フルオロカーボンを作動媒体として用いた沸騰冷却器について提案されているが、作動媒体の具体的な例示はされていない。

【００２８】

本発明の目的は、不燃性または微燃性かつ環境への負荷が小さく、熱サイクル特性および熱伝達特性を更に改良した、新規な熱伝達媒体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】

【００２９】

すなわち、本発明は次の通りである。

【００３０】

［発明１］

炭素数が３個であるフルオロアルケンを含む、熱伝達媒体。

【００３１】

［発明２］

一般式（１）

$R_1R_2C=CR_3R_4$　（１）

（式中、R_1はCH_mF_{3-m}基であり（ｍ＝０～３）、R_n（ｎ＝２～４）はそれぞれ独立してフッ素、塩素、臭素、ヨウ素又は水素であり、分子内に少なくとも１つ以上のフッ素を含む。）

で表されるフルオロアルケンよりなる群から選択される少なくとも１種の化合物を含む、発明１の熱伝達媒体。

【００３２】

［発明３］

フルオロアルケンの少なくとも１つの化合物が、トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ））又はシス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ））、である、発明１又は２の熱伝達媒体。

【００３３】

［発明４］

フルオロアルケンが、

トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ））、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ））、

２－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｘｆ）

からなる群より選ばれる少なくとも１種からなる化合物である、発明１又は２の熱伝達媒体。

【００３４】

［発明５］

フルオロアルケンが、

トランス－１，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２２３ｘｄ（Ｅ））、

シス－１，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２２３ｘｄ（Ｚ））、１，１－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２２３ｚａ）、

１，１，２－トリクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２１３ｘａ

)
からなる群より選ばれる少なくとも１種からなる化合物である、発明１又は２の熱伝達媒体。
【００３５】
［発明６］
フルオロアルケンが、
トランス－１－ブロモ－３，３，３－トリフルオロプロペン、
シス－１－ブロモ－３，３，３－トリフルオロプロペン、
２－ブロモ－３，３，３－トリフルオロプロペン、
トランス－２－ブロモ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、
シス－２－ブロモ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン
トランス－１－クロロ－ペンタフルオロプロペン、
シス－１－クロロ－ペンタフルオロプロペン、
トランス－１－クロロ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、
シス－１－クロロ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、
トランス－１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、
シス－１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、
トランス－２－クロロ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、
シス－２－クロロ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン
からなる群より選ばれる少なくとも１種からなる化合物である、発明１又は２の熱伝達媒体。
【００３６】
［発明７］
フルオロアルケンを、少なくとも５０質量％以上含む、発明１から６の何れかの熱伝達媒体。
【００３７】
［発明８］
さらに、ジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）、１，１，１，２，２－ペンタフルオロエタン(ＨＦＣ－１２５)、１，１，１，２－テトラフルオロエタン(ＨＦＣ－１３４ａ)、ジフルオロエタン(ＨＦＣ－１５２ａ)、１，１，１，２，３，３，３－ヘプタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２２７ｅａ）、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン（ＨＦＣ－２３６ｆａ）、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２４５ｆａ）、１，１，１，２，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２４５ｅｂ）、１，１，２，２，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２４５ｃａ）、１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン（ＨＦＣ－３６５ｍｆｃ）、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソブタン（ＨＦＣ－３５６ｍｍｚ）、１，１，１，２，２，３，４，５，５，５－デカフルオロペンタン（ＨＦＣ－４３－１０－ｍｅｅ）からなる群より選ばれる少なくとも１種からなる化合物を含む、発明１から７の何れかの熱伝達媒体。
【００３８】
［発明９］
さらに、１，１，２，２－テトラフルオロ－１－メトキシエタン（ＨＦＥ－２５４ｐｃ）、トランス－１－メトキシ－３，３，３－トリフルオロプロペン、シス－１－メトキシ－３，３，３－トリフルオロプロペン、２－メトキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン（ＨＦＥ－３５６ｍｍｚ）、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル（ＨＦＥ－３４７ｐｃ－ｆ）からなる群より選ばれる少なくとも１種からなる化合物を含む、発明１から８の何れかの熱伝達媒体。
【００３９】
［発明１０］
さらに、炭素数３～８の飽和炭化水素を熱伝達媒体中に、５質量％～５０質量％含む、発明１から９の何れかの熱伝達媒体。

【００４０】
［発明１１］
飽和炭化水素が、ブタン、イソブタン、ネオペンタン、ｎ－ペンタン、ｉ－ペンタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である、発明１０の熱伝達作動媒体。
【００４１】
［発明１２］
さらに、炭素数が１～４のアルコールを作動媒体中に５質量％～５０質量％含む、発明１から１１の何れかの熱伝達媒体。
【００４２】
［発明１３］
さらに、水を１０質量％以下含む、発明１から１２の何れかの熱伝達媒体。
【００４３】
［発明１４］
さらに、二酸化炭素を１０質量％以下含む、発明１から１３の何れかの熱伝達媒体。
【００４４】
［発明１５］
ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ）を５０質量％～９９質量％およびＨＦＣ－２４５ｆａを１質量％～５０質量％含む、熱伝達媒体。
【００４５】
［発明１６］
ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ）を５０質量％～９９質量％およびＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）を１質量％～５０質量％含む、熱伝達媒体。
【００４６】
［発明１７］
ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ）を５０質量％～９８質量％、ＨＦＣ－２４５ｆａを１質量％～約５０質量％及びＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）を１質量％～５０質量％含む、熱伝達媒体。
【００４７】
［発明１８］
ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ）を５０質量％～９９質量％およびＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）を１質量％～５０質量％含む、熱伝達媒体。
【００４８】
［発明１９］

ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ）を５０質量％～９９質量％およびＨＦＥ－３５６ｍｍｚを１質量％～５０質量％含む、熱伝達媒体。
【００４９】
［発明２０］
さらに、潤滑剤を含む、発明１から１９の何れか熱伝達媒体。
【００５０】
［発明２１］
潤滑剤が、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファ－オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）、ポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）およびそれらの組合せから選択される、発明２０の熱伝達媒体。
【００５１】
［発明２２］
さらに、安定剤を含む、発明１から２１の何れかの熱伝達媒体。
【００５２】

［発明２３］
安定剤が、ニトロ化合物、エポキシ化合物、フェノール類、イミダゾール類、アミン類、ジエン系化合物類、ホスフェート類等およびそれらの組合せから選択される、発明２２の熱伝達媒体。
【００５３】
［発明２４］
さらに、難燃剤を含む、発明１から２３の何れかの熱伝達媒体。
【００５４】
［発明２５］
難燃剤が、ホスフェート類、ハロゲン化芳香族化合物、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブロモカーボン等およびそれらの組合せから選択される、発明２４の熱伝達媒体。
【００５５】
［発明２６］
発明１から発明２５の何れかの熱伝達媒体を含有している熱伝達装置。
【００５６】
［発明２７］
熱伝達装置における、発明１から発明２６の何れかの熱伝達媒体の使用。
【００５７】
［発明２８］
ランキンサイクルまたはその変法を用いて熱から動力を発生させるように構成されてなる発明２６の熱伝達装置。
【００５８】
［発明２９］
ランキンサイクルまたはその変法を用いて動力を発生させる際に、産業用排熱を利用する発明２８の熱伝達装置。
【００５９】
［発明３０］
冷却装置である、発明２９の熱伝達装置。
【００６０】
［発明３１］
業務用空調システム、業務用冷蔵庫システム、業務用冷凍庫システムからなる群より選択される発明３０の熱伝達装置。
【００６１】
［発明３２］
沸騰冷却システムである、発明３０の熱伝達装置。
【００６２】
［発明３３］
自動車用パワーコントロールユニット冷却システムまたはＣＰＵ冷却システムである、発明３２の熱伝達装置。
【００６３】
［発明３４］
加熱装置である、発明２６の熱伝達装置。
【００６４】
［発明３５］
ヒートポンプサイクルまたはその変法を用いて、６０℃以上の水を生成する発明３４に記載の熱伝達装置。
【００６５】
［発明３６］
ヒートポンプサイクルまたはその変法を用いて、１００℃以上の水蒸気を生成する発明３４に記載の熱伝達装置。

【００６６】
［発明３７］
発明１から発明２５の何れかの熱伝達媒体を含有している吸収式ヒートポンプシステム。
【００６７】
［発明３８］
吸収剤が、エーテル類、エステル類、ポリオール類、アミド類、アミン類、イミド類、ケトン類、アルデヒド類、ニトリル類からなる群より選ばれる少なくとも１種からなる化合物である、発明３７の吸収式ヒートポンプシステム。
【００６８】
［発明３９］
吸収剤が、ジメチルラウリルアミン、Ｎ－メチルジシクロヘキシルアミン、キノリン、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、エチルアセトアセテート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、シクロヘキサノン、イソホロン、アセトニルアセトン、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ホウ酸トリグリコールエーテルエステル、ｎ－ヘプトアルデヒド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリドン、１，３－ジプロピル－２－イミダゾリドンからなる群より選ばれる少なくとも１種からなる化合物である、発明３７の吸収式ヒートポンプシステム。
【発明の効果】
【００６９】
本発明の熱伝達媒体によれば、不燃性または微燃性で、環境への影響が小さく、かつ、熱伝達特性に優れた作動媒体を提供することができる。本発明の好ましい作動媒体は、現在使用されている多くのヒドロフルオロアルカンと比較して、地球温暖化には実質上寄与しない。
【図面の簡単な説明】
【００７０】
【図１】本発明に係る作動媒体を適用可能な有機ランキンサイクルの概略図である。
【図２】ランキンサイクルにおける作動媒体の状態変化を圧力－比エンタルピー線図（Ｐ－ｈ線図）上に記載したサイクル図である。
【図３】本発明に係る作動媒体を適用可能な蒸気圧縮サイクルの概略図である。
【図４】蒸気圧縮サイクルにおける作動媒体の状態変化を圧力－比エンタルピー線図（Ｐ－ｈ線図）上に記載したサイクル図である。
【図５】本発明の実施例１におけるＴｓ線図である。
【図６】本発明の実施例１におけるＰ－ｈ線図である。
【図７】本発明の実施例２におけるＴｓ線図である。
【図８】本発明の実施例２におけるＰ－ｈ線図である。
【図９】本発明の実施例３におけるＴｓ線図である。
【図１０】本発明の実施例３におけるＰ－ｈ線図である。
【図１１】本発明の実施例４におけるＴｓ線図である。
【図１２】本発明の実施例４におけるＰ－ｈ線図である。
【図１３】本発明の比較例１におけるＴｓ線図である。
【図１４】本発明の比較例１におけるＰ－ｈ線図である。
【図１５】本発明の比較例２におけるＴｓ線図である。
【図１６】本発明の比較例２におけるＰ－ｈ線図である。
【図１７】本発明の実施例５におけるＰ－ｈ線図である。
【図１８】本発明の実施例６におけるＰ－ｈ線図である。
【図１９】本発明の実施例７におけるＰ－ｈ線図である。

【図２０】本発明の実施例８におけるＰ－ｈ線図である。
【図２１】本発明の比較例３におけるＰ－ｈ線図である。
【図２２】本発明の比較例４におけるＰ－ｈ線図である。
【図２３】実施例９，１０及び比較例５に用いた実験装置の概略図である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００７１】
本発明における「熱伝達媒体」は、特定のフルオロアルケンを含有するものであり、フルオロアルケン単独のみならず、必要に応じて添加される潤滑剤、安定剤、難燃剤等の添加剤を含んだものも意味する。なお、本明細書において、「熱伝達媒体」は適宜、熱サイクル用作動媒体または単に作動媒体と呼ぶことがある。
【００７２】
本発明の熱伝達媒体は、特定のフルオロアルケン（フッ素化オレフィンまたは含フッ素不飽和炭化水素と呼ぶことがある）のいずれかを少なくとも１つ以上含むことを特徴としている。具体的に、好適なフルオロアルケンとしては、トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ｔｒａｎｓ－$CF_3CH=CHF$：沸点－１９℃）、シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ｃｉｓ－$CF_3CH=CHF$：沸点９℃）、トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ｔｒａｎｓ－$CF_3CH=CHCl$：沸点１９℃）、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ｃｉｓ－$CF_3CH=CHCl$：沸点３９℃）、２－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（$CF_3CCl=CH_2$：沸点１５℃）、トランス－１，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ｔｒａｎｓ－$CF_3CCl=CHCl$：沸点６０℃）、シス－１，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ｃｉｓ－$CF_3CCl=CHCl$：沸点５３℃）、１，１－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン、１，１，２－トリクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン、トランス－１－ブロモ－３，３，３－トリフルオロプロペン、シス－１－ブロモ－３，３，３－トリフルオロプロペン、２－ブロモ－３，３，３－トリフルオロプロペン、トランス－２－ブロモ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、シス－２－ブロモ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、トランス－１－クロロ－ペンタフルオロプロペン、
シス－１－クロロ－ペンタフルオロプロペン、トランス－１－クロロ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、シス－１－クロロ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、トランス－１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、シス－１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、トランス－２－クロロ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、シス－２－クロロ－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンなどを挙げることができる。これらの化合物は単体もしくは２種以上の混合物として使用することができる。
【００７３】
これらの化合物は、不燃性または微燃性であり、かつ、分子内に二重結合を含み、水酸基ラジカルとの反応性が高く、大気寿命が短いため、地球温暖化に対する影響はきわめて小さいので、環境への負荷が小さい。また、本発明の作動媒体はいずれもＨＦＣ－１３４ａに対し高い臨界温度を有し、熱伝達流体として優位である。なお、これらの化合物は、作動媒体中（１００質量％）中、少なくとも５０質量％以上、好ましくは７５質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、含むことが望ましい。５０質量％未満である場合、本発明の作動媒体の効果（作動媒体の安定性、熱サイクル性能等）が十分得られにくくなるため好ましくない。
【００７４】
本発明の熱伝達媒体は、上記のフルオロアルケンに加えて、その他のフルオロアルケン、フッ素化エーテル類、ハイドロフルオロカーボン類（ＨＦＣ）、アルコール類、飽和炭化水素類などの他の添加化合物を含有していてもよい。以下、他の添加化合物について詳細に説明する。なお、これらの化合物の添加量は、本発明の作動媒体の効果を損じないよう、５０質量％以下、好ましくは２５質量％以下、より好ましくは１０質量％以下である

ことが望ましい。

【００７５】

＜その他のフルオロアルケン類＞

また、上記の好適なフルオロアルケン以外にも、トランス－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン（ｔｒａｎｓ－$CF_3CH=CHCF_3$：沸点９℃）、シス－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン（ｃｉｓ－$CF_3CH=CHCF_3$：沸点３３℃）、トランス－１，１，１，３－テトラフルオロ－２－ブテン（ｔｒａｎｓ－$CF_3CH=CFCH_3$：沸点１７℃）、シス－１，１，１，３－テトラフルオロ－２－ブテン（ｃｉｓ－$CF_3CH=CFCH_3$：沸点４９℃）、１，１，２，３，３，４，４－ヘプタフルオロ－１－ブテン（$CHF_2CF_2CF=CF_2$：沸点２１℃）、３－（トリフルオロメチル）－３，４，４，４－テトラフルオロ－１－ブテン（$(CF_3)_2CFCH=CH_2$：沸点２３℃）、２，４，４，４－テトラフルオロ－１－ブテン（$CF_3CH_2CF=CH_2$：沸点３０℃）、３，３，３－トリフルオロ－２－（トリフルオロメチル）－１－プロペン（$(CF_3)_2CH=CH_2$：　沸点１４℃）、１－クロロ－ペンタフルオロプロペン（$CF_3CF=CFCl$：沸点８℃）、１－クロロ－２－フルオロプロペン、１，１－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン、３，３－ジクロロ－１，１，３－トリフルオロプロペン、１，３－ジクロロ－２，３，３－トリフルオロプロペン、３，３－ジクロロ－２，３－ジフルオロプロペン、３，３，３－トリフルオロプロペン、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロペン、１，１，１，２，３－ペンタフルオロプロペン、２，４，４，４－テトラフルオロ－１－ブテン、２，４，４，４－テトラフルオロ－２－ブテン、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン、１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロ－２－ブテン、１，４－ジクロロ－１，１，４，４－テトラフルオロ－２－ブテン，１，１－ジクロロ－１，４，４－テトラフルオロ－２－ブテン、パーフルオロ－（４－メチル－２－ ペンテン）等を用いることもできる。これらのフッ素化オレフィンは単独または２種以上の混合物で用いることもできる。

【００７６】

＜その他の添加化合物：フッ素化エーテル類＞

また、本発明の熱伝達媒体は、以下に示すフッ素化エーテルを添加することができる。具体的に、好適なフッ素化エーテルとしては、トランス－１－メトキシ－３，３，３－トリフルオロプロペン（$CF_3CH=CHOCH_3$：　沸点６２℃）、２－メトキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン（$(CF_3)_2CHOCH_3$：　沸点５０℃）、１，１，２，２－テトラフルオロ－１－メトキシエタン（$CF_2HCF_2OCH_3$：　沸点３７℃）、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル（$CF_2HCF_2OCH_2CF_3$：　沸点５６℃）２，２，２－トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル（$CF_3CH_2OCF_3$：　沸点６℃）、３Ｈ－ヘキサフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル（$CHF_2CF_2CF_2OCF_3$：　沸点２３－３４℃）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル（$CF_3CF_2CH_2OCF_3$：　沸点２６℃）、ヘプタフルオロ－１－メトキシプロパン（$CF_3CF_2CF_2OCH_3$：　沸点３４℃）、ヘプタフルオロプロピル－１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル（$CF_3CF_2CF_2OCHFCF_3$：　沸点４１℃）、ジフルオロメチル－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルエーテル（$CF_3CF_2CF_2OCHF_2$：　沸点４６℃）、１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピル－ジフルオロメチルエーテル（$CF_3CHFCF_2OCHF_2$：　沸点４７℃）、１，２－ジクロロトリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル（$CF_2ClCFClOCF_3$：　沸点４１℃）、オクタフルオロ－３－メトキシプロペン（$CF_2=CFCF_2OCF_3$：　沸点１０℃）、２－（メトキシメチル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２－（メトキシジフルオロメチル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、ビスジフルオロメチルエーテル、メチルペンタフルオロエチルエーテル、１，２，２，２－テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、２，２，２－トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、ジフルオロメチル１，２，２，

２－テトラフルオロエチルエーテル、ジフルオロメチル２，２，２－トリフルオロエチルエーテル、１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチルメチル
エーテル、１－トリフルオロメチル－１，２，２，２－テトラフルオロエチルメチルエーテル、１，１，１，２，２，３，３－ヘプタフルオロ－３－メトキシプロパンを挙げることができる。これらの化合物は単体もしくは２種以上の混合物として使用することができる。

【００７７】

＜その他の添加化合物：ハイドロフルオロカーボン類＞

その他の、ハロカーボン類としては、ハロゲン原子を含む塩化メチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ハイドロフルオロカーボン類としては、ジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）、１，１，１，２，２－ペンタフルオロエタン(ＨＦＣ－１２５)、フルオロエタン(ＨＦＣ－１６１)、１，１，２，２－テトラフルオロエタン(ＨＦＣ－１３４)、１，１，１，２－テトラフルオロエタン(ＨＦＣ－１３４ａ)、１，１，１－トリフルオロエタン(ＨＦＣ－１４３ａ)、ジフルオロエタン(ＨＦＣ－１５２ａ)、１，１，１，２，３，３，３－ヘプタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２２７ｅａ）、１，１，１，２，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２３６ｅａ）、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン（ＨＦＣ－２３６ｆａ）、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２４５ｆａ）、１，１，１，２，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２４５ｅｂ）、１，１，２，２，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２４５ｃａ）、１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン（ＨＦＣ－３６５ｍｆｃ）、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソブタン（ＨＦＣ－３５６ｍｍｚ）、１，１，１，２，２，３，４，５，５，５－デカフルオロペンタン（ＨＦＣ－４３－１０－ｍｅｅ）等を挙げることができる。

【００７８】

＜アルコール＞

また、その他の化合物して、炭素数１～４のメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｉ－ブタノール、２，２，２－トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、テトラフルオロプロパノール、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロパノール等のアルコール類、を含むことができる。

【００７９】

＜飽和炭化水素＞

また、その他の化合物して、炭素数３～８のプロパン、ｎ－ブタン、ｉ－ブタン、ネオペンタン、ｎ－ペンタン、ｉ－ペンタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素から選ばれる少なくとも１以上の化合物を混合することができる。これらのうち、特に好ましい物質としてはネオペンタン、ｎ－ペンタン、ｉ－ペンタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサンが挙げられる。これらの飽和炭化水素は、地球温暖化係数が低いため、本発明に係る特定のフッ素化オレフィンに加えることによって、さらに、地球温暖化係数を下げることができる。また、これらの飽和炭化水素は、安価で入手が容易なため、本発明の熱伝達媒体のコストを低減させることも可能となる。

【００８０】

＜その他の添加化合物＞

また、その他の化合物して、水、二酸化炭素、アンモニア、ジメチルエーテル（ＤＭＥ）を含むことができる。

【００８１】

＜潤滑剤＞

また、本発明の熱伝達媒体をランキンサイクルの作動媒体に用いる場合、タービン等の膨張機摺動部で使用する潤滑油は、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファ－オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）またはポリ

ビニルエーテル類（ＰＶＥ）を用いることができる。

【００８２】

また、本発明の熱伝達媒体をヒートポンプサイクルの作動媒体に用いる場合、圧縮機摺動部で使用する潤滑剤は、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファ－オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）またはポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）を用いることができる。

【００８３】

アルキルベンゼン類としては、ｎ－オクチルベンゼン、ｎ－ノニルベンゼン、ｎ－デシルベンゼン、ｎ－ウンデシルベンゼン、ｎ－ドデシルベンゼン、ｎ－トリデシルベンゼン、２－メチル－１－フェニルヘプタン、２－メチル－１－フェニルオクタン、２－メチル－１－フェニルノナン、２－メチル－１－フェニルデカン、２－メチル－１－フェニルウンデカン、２－メチル－１－フェニルドデカン、２－メチル－１－フェニルトリデカン等が挙げられる。

【００８４】

エステル類としては、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの混合物等の芳香族エステル、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、炭酸エステル等が挙げられる。

【００８５】

ポリオールエステル類の原料となるアルコールとしては、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、ジ－（トリメチロールプロパン）、トリ－（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ－（ペンタエリスリトール）、トリ－（ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールのエステル等が挙げられる。

【００８６】

ポリオールエステル類の原料となるカルボン酸としては、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、２－メチルヘキサン酸、２－エチルペンタン酸、２－エチルヘキサン酸及び３，５，５－トリメチルヘキサン酸等が挙げられる。

【００８７】

ポリアルキレングリコールは、炭素数１～１８のメタノール、エタノール、直鎖状または分枝状のプロパノール、直鎖状又は分枝状のブタノール、直鎖状又は分枝状のペンタノール、直鎖状又は分枝状のヘキサノール等脂肪族アルコールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキド等を付加重合した化合物が挙げられる。

【００８８】

ポリビニルエーテル類としては、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリｎ－プロピルビニルエーテル、ポリイソプロピルビニルエーテル等が挙げられる。

【００８９】

＜安定剤＞

また、本発明の熱伝達媒体は、熱安定性、耐酸化性等を改善するために安定剤を用いることができる。安定剤としては、ニトロ化合物、エポキシ化合物、フェノール類、イミダゾール類、アミン類等が挙げられる。

【００９０】

ニトロ化合物としては、公知の化合物が例示されるが、脂肪族及び／または芳香族誘導体が挙げられる。脂肪族系ニトロ化合物として、例えばニトロメタン、ニトロエタン、１－ニトロプロパン、２－ニトロプロパン等が挙げられる。芳香族ニトロ化合物として、例えばニトロベンゼン、ｏ－、ｍ－又はｐ－ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、ｏ－、ｍ－又はｐ－ニトロトルエン、ｏ－、ｍ－又はｐ－エチルニトロベンゼン、２，３－、２，４－、２，５－、２，６－、３，４－又は３，５－ジメチルニトロベンゼン、ｏ－、

ｍ－又はｐ－ニトロアセトフェノン、ｏ－、ｍ－又はｐ－ニトロフェノール、ｏ－、ｍ－又はｐ－ニトロアニソール等が挙げられる。

【００９１】

エポキシ化合物としては、例えばエチレンオキサイド、１，２－ブチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、グリシドール、エピクロルヒドリン、グリシジルメタアクリレート、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル等のモノエポキシ系化合物、ジエポキシブタン、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントルグリシジルエーテル等のポリエポキシ系化合物等が挙げられる。

【００９２】

フェノール類としては、水酸基以外にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、ハロゲン等各種の置換基を含むフェノール類も含むものである。たとえば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、チモール、ｐ－ｔ－ブチルフェノール、ｏ－メトキシフェノール、ｍ－メトキシフェノール、ｐ－メトキシフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール、ブチルヒドロキシアニソール、フェノール、キシレノール等の１価のフェノールあるいはｔ－ブチルカテコール、２，５－ジ－ｔ－アミノハイドロキノン、２，５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン等の２価のフェノール等が例示される。

【００９３】

イミダゾール類としては、炭素数１～１８の直鎖もしくは分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基をＮ位の置換基とする、１－メチルイミダゾール、１－ｎ－ブチルイミダゾール、１－フェニルイミダゾール、１－ベンジルイミダゾール、１－（β－オキシエチル）イミダゾール、１－メチル－２－プロピルイミダゾール、１－メチル－２－イソブチルイミダゾール、１－ｎ－ブチル－２－メチルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、１，４－ジメチルイミダゾール、１，５－ジメチルイミダゾール、１，２，５－トリメチルイミダゾール、１，４，５－トリメチルイミダゾール、１－エチル－２－メチルイミダゾール等が挙げられる。これらの化合物は単独であるいは併用してもよい。

【００９４】

アミン類としては、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジアリルアミン、トリエチルアミン、Ｎ－メチルアニリン、ピリジン、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、トリアリルアミン、アリルアミン、α－メチルベンジルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジベンチルアミン、トリベンチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、アニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００９５】

また、本発明に用いる安定化剤は、上記化合物以外に、α－メチルスチレンやｐ－イソプロペニルトルエン、イソプレン類、プロパジエン類、テルペン類等の炭化水素等を含有してもよい。

【００９６】

安定化剤は、予め作動媒体及び潤滑剤の一方または両方に添加してもよく、また、単独で凝縮機内に添加してもよい。このとき、安定化剤の使用量は、特に限定されないが、主作動媒体（１００質量部）に対して、０．００１～１０質量部が好ましく、０．０１～

５質量部がより好ましく、０．０２～２質量部がさらに好ましい。安定剤の添加量が上限値を越えるか、下限値未満では、作動媒体の安定性、熱サイクル性能等が十分得られない。

【００９７】

＜難燃剤＞

また、本発明の熱伝達媒体は、燃焼性を改善するために難燃剤を用いることができる。難燃剤としては、ホスフェート類、ハロゲン化芳香族化合物、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブロモカーボン等が挙げられる。

【００９８】

本発明の熱伝達媒体は、不燃性かつ環境への負荷が小さく、熱サイクル特性に優れている。そのため、発電システム等に利用される有機ランキンサイクル用作動媒体、蒸気圧縮式冷凍サイクル（ヒートポンプ）システム用作動媒体、吸収式ヒートポンプ、ヒートパイプ等の媒体や、冷却システムまたはヒートポンプシステムのサイクル洗浄用洗浄剤、金属洗浄剤、フラックス洗浄剤、希釈溶剤、発泡剤、エアゾール等として用いることができる。

【００９９】

なお、本発明の熱伝達媒体は、小型装置（ランキンサイクルシステムやヒートポンプサイクルシステム等）のみだけでなく、工場スケールの大規模な発電システム、ヒートポンプ給湯システム、ヒートポンプ蒸気生成システム等に適用可能である。

【０１００】

以下、本発明の熱伝達作動媒体用いたランキンサイクルシステムについて詳細に説明する。

【０１０１】

＜ランキンサイクルシステム＞

ランキンサイクルシステムとは、蒸発器において、地熱エネルギー、太陽熱、中低温度（３０～３００℃程度）の廃熱等により作動媒体を加熱し、高温高圧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、この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である。

【０１０２】

図１は、本発明の作動媒体を適用可能な有機ランキンサイクルシステムの一例を示す概略図である。以下に図１のランキンサイクルシステム１００の構成と動作（繰り返しサイクル）について説明する。

【０１０３】

本発明のランキンサイクルシステム１００は、熱を取り込む蒸発器１０（ボイラー）と、熱を分配する凝縮器１１（コンデンサー）と、を備える。さらに、ランキンサイクルシステム１００は、システムを流通する駆動流体によって駆動される発電用タービン１２と、凝縮器１１を出た液体の圧力を高め、電力を消費するポンプ１３と、を有しており、発電用タービン１２によって、電力を発生させる発電機１４を駆動する。

【０１０４】

本発明の作動媒体を用いてランキンサイクルを繰り返す場合、以下の（ａ）～（ｅ）を経て電気的エネルギー等として取り出すことができる。

【０１０５】

（ａ）熱交換器（蒸発器１０）内で液状の作動媒体が廃熱と熱交換し、気化する。

【０１０６】

（ｂ）熱交換器から気化した作動媒体を取り出す。

【０１０７】

（ｃ）気化した作動媒体を膨張器（発電用タービン１２）に通し、機械的（電気的）エネルギーに変換する。

【０１０８】

（ｄ）膨張器から出た作動媒体を凝縮器へ通し、気体の作動媒体を凝縮して液化する。

【０１０９】
（ｅ）液化した作動媒体をポンプにより工程（ａ）へ再循環させる。
【０１１０】
ランキンサイクルは、断熱変化および等圧変化からなるサイクルであり、作動媒体の状態変化を圧力‐比エンタルピー線図（Ｐ－ｈ線図）上に記載すると図２のように表すことができる。
【０１１１】
図２の曲線は、飽和曲線である。図２において、１から２への移行は、タービン等の膨張機で断熱膨張を行い、高温高圧の作動媒体の蒸気によって、仕事を発生させる過程である。すなわち、この１から２へと移行する間に発電する。２から３への移行は、凝縮器で等圧冷却を行い、低温定圧状態の作動媒体蒸気（サイクルポイント２）を凝縮させ、作動媒体を液化させる過程である。３から４への移行は、ポンプで断熱圧縮を行い、作動媒体を高圧の作動媒体（サイクルポイント４）とする過程である。４から１への移行は、蒸発器で等圧加熱を行い高圧の作動媒体（サイクルポイント４）を高温高圧の作動媒体蒸気（サイクルポイント１）とする過程である。
【０１１２】
＜蒸気圧縮サイクルシステム＞
蒸気圧縮サイクルシステムとは、蒸発器で空気、水またはブラインなどの被冷却物のもっている熱を、作動媒体の蒸発潜熱としてそれに移動させ、発生した冷媒蒸気を、圧縮機において、所定温度の空気や水で冷却すれば容易に凝縮する圧力まで圧縮の仕事を加えて圧縮し、凝縮器で凝縮熱を排出して液化し、凝縮した作動媒体液を膨張弁で低圧・低温に絞り膨張させ、蒸発器に送り込んで蒸発させるシステムである。蒸発器において、被冷却物のもっている熱エネルギーを作動媒体が受け取ることにより、被冷却物を冷却し、より低い温度へ降温するシステムであり、公知のシステムに適用できる。凝縮器において作動媒体の熱エネルギーを負荷流体に与えることにより、負荷流体を加熱し、より高い温度に昇温するシステムであり公知のシステムに適用できる。
【０１１３】
蒸気圧縮サイクルシステムの蒸発器または凝縮器において、作動媒体と熱交換をする被冷却流体または被加熱流体は、空気、水、ブライン、シリコーンオイルなどが挙げられる。これらはサイクル運転温度条件により、選択して使用されることが好ましい。
【０１１４】
図３は、本発明の作動媒体を適用可能な蒸気圧縮サイクルシステムの一例を示す概略図である。以下に図３の蒸気圧縮サイクルシステム２００の構成と動作（繰り返しサイクル）について説明する。
【０１１５】
本発明の蒸気圧縮サイクルシステム２００は、熱を取り込む蒸発器１０と、熱を供給する凝縮器１２を備える。さらに、蒸気圧縮サイクルシステム２００は、蒸発器１０を出た作動媒体蒸気の圧力を高め、電力を消費する圧縮機１２と、凝縮器１２を出た作動媒体過冷却液を絞り膨張させる膨張弁１３を有する。
【０１１６】
本発明の作動媒体を用いて蒸気圧縮サイクルシステムを繰り返す場合、以下の（ａ）～（ｅ）を経て、凝縮器において被加熱媒体に投入電力以上のエネルギーを熱エネルギーとして取り出すことができる。
【０１１７】
（ａ）熱交換器（蒸発器１０）内で液体状態の作動媒体が被冷却流体（空気、水など）と熱交換し、気化する。
【０１１８】
（ｂ）熱交換器から気化した作動媒体を取り出す。
【０１１９】
（ｃ）気化した作動媒体を圧縮機１１に通し、高圧の過熱蒸気を供給する。

【０１２０】
（ｄ）圧縮機から出た作動媒体を凝縮器へ通し、気体の作動媒体が被加熱流体（空気、水など）と熱交換し、凝縮して液化する。
【０１２１】
（ｅ）液化した作動媒体を膨張弁により、絞り膨張させ、低圧の湿り蒸気を供給し、工程（ａ）へ再循環させる。
【０１２２】
蒸気圧縮サイクルシステムは、断熱変化および等圧変化からなるサイクルであり、作動媒体の状態変化を圧力‐比エンタルピー線図（Ｐ－ｈ線図）上に記載すると図４のように表すことができる。
【０１２３】
図４の曲線は、飽和曲線である。図４において、１から２への移行は、圧縮機で断熱圧縮を行い、高温高圧の作動媒体過熱蒸気を発生させる過程である。２から３への移行は、凝縮器で等圧冷却を行い、高温定圧状態の作動媒体蒸気（サイクルポイント２）を凝縮させ、作動媒体を液化させる過程である。すなわち、この２から３へと移行する間に被過熱媒体へと熱エネルギーを取り出す。３から４への移行は、膨張弁で絞り膨張を行い、作動媒体を低圧の湿り蒸気（サイクルポイント４）とする過程である。４から１への移行は、蒸発器で等圧加熱を行い低圧の作動媒体（サイクルポイント４）を高温低圧の作動媒体過熱蒸気（サイクルポイント１）とする過程である。
【０１２４】
＜ヒートパイプ＞
ヒートパイプとは、パイプ状の容器の一端を蒸発部とし、他端を凝縮部として熱を伝える伝熱素子である。原理としては、パイプの一端が温められると、そこで作動媒体が蒸発して熱を吸収する。次いで、蒸発した気体はパイプの中を拡散し、低温部となる他端で潜熱を放出し凝縮する。作動媒体（液体）は重力や毛管力で再びパイプの高温部となる一端へ戻り高温部から低温部へ熱が輸送される。また、本発明の作動媒体は、ヒートパイプと同様な原理の二相密閉型熱サイフォン装置等の潜熱輸送用システムにも適用可能である。また、ヒートパイプにおける作動液を循環させる駆動力は、重力または毛管力に限定されず、ポンプなどの機械仕事を用いてもよい。
【０１２５】
＜沸騰冷却器＞
沸騰冷却器とは、内部に作動媒体が充填された耐圧性を有する密閉容器であり、容器の一端を半導体などの被冷却物と接している部分を蒸発部とし、他端を空気または水などの被加熱流体と接している部分を凝縮部として、熱を伝える熱交換器である。原理としては、沸騰冷却器と接している高温熱源から沸騰冷却器の蒸発部に熱が加えられると沸騰冷却器内部の作動液が蒸発して熱を吸収する。次いで、蒸発した気体は沸騰冷却器の中を拡散し、被加熱流体へと放熱する凝縮部で凝縮潜熱を放出し液体へ戻る。作動媒体（液体）は重力や毛管力で再び蒸発部へ戻り高温部から低温部へ熱が輸送される。沸騰冷却器における作動液を循環させる駆動力は、重力または毛管力に限定されず、ポンプなどの機械仕事を用いてもよい。
【実施例】
【０１２６】
以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は係る実施例に限定されるものではない。
【０１２７】
［実施例１］
＜トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン：ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ）＞
図１の有機ランキンサイクルシステム１００において、本発明のシス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンを適用した場合のランキンサイクル性能（発電サイクル効率）

について評価した。なお、図５および６において、実施例１におけるＴｓ線図およびＰ－ｈ線図を示す。図６において、サイクルポイント１、２、３、４はランキンサイクル計算条件１を示す。

【０１２８】

また、評価について、表１～表３に示すように、ランキンサイクル計算条件において、サイクル構成機器効率を、膨張タービン０．８、循環ポンプ０．６、発電機０．９５とした。また、評価条件としては、条件１：有効発電量１０ｋＷ、蒸発温度７７℃（熱源水８８℃を想定）、凝縮温度４２℃（冷却水３２℃を想定）及び、条件２：有効発電量１０ｋＷ、蒸発温度１４０℃（熱源水または廃ガス１５０℃を想定）、凝縮温度４２℃（冷却水３２℃を想定）の２つの条件とした。作動媒体の物性値は、米国国立標準技術研究所（ＮＩＳＴ）のＲＥＦＰＲＯＰ　ver.８．０を用いるか、または物性推算法により求めた。

【０１２９】

以下に、ランキンサイクル計算条件を示す、表１～表３について示す。

【表１】

サイクル構成機器効率		
膨張タービン	η_T	0.8
循環ポンプ	η_P	0.6
発電機	η_G	0.95

【表２】

ランキンサイクル計算条件1		
有効発電量	E_{cycle}	10[kW]
蒸発温度	T_E	77[℃]
凝縮温度	T_C	42[℃]

＊蒸発温度は、熱源水８８℃を想定、凝縮温度は、冷却水３２℃を想定した。

【表３】

ランキンサイクル計算条件2		
有効発電量	E_{cycle}	10[kW]
蒸発温度	T_E	140[℃]
凝縮温度	T_C	42[℃]

＊蒸発温度は、熱源水または廃ガス１５０℃を想定、凝縮温度は、冷却水３２℃を想定した。

【０１３０】

なお、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）を算出する基礎式を導くにあたり、次の項目を仮定した。

【０１３１】

（Ａ）ランキンサイクルの理想的な膨張過程は等エントロピー膨張とし、実機損失を考慮し、膨張タービン断熱効率η_Tを導入。

【０１３２】

（Ｂ）膨張タービンによる発電機損失を発電機効率η_Gで考慮。

【０１３３】

（Ｃ）循環ポンプ動力は発電電気で駆動し、モータ効率を含めポンプ効率η_Pを導入。

【０１３４】

ポンプはキャンド型で、損失分は熱としてサイクルに含める。

【０１３５】

（Ｄ）軸受潤滑油の循環ポンプ動力は微小であるため無視。

【０１３６】

（Ｅ）配管の熱損失、圧力損失は無視。

【０１３７】

（Ｆ）蒸発器出口の作動媒体は飽和蒸気とする。

【０１３８】

（Ｇ）凝縮器出口の作動媒体は飽和液とする。

【０１３９】

以下に、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）を算出する基礎式について詳細に説明する。なお、基礎式は、エバラ時報Ｎｏ．２１１（２００６－４）、ｐ．１１掲載の「廃熱発電装置の開発（作動媒体及び膨張タービンの検討）」の計算式を用いた。図２において、サイクルポイント１－２は、膨張タービン、サイクルポイント２－３は、凝縮器、サイクルポイント３－４は、循環ポンプ、サイクルポイント４－１は蒸気発生器から構成されている。なお、図中の点線（サイクルポイント１－2_{Tth}）は等エントロピー膨張を示す。

【０１４０】

図２において，作動媒体循環量Gによる膨張タービンの理論発生動力L_{Tth} 及び膨張タービン効率を考慮した発生動力L_T は

【数１】

$$L_{Tth} = G \cdot (h_1 - h_{2th}) \quad \cdots\cdots (1)$$

【数２】

$$L_T = L_{Tth} \cdot \eta_T = G \cdot (h_1 - h_2) \quad \cdots\cdots (2)$$

【０１４１】

と表せる。

【０１４２】

発電量E_Gは，発電機効率を用い，

【数３】

$$E_G = L_T \cdot \eta_G \quad \cdots\cdots (3)$$

【０１４３】

となる。

【０１４４】

循環ポンプは、凝縮器出口の作動媒体液を凝縮器圧力P_C から圧力の高い蒸気発生器圧力P_E に送り込むもので，その理論的な必要動力L_{pth} 及びポンプ効率を考慮した必要電力E_Pは、

【数４】

$$L_{pth} = (P_E - P_C) \cdot G / \rho_3 \cdots\cdots (4)$$

【数５】

$$E_P = L_{pth} / \eta_P = G \cdot (h_4 - h_3) \cdots\cdots (5)$$

【０１４５】
となり，有効発電量E_{cycle}は次式となる。
【数６】

$$E_{cycle} = E_G - E_P \cdots\cdots (6)$$

【０１４６】
蒸気発生器への入熱量Q_Eは，
【数７】

$$Q_E = G \cdot (h_1 - h_4)$$
$$= G \cdot (h_1 - h_3) - (P_E - P_C) \cdot G / (\rho_3 \cdot \eta_P) \cdots\cdots (7)$$

【０１４７】
であり，発電サイクルとしての効率は，
【数８】

$$\eta_{cycle} = (E_G - E_P) / Q_E \cdots\cdots (8)$$

【０１４８】
となる。
【０１４９】
なお、上記（１）～（８）において、各種記号は以下を意味する。
【０１５０】

G： 作動媒体循環量
L_{th}： 膨張タービンの理論発生動力
Lt： 発生動力
E_G： 発電量
E_P： 循環ポンプ必要電力
Pc： 凝縮器圧力
P_E： 蒸気発生器圧力

L_{pth}： 理論的必要動力
E_v： 必要電力
E_{cycle}： 有効発電量
Q_E： 入熱量
η_{cycle}： 発電サイクル効率
ρ： 作動媒体密度
ｈ： 比エンタルピー
１，２，３，４： サイクルポイント

［実施例２］
＜シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン：ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ）＞
トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンの代わりに、シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンを用いた以外は、実施例１と同じ条件にて、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図７および８において、実施例２におけるＴｓ線図およびＰ－ｈ線図を示す。図８において、サイクルポイント１、２、３、４はランキンサイクル計算条件１を示す。また、サイクルポイント１’、２’、３’、４’はランキンサイクル計算条件２を示す。

【０１５１】
［実施例３］
＜トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン：ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）＞
シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンの代わりに、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンを用いた以外は、実施例２と同じ条件にて、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図９および１０において、実施例３におけるＴｓ線図およびＰ－ｈ線図を示す。図１０において、サイクルポイント１、２、３、４はランキンサイクル計算条件１を示す。また、サイクルポイント１’、２’、３’、４’はランキンサイクル計算条件２を示す。

【０１５２】
［実施例４］
＜シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン：ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）＞
シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンの代わりに、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンを用いた以外は、実施例２と同じ条件にて、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図１１および１２において、実施例４におけるＴｓ線図およびＰ－ｈ線図を示す。図１２において、サイクルポイント１、２、３、４はランキンサイクル計算条件１を示す。また、サイクルポイント１’、２’、３’、４’はランキンサイクル計算条件２を示す。

【０１５３】
［比較例１］
＜１，１，１，２－テトラフルオロエタン：ＨＦＣ－１３４ａ＞
トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンの代わりに、１，１，１，２－テトラフルオロエタンを用いた以外は、実施例１と同じ条件にて、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図１３および１４において、比較例１におけるＴｓ線図およびＰ－ｈ線図を示す。図１５において、サイクルポイント１、２、３、４はランキンサイクル計算条件１を示す。

【０１５４】
［比較例２］
＜１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン：ＨＦＣ－２４５ｆａ＞
シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンの代わりに、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパンを用いた以外は、実施例２と同じ条件にて、ランキンサイクル性能

（発電サイクル効率）について評価した。なお、図１５および１６において、比較例２におけるＴｓ線図およびＰ－ｈ線図を示す。図において、サイクルポイント１’、２’、３’、４’はランキンサイクル計算条件２を示す。

【０１５５】

実施例１及び比較例１，２のランキンサイクル性能（発電サイクル効率）の算出結果を比較したものを、条件１及び２について、それぞれ表４及び５に示す。

【表４】

ランキンサイクル計算条件１：蒸発温度７７℃、凝縮温度４２℃			
作動媒体	相対サイクル効率	膨張機出口温度 [℃]	膨張機出口湿り度 [－]
１３４ａ（比較例１）	１．００	４２．０	０．０２
１２３４ｚｅ（Ｅ）	１．０３	４５．５	－
１２３４ｚｅ（Ｚ）	１．１３	４８．８	－
１２３３ｚｄ（Ｅ）	１．１６	５２．４	－
１２３３ｚｄ（Ｚ）	１．１８	５２．３	－

【表５】

ランキンサイクル計算条件２：蒸発温度１２０℃、凝縮温度４２℃			
作動媒体	相対サイクル効率	膨張機出口温度 [℃]	膨張機出口湿り度 [－]
２４５ｆａ（比較例１）	１．００	６２．１	－
１２３４ｚｅ（Ｚ）	１．０１	５２．８	－
１２３３ｚｄ（Ｅ）	１．０６	６５．１	－
１２３３ｚｄ（Ｚ）	１．２６	７３．０	－

【０１５６】

表４の実施例１～４及び比較例１のサイクル効率より、本発明の作動媒体は、現在使用されているＨＦＣ－１３４ａよりも、大きなサイクル効率を有し、ランキンサイクル用作動媒体として優位である。サイクル効率は、蒸発条件と凝縮条件の間の温度差が大きい方が増大する。

【０１５７】

表５の実施例１～４及び比較例２のサイクル効率より、本発明の作動媒体は、現在使用されているＨＦＣ－２４５ｆａよりも、大きなサイクル効率を有し、ランキンサイクル用作動媒体として優位である。サイクル効率は、蒸発条件と凝縮条件の間の温度差が大きい方が増大する。

【０１５８】

表４及び５の結果より、１００℃以下の比較的低温の熱源を利用する場合、シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンが特に有効であることを示す。また、１５０℃程度の熱源を利用する場合、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンが特に有効であることを示す。凝縮温度は通常工場等で使用される冷却水温度よりもやや高めの３２℃とし、蒸発温度は中低温排熱を想定し８８℃及び１３５℃の熱源をおいた。

【０１５９】

また、本発明の作動媒体は、現在使用されている１，１，１，２－テトラフルオロエタ

ン（ＨＦＣ－１３４ａ）または１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２４５ｆａ）に比べ、いずれも臨界温度が同等以上であり、Ｔｓ線図（図５、７、９および１１）に示すように、良好な熱物性を有する。等エントロピー変化を仮定すれば、１サイクル間に受ける熱量はＴｓ線図でサイクルが囲む面積であるため、臨界温度が高い方が有利である。

【０１６０】

また、条件１のランキンサイクルにおいて、現在使用されている１，１，１，２－テトラフルオロプロパン（ＨＦＣ－１３４ａ）は膨張機出口において、蒸気の一部が凝縮するため、湿り度を有する。一方、本発明の作動媒体は、膨張機出口において、いずれも過熱蒸気である。膨張機材質の腐食等を考慮すると、膨張機出口における作動媒体は過熱蒸気であることが好ましいため、この点からも本発明の作動媒体が有利である。

【０１６１】

本発明の作動媒体は、不燃性かつ環境への負荷が小さく、熱サイクル特性に優れているので、有機ランキンサイクルシステム等の発電システムに好適に使用することができる。そのため、優れた発電効率によって、消費電力の低減に大きく寄与することが可能となる。また、利用可能な高温熱源温度により、本発明の作動媒体からより適切な作動媒体を選択することにより、これまで十分利用されてこなかった低温から中低温域の工場廃熱等の利用に用いることができることが分かる。

【０１６２】

［実施例５］

＜トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン：ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ）＞

成績係数（ＣＯＰ）は、一般に認められている作動媒体性能の尺度であり、作動媒体の蒸発または凝縮を含む特定の加熱または冷却のサイクルにおける作動媒体の相対的な熱力学的効率を表すのに特に有益である。蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量に対する蒸発器において作動媒体が被冷却媒体から受け入れる熱量の比率をCOP_Rで表す。一方、蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量に対する凝縮器において作動媒体が被加熱媒体へ放出する熱量の比率をCOP_Hで表す。

【０１６３】

作動媒体の体積能力は、圧縮機の単位吸込み体積当たりの作動媒体が与える冷却または加熱の量を表す。すなわち、特定の圧縮機に対して、作動媒体の体積能力が大きいほど、その作動媒体はより大きな熱量を吸熱または放熱することができる。

【０１６４】

トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンを作動媒体として用いたヒートポンプサイクルの性能評価において、表６～表８に示す条件で成績係数を算出した。また、評価条件としては、条件３：蒸発温度２５℃、凝縮温度８５℃条件４：蒸発温度７０℃、凝縮温度１３０℃、及び条件５：蒸発温度２℃、凝縮温度４０℃の３つの条件とした。作動媒体の物性値は、米国国立標準技術研究所（ＮＩＳＴ）のＲＥＦＰＲＯＰ　ver.８．０を用いるか、または物性推算法により求めた。

【０１６５】

以下に、ヒートポンプサイクル計算条件を示す、表６～表７について示す。

【表６】

ヒートポンプサイクル計算条件3		
蒸発温度	T_E	25[℃]
凝縮温度	T_C	85[℃]
過熱度	T_{eh}	10[℃]
過冷却度	T_{sub}	10[℃]

【表７】

ヒートポンプサイクル計算条件4		
蒸発温度	T_E	70[℃]
凝縮温度	T_C	130[℃]
過熱度	T_{sh}	10[℃]
過冷却度	T_{sub}	10[℃]

【表８】

ヒートポンプサイクル計算条件5		
蒸発温度	T_E	2[℃]
凝縮温度	T_C	40[℃]
過熱度	T_{sh}	10[℃]
過冷却度	T_{sub}	5[℃]

【０１６６】
ヒートポンプサイクル条件３は、凝縮器において熱源水との熱交換による温水生成を想定している。
【０１６７】
ヒートポンプサイクル条件４は、凝縮器において熱源水との熱交換による蒸気生成を想定している。
【０１６８】
ヒートポンプサイクル条件５は、蒸発器において熱源水との熱交換による冷水生成を想定している。
【０１６９】
なお、ヒートポンプサイクル性能（ＣＯＰ）を算出するにあたり、次の項目を仮定した。
【０１７０】
（Ａ）圧縮機の圧縮過程は等エントロピー圧縮とする。
【０１７１】
（Ｂ）膨張弁における絞り膨張過程は等エンタルピー膨張とする。
【０１７２】
（Ｃ）配管および熱交換器における熱損失、圧力損失は無視。
【０１７３】
（Ｄ）圧縮機効率η_Cを０．７とする。
【０１７４】
以下に、ヒートポンプサイクル性能（ＣＯＰ）を算出する式について詳細に説明する。
蒸発器への入熱量Q_Eは、
【数９】

$$Q_E = G \cdot (h_1 - h_4) \cdots\cdots (9)$$

【０１７５】
であり，凝縮器における放熱量Q_Cは、

【数１０】

$$Q_C = G \cdot (h_2 - h_3) \cdots\cdots (10)$$

【０１７６】
となる。
【０１７７】
ただし、等エントロピー圧縮後の圧縮機出口における作動媒体エンタルピーをh_{2th}で表したとき、圧縮機効率を加味したときの圧縮機出口における作動媒体エンタルピーh_2は、
【数１１】

$$h_2 = h_1 + (h_{2th} - h_1) / \eta_C \cdots\cdots (11)$$

【０１７８】
となる。
【０１７９】
作動媒体蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量Wは、
【数１２】

$$W = G \cdot (h_2 - h_1) \cdots\cdots (12)$$

【０１８０】
となる。
【０１８１】
ヒートポンプサイクル冷却性能（COP_R）およびヒートポンプサイクル加熱性能（COP_H）は、
【数１３】

$$COP_R = Q_E / W = (h_1 - h_4) / (h_2 - h_1) \cdots\cdots (13)$$

【数１４】

$$COP_H = Q_C / W = (h_2 - h_3) / (h_2 - h_1) \cdots\cdots (14)$$

【０１８２】
となる。
【０１８３】
なお、上記（９）～（１４）において、各種記号は以下を意味する。
【０１８４】

G： 作動媒体循環量
W： 圧縮仕事

Q_E：　入熱量
Q_C：　放熱量
COP_R：　成績係数（冷却）
COP_H：　成績係数（加熱）
ｈ：　比エンタルピー
１，２，３，４：　サイクルポイント
２ｔｈ：　等エントロピー圧縮後のサイクルポイント
図１７において、実施例５におけるＰ－ｈ線図を示す。図１７において、サイクルポイント１、２、３、４はヒートポンプサイクル計算条件３を示す。また、サイクルポイント１’、２’、３’、４’はヒートポンプサイクル計算条件４を示し、サイクルポイント１’’、２’’、３’’、４’’はヒートポンプサイクル計算条件５を示す。

【０１８５】

［実施例6］

＜シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン：ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ）＞

シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンの代わりに、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンを用いた以外は、実施例５と同じ条件にて、蒸気圧縮サイクル性能（ＣＯＰ）について評価した。なお、図１８において、実施例６におけるＰ－ｈ線図を示す。図１８において、サイクルポイント１、２、３、４はヒートポンプサイクル計算条件３を示す。また、サイクルポイント１’、２’、３’、４’はヒートポンプサイクル計算条件４を示し、サイクルポイント１’’、２’’、３’’、４’’はヒートポンプサイクル計算条件５を示す。

【０１８６】

［実施例７］

＜トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン：ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）＞

シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンの代わりに、トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンを用いた以外は、実施例６と同じ条件にて、蒸気圧縮サイクル性能（ＣＯＰ）について評価した。なお、図１９において、実施例７におけるＰ－ｈ線図を示す。図１９において、サイクルポイント１、２、３、４はヒートポンプサイクル計算条件３を示す。また、サイクルポイント１’、２’、３’、４’はヒートポンプサイクル計算条件４を示し、サイクルポイント１’’、２’’、３’’、４’’はヒートポンプサイクル計算条件５を示す。

【０１８７】

［実施例８］

＜シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン：ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）＞

シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンの代わりに、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンを用いた以外は、実施例５と同じ条件にて、蒸気圧縮サイクル性能（ＣＯＰ）について評価した。なお、図２０において、実施例８におけるＰ－ｈ線図を示す。図２０において、サイクルポイント１、２、３、４はヒートポンプサイクル計算条件３を示す。また、サイクルポイント１’、２’、３’、４’はヒートポンプサイクル計算条件４を示し、サイクルポイント１’’、２’’、３’’、４’’はヒートポンプサイクル計算条件５を示す。

【０１８８】

［比較例３］

＜１，１，１，２－テトラフルオロエタン：ＨＦＣ－１３４ａ＞

本発明の作動媒体の代わりに、１，１，１，２－テトラフルオロエタンを用いた以外は、実施例５と同じ条件にて、蒸気圧縮サイクル性能（ＣＯＰ）について評価した。なお、図２１において、比較例３におけるＰ－ｈ線図を示す。図２１において、サイクルポイント１、２、３、４はヒートポンプサイクル計算条件３を示す。また、サイクルポイント１

’、２’、３’、４’はヒートポンプサイクル計算条件４を示し、サイクルポイント１’’、２’’、３’’、４’’はヒートポンプサイクル計算条件５を示す。

【０１８９】

［比較例４］

＜１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン：ＨＦＣ－２４５ｆａ＞

本発明の作動媒体の代わりに、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパンを用いた以外は、実施例３と同じ条件にて、蒸気圧縮サイクル性能（ＣＯＰ）について評価した。なお、図２２において、比較例４におけるＴｓ線図およびＰ－ｈ線図を示す。図２２において、サイクルポイント１、２、３、４はヒートポンプサイクル計算条件３を示す。また、サイクルポイント１’、２’、３’、４’はヒートポンプサイクル計算条件４を示し、サイクルポイント１’’、２’’、３’’、４’’はヒートポンプサイクル計算条件５を示す。

【０１９０】

実施例５～８及び比較例３または４の蒸気圧縮サイクル性能（ＣＯＰ）の算出結果を比較したものを、条件３、４及び５について、それぞれ表９、１０及び１１に示す。

【表９】

蒸気圧縮サイクル計算条件3：蒸発温度２５℃、凝縮温度８５℃			
作動媒体	相対ＣＯＰ	相対体積能力	圧縮機出口温度[℃]
１３４ａ（比較例３）	１．００	１．００	１０９
１２３４ｚｅ（Ｅ）	１．０１	０．７６	１００
１２３４ｚｅ（Ｚ）	１．１２	０．３５	１０５
１２３３ｚｄ（Ｅ）	１．１５	０．２４	１０３
１２３３ｚｄ（Ｚ）	１．１８	０．１４	１０６

【表１０】

蒸気圧縮サイクル計算条件4：蒸発温度７０℃、凝縮温度１３０℃			
作動媒体	相対ＣＯＰ	相対体積能力	圧縮機出口温度[℃]
２４５ｆａ（比較例４）	１．００	１．００	１３７
１２３４ｚｅ（Ｚ）	１．０２	１．０７	１４５
１２３３ｚｄ（Ｅ）	１．０８	０．８２	１３９
１２３３ｚｄ（Ｚ）	１．１４	０．５５	１４０

【表１１】

蒸気圧縮サイクル計算条件5：蒸発温度２℃、凝縮温度４０℃			
作動媒体	相対ＣＯＰ	相対体積能力	圧縮機出口温度[℃]
１３４ａ（比較例３）	１．００	１．００	６４
１２３４ｚｅ（Ｅ）	１．０１	０．７５	５８
１２３４ｚｅ（Ｚ）	１．０５	０．２９	６５
１２３３ｚｄ（Ｅ）	１．０６	０．１９	６３
１２３３ｚｄ（Ｚ）	１．０７	０．１０	６７

【０１９１】
表９、及び１０の実施例３，４及び比較例２の相対$ＣＯＰ_{H}$より、本発明の作動媒体は、現在使用されているＨＦＣ－１３４ａまたはＨＦＣ－２４５ｆａよりも、大きな成績係数を有し、蒸気圧縮サイクル用作動媒体として優位である。
【０１９２】
また、本発明の作動媒体は、現在使用されているＨＦＣ－１３４ａまたはＨＦＣ－２４５ｆａに比べ、いずれも臨界温度が同等またはそれより高く、Ｔｓ線図（図３～６）に示すように、良好な熱物性を有する。
【０１９３】
本発明の作動媒体は、不燃性かつ環境への負荷が小さく、熱サイクル特性に優れているので、蒸気圧縮サイクルシステム等の加熱または冷却システムに好適に使用することができる。そのため、優れた成績係数によって、消費電力の低減に大きく寄与することが可能となる。また、本発明の作動媒体を用いたヒートポンプサイクルによって、これまで十分利用されてこなかった中低温域の温水を加熱することにより、高品位の温水または水蒸気として利用することができることが分かる。
【０１９４】
次に本発明の熱伝達媒体の沸騰冷却器への使用、冷却性能評価結果について説明する。
【０１９５】
［実施例９］
外径１６ｍｍ、肉厚１．０ｍｍ、長さ８００ｍｍのパイプ状のＳＵＳ３１６製コンテナによって形成された沸騰冷却器のコンテナ内にトランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンを作動媒体として３０ｍＬ封入した。
【０１９６】
図２３に示すように、沸騰冷却器３００の一端側の略半部にシーズヒーター１９を巻回し、均温化を図るために断熱材２３で覆って蒸発部２７とした。また、沸騰冷却器３００の他端側の略半部に、シーズヒーター１９と沸騰冷却器３００の長さ方向に間隔をおくように水冷ジャケット２１を装着して凝縮部２８とした。沸騰冷却器３００における蒸発部２７と凝縮部２８の間の部分が断熱部である。
【０１９７】
蒸発部２７と凝縮部２８には、それぞれ蒸発部温度計２０と凝縮部温度計２２を設置して温度を測定した。沸騰冷却器３００内の圧力を測定するために圧力計２６を設置した。また、蒸発部２７への入力熱量をスライダックより制御した。
【０１９８】
図２３に示すように、蒸発部２７が下方、凝縮部２８が上方とし、沸騰冷却器３００を鉛直に設置し、シーズヒーターにより沸騰冷却器３００の蒸発部２７を加熱しながら、水冷ジャケット２１内に冷却水（入口温度＝２５℃、供給速度＝８．５ｇ／ｓｅｃ）を供給

、循環させて凝縮部４０を冷却した。シーズヒーターによる入力熱量（Ｗ）を種々変更し、入力熱量（Ｗ）と沸騰冷却器３００内での作動液熱抵抗（℃／Ｗ）との関係を求めた。入力熱量が０Ｗ～３００Ｗの範囲において、対応する作動媒体の温度は、およそ２０～７０℃である。

【０１９９】

熱抵抗（℃／Ｗ）は、ある２点間の温度差を伝熱量で除したものと定義される。熱抵抗は、ある２点間における熱の伝わりにくさを表す指標であるため、ある作動媒体を封入した沸騰冷却器の熱抵抗値を比較した場合、熱抵抗値がより小さい方が、冷却性能の観点から、より性能が優れているといえる。

【０２００】

沸騰冷却器全体の熱抵抗R_Tは、蒸発部熱抵抗R_E、作動媒体熱抵抗R_{WF}、凝縮部熱抵抗R_Cの総和で表すことができる。シーズヒーターによる入力熱量（Ｗ）を種々変更し、入力熱量（Ｗ）と沸騰冷却器内での作動圧力との関係を求めた。入力熱量が３００Ｗのときの相対熱抵抗値、蒸発部における作動媒体温度及び作動圧力を表１２に示す。

【０２０１】

【数１５】

$$R_T = R_E + R_{WF} + R_C \cdots\cdots (15)$$

【０２０２】

蒸発部熱抵抗R_Eは、蒸発部外壁温度と、蒸発部中心部における作動媒体内部温度との差をシーズヒーターの入力熱量で除することにより求めた。また、作動媒体熱抵抗R_{WF}は、蒸発部中心部における作動媒体内部温度と、凝縮部中心部における作動媒体内部温度との差をシーズヒーターの入力熱量で除することにより求めた。また、凝縮熱抵抗R_Cは、凝縮部中心部における作動媒体内部温度と、凝縮部ジャケット中心部における水の温度との差をシーズヒーターの入力熱量で除することにより求めた。

【０２０３】

シーズヒーターによる入力熱量（Ｗ）を種々変更し、入力熱量（Ｗ）と沸騰冷却器内での作動圧力との関係を求めた。その結果を図に示す。

【０２０４】

［実施例１０］

作動媒体を、シス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンとする以外は、実施例９と同じ条件とした。

【０２０５】

［比較例５］

作動媒体を、１，１，１，２－テトラフルオロエタンとする以外は、実施例５と同じ条件とした。

【表１２】

作動媒体	相対熱抵抗値	作動媒体温度 [℃]	作動圧力 [ＭＰａ]
１３４ａ （比較例５）	１．００	６９	２．１２
１２３４ｚｅ（Ｅ）	０．８８	７３	１．７２
１２３４ｚｅ（Ｚ）	０．８０	７２	０．７２

【０２０６】
表１２に示す結果から、本発明の作動媒体は、１，１，１，２－テトラフルオロエタンと比較して、沸騰冷却器システムとしての熱抵抗値が１０～２０％低下しており、沸騰冷却器の作動媒体として、熱伝達が効率的に行われていることがわかる。
【０２０７】
表１２に示す結果から、本発明の作動媒体は、１，１，１，２－テトラフルオロエタンと比較して、作動圧力が２０～６５％低下しており、より低い作動圧力で冷却できることを示している。沸騰冷却器を構成する材料の耐圧性能は、作動媒体の作動圧力以上とする必要があるため、より低い圧力で冷却することは、装置製作の経済性の観点からも好ましい結果といえる。
【０２０８】
［実施例１１］
ＳＵＳ３１６製オートクレーブに作動媒体３０ｇを充填し、１５０℃に加熱して、５週間保持した。ガスクロマトグラフィーを用いて、作動媒体の分解生成物および作動媒体の異性体生成物の有無について、評価を行った。得られた結果を表１３に示す。
【表１３】

作動媒体	純度[ＧＣ％]			
	試験前		５週間後	
	作動媒体	幾何異性体	作動媒体	幾何異性体
１２３４ｚｅ（Ｅ）	９９．９６	０．０１	９９．９５	０．０１
１２３４ｚｅ（Ｚ）	９９．７１	０．０１	９９．７１	０．０１
１２３３ｚｄ（Ｅ）	９９．９７	０．０１	９８．９６	１．００
１２３３ｚｄ（Ｚ）	９９．８３	０．００	１９．７７	７９．９８

【０２０９】
いずれの作動媒体も、熱分解生成物は見られなかった。また、表１３に示した結果から明らかなように、ＨＦＯ－１２３４ｚｅは、トランス体、シス体ともに、異性化反応は進行しなかった。ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄのトランス体は、少量の異性体生成が確認された。本発明の作動媒体は熱安定性に優れていることがわかる。
【０２１０】
［実施例１２］
作動媒体０．５ｇと潤滑油０．５ｇをガラス製試験管に封入した。ガラス試験管ごと０℃まで冷却し、目視により、作動媒体と潤滑油との相溶性について、評価を行った。得られた結果を表１４に示す。表１４において、均一に相溶したときは○、二層分離したときは×で評価した。
【０２１１】
相溶性試験には、以下の４種類の潤滑油を使用した。
【０２１２】
鉱物油（ＭＯ１）：タービンオイル（ＪＸ日鉱日石エネルギー製）
鉱物油（ＭＯ２）：スニソ４ＧＳ（日本サン石油製）
アルキルベンゼン油（ＡＢ）：アトモス６８Ｎ（ＪＸ日鉱日石エネルギー製）
ポリアルキレングリコール油（ＰＡＧ）：ＳＵＮＩＣＥ　Ｐ５６（日本サン石油製）
ポリビニルエーテル油（ＰＶＥ）：ダフニーハーメチックオイルＦＶＣ６８Ｄ（出光興産製）
ポリオールエステル油（ＰＯＥ）：Ｚｅ－ＧＬＥＳ　ＲＢ６８（ＪＸ日鉱日石エネルギー製）

【表１４】

作動媒体	0℃における相溶性					
	MO1	MO2	AB	PAG	PVE	POE
１２３４ｚｅ（E）	×	×	×	○	○	○
１２３４ｚｅ（Z）	×	×	×	○	○	○
１２３３ｚｄ（E）	○	○	○	○	○	○
１２３３ｚｄ（Z）	○	○	○	○	○	○

【０２１３】

いずれの作動媒体も、合成油であるＰＡＧ、ＰＶＥ及びＰＯＥに対して、良好な相溶性を有した。また、塩素を含有するＨＣＦＯ－１２３３ｚｄは、トランス体及びシス体ともに、鉱物油（ＭＯ１およびＭＯ２）、合成油（ＡＢ）に対しても良好な相溶性を有した。

【図１】

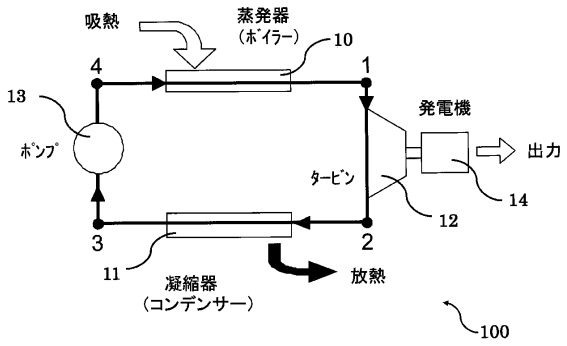


図1. ランキンサイクルシステム

【図２】

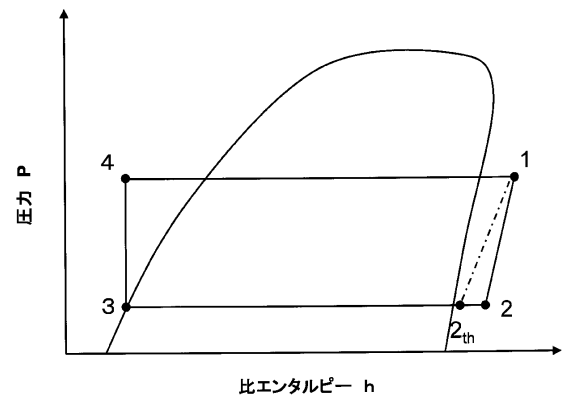


図2. ランキンサイクル Ｐ－h線図

【図３】

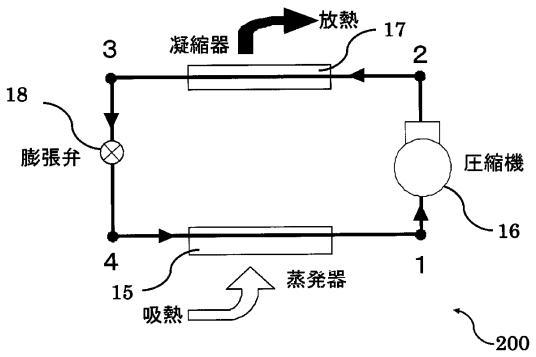


図3. 蒸気圧縮サイクルシステム

【図４】

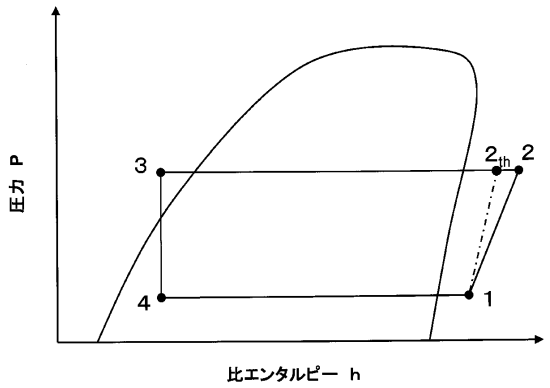


図4. 蒸気圧サイクル Ｐ－h線図

【図５】

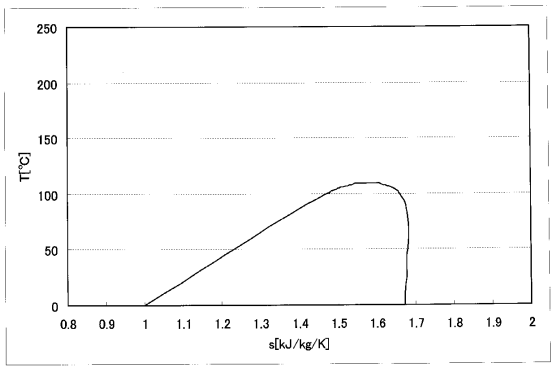


図5. 実施例1－1234ze(E)

【図６】

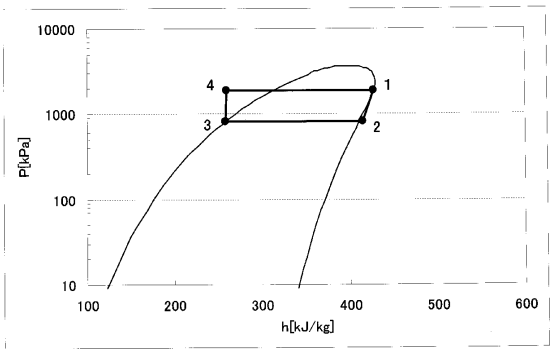


図6. 実施例1－1234ze(E)

【図７】

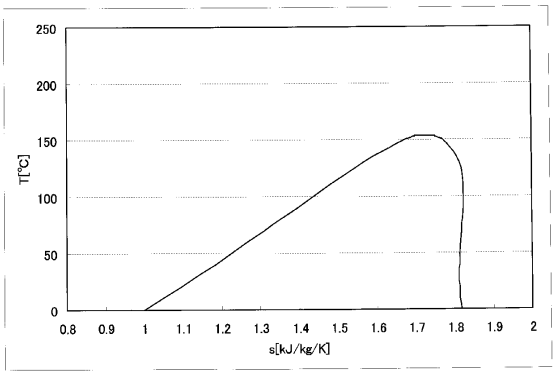


図7. 実施例2－1234ze(Z)

【図８】

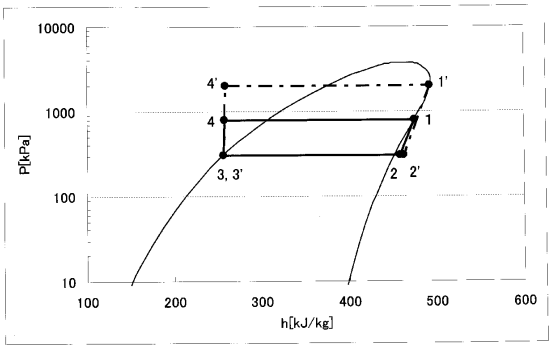


図8. 実施例2－1234ze(Z)

【図９】

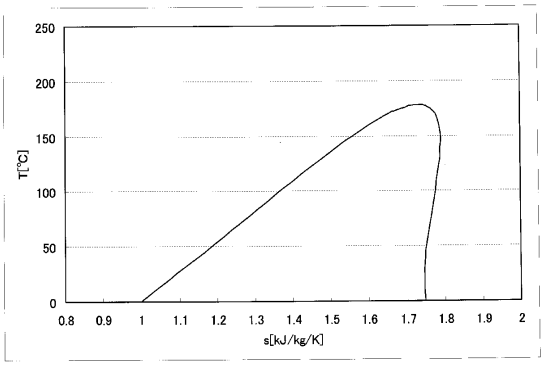


図9. 実施例3－1233zd(E)

【図１０】

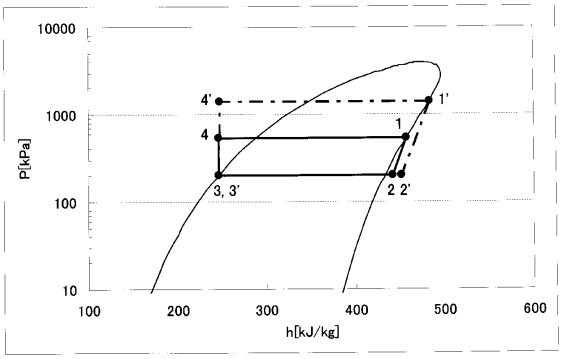


図10. 実施例3－1233zd(E)

【図１１】

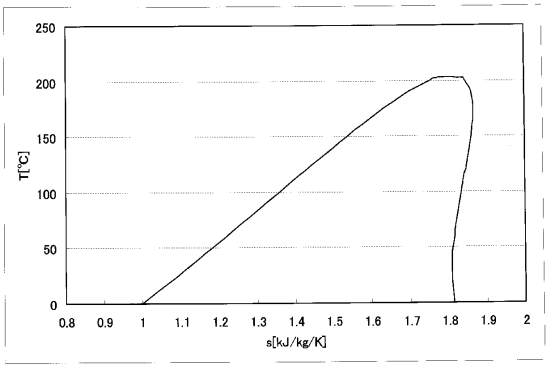


図11. 実施例4－1233zd(Z)

【図１２】

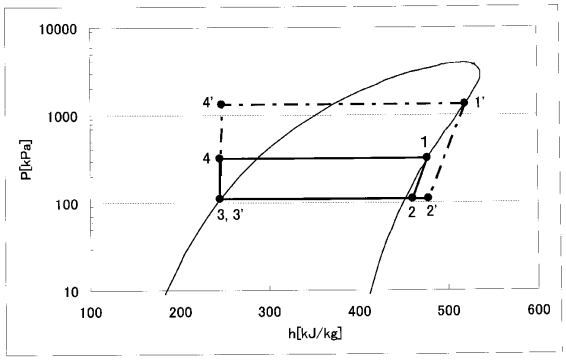


図12. 実施例4－1233zd(Z)

【図１３】

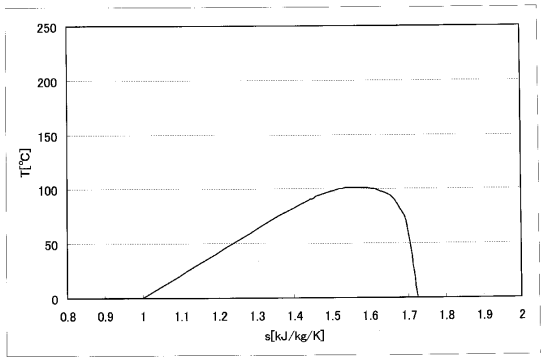


図13. 比較例1－134a

【図１４】

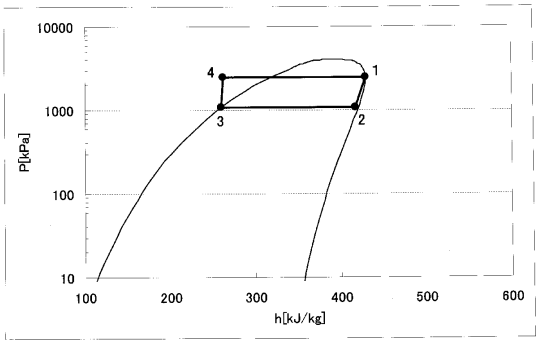


図14. 比較例1－134a

【図１５】

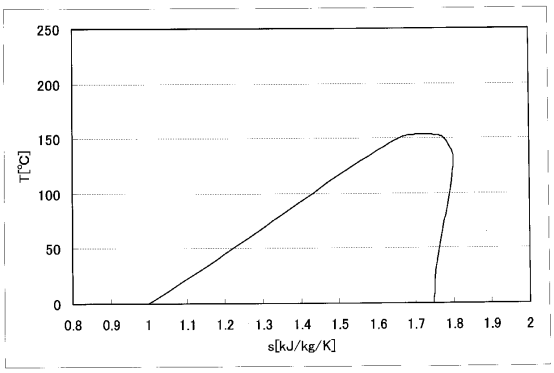


図15. 比較例2－245fa

【図１６】

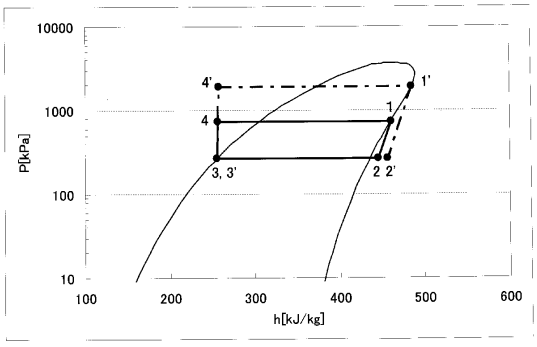


図16. 比較例2－245fa

【図１７】

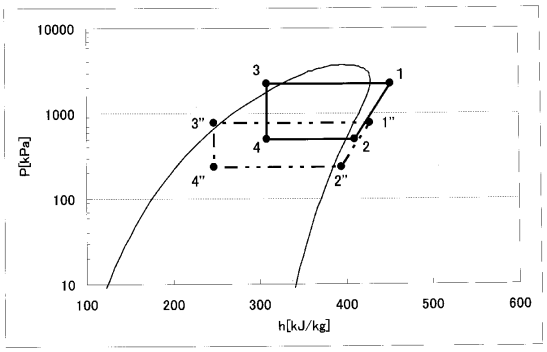


図17. 実施例5－1234ze(E)

【図１８】

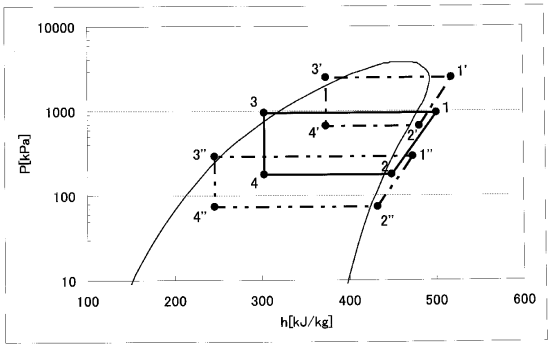


図18. 実施例6－1234ze(Z)

【図１９】

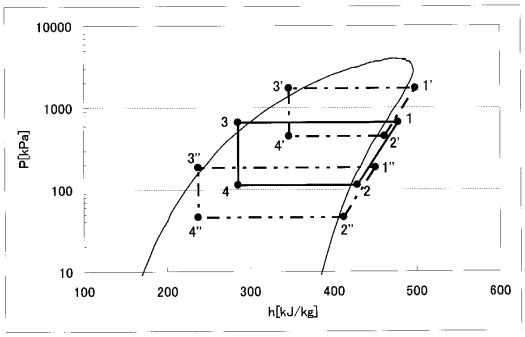


図19. 実施例7－1233zd(E)

【図２０】

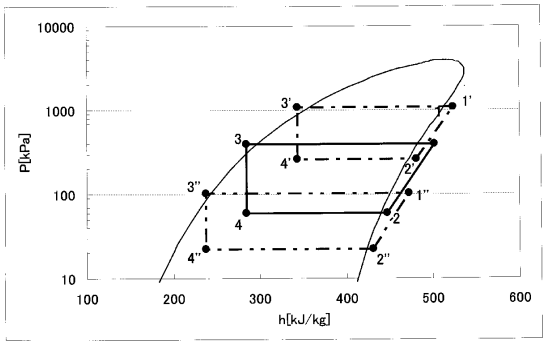


図20. 実施例8－1233zd(Z)

【図２１】

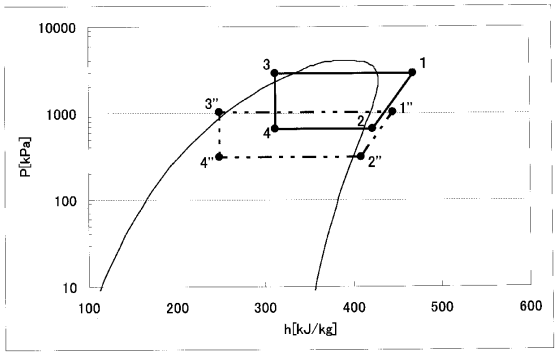


図21. 比較例3－134a

【図２２】

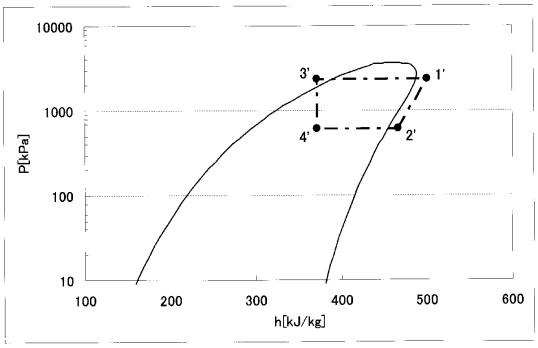


図22. 比較例4－245fa

【図２３】

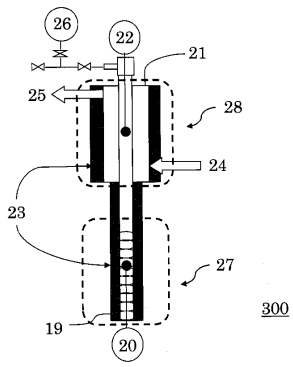


図23. 実施例9～10および比較例5の実験装置図

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
C10M 105/38	*(2006.01)*	C10M	105/38	
C10M 107/34	*(2006.01)*	C10M	107/34	
C10M 107/24	*(2006.01)*	C10M	107/24	
F25B 1/00	*(2006.01)*	F25B	1/00	396Z
F28D 15/02	*(2006.01)*	F28D	15/02	104A
F25B 15/00	*(2006.01)*	F25B	15/00	B

審査官　井上　恵理

(56)参考文献　特表２００８－５３１８３６（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５４４０７２（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５２００８９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１２／０９１０１９（WO，Ａ１）
特表２００９－５４２８８３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｋ　５／００－　５／２０
Ｆ２５Ｂ　１／００－　７／００
Ｆ２５Ｂ　１５／００－　１７／０２
Ｆ２５Ｂ　３１／００－　４１／０６
Ｃ１０Ｍ１０１／００－１７７／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）