



등록특허 10-2685074



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월16일

(11) 등록번호 10-2685074

(24) 등록일자 2024년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 5/04 (2006.01) C09K 3/30 (2006.01)  
C10M 171/00 (2006.01) C11D 7/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C09K 5/045 (2013.01)  
C09K 3/30 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7003940

(22) 출원일자(국제) 2018년08월06일

심사청구일자 2021년08월05일

(85) 번역문제출일자 2020년02월10일

(65) 공개번호 10-2020-0037799

(43) 공개일자 2020년04월09일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2018/052243

(87) 국제공개번호 WO 2019/030508

국제공개일자 2019년02월14일

(30) 우선권주장

1712813.3 2017년08월10일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

US20110253927 A1\*

US20150315446 A1\*

US20160340565 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

멕시코 플루어 소시에다드 아노니마 데 카피탈 바  
리아블레

멕시코 산 루이스 포토시 코디고 포스탈 78395 산  
루이스 포토시 소나 인두스트리알 에헤 106 (신  
누메로)

(72) 발명자

로우 로버트 이.

영국 런던 체셔 더블유에이7 4큐엑스 더 히스 비  
지니스 & 테크니컬 파크 멕시코 유케이 리미티드

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 62 항

심사관 : 조옥경

(54) 발명의 명칭 조성물

### (57) 요약

본 발명은 1,1-디플루오로에텐(R-1132a), 디플루오로메탄(R-32), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(R-1234yf), 선택적으로 이산화탄소(CO<sub>2</sub>, R-744), 및, 선택적으로, 1,1,2-트리플루오로에텐(R-1123)을 포함하는 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

**C10M 171/008** (2013.01)

**C11D 7/5018** (2013.01)

*C09K 2205/126* (2013.01)

*C09K 2205/22* (2013.01)

*C09K 2205/40* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

조성물로서, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로

(i) 2 내지 50 중량%의 1,1-디플루오로에텐(비닐리덴 플루오라이드, R-1132a);

(ii) 2 내지 95 중량%의 디플루오로메탄(R-32); 및

(iii) 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(R-1234yf)

을 포함하는, 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 2 내지 40 중량%의 R-1132a를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 2 내지 30 중량%의 R-1132a를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 3 내지 20 중량%의 R-1132a를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 5 내지 20 중량%의 R-1132a를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 5 내지 90 중량%의 R-32를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 10 내지 80 중량%의 R-32를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 15 내지 70 중량%의 R-32를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 1 내지 96 중량%의 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 2 내지 96 중량%의 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 3 내지 90 중량%의 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 3 내지 75 중량%의 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 3 내지 65 중량%의 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 2 내지 50 중량%의 R-1132a, 2 내지 95 중량%의 R-32, 및 2 내지 96 중량%의 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 2 내지 40 중량%의 R-1132a, 4 내지 94 중량%의 R-32, 및 4 내지 94 중량%의 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 3 내지 30 중량%의 R-1132a, 10 내지 91 중량%의 R-32 및 6 내지 87 중량%의 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 4 내지 25 중량%의 R-1132a, 15 내지 88 중량%의 R-32 및 8 내지 81 중량%의 R-1234yf를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>, R-744)를 추가로 포함하되, 상기 CO<sub>2</sub>가 1 내지 30 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 CO<sub>2</sub>가 2 내지 20 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 R-1132a 및 상기 CO<sub>2</sub>가 2 내지 50 중량%의 조합된 양으로 존재하는, 조성물.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 상기 R-1132a 및 상기 CO<sub>2</sub>가 4 내지 30 중량%의 조합된 양으로 존재하는, 조성물.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 R-1132a 및 상기 CO<sub>2</sub>가 5 내지 20 중량%의 조합된 양으로 존재하는, 조성물.

#### 청구항 23

제1항에 있어서, 1,1,2-트리플루오로에텐(R-1123)을 추가로 포함하되, 상기 R-1123이 1 내지 30 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 상기 R-1123이 5 내지 20 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

#### 청구항 25

제1항에 있어서, 당해 조성물에 실질적으로 1,1,2-트리플루오로에텐(R-1123)이 없는, 조성물.

#### 청구항 26

제25항에 있어서, 당해 조성물이 1,1,2-트리플루오로에텐(R-1123)을 함유하지 않는, 조성물.

#### 청구항 27

제1항에 있어서, 명시된 구성성분들로 본질적으로 이루어진, 조성물.

#### 청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이, R-1132a 단독과 비교했을 때,

- a. 더 높은 가연성 한계;
- b. 더 높은 점화 에너지; 및/또는
- c. 더 낮은 불꽃 속도를 갖는, 조성물.

#### 청구항 29

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 주위 온도에서 불연성인, 조성물.

#### 청구항 30

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 60℃에서 불연성인, 조성물.

#### 청구항 31

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 R-410A의 부피 냉장 용량의 90% 이상인 부피 냉장 용량을 갖는, 조성물.

#### 청구항 32

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 R-410A의 성능 계수(COP)와 동등하거나 더 높은 성능 계수를 갖는, 조성물.

#### 청구항 33

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 R-32의 응축기에서의 작동 압력과 동일하거나 낮은 응축기에서의 작동 압력을 갖는, 조성물.

#### 청구항 34

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 R-32의 압축기 배출 온도보다 낮은 압축기 배출 온도를 갖는, 조성물.

#### 청구항 35

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 10K 미만의 증발기 또는 응축기에서의 온도 글라이드를 갖는, 조성물.

#### 청구항 36

제35항에 있어서, 당해 조성물이 5K 미만의 증발기 또는 응축기에서의 온도 글라이드를 갖는, 조성물.

#### 청구항 37

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 ASHRAE 표준 34에 의해 측정 시 10 cm/s 미만의 연소 속도를 갖는, 조성물.

#### 청구항 38

윤활제 및 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 조성물로서, 상기 윤활제가 미네랄 오일, 실리콘 오일, 폴리알킬 벤젠(PAB), 폴리올 에스테르(POE), 폴리알킬렌 글리콜(PAG), 폴리알킬렌 글리콜 에스테르(PAG 에스테르), 폴리비닐 에테르(PVE), 폴리(알파-올레핀) 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 조성물.

#### 청구항 39

제38항에 있어서, 상기 윤활제는 PAG 또는 POE로부터 선택되는, 조성물.

#### 청구항 40

안정화제 및 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 조성물.

#### 청구항 41

제40항에 있어서, 상기 안정화제가 디엔계 화합물, 포스페이트, 페놀 화합물 및 에폭사이드 및 이들의 혼합물로 부터 선택되는, 조성물.

#### 청구항 42

난연제 및 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 조성물.

#### 청구항 43

제42항에 있어서, 상기 난연제가 트리-(2-클로로에틸)-포스페이트, (클로로프로필) 포스페이트, 트리-(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리-(1,3-디클로로프로필)-포스페이트, 디암모늄 포스페이트, 할로겐화된 방향족 화합물, 안티몬 옥사이드, 알루미늄 트리하이드레이트, 폴리비닐 클로라이드, 플루오르화된 요오도카본, 플루오르화된 브로모카본, 트리플루오로 요오도메탄, 퍼플루오로알킬 아민, 브로모-플루오로알킬 아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

#### 청구항 44

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 함유하는 열 전달 장치.

#### 청구항 45

제44항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 냉장 장치인, 열 전달 장치.

#### 청구항 46

제44항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 주거용 또는 상업용 공기조화 시스템, 열 펌프, 또는 상업용 또는 산업용 냉장 시스템을 포함하는, 열 전달 장치.

#### 청구항 47

분무될 물질과, 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 추진제를 포함하는 분무가능한 조성물.

#### 청구항 48

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에서 정의된 조성물을 응축시키는 단계와, 그 후에 상기 조성물을 냉각될 물품 부근에서 증발시키는 단계를 포함하는, 물품의 냉각 방법.

#### 청구항 49

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 가열될 물품 부근에서 응축시키는 단계와, 그 후에 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함하는, 물품의 가열 방법.

#### 청구항 50

물품을, 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 물품의 세척 방법.

#### 청구항 51

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 함유하는 기계적 발전 장치.

#### 청구항 52

제51항에 있어서, 열로부터 일을 생성시키기 위해 랭킨 사이클(Rankine Cycle) 또는 이의 변형을 이용하도록 조

정된, 기계적 발전 장치.

#### 청구항 53

기존의 열 전달 조성물을 제거하는 단계 및 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물을 도입하는 단계를 포함하는 열 전달 장치의 개조 방법.

#### 청구항 54

제53항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 상업용 또는 산업용 냉장 장치, 열 펌프, 또는 주거용 또는 상업용 공기 조화 시스템인, 방법.

#### 청구항 55

기존의 화합물 또는 조성물을 포함하는 제품의 작동으로부터 발생하는 환경 영향의 감소 방법으로서,

상기 기존의 화합물 또는 조성물을 적어도 부분적으로 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 조성물로 대체하는 단계를 포함하는, 기존의 화합물 또는 조성물을 포함하는 제품의 작동으로부터 발생하는 환경 영향의 감소 방법.

#### 청구항 56

제55항에 있어서, 본 발명의 조성물을 사용한 결과 얻어지는 총 등가 온난화 영향 및/또는 생활 주기 탄소 생성은 상기 기존의 화합물 또는 조성물을 사용함으로써 달성된 것보다 더 낮은, 방법.

#### 청구항 57

제55항에 있어서, 공기조화, 냉장, 열 전달, 에어로졸 또는 분무가능한 추진제, 기상 유전체, 화염 진압, 용매, 세척제, 국소 마취 및 팽창 응용의 분야로부터의 제품에 대하여 수행되는, 방법.

#### 청구항 58

제55항에 있어서, 상기 제품이 열 전달 장치, 분무가능한 조성물, 용매 또는 기계적 발전 장치로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 59

제58항에 있어서, 상기 제품이 열 전달 장치인, 방법.

#### 청구항 60

제59항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 주거용 또는 상업용 공기조화 시스템, 열 펌프 또는 상업용 또는 산업용 냉장 시스템인, 방법.

#### 청구항 61

제55항에 있어서, 상기 기존의 화합물 또는 조성물이 열 전달 조성물인, 방법.

#### 청구항 62

제61항에 있어서, 상기 열 전달 조성물이 R-410A, R-454B, R-452B 및 R-32로부터 선택된 냉매인, 방법.

#### 청구항 63

삭제

#### 청구항 64

삭제

#### 청구항 65

삭제

## 청구항 66

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 R-410A와 같은 기존의 냉매에 대한 대체제로서 적합할 수 있는 조성물, 바람직하게는 열 전달 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 선행-공개된 문헌 또는 명세서 내의 임의의 배경기술의 목록 또는 고찰은 본질적으로, 문헌 또는 배경기술이 당업계의 일부이거나 보편적인 일반 지식이라는 인정으로서 간주되어서는 안 된다.

[0003] 기계적 냉장 시스템 및 관련 열 전달 장치, 예컨대 열 펌프 및 공기조화 시스템이 잘 공지되어 있다. 이러한 시스템에서, 냉매 액체는 저압에서 주위의 구역으로부터 열을 흡수하여 증발한다. 그 후에, 생성된 증기는 압축되어 응축기를 통과하고, 이 응축기에서 상기 증기는 응축되고 제2 구역으로 열을 발산하며, 응축물은 팽창 밸브를 통해 증발기로 되돌아가고, 이렇게 해서 사이클을 완료한다. 증기를 압축하고 액체를 펌핑하는 데 필요한 기계적 에너지는 예를 들어, 전동기 또는 내연 기관에 의해 제공된다.

[0004] 주거용 및 경량의 상용 공기조화 및 열 펌프 유닛은 통상적으로 불연성(non-flammable) 냉매 R-410A, R-32(디플루오로메탄) 및 R-125(펜타플루오로에탄)의 혼합물로 충전된다. 이 냉매를 이용하면, 시스템 효율이 높아지고, 따라서 에너지 소비가 낮아지지만, R-410A의 온실(또는 글로벌) 온난화 가능성(GWP)이 높다(2100, IPCC AR4 데이터 세트 이용).

[0005] R-32(디플루오로메탄)는 R-410A의 대안으로서 제안되어왔다. R-32는 약 가연성 물질로서 분류된다(ASHRAE 분류 시스템을 이용시 "2L"). 이것은 적절히 고안된 장비에서 R-410A와 비슷한 에너지 효율을 제공하고, 675의 GWP를 갖는다.

[0006] 그러나, R-32는 다수의 단점이 있다: 이것의 압출기 배출 온도는 R-410A보다 현저히 높고, 이것의 작동 압력도 또한 R-410A보다 높을 수 있다. 예를 들어 "요구 냉각" 또는 액체 주입 기술을 이용함으로써 이러한 높은 배출 온도를 보상하는 것이 가능하다. 그러나, 이것들은 시스템의 용량(capacity) 및 에너지 효율을 감소시킬 수 있다. R-32의 추가 단점은 이것의 GWP(675)가 하이드로플루오로올레핀 냉매, 예컨대 테트라플루오로프로펜 또는 탄화수소, 예컨대 프로판의 GWP와 비교할 때 여전히 높다는 점이다.

[0007] R-32와 R-1234yf(2,3,3,3-테트라플루오로프로펜) 또는 R-1234ze(E)(E-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜)의 2원(binary) 블렌드, 및 R-32, 테트라플루오로프로펜(R-1234ze(E) 또는 R-1234yf) 및 제3 구성성분의 3원(ternary) 블렌드가 또한 대체 유체로서 제안되었다. 이러한 유체의 예에는, GWP가 466인 R-32/R-1234yf(68.9%/31.1%)의 2원 혼합물인 R-454B, 및 GWP가 698인 R-32/R-125/R-1234yf(67%/7%/26%)의 3원 혼합물인 R-452B가 포함된다. 이들 유체는 R-410에 비해 감소된 GWP를 갖고, 감소된 배출 온도를 제공할 수 있다. 그러나, 이들의 GWP 값은 R-32와 비슷하고, 하이드로플루오로-올레핀 냉매 또는 탄화수소의 GWP와 비교했을 때 여전히 높다.

[0008] 대안적인 저온 냉매를 구할 때, 몇몇의 다른 요인들이 또한 고려되어야 한다. 먼저, 유체가 기존 장비에서 개조(retrofit) 또는 변환 유체로서 이용되거나, 또는 본질적으로 변경되지 않은 R-410A 시스템 설계를 이용하는 새로운 장비로의 "드롭-인(drop-in)"으로서 이용되는 경우, 기존의 설계는 불연성 유체의 사용을 기반으로 할 것이기 때문에, 불연성이 크게 요구된다.

[0009] 대체 유체가 완전히 새로운 시스템 설계에서 활용된다면, 가연성 정도는 용인가능할 수 있지만, 고 가연성 유체의 사용은 위험을 완화하기 위해 비용이 부과되고 성능이 저하될 수 있다. 시스템에서 허용가능한 충전 크기(냉매 질량)가 또한 유체의 가연성 분류에 의해 지배받으며, 에탄과 같은 3급 유체가 가장 엄격하게 제한된다. 이 경우, 더 약한 가연성 특징이 더 큰 시스템 충전을 허용할 수 있기 때문에 매우 바람직하다.

[0010] 셋째로, 이러한 유체의 전형적인 적용은 통상 건물에 설치되어 있는 잔류 또는 상업용 공기조화 및 열 펌프 유



닛에 있다. 따라서, 유체의 특징으로서 독성이 허용가능하게 낮은 것이 바람직하다.

[0011] 추가로, 부피 용량(주어진 크기의 압축기에 의해 달성될 수 있는 냉각력의 측정) 및 에너지 효율이 중요하다.

[0012] 따라서, 허용가능한 냉장 성능, 가연성 특징 및 독성을 보유하면서, (냉매 누출의 환경 영향을 감소시키기 위하여) 낮은 GWP와 같은 개선된 특성을 갖는 대체 냉매를 제공할 필요가 있다. 또한, 변형이 거의 없거나 전혀 없는 냉장 장치와 같은 기존 장치에서 사용될 수 있는 대체 냉매를 제공하는 필요성이 존재한다.

[0013] 보다 구체적으로, 압축기 배출 온도가 R-452B 또는 R-454A의 것과 필적하지만, GWP는 R-32의 것보다는 훨씬 낮은, R-410A와 유사한 성능(용량 및 에너지 효율, COP로 표시)을 갖는 냉매 블렌드를 찾는 것이 유리할 것이다. R-32 및 R-454B는 둘 다 약 가연성 블렌드로 간주되기 때문에(ASHRAE 표준 34에 따르면 가연성 등급 "2L"), 이렇게 낮은-GWP 블렌드는 가연성 등급 2L인 것이 또한 바람직하다.

### 발명의 내용

[0014] 본 발명은 1,1-디플루오로에텐(R-1132a), 디플루오로메탄(R-32), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(R-1234yf), 선택적으로 이산화탄소(CO<sub>2</sub>, R-744), 및, 선택적으로, 1,1,2-트리플루오로에텐(R-1123)을 포함하는 조성물을 제공함으로써, 상기 및 기타 결함 및 상기의 요구를 다룬다. 이러한 조성물은 이하 본 발명의 조성물로서 지칭된다.

[0015] 본 발명의 조성물은 전형적으로 약 1 또는 2 또는 3 또는 4 내지 약 60 중량%의 R-1132a를 함유한다. 유리하게, 이러한 조성물은 약 1 또는 2 또는 3 또는 4 내지 약 50 중량%의 R-1132a, 예컨대 약 1 또는 2 또는 3 또는 4 내지 약 40 중량%의 R-1132a, 예를 들어 약 1 또는 2 또는 3 또는 4 내지 약 30 중량%의 R-1132a를 포함한다. 알맞게는, 본 발명의 조성물은 약 1 또는 2 또는 3 또는 4 내지 약 25 중량%의 R-1132a, 예컨대 2 내지 약 20 중량%의 R-1132a, 예를 들어 3 또는 4 내지 약 20 중량%의 R-1132a를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 조성물은 약 5 내지 약 20 중량%의 R-1132a를 포함한다.

[0016] 본 발명의 조성물은 전형적으로 약 1 내지 약 99 중량%의 R-32 또는 약 2 내지 약 98 중량%의 R-32를 함유한다. 유리하게, 이러한 조성물은 약 2 내지 약 95 중량%의 R-32, 예컨대 약 3 내지 약 95 중량%의 R-32를 포함한다. 알맞게는, 본 발명의 조성물은 약 5 내지 약 90 중량%의 R-32, 예컨대 약 5 내지 약 85 중량%의 R-32, 예를 들어 약 10 내지 약 80 중량%의 R-32를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 조성물은 약 15 내지 약 75 중량%의 R-32, 예컨대 약 15 내지 약 70 중량%의 R-32를 포함한다.

[0017] 본 발명의 조성물은 전형적으로 약 1 내지 약 99 중량%의 R-1234yf 또는 약 2 내지 약 98 중량%의 R-1234yf를 함유한다. 유리하게, 이러한 조성물은 약 2 내지 약 90 중량%의 R-1234yf, 예컨대 5 내지 약 90 중량%의 R-1234yf를 포함한다. 알맞게는, 본 발명의 조성물은 약 7 내지 약 85 중량%의 R-1234yf, 예컨대 약 8 내지 약 80 중량%의 R-1234yf를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 조성물은 약 10 내지 약 75 중량%의 R-1234yf, 예컨대 약 10 내지 약 70 중량%의 R-1234yf, 예를 들어 약 10 내지 약 65 중량%의 R-1234yf를 포함한다.

[0018] 알맞게는, 본 발명의 조성물은 약 1 내지 약 60 중량%의 R-1132a, 약 1 내지 약 99 중량%의 R-32, 및 약 1 내지 약 99 중량%의 R-1234yf를 포함한다. 이러한 조성물은 전형적으로 약 1 내지 약 50 중량%의 R-1132a, 약 2 내지 약 97 중량%의 R-32, 및 약 2 내지 약 97 중량%의 R-1234yf를 함유한다.

[0019] 알맞게는, 본 발명의 조성물은 약 2 내지 약 60 중량%의 R-1132a, 약 1 내지 약 97 중량%의 R-32, 및 약 1 내지 약 97 중량%의 R-1234yf를 포함한다. 이러한 조성물은 전형적으로 약 2 내지 약 50 중량%의 R-1132a, 약 2 내지 약 96 중량%의 R-32, 및 약 2 내지 약 96 중량%의 R-1234yf를 함유한다.

[0020] 유리하게, 본 발명의 조성물은 약 1 내지 약 40 중량%의 R-1132a, 약 5 내지 약 90 중량%의 R-32, 및 약 5 내지 약 90 중량%의 R-1234yf; 또는 약 2 내지 약 40 중량%의 R-1132a, 약 5 내지 약 90 중량%의 R-32, 및 약 5 내지 약 90 중량%의 R-1234yf; 또는 약 2 내지 약 40 중량%의 R-1132a, 약 4 내지 약 94 중량%의 R-32, 및 약 4 내지 약 94 중량%의 R-1234yf를 포함한다.

[0021] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 약 3 내지 약 20 중량%의 R-1132a, 약 10 내지 약 80 중량%의 R-32 및 약 10 내지 약 75 중량%의 R-1234yf; 또는 약 3 내지 약 30 중량%의 R-1132a, 약 10 내지 약 91 중량%의 R-32 및 약 6 내지 약 87 중량%의 R-1234yf를 포함한다.

[0022] 알맞게는, 본 발명의 조성물은 약 5 내지 약 20 중량%의 R-1132a, 약 20 내지 약 70 중량%의 R-32 및 약 10 내지 약 65 중량%의 R-1234yf; 또는 약 4 내지 약 25 중량%의 R-1132a, 약 15 내지 약 88 중량%의 R-32 및 약 8

내지 약 81 중량%의 R-1234yf를 포함한다.

- [0023] 상기 기술된 조성물 중 임의의 것은 추가적으로 이산화탄소(R-744, CO<sub>2</sub>)를 함유할 수 있다. R-744 첨가는 기상에서 R-1132a를 감소시켜 기상의 잠재적 가연성을 감소시키는 장점을 가지지만, 압축기 배출 온도 및 온도 글라이드(temperature glide)를 증가시키는 경향이 있다.
- [0024] 존재하는 경우, 본 발명의 조성물은 전형적으로 약 1 내지 약 20 중량% CO<sub>2</sub>를 함유한다. 바람직하게는, 이러한 조성물은 약 2 내지 약 15 중량% CO<sub>2</sub>를 함유한다. 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물은 R-1132a 및 CO<sub>2</sub>를 약 2 내지 약 50 중량%, 예컨대 약 2 내지 약 40 중량%, 예를 들어 약 4 내지 약 30 중량%, 예를 들어 약 5 내지 약 20 중량%의 조합된 양으로 함유한다.
- [0025] 상기 기술된 조성물의 임의의 것은 추가적으로 1,1,2-트리플루오로에텐(R-1123)을 함유할 수 있다. 본 발명의 조성물에서 R-1123을 이용하는 장점은 R-32와 유사한 용량을 제공하나 무시해도 될 정도의 GWP를 갖는다는 점이다. R-1123 부분을 혼입함으로써, R-410A와 유사한 용량을 갖는 조성물의 총 GWP는, 일정한 비율의 R-1132a 및 R-1234yf로 하는 동등한 3원 R-1132a/R-32/R-1234yf 조성물에 비해 감소될 수 있다. R-1123은 본 발명의 조성물에서 오직 희석된 구성성분으로서만 안전하게 사용될 수 있다. 전형적으로 조성물에서 R-1123의 비율은, 제형화된 본 발명의 조성물에서 또는 이것의 최악의 경우 분류된 조성물(fractionated composition)에서 (ASHRAE 표준 34 부록 B에서 정의된 바와 같음) R-1123의 최대 몰 농도가 40% 미만이어야 할 정도의 비율이다.
- [0026] 존재하는 경우, 본 발명의 조성물은 전형적으로 약 1 내지 약 30 중량%의 R-1123; 또는 약 5 내지 약 30 중량%의 R-1123을 함유한다. 바람직하게는, 이러한 조성물은 약 5 내지 약 20 중량%의 R-1123, 예컨대 약 5 내지 약 15 중량%, 예를 들어 약 5 내지 약 10 중량%의 R-1123을 함유한다.
- [0027] 대안적으로, 본 발명의 조성물은 약 8 또는 약 7 또는 약 6 또는 약 5 중량% 미만의 R-1123, 예컨대 약 4 또는 약 3 중량% 미만의 R-1132a, 예를 들어 약 2 또는 약 1 중량% 미만의 R-1123을 함유한다. 바람직하게는, 이러한 조성물은 실질적으로 R-1123이 없다. 유리하게, 본 발명의 조성물은 (쉽게 검출가능한) R-1123을 함유하지 않는다.
- [0028] 임의의 상기 기술된 조성물은 추가로 탄화수소를 함유할 수 있다. 유리하게, 탄화수소는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물(들)이다: 에탄, 프로판, 프로펜, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄 및 이들의 혼합물. 이론에 구애받지 않고, 에탄 및/또는 추가적인 탄화수소 화합물을, 존재하는 경우에, 포함하게 되면 오일 혼화성, 용해도 및/또는 복귀 특성을 강화시킬 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 조성물은 약 1 내지 약 20 중량% 탄화수소 성분, 예컨대 약 1 내지 약 10 중량%, 예를 들어 약 1 내지 약 5 중량%를 함유한다.
- [0029] 일 실시형태에서, 조성물은 본질적으로, 언급된 구성성분들로 이루어질 수 있다. "본질적으로 이루어지다"라는 용어란, 본 발명자들은, 본 발명의 조성물이 실질적으로 다른 구성성분을 함유하지 않고, 특히 열 전달 조성물에 사용되는 것으로 공지된 (하이드로)(플루오로)화합물(예를 들어 (하이드로)(플루오로)알칸 또는 (하이드로)(플루오로)알켄)을 추가로 함유하지 않는다는 의미를 포함한다. 용어 "이루어지다"는 "본질적으로 이루어지다"의 의미 내에 포함된다.
- [0030] 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물에는 열 전달 특성을 갖는 임의의 구성성분(명시된 구성성분 이외의 구성성분)이 실질적으로 없다. 예를 들어, 본 발명의 조성물에는 임의의 다른 하이드로플루오로카본 화합물이 실질적으로 없을 수 있다.
- [0031] "실질적으로 아니며" 및 "실질적으로 없는"이란, 본 발명자들은, 본 발명의 조성물이 언급된 구성성분을 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하, 바람직하게는 0.4 중량%, 0.3 중량%, 0.2 중량% 또는 0.1 중량% 이하로 함유함을 의미한다.
- [0032] 본원에서 모든 화학물질은 상업적으로 입수 가능하다. 예를 들어, 플루오로화합물질은 Apollo Scientific(UK)사로부터 취득될 수 있고, 이산화탄소는 액화 가스 공급업체, 예컨대 Linde AG사로부터 취득될 수 있다.
- [0033] 본원에 사용된 바와 같이, 청구항을 포함하여 본원에서 조성물에서 언급된 모든 % 양은 다르게 언급되지 않는 한, 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의한 것이다.
- [0034] 중량%로 표현된 구성성분의 양의 수치와 관련하여 사용된 바와 같이 용어 "약"이란, 본 발명자들은  $\pm 0.5$  중량%, 예를 들어,  $\pm 0.5$  중량%의 의미를 포함한다.
- [0035] 의심의 여지를 없애기 위해, 본원에서 기재된 본 발명의 조성물에서 구성성분의 양의 범위에 대한 언급된 상한

값 및 하한값은 임의의 방식으로 상호교환적일 수 있되, 단, 생성된 범위는 본 발명의 가장 넓은 범위 내에 포함되는 것으로 이해된다.

- [0036] 본 발명의 조성물은 제로(zero) 오존 파괴능(ozone depletion potential)을 가진다.
- [0037] 전형적으로, 본 발명의 조성물은 약 650 미만, 예컨대 약 600 미만, 예를 들어 약 500 미만의 GWP를 갖는다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 약 480 미만, 예컨대 약 450 미만, 예를 들어 약 400 미만의 GWP를 갖는다.
- [0038] 전형적으로, 본 발명의 조성물은 R-1132a와 비교했을 때 감소된 가연성 유해성(hazard)을 가진다.
- [0039] 가연성은 2004년도 Addendum 34p에 따라 시험 방법과 함께 ASTM 표준 E-681을 통합하는 ASHRAE 표준 34에 따라 결정될 수 있으며, 상기 문헌의 전체 내용은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0040] 일 양태에서, 본 조성물은 R-1132a 단독과 비교하여 (a) 더 높거나 더 낮은 가연성 한계; (b) 더 높은 점화 에너지(이따금 자기 점화 에너지 또는 열분해로 지칭됨); 또는 (c) 더 낮은 불꽃 속도(flame velocity) 중 하나 이상을 가진다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 하기 측면 중 하나 이상에서 R-1132a과 비교하여 덜 가연성이다: 23℃에서 더 낮은 가연성 한계; 60℃에서 더 낮은 가연성 한계; 23℃ 또는 60℃에서 가연성 범위의 폭; 자기 점화 온도(열적 분해 온도); 건조 공기에서의 최소 점화 에너지 또는 불꽃 속도(flame speed). 가연성 한계는 ASHRAE-34에 명시된 방법에 따라 결정되고, 자기 점화 온도는 ASTM E659-78의 방법에 의해 500 ml 유리 플라스크 내에서 결정된다.
- [0041] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 조성물은 불연성이다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 ASHRAE-34 방법을 사용하여 60℃의 시험 온도에서 불연성이다. 유리하게는, 약 -20℃ 내지 60℃ 사이의 임의의 온도에서 본 발명의 조성물과 평형으로 존재하는 증기들의 혼합물 또한, 불연성이다.
- [0042] 일부 적용에서, 제제가 ASHRAE-34 방법에 의해 불연성인 것으로 분류되는 것이 필요하지 않을 수 있다. 예를 들어, 냉장 장비 충전물을 주위로 누출시킴으로써 가연성 혼합물을 만드는 것이 물리적으로 가능하지 않다면, 가연성 한계가 적용에서 사용하기에 안전하게 만들 정도로 공기 중에서 충분히 감소될 유체를 개발하는 것이 가능하다.
- [0043] 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물은 ASHRAE 표준 34 분류 방법에 따라 1 또는 2L로서 분류 가능한 가연성을 가지며, 이는 불연성(등급 1) 또는 10 cm/s보다 낮은 불꽃 속도를 갖는 약하게 가연성인 유체(등급 2L)를 가리킨다.
- [0044] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 약 10K 미만, 보다 더욱 바람직하게는 약 5K 미만, 보다 더욱 바람직하게는 약 1K 미만의 증발기 또는 응축기 내 온도 글라이드를 갖는다.
- [0045] 본 발명의 조성물은 낮은 가연성/불연성, 저 GWP, 개선된 윤활제 혼화성 및 개선된 냉장 성능 특성의 완전히 예상하지 못한 조합을 보이는 것으로 여겨진다. 이들 냉장 성능 특성의 일부는 하기에서 더 자세히 설명된다.
- [0046] 본 발명의 조성물은 전형적으로 R-410A의 것의 80% 이상, 적어도 R-410A의 것의 85%이상인 부피 냉장 용량을 가진다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 R-410A의 것의 90% 이상, 예를 들어 R-410A의 것의 약 95% 내지 약 130%인 부피 냉장 용량을 가진다.
- [0047] 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물의 사이클 효율[성능 계수(COP: Coefficient of Performance)]은 R-410A의 약 7% 이내, 예컨대 R-410A의 5% 이내이다. 바람직하게는, 사이클 효율은 R-410A와 동등하거나 또는 그보다 더 크다.
- [0048] 알맞게는, 본 발명의 조성물의 압축기 배출 온도는, 상기 조성물이 대체하는 기존의 냉매 유체(예를 들어 R-410A 또는 R-32)의 약 15K 이내, 바람직하게는 약 10K 또는 심지어 약 5K 이내이다. 유리하게는, 본 발명의 조성물의 압축기 배출 온도는 R-32의 것보다 낮다.
- [0049] 알맞게는, 본 발명의 조성물을 함유하는 응축기의 작동 압력은 R-32를 함유하는 압축기의 것보다 낮다.
- [0050] 본 발명의 조성물은 전형적으로 기존의 설계의 장비에 사용하기에 적합하고, 구축된 HFC 냉매와 함께 현재 사용되는 모든 등급의 윤활제와 상용적이다. 이들은 선택적으로, 적절한 첨가제의 사용에 의해 안정화되거나 미네랄 오일과 상용적으로 될 수 있다.
- [0051] 바람직하게는, 열 전달 장비에 사용될 때, 본 발명의 조성물은 윤활제와 조합된다.
- [0052] 알맞게는, 윤활제는 미네랄 오일, 실리콘 오일, 폴리알킬 벤젠(PAB), 폴리올 에스테르(POE), 폴리알킬렌 글리콜

(PAG), 폴리알킬렌 글리콜 에스테르(PAG 에스테르), 폴리비닐 에테르(PVE), 폴리(알파-올레핀) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. PAG 및 POE는 본 발명의 조성물에 대해 현재 바람직한 윤활제이다.

[0053] 유리하게는, 윤활제는 안정화제를 추가로 포함한다.

[0054] 바람직하게는, 안정화제는 디엔계 화합물, 포스페이트, 페놀 화합물 및 에폭사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0055] 알맞게는, 본 발명의 조성물은 난연제와 조합될 수 있다.

[0056] 유리하게는, 난연제는 트리-(2-클로로에틸)-포스페이트, (클로로프로필) 포스페이트, 트리-(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리-(1,3-디클로로프로필)-포스페이트, 디암모늄 포스페이트, 다양한 할로겐화된 방향족 화합물, 안티몬 옥사이드, 알루미늄 트리하이드레이트, 폴리비닐 클로라이드, 플루오르화된 요오도카본, 플루오르화된 브로모카본, 트리플루오로 요오도메탄, 퍼플루오로알킬 아민, 브로모-플루오로알킬 아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0057] 일 실시형태에서, 본 발명은 본 발명의 조성물을 포함하는 열 전달 장치를 제공한다. 바람직하게는, 열 전달 장치는 냉장 장치이다.

[0058] 알맞게는, 열 전달 장치는 주거용 또는 상업용 공기조화 시스템, 열 펌프 또는 상업용 또는 산업용 냉장 시스템이다.

[0059] 본 발명은 또한, 본원에 기재된 바와 같은 열 전달 장치(예를 들어 냉장 시스템)에서 본 발명의 조성물의 용도를 제공한다.

[0060] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명의 조성물을 포함하는 추진제 및 분무될 물질을 포함하는 분무가능한 조성물이 제공된다.

[0061] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 물품을 냉각시키는 방법이 제공되며, 상기 방법은 본 발명의 조성물을 응축시키는 단계, 및 이후에 상기 조성물을 냉각될 물품 부근에서 증발시키는 단계를 포함한다.

[0062] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 물품을 가열하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 본 발명의 조성물을 가열될 물품 부근에서 응축시키는 단계, 및 이후에 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함한다.

[0063] 삭제

[0064] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 물품을 세척하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 상기 물품을 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0065] 삭제

[0066] 삭제

[0067] 본 발명의 추가 양태에 따르면, 본 발명의 조성물을 함유하는 기계적 발전 장치가 제공된다.

[0068] 바람직하게는, 상기 기계적 발전 장치는 랭킨 사이클(Rankine Cycle) 또는 이의 변형을 이용하여 열로부터 일을 생성하도록 구성된다.

[0069] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 열 전달 장치를 개조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 기존의 열 전달 유체를 제거하는 단계, 및 본 발명의 조성물을 도입하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 열 전달 장치는 냉장 장치, 예컨대 초저온 냉장 시스템이다. 유리하게는, 상기 방법은 온실 가스(예를 들어 이산화탄소) 배출권(emission credit)의 할당량을 수득하는 단계를 추가로 포함한다.

[0070] 상기 기재된 개조 방법에 따르면, 기존의 열 전달 유체는 본 발명의 조성물을 도입하기 전에 열 전달 장치로부터 완전히 제거될 수 있다. 기존의 열 전달 유체는 또한 열 전달 장치로부터 부분적으로 제거되고, 뒤이어 본 발명의 조성물을 도입할 수 있다.

[0071] 본 발명의 조성물은 또한 R-1132a, R-32, R-1234yf(및 선택적 구성성분, 예컨대 R-744, R-1123, 탄화수소, 윤



활제, 안정화제, 또는 추가의 난연제)를 원하는 비율로 혼합함으로써 간단히 제조될 수 있다. 그 후에, 상기 조성물은 열 전달 장치에 첨가될 수 있다(또는 본원에 정의된 바와 같이 임의의 다른 방식으로 사용될 수 있음).

[0072] 본 발명의 추가의 양태에서, 기존의 화합물 또는 조성물을 포함하는 제품의 작동으로부터 발생하는 환경 영향을 감소시키는 방법이 제공되며, 상기 방법은 적어도 부분적으로 기존의 화합물 또는 조성물을 본 발명의 조성물로 대체하는 단계를 포함한다.

[0073] 환경 영향이란, 본 발명자들은 제품의 작동을 통한 온실 가온 가스(greenhouse warming gas)의 발생 및 배출을 포함한다.

[0074] 상기 언급된 바와 같이, 이러한 환경 영향은 누출 또는 다른 손실로부터 유의한 환경 영향을 갖는 화합물 또는 조성물의 배출을 포함할 뿐만 아니라, 이의 가용 시간(working life)에 걸쳐 장치에 의해 소모되는 에너지로부터 발생하는 이산화탄소의 배출을 포함하는 것으로 여겨질 수 있다. 이러한 환경 영향은 총 등가 온난화 영향(TEWI: Total Equivalent Warming Impact)으로서 공지된 측정에 의해 정량화될 수 있다. 이러한 측정은 예를 들어, 슈퍼마켓 냉장 시스템을 포함하여 소정의 정지식 냉장 및 공기조화 장비의 환경 영향의 정량화에 사용되어 왔다.

[0075] 나아가, 이러한 환경 영향은 화합물 또는 조성물의 합성 및 제조로부터 발생하는 온실 가스의 배출을 포함하는 것으로 여겨질 수 있다. 이러한 경우, 제조 배출은 에너지 소모 및 직접적인 손실 효과에 더해져서, 생활 주기 탄소 생성(LCCP: Life-Cycle Carbon Production)으로 공지된 측정을 산출한다. LCCP의 용도는 차량 공기조화 시스템의 환경 영향을 평가하는 데 있어서 보편적이다.

[0076] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 조성물의 사용은 기존의 화합물 또는 조성물의 사용에 의해 달성되는 것보다 더 낮은 총 등가 온난화 영향, 및/또는 더 낮은 생활 주기 탄소 생성을 갖는 장비를 초래한다.

[0077] 이들 방법은 예를 들어 공기조화, 냉장(예, 저온 및 초저온 냉장), 열 전달, 에어로졸, 또는 분무가능한 추진제, 기상 유전체(dielectric), 화염 진압, 용매(예, 향료 및 방향용 담체), 세척제, 국소 마취 및 팽창 응용의 분야에서 임의의 적합한 제품 상에서 행해질 수 있다. 바람직하게는, 상기 분야는 냉장이다.

[0078] 적합한 제품의 예는 열 전달 장치, 분무가능한 조성물, 용매, 및 기계적 발전 장치를 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 제품은 열 전달 장치, 예컨대 냉장 장치이다.

[0079] 기존의 화합물 또는 조성물은, GWP 및/또는 TEWI 및/또는 LCCP에 의해 측정된 바와 같이, 이것을 대체하는 본 발명의 조성물보다 높은 환경 영향을 가진다. 기존의 화합물 또는 조성물은 플루오로카본 화합물, 예컨대 퍼플루오로-, 하이드로플루오로-, 클로로플루오로- 또는 하이드로클로로플루오로-카본 화합물을 포함할 수 있거나, 이는 플루오르화된 올레핀을 포함할 수 있다.

[0080] 바람직하게는, 기존의 화합물 또는 조성물은 열 전달 화합물 또는 조성물, 예컨대 냉매이다. 대체될 수 있는 냉매의 예는 R-410A, R454B, R-452B 및 R-32, 바람직하게는 R-410A를 포함한다.

[0081] 임의의 양의 기존의 화합물 또는 조성물이 대체되어, 환경 영향을 감소시킬 수 있다. 이는 대체되는 기존의 화합물 또는 조성물의 환경 영향 및 본 발명의 조성물의 대체의 환경 영향에 의존할 수 있다. 바람직하게는, 제품 내의 기존의 화합물 또는 조성물은 본 발명의 조성물에 의해 완전히 대체된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0082] 본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 예시된다.

#### [0083] 실시예

[0084] R-1132a, R-32 및 R-1234yf의 3원 혼합물

[0085] 증기 압축기 냉장 또는 공기조화 사이클에서 R-1132a 또는 CO<sub>2</sub>를 포함하는 조성물의 성능을 추정할 수 있도록 열역학적 모델을 구축하였다. R-1132a의 임계 온도는 약 30℃이고, CO<sub>2</sub>의 임계 온도는 약 31℃이고; 양자 모두는 30 내지 60℃ 범위일 수 있는 R-410A의 많은 응용 분야에서 경험하는 응축 온도보다 낮다. 따라서, 혼합물 내 일부 구성성분들의 임계 온도보다 높은 온도에서 혼합물의 증기-액체 평형을 예측할 수 있는 열역학적 모델을 개발했다.

[0086] 선택된 모델은 혼합물의 열역학적 특성의 산출을 위해 Peng-Robinson 상태 방정식을 이용했다. 혼합물들의 증기

-액체 평형(VLE; vapour-liquid equilibrium)을, 본원에서 참고로 포함하고 있는 문헌[Orbey, H., & Sandler, S. (1998), Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equations of State and their Mixing Rules, Cambridge: Cambridge University Press]에 기술된 바와 같이 Wong 및 Sandler의 혼합 규칙과 결합된 Peng-Robinson 상태 방정식을 사용하여 연관성을 나타냈다. 이런 유형의 열역학적 모델은 냉매 혼합물의 VLE를 모델링하는 데 있어서(문헌[Shiflett, M., & Sandler, S. (1998), Modeling Fluorocarbon Vapor-Liquid Equilibria using the Wong-Sandler Model, Fluid Phase Equilibria, 145-162], 본원에 참조로 포함됨) 및 혼합물에서 종들 중 하나가 그것의 임계 온도 이상인 상기 혼합물의 VLE를 모델링하는 데 있어서(문헌[Valtz, A., Coquelet, C., & Richon, D. (2007), Vapor-liquid equilibrium data for the hexafluoroethane + carbon dioxide system at temperatures from 253 to 297K and pressures up to 6.5MPa, Fluid Phase Equilibria, 179-185], 본원에 참조로 포함됨) 성공적으로 사용되어 왔다. Wong-Sandler 모델은 또한 액체 상의 자유 에너지의 모델을 상태 방정식 파라미터(parameter)에 결합함으로써, 혼합물 파라미터의 회귀에 사용된 실험 데이터를 생성하는 데 사용된 것보다 더 높은 온도 및 압력에서 혼합물 VLE를 안정적으로 예측 가능하게 하였다. 이는 고려된 혼합물에 대한 증기 압축 사이클 성능의 추정에 적합하다.

[0087] 이 작업에서, Wong-Sandler 혼합 규칙이 NRTL(non-random two-liquid) 모델과 함께 사용되어 액체 상의 자유 에너지를 나타내었다. 구성성분 증기압을 정확하게 나타내기 위해, 각 혼합물 구성성분에 대한 Peng-Robinson 방정식의 파라미터를 Mathias 및 Copeman의 온도 상관관계를 사용하게끔 수정했다.

[0088] Wong-Sandler/NRTL 모델의 상호작용 파라미터는, R-1132a와 CO<sub>2</sub>, R-32 및 R-1234yf의 2원 혼합물에 대한 증기 액체 평형의 실험 측정에 회귀되었다. 사용된 실험 측정의 온도 범위는 R-1132a/CO<sub>2</sub> 및 R-1132a/R-32 혼합물의 경우 -55 내지 +10℃, R-1132a/R-1234yf 혼합물의 경우 -40 내지 +40℃로 다양하였다. 이들 혼합물 및 R1234yf와 R-32 및 CO<sub>2</sub>의 2원 혼합물에 대한 데이터는 정적-합성 평형 셀을 이용하여 측정되었다.

[0089] 문헌 데이터가 또한 R-32와 CO<sub>2</sub>의 VLE에 대해(문헌[Rivollet, F., Chapoy, C., Coquelet, C., & Richon, D. (2004), Vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) + difluoromethane (R32) system at temperatures form 283.12 to 343.25 K and pressures up to 7.46 MPa, Fluid Phase Equilibria, 95-101], 본원에 참조로 포함됨)(문헌[Adams RA, Stein FP. (1971), Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide-difluoromethane System, Journal of Chemical Engineering Data, 1146-149.], 본원에 참조로 포함됨) 및 R-1234yf와 CO<sub>2</sub>의 VLE에 대해(문헌[Juntarachat, N. et al. (2014), Experimental measurements and correlation of vapor-liquid equilibrium and critical data for the CO<sub>2</sub>+R1234yf and CO<sub>2</sub>+R1234ze(E) binary mixtures, International Journal of Refrigeration, 141-152], 본원에 참조로 포함됨) 이용가능했으며, 파라미터 회귀에 이용되었다.

[0090] 사이클 모델링을, AHRI의 저(Low)-GWP 대체 냉매 평가 프로그램에 의해 제안된 모델링 매트릭스로부터 상태 포인트를 이용하여 수행했다. 사용된 조건을 하기 표1에 제공한다:

# 표 1

표 1: R-1132a/R-32/R-124yf 3 원 시스템 모델링을 위한 사이클 조건

모델링을 위한 사이클 조건		R410A
평균 응축기 온도	℃	37.8
평균 증발기 온도	℃	4.4
응축기 과냉각(subcooling)	K	5.6
증발기 과열	K	5.6
증발기 압력 강하	Bar	0.00
흡인 라인 압력 강하	Bar	0.00
응축기 압력 강하	Bar	0.00
응축기 흡인 과열	K	0.00
등엔트로피 효율(isentropic efficiency)		70.0%

[0091]

[0092] 열역학적 모델이 합리적인 결과를 제공하는지 검증하기 위해, 산업 표준 NIST REFPROP9.1 프로그램을 이용하여

R-410A에 대한 사이클 성능을 시뮬레이션함으로써 비교를 수행했다. Mexichem 열역학 모델을 이어서 사용하여 사이클 성능을 계산하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

표 2: REFPROP 및 Mexichem 열역학적 모델 결과의 비교

결과		REFPROP	MEXICHEM
COP		4.8	4.8
부피 용량	$\text{kJ/m}^3$	5999	5996
압력비		2.5	2.5
압축기 배출 온도	$^{\circ}\text{C}$	66.6	69.3
증발기 투입구 압력	Bar	9.2	9.3
응축기 투입구 압력	Bar	22.9	22.9
증발기 투입구 온도	$^{\circ}\text{C}$	4.4	4.4
증발기 글라이드 (아웃-인)	K	0.1	0.1
응축기 글라이드 (인-아웃)	K	0.1	0.1

R-32 및 R-454B의 성능에 대한 비교 계산을 먼저 모델을 이용하여 수행하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

표 3: R-410A 에 상대적인 R-32 및 R-454B 의 냉장 성능 모델링 데이터

파라미터	단위	R410A	R32	R-454B
성능 계수(COP)		4.85	4.89	5.06
부피 냉각 용량	$\text{kJ/m}^3$	5996	6490	5823
배출 온도	$^{\circ}\text{C}$	69.3	88.6	74.9
응축기 압력	bar	22.9	23.5	21.1
증발기 압력	bar	9.3	9.4	8.6
압력비		2.45	2.51	2.46
응축기 글라이드	K	0.2	0.0	1.4
증발기 글라이드	K	0.1	0.0	1.5
기준 대비 COP		100%	101%	104%
기준 대비 용량		100%	108%	97%
기준과의 배출 온도 차이		0	19.4	5.7
GWP		2100	675	466

다음으로, 5-20%의 R-1132a 및 20-70%의 R-32 범위의 일련의 R-1132a/R-32/R-1234yf 조성물을 분석하였다. 그 결과를 하기 표 4 내지 표 7에 나타낸다. 각 구성성분의 조성은 이들 표에서 중량 백분율로 제공된다.

표 4

표 4: 5% R-1132a를 함유하는 R-1132a/R-32/R-1234yf 3원 시스템에 대한 냉장 성능 모델링 데이터

파라미터	R-1132a R32 R1234yf									
	단위									
성능 계수(COP)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
부피 냉각 용량	30	40	50	60	70					
배출 온도	65	55	45	35	25					
응축기 압력	5.14	5.10	5.07	5.04	5.01					
증발기 압력	4843	5288	5676	6011	6290					
증발기 압력	65.2	68.3	71.2	74.1	77.2					
압력비	17.8	19.4	20.8	22.0	22.9					
응축기 클라이드	7.0	7.7	8.4	8.9	9.3					
증발기 클라이드	2.53	2.50	2.48	2.46	2.45					
	8.5	6.8	5.2	3.9	2.9					
	7.9	6.6	5.1	3.8	2.8					
기준 대비 COP	106%	105%	104%	104%	103%					
기준 대비 용량	81%	88%	95%	100%	105%					
기준과의 배출 온도 차이	-4.0	-1.0	1.9	4.8	7.9					
GWP	205	272	339	407	474					



표 4: 10% R-1132a 를 함유하는 R-1132a/R-32/R-1234yf 3 원 시스템에 대한 냉장 성능 모델링 데이터

파라미터		R-1132a									
		R32			R1234yf						
정능 계수(COP)	단위	10	30	60	5.08	5.04	5.02	5.00	10	10	10
부피 냉각 용량	kJ/m <sup>3</sup>	5275	5724	6116	5275	5724	6116	6452	50	60	70
배출 온도	°C	67.4	70.2	72.9	67.4	70.2	72.9	75.7	40	50	60
응축기 압력	bar	19.6	21.2	22.6	19.6	21.2	22.6	23.8	40	50	60
증발기 압력	bar	7.8	8.5	9.2	7.8	8.5	9.2	9.7	30	40	50
압력비		2.52	2.50	2.47	2.52	2.50	2.47	2.45	50	60	70
응축기 글라이드	K	10.0	8.0	6.3	10.0	8.0	6.3	5.0	40	50	60
증발기 글라이드	K	9.4	7.8	6.2	9.4	7.8	6.2	4.9	30	40	50
기준 대비 COP		105%	104%	103%	105%	104%	103%	103%	103%	103%	103%
기준 대비 용량		88%	95%	102%	88%	95%	102%	108%	108%	108%	108%
기준과의 배출 온도 차이		-1.8	0.9	3.6	-1.8	0.9	3.6	6.4	6.4	6.4	6.4
GWP		205	272	339	205	272	339	407	407	407	407

표 4: 15% R-1132a를 함유하는 R-1132a/R-32/R-1234yf3원 시스템에 대한 냉장 성능 모델링 데이터

파라미터	단위	VDF R32 R1234yf											
		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
성능 계수(COP)	kJ/m <sup>3</sup>	5.04	5.02	4.99	4.97	4.96	4.94						
부피 냉각 용량	°C	5181	5702	6156	6553	6889	7157						
배출 온도	bar	66.4	69.2	71.8	74.3	77.0	80						
응축기 압력	bar	19.5	21.4	23.1	24.5	25.6	26.4						
증발기 압력		7.7	8.5	9.3	10.0	10.5	10.9						
압력비		2.55	2.51	2.48	2.46	2.44	2.42						
응축기 클라이드	K	13.0	10.8	8.7	6.9	5.6	4.8						
증발기 클라이드	K	12.0	10.5	8.8	7.1	5.7	4.9						
기준 대비 COP		104%	103%	103%	102%	102%	102%						
기준 대비 용량		86%	95%	103%	109%	115%	119%						
기준과의 배출 온도 차이		-2.9	0.0	2.5	5.0	7.7	10.8						
GWP		138	205	272	339	406	474						

표 4: 20% R-1132a를 함유하는 R-1132a/R-32/R-1234yf 3원 시스템에 대한 냉장 성능 모델링 데이터

파라미터	단위	VDF											
		R32			R1234yf			20			20		
정능 계수(COP)		20	30	50	20	30	50	20	30	50	20	30	50
부피 냉각 용량	kJ/m <sup>3</sup>	4.97	6122	70.7	4.95	6122	70.7	4.93	6584	6986	4.92	7319	7580
배출 온도	°C	68.1	21.4	23.3	68.1	21.4	23.3	73.0	25.0	26.3	78.0	27.4	28.2
응축기 압력	bar	8.4	8.4	9.4	21.4	23.3	24.9	10.1	10.8	11.3	11.3	11.3	11.7
증발기 압력	bar	2.53	2.53	2.49	2.53	2.49	2.44	2.46	2.44	2.42	2.42	2.41	2.41
압력비		13.6	13.6	11.1	13.6	11.1	8.9	8.9	7.2	7.2	6.0	6.0	5.3
응축기 클라이드	K	13.1	13.1	11.3	13.1	11.3	9.3	9.3	7.6	7.6	6.4	6.4	5.7
증발기 클라이드	K												
기준 대비 COP		103%	102%	102%	103%	102%	102%	102%	102%	101%	101%	101%	101%
기준 대비 용량		93%	102%	102%	93%	102%	102%	110%	110%	117%	122%	126%	126%
기준과의 배출 온도 차이		-1.1	1.4	1.4	-1.1	1.4	1.4	3.8	3.8	6.1	8.8	11.9	11.9
GWP		138	205	205	138	205	205	272	272	339	406	474	474

[0100]

[0101] 놀랍게도, R-32 또는 R-454B보다 더 낮은 GWP를 달성하면서 R-410A와 비교시 허용가능한 성능을 제공하는 R-1132a/R-32/R-1234yf의 3원 블렌드를 제형화하는 것이 가능하다는 것을 그 결과는 보여준다.

[0102] 특히 바람직한 조성물은 "2L" 가연성을 갖는 것으로 분류될 수 있고, R-410A에 대해 설계된 시스템에서 "드롭-인" 또는 "니어 드롭-인(near drop-in)"을 바탕으로 사용될 수 있는 조성물일 것이다. 이러한 조성물은 하기의 기준을 충족해야만 하는 것으로 여겨진다:

[0103] · R-410A의 약 90% 이상의 용량

[0104] · R-410A의 것과 동일하거나 더 높은 COP

[0105] · R-32의 것과 동일하거나 더 낮은 응축기 내 작동 압력

[0106] · R-32의 것보다 더 낮은 압축기 배출 온도

[0107] · 약 10K 미만의 증발기 및 응축기에서의 온도 "글라이드"

[0108] · ASHRAE 표준 34에 따르면 10cm/s 미만의 최악의 조성물 연소 속도

[0109] 허용가능한 작동 압력 및 가연성을 제공하지만 이들 기준 전부를 충족시키는 것은 아닌 다른 조성물이 또한 적

합하게 설계된 새로운 장비에서 허용가능한 성능을 제공할 수 있다. 예를 들어, R-410A의 것의 90% 미만의 부피 용량을 갖는 블렌드가 응축기 변위 또는 응축기 속도를 증가시킴으로써 사용될 수 있다. 10K보다 더 큰 온도 글라이드를 갖는 블렌드가 응축기 및/또는 증발기의 횡역류형(cross-counterflow) 열 교환기 설계를 활용함으로써 이용될 수 있다.

[0110] 양호한 성능 특성을 갖지만 2등급 가연성을 보이는 블렌드가 충전 크기 및 적용 조건이 사용하기에 안전한 시스템에서도 사용될 수 있다.

[0111] 본 발명은 하기 청구범위에 의해 정의된다.