(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月31日(31.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/022141 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 5/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/027907

(22) 国際出願日： 2018年7月25日(25.07.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-144773 2017年7月26日(26.07.2017) JP

(71) 出願人: ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福島 正人 (**FUKUSHIMA Masato**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (**SAKURA PATENT OFFICE, P.C.**); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目１８番１４号 ヨシザワビル Tokyo (JP).

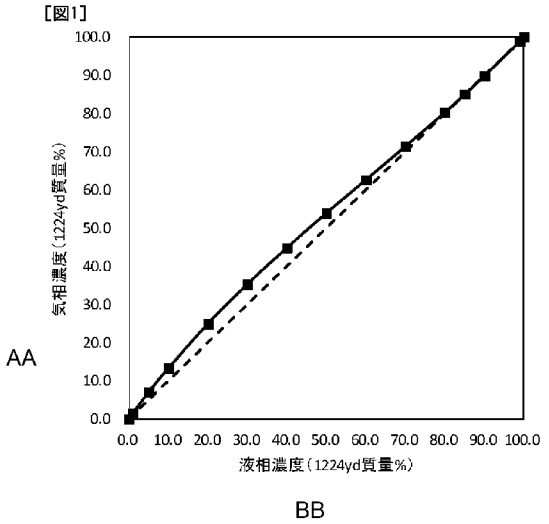
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

WO 2019/022141 A1

(54) **Title:** AZEOTROPE OR AZEOTROPIC COMPOSITION, WORKING MEDIUM FOR HEAT CYCLE, AND HEAT CYCLE SYSTEM

(54) 発明の名称： 共沸または共沸様組成物、熱サイクル用作動媒体および熱サイクルシステム

[図1]



AA Liquid phase concentration (mass% of 1224yd)
BB Gas phase concentration (mass% of 1224yd)

(57) **Abstract:** Provided are: an azeotropic composition that provides a working medium that is for a heat cycle and that undergoes little compositional change, has a small temperature gradient, and has excellent cycle performance; a working medium that is for a heat cycle and uses the azeotropic composition; and a heat cycle system. An azeotrope or an azeotropic composition that comprises 1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene and (E)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene. A working medium that is for a heat cycle and includes the azeotrope or azeotropic composition.

[続葉有]

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:組成変化が小さく、組成変化が小さく、温度勾配が小さく、サイクル性能に優れる熱サイクル用作動媒体を与える共沸様組成物、および該共沸様組成物を用いた熱サイクル用作動媒体、熱サイクルシステムの提供。１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび(Ｅ)－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンからなる共沸または共沸様組成物、これを含む熱サイクル用作動媒体。

明　細　書

発明の名称 ：

共沸または共沸様組成物、熱サイクル用作動媒体および熱サイクルシステム

技術分野

[0001] 本発明は、１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ）および（Ｅ）－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ））からなる共沸または共沸様組成物、これを用いた熱サイクル用作動媒体および熱サイクルシステムに関する。

背景技術

[0002] 従来、冷凍機用冷媒、空調機器用冷媒、発電システム（廃熱回収発電等）用作動媒体、潜熱輸送装置（ヒートパイプ等）用作動媒体、二次冷却媒体等の熱サイクルシステム用の作動媒体としては、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）、クロロジフルオロメタン等のヒドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＣ）が用いられてきた。しかし、ＣＦＣおよびＨＣＦＣは、成層圏のオゾン層への影響が指摘され、現在、規制の対象となっている。

[0003] このような経緯から、熱サイクル用作動媒体としては、ＣＦＣやＨＣＦＣに代えて、オゾン層への影響が少ない、ヒドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）が用いられるようになった。しかし、ＨＦＣは、地球温暖化の原因となる可能性が指摘されている。

[0004] そこで、近年、炭素－炭素二重結合を有しその結合が大気中のＯＨラジカルによって分解されやすいことから、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が少ない、具体的には、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が小さい作動媒体である、ヒドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）、ヒドロクロロフルオロオレフィン（ＨＣＦＯ）およびクロロフルオロオレフィン（ＣＦＯ）に

期待が集まっている。本明細書においては、特に断りのない限り飽和のＨＦＣをＨＦＣといい、ＨＦＯとは区別して用いる。また、ＨＦＣを飽和のヒドロフルオロカーボンのように明記する場合もある。

[0005] 例えば、ビルの冷暖房用、工業用の冷水製造プラントなどに用いられる遠心式冷凍機においては、用いる作動媒体がトリクロロフルオロメタン（ＣＦＣ－１１）から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）等のＨＣＦに転換され、さらに、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）等に転換されてきている（例えば、特許文献１を参照。）。

[0006] ここで、作動媒体として複数の化合物を組み合わせて用いて、より性能等を高める試みがなされている。ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）においても、ＧＷＰを低いレベルに保ちながら、他の化合物と組み合わせることで、より性能を高めることが求められていた。

[0007] 一方で、複数の化合物を含有する組成物が非共沸組成物である場合、これを作動媒体とした際には、作動媒体が、保管や移送のために収容された圧力容器から、熱サイクルシステム機器である冷凍空調機器等へ充てん（移充てん）される際や、冷凍空調機器から漏えいした際に、組成変化を生じることがある。さらに、作動媒体の組成が変化した場合には、作動媒体を初期の組成に復元することが困難である。そのため、非共沸組成物を作動媒体として使用した際には、作動媒体の管理性に劣るという課題があった。また、非共沸組成物を作動媒体として使用した際には、温度勾配が大きくなるという課題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第２０１０／０７７８９８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、共沸または共沸様であることで、組成変化が小さく、温度勾配を小さくできるとともに、環境負荷が小さく、かつサイクル性能に優れる熱サイクル用作動媒体を与える共沸または共沸様組成物、および該組成物を用いた熱サイクル用作動媒体、熱サイクルシステム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

[0010] 本明細書において、ハロゲン化炭化水素については、化合物名の後の括弧内にその化合物の略称を記すが、必要に応じて化合物名に代えてその略称を用いる。また、略称として、ハイフン（－）より後ろの数字およびアルファベット小文字部分だけを用いることがある。

[0011] 本発明は、以下の構成を有する共沸または共沸様組成物、熱サイクル用作動媒体および熱サイクルシステムを提供する。

［１］ １－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ。１２２４ｙｄともいう。）および（Ｅ）－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）、１２３３ｚｄ（Ｅ）ともいう。）からなる共沸または共沸様組成物。

［２］ 前記１２２４ｙｄと前記１２３３ｚｄ（Ｅ）の含有比は、１２２４ｙｄ：１２３３ｚｄ（Ｅ）で表わされる質量比で１：９９～９９：１である［１］に記載の共沸または共沸様組成物。

［３］ 前記１２２４ｙｄと前記１２３３ｚｄ（Ｅ）の含有比は、１２２４ｙｄ：１２３３ｚｄ（Ｅ）で表わされる質量比で８５：１５である［１］または［２］に記載の共沸組成物。

［４］ 前記共沸または共沸様組成物における前記１２２４ｙｄの含有割合は、前記共沸または共沸様組成物の全量に対して４０質量％以上である［１］～［３］のいずれかに記載の共沸または共沸様組成物。

［５］ 前記［１］～［４］のいずれかに記載の共沸または共沸様組成物を含む熱サイクル用作動媒体。

［６］ 前記熱サイクル用作動媒体の全量に対する前記共沸または共沸様

組成物の割合が８０質量％以上である［５］に記載の熱サイクル用作動媒体。

［７］　前記熱サイクル用作動媒体の全量に対する前記１２２４ｙｄの含有割合が４０質量％以上である［５］または［６］に記載の熱サイクル用作動媒体。

［８］　前記［５］～［７］のいずれかに記載の熱サイクル用作動媒体を用いた、熱サイクルシステム。

［９］　前記熱サイクルシステムが冷凍・冷蔵機器、空調機器、発電システム、熱輸送装置または二次冷却機である［８］に記載の熱サイクルシステム。

［１０］　前記熱サイクルシステムが遠心式冷凍機である［８］または［９］に記載の熱サイクルシステム。

［１１］　前記熱サイクルシステムが低圧型遠心式冷凍機である［８］または［９］に記載の熱サイクルシステム。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、共沸または共沸様であることで、組成変化が小さく、温度勾配を小さくできるとともに、環境負荷が小さく、かつサイクル性能に優れる熱サイクル用作動媒体を与える共沸または共沸様組成物、および該組成物を用いた熱サイクル用作動媒体を提供することができる。また、本発明によれば、環境負荷が小さく、かつサイクル性能に優れる熱サイクルシステムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる組成物の気液平衡グラフである。

[図2]冷凍サイクルシステムの一例を示す概略構成図である。

[図3]図２の冷凍サイクルシステムにおける熱サイクル用作動媒体の状態変化を圧力－エンタルピ線図上に記載したサイクル図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

［１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる共沸または共沸様組成物］

本発明の共沸または共沸様組成物は、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる。

[0015] １２２４ｙｄには、Ｅ体（１２２４ｙｄ（Ｅ））とＺ体（１２２４ｙｄ（Ｚ））の２つの幾何異性体が存在する。本明細書においては、１２２４ｙｄの（Ｅ）、（Ｚ）の表記がないものは、１２２４ｙｄ（Ｅ）若しくは１２２４ｙｄ（Ｚ）、または１２２４ｙｄ（Ｅ）および１２２４ｙｄ（Ｚ）の任意の割合の混合物を示す。以下、分子内に二重結合を有し、Ｅ体とＺ体が存在する他の化合物についても同様である。

[0016] すなわち、本発明の共沸または共沸様組成物における１２２４ｙｄは、１２２４ｙｄ（Ｅ）単体、１２２４ｙｄ（Ｚ）単体、または１２２４ｙｄ（Ｅ）および１２２４ｙｄ（Ｚ）の任意の割合の混合物のいずれの場合であっても、１２３３ｚｄ（Ｅ）と以下に説明する組成の共沸または共沸様組成物を形成する。

[0017] なお、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）の沸点は、圧力が１．０１３×10^5Ｐａで測定される値で、それぞれ、１２２４ｙｄ（Ｚ）の沸点が１５．０℃、１２２４ｙｄ（Ｅ）の沸点が１９．０℃、１２３３ｚｄ（Ｅ）の沸点が１９．０℃である。

[0018] 共沸組成物とは、２成分以上の混合液の気液平衡状態において、気相と液相の組成が同一である組成物をいい、共沸様組成物は共沸組成物における気液平衡時の前記挙動と略同様の挙動を示す組成物をいう。なお、共沸様組成物は、共沸組成物と同等に取り扱えるため、以下、共沸様組成物は共沸組成物を含むものとして説明する。

[0019]（共沸組成物）

１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる共沸組成物は、１２２４ｙｄ：１２３３ｚｄ（Ｅ）で表わされる質量比が８５：１５の組成物であり

、以下の式で示される比揮発度（１２２４ｙｄ／１２３３ｚｄ（Ｅ））が１．００である。

[0020]（比揮発度を求める式）

比揮発度（１２２４ｙｄ／１２３３ｚｄ（Ｅ））＝（気相部における１２２４ｙｄの質量％／気相部における１２３３ｚｄ（Ｅ）の質量％）／（液相部における１２２４ｙｄの質量％／液相部における１２３３ｚｄ（Ｅ）の質量％）

[0021] なお、上記比揮発度は、気液平衡状態の１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の混合物の気相および液相の組成を測定することで求められる。

[0022]（共沸組成を求める試験）

比揮発度は、具体的には、以下の方法で求められる。所定の組成の１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）を、２５℃で耐圧容器内に充填し、撹拌した後、気液平衡状態となるまで静置した。その後、耐圧容器内の気相および液相を採取し、それぞれガスクロマトグラフによって組成の分析を行った。また、両者の組成比から、上に説明した比揮発度を求める式により比揮発度を求めた。結果を表１に示す。

[0023]

[表1]

液相濃度[質量%]		気相濃度[質量%]		比揮発度 (1224yd/1233zd(E))
1224yd	1233zd(E)	1224yd	1233zd(E)	
0.0	100.0	0.0	100.0	－
1.0	99.0	1.4	98.6	1.4057
5.0	95.0	7.0	93.0	1.4301
10.0	90.0	13.3	86.7	1.3806
20.0	80.0	24.9	75.1	1.3262
30.0	70.0	35.3	64.7	1.2731
40.0	60.0	44.8	55.2	1.2174
50.0	50.0	53.9	46.1	1.1692
60.0	40.0	62.6	37.4	1.1159
70.0	30.0	71.4	28.6	1.0699
80.0	20.0	80.3	19.7	1.0190
85.0	15.0	85.0	15.0	1.0000
90.0	10.0	89.8	10.2	0.9782
99.0	1.0	98.9	1.1	0.9082
100.0	0.0	100.0	0.0	－

[0024] さらに、表１の結果に基いて、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる組成物の気液平衡グラフを作成した。これを、図１に示す。図１は、上記各種組成を変えて準備された１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる混合物の気液平衡状態における、１２２４ｙｄの液相濃度（質量％）と気相濃度（質量％）の関係を示すグラフである。図１において、実線が上記で測定された１２２４ｙｄの液相濃度（質量％）と気相濃度（質量％）の関係を示し、破線は気相と液相における組成が一致する比揮発度１．００となる直線を示す。図１において実線で示す曲線と破線で示す直線の交点が共沸組成であり、１２２４ｙｄ：１２３３ｚｄ（Ｅ）＝８５．０質量％：１５．０質量％である。

[0025] （共沸様組成物）

また、図１より、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる混合物においては、１２２４ｙｄが１～９９質量％の範囲で気液平衡状態における液相濃度（質量％）と気相濃度（質量％）の関係が、上記破線で示す比揮発

度１．００の直線に近似していることがわかる。本明細書において、共沸様組成物とは、上記式で求められる比揮発度が１．００±０．４５の範囲にある組成物をいう。

[0026] 上記測定結果によれば、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる共沸様組成物は、１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の質量比（１２２４ｙｄ［質量％］：１２３３ｚｄ（Ｅ）［質量％］）が１：９９～９９：１の範囲で、比揮発度が１．００±０．４５の範囲である。

[0027] また、以下に説明するように、温度勾配は、共沸様組成を反映する指標であり、混合物の温度勾配が０．８℃以下であれば、当該混合物が共沸様組成であるといえる。

[0028] 上記の結果から、本発明における１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる共沸または共沸様組成物は、１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の質量比（１２２４ｙｄ［質量％］：１２３３ｚｄ（Ｅ）［質量％］）が１：９９～９９：１の混合物である。

[0029] なお、１２２４ｙｄ（Ｚ）と１２２４ｙｄ（Ｅ）は、上記のとおり共沸様組成物を構成する場合に区別なく使用できる。ただし、化学安定性の点からは１２２４ｙｄ（Ｅ）に比べて１２２４ｙｄ（Ｚ）が好ましい。したがって、本発明の共沸様組成物において、１２２４ｙｄ全量に対する１２２４ｙｄ（Ｚ）の含有割合が３０～１００質量％であるのが好ましく、５０～１００質量％であるのがより好ましい。本発明の共沸様組成物における１２２４ｙｄは、１２２４ｙｄ（Ｚ）のみからなるのが特に好ましい。しかしながら、ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄのＺ体とＥ体の蒸留分離等による製造コストの増大を抑制する観点からは、ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ（Ｚ）とＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ（Ｅ）の合計１００質量％に対して５質量％以下のＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ（Ｅ）を含有してもよい。

[0030] １２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる共沸様組成物は、１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の含有割合が上記した範囲であれば、気液両相の組成比の差が極めて小さく、組成の安定性に優れる。

[0031] １２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）はともにＧＷＰが１である。混合物の場合、そのＧＷＰは組成質量による加重平均で示されるため、本発明の共沸様組成物のＧＷＰは１である。ＧＷＰが１であるというのは、例えば、従来、遠心式冷凍機に作動媒体として用いられていたＨＦＣ－２４５ｆａの１０３０に比べて格段に低い。ＧＷＰは、気候変動に関する政府間パネル（ＩＰＣＣ）第５次評価報告書（２０１４年）に示される、または該方法に準じて測定された１００年の値である。本明細書において、ＧＷＰは特に断りのない限りこの値をいう。

[0032] 表２に、１２２４ｙｄ（Ｚ）と１２３３ｚｄ（Ｅ）の熱安定性を示す。熱安定性は、各温度で、１４日間の加熱後に、中和滴定法により測定された酸分発生量（加熱前の検体量に対する発生した酸分の量；質量ｐｐｍ）で示す。なお、１２２４ｙｄ（Ｚ）の熱安定性は１２２４ｙｄの熱安定性を示すと考えてよい。一方、１２３３ｚｄ（Ｅ）は、後述のとおり作動媒体としてのサイクル性能において、１２２４ｙｄに比べて成績係数が上回る点で有利である。

[0033] [表2]

化合物／温度	125℃	150℃	175℃	200℃
1224yd(Z)	0.0	0.0	0.3	22
1233zd(E)	0.0	0.2	11	132

[0034] 本発明の共沸様組成物においては、用途に応じて、上記、１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の特徴を勘案し、上記共沸様組成の範囲内で組成を適宜調整できる。例えば、本発明の共沸様組成物において、比揮発度がより１．００に近い組成が求められる場合には、１２２４ｙｄの含有量を共沸様組成物全量に対して４０質量％以上とするのが好ましい。すなわち、１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の質量比が、４０：６０～９９：１の範囲の組成物が好ましい。比揮発度がさらに１．００に近く気液両相の組成比の差が殆どない特性が求められる場合には、１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の共沸様組成物のうちでも、例えば、１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の質量比が、６０：４０～９９：１の範囲の組成物がより好ましく、７０：３０～９

５：５の範囲の組成物がさらに好ましい。

[0035] 本発明の共沸様組成物は、気液両相の組成比の差が極めて小さく、熱サイクル用作動媒体に好適である。すなわち、本発明の共沸様組成物を用いれば、組成の安定性に優れた熱サイクル用作動媒体（以下、単に「作動媒体」ともいう。）を得ることができる。

[0036] ［熱サイクル用作動媒体］

本発明の熱サイクル用作動媒体は、上記した１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる共沸様組成物を含む。また、本発明の熱サイクル用作動媒体は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記共沸様組成物以外に、通常作動媒体として用いられる化合物を任意に含有してもよい。

[0037] 本発明の作動媒体は、上記した本発明の共沸様組成物を含むため、熱サイクルシステムに適用する場合に、移充てん、あるいは機器からの漏えい時の組成変化が極めて小さい。そのため、熱サイクルシステムにおいて極めて安定したサイクル性能が得られる。また、このため、熱サイクル用作動媒体の管理が容易であるという利点を有し、一定の能力を維持しながら効率をより高めることで良好なサイクル性能を得ることができる。

[0038] 本発明の作動媒体は、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる共沸様組成物を含むため、温度勾配が０に近い。したがって、以下に説明するように、エネルギー効率のよい熱サイクルシステムを得ることができる。

[0039] ここで、「温度勾配」は、混合物を作動媒体として使用した場合における性質をはかる指標の一つである。温度勾配は、熱交換器、例えば、蒸発器における蒸発の、または凝縮器における凝縮の、開始温度と終了温度が異なる性質、と定義される。

[0040] 共沸様組成物を作動媒体として用いる場合の熱サイクルシステムにおける温度勾配の影響について、図２に示す熱サイクルシステムに用いた場合を例に以下に説明する。

[0041] 図２は、本発明の作動媒体が適用される後述の冷凍サイクルシステムの一例を示す概略構成図である。冷凍サイクルシステム１０は、作動媒体蒸気Ａ

を圧縮して高温高圧の作動媒体蒸気Ｂとする圧縮機１１と、圧縮機１１から排出された作動媒体蒸気Ｂを冷却し、液化して低温高圧の作動媒体Ｃとする凝縮器１２と、凝縮器１２から排出された作動媒体Ｃを膨張させて低温低圧の作動媒体Ｄとする膨張弁１３と、膨張弁１３から排出された作動媒体Ｄを加熱して高温低圧の作動媒体蒸気Ａとする蒸発器１４と、蒸発器１４に負荷流体Ｅを供給するポンプ１５と、凝縮器１２に流体Ｆを供給するポンプ１６とを具備して概略構成されるシステムである。

[0042] 冷凍サイクルシステム１０において、作動媒体は、蒸発時、蒸発器１４の入口から出口に向かい温度が上昇し、反対に凝縮時、凝縮器１２の入口から出口に向かい温度が低下する。冷凍サイクルシステム１０においては、蒸発器１４および凝縮器１２において、作動媒体と対向して流れる水や空気等の熱源流体との間で熱交換を行うことにより構成されている。熱源流体は、冷凍サイクルシステム１０において、蒸発器１４では「Ｅ→Ｅ’」で示され、凝縮器１２では「Ｆ→Ｆ’」で示される。

[0043] ここで、単一組成の作動媒体を用いた場合には温度勾配がないため、蒸発器１４の出口温度と入口温度との温度差がほぼ一定である。

[0044] また、共沸組成物は、該組成物を繰り返し蒸発、凝縮させた場合、組成変化がないため、作動媒体として用いる場合に、単一組成の作動媒体とほぼ等しく取り扱える。また、共沸様組成物は、蒸発、凝縮を繰り返した場合の組成の変動が小さく、共沸組成物と同等に取り扱える。したがって、共沸組成物または共沸様組成物を作動媒体として用いた場合にも、蒸発器１４の出口温度と入口温度との温度差がほぼ一定となる。

[0045] 一方、非共沸組成物を用いた場合は、温度差が一定とならない。例えば、蒸発器１４で、０℃で蒸発させようとした場合、入口温度が０℃よりも低い温度となり、蒸発器１４において着霜する問題が生じる。特に、温度勾配が大きいほど、入口温度が低くなり、着霜の可能性が大きくなる。

[0046] また、例えば、上記冷凍サイクルシステム１０に示されるとおり、通常、熱サイクルシステムにおいては、蒸発器１４および凝縮器１２等の熱交換器

を流れる作動媒体と水や空気等の熱源流体とは常に対向流にすることにより熱交換効率の向上をはかる工夫がされている。ここで、起動時を別とし、一般に長期稼働する安定運転状態においては熱源流体の温度差が小さいことから、気液両相の組成が大きく異なる非共沸組成物の場合、温度勾配が大きいため、エネルギー効率のよい熱サイクルシステムを得ることが困難である。これに対し、共沸組成物を作動媒体として用いた場合には、エネルギー効率のよい熱サイクルシステムを得ることができる。

[0047] また、冷凍サイクルシステム１０に気液両相の組成が大きく異なる非共沸組成物を用いた場合、システム１０内を循環する非共沸組成物が漏えいした場合に、その前後でシステム１０内を循環する非共沸組成物の組成が大きく変化する原因になる。

[0048] 本発明の作動媒体は、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる共沸様組成物を含むため、温度勾配が０に近く、非共沸組成物における上記問題を回避することができる。

[0049] また、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）は共に不燃性であるため、本発明の共沸様組成物は燃焼性を持たない。そのため、当該共沸様組成物を含む熱サイクル用作動媒体は、熱サイクルシステム外に漏洩した場合にも極めて安全性が高い。

[0050] なお、本発明の共沸様組成物を、作動媒体として用いる場合は、１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の特徴を勘案し、上記共沸様組成の範囲内で組成を適宜調整できる。表３に１２２４ｙｄ（Ｚ）および１２３３ｚｄ（Ｅ）の作動媒体としてのサイクル性能として、成績係数と冷凍能力を示す。成績係数と冷凍能力は、後述する方法で求められる（ただし、蒸発温度；５℃、凝縮完了温度；４０℃、過冷却度（ＳＣ）；５℃、過熱度（ＳＨ）；０℃、圧縮機効率：０．８）。各化合物における成績係数と冷凍能力は、１２３３ｚｄ（Ｅ）を基準（１．００）とした相対値（以下、それぞれ「相対成績係数」または「相対冷凍能力」という。）で示す。

[0051]

[表3]

化合物	HCFO-1233zd(E)	HCFO-1224yd(Z)
相対冷凍能力	1.00	1.13
相対成績係数	1.00	0.99

[0052] 表３から、相対冷凍能力は１２２４ｙｄ（Ｚ）が１２３３ｚｄ（Ｅ）に比べて優れており、相対成績係数は１２３３ｚｄ（Ｅ）が１２２４ｙｄ（Ｚ）に比べてやや優れていることがわかる。なお、１２２４ｙｄ（Ｚ）のサイクル性能は１２２４ｙｄのサイクル性能を示すと考えてよい。本発明の共沸様組成物を、作動媒体として用いる場合は、このような１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の特徴を勘案し、上記共沸様組成の範囲内で組成を適宜調整する。例えば、本発明の共沸様組成物を作動媒体として用いる場合、１２２４ｙｄと１２３３ｚｄ（Ｅ）の質量比は、４０：６０～９９：１が好ましく、６０：４０～９９：１がより好ましく、７０：３０～９５：５がさらに好ましい。

[0053] 本発明の作動媒体における、本発明の共沸様組成物の含有量は、作動媒体（１００質量％）中、８０質量％以上が好ましく、１００質量％が特に好ましい。該共沸様組成物の含有量が８０質量％未満では、本発明の共沸様組成物による効果、特には、低いＧＷＰと、０に近い温度勾配を達成できない場合がある。上記のとおり温度勾配が大きいと、作動媒体の用途において、熱サイクル機器からの漏えいが生じた場合、作動媒体の組成変化が大きくなるおそれがある等、作動媒体の管理性が低下することがある。

[0054] 本発明の作動媒体における、１２２４ｙｄの含有量は、作動媒体（１００質量％）中、４０質量％以上が好ましく、温度勾配を小さくできる点から６０質量％以上がより好ましく、７０～９５質量％がさらに好ましい。１２２４ｙｄの含有量を上記範囲とすることで、本発明の共沸様組成物の利点を活かしながら、冷凍能力を向上させることが可能である。

[0055] （任意成分）

本発明の熱サイクル用作動媒体は、本発明の効果を損なわない範囲で上記共沸様組成物以外に、通常作動媒体として用いられる化合物を任意に含有し

てもよい。

[0056] このような任意の化合物（任意成分）としては、例えば、ＨＦＣ、ＨＦＯ、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）以外のＨＣＦＯ、炭化水素、二酸化炭素、これら以外の、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）とともに気化、液化する他の成分等が挙げられる。任意成分としては、ＨＦＣ、ＨＦＯ、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）以外のＨＣＦＯが好ましい。

[0057] 任意成分としては、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）と組み合わせて熱サイクルに用いた際に、サイクル性能を向上させるとともに、ＧＷＰを低く抑えながら、温度勾配を許容の範囲にとどめられる化合物が好ましい。熱サイクル用作動媒体が１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）との組合せにおいてこのような化合物を含むと、ＧＷＰを低く抑えながら、より良好なサイクル性能が得られるとともに、温度勾配による影響も少ない。

[0058] 本発明の作動媒体において、任意成分の含有量は合量で、作動媒体全量から上記共沸様組成物の含有量を除いた量である。

[0059] （ＨＦＣ）

任意成分のＨＦＣとしては、上記観点から選択されることが好ましい。ここで、ＨＦＣは、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）に比べてＧＷＰが高いことが知られている。したがって、本発明の共沸様組成物（ＧＷＰ＝１）と組合せるＨＦＣとしては、上記作動媒体としてのサイクル性能を向上させ、ＧＷＰを許容の範囲、例えば、１５０未満にとどめる観点から、適宜選択されることが好ましい。

[0060] オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が小さいＨＦＣとして具体的には炭素数１～５のＨＦＣが好ましい。ＨＦＣは、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、環状であってもよい。

[0061] ＨＦＣとしては、ジフルオロメタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、ヘプタフルオロシクロペンタン等が挙げられる。

[0062] なかでも、ＨＦＣとしては、オゾン層への影響が少なく、かつ冷凍サイクル特性が優れる点から、１，１，２，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４）、ＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－２４５ｆａ、１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン（ＨＦＣ－３６５ｍｆｃ）がより好ましく、ＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－２４５ｆａ、ＨＦＣ－３６５ｍｆｃがさらに好ましい。ＨＦＣは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0063] 本発明に用いられる作動媒体（１００質量％）中のＨＦＣの含有割合は、例えば、ＨＦＣ－２４５ｆａの場合、１～２０質量％の範囲とすることで、作動媒体の成績係数の大きな低下、ならびにＧＷＰの大幅な上昇を生じることなく、冷凍能力を向上できる。ここで、ＨＦＣ－２４５ｆａのＧＷＰは１０３０と高いので、上記含有割合の範囲内で作動媒体としてのＧＷＰを考慮しながらその含有割合を適宜調整する。ＨＦＣ－２４５ｆａ以外のＨＦＣを用いる場合においても、ＧＷＰと作動媒体に要求されるサイクル性能に応じて適宜その含有量の制御を行うことができる。

[0064] （ＨＦＯ）

ＨＦＯについても、上記ＨＦＣと同様の観点から選択されることが好ましい。なお、ＨＦＯであれば、ＧＷＰはＨＦＣに比べて桁違いに低い。したがって、本発明の共沸様組成物と組み合わせるＨＦＯとしては、ＧＷＰを考慮するよりも、上記作動媒体としてのサイクル性能を向上させることに留意して、適宜選択されることが好ましい。

[0065] ＨＦＯとしては、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）、１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２）、２－フルオロプロペン（ＨＦＯ－１２６１ｙｆ）、１，１，２－トリフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２４３ｙｃ）、（Ｅ）－１，２，３，３，３－ペンタフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２２５ｙｅ（Ｅ））、（Ｚ）－１，２，３，３，３－ペンタフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２２５ｙｅ（Ｚ））、（Ｅ）－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ））、

（Ｚ）－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ））、３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２４３ｚｆ）、（Ｅ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン（ＨＦＯ－１３３６ｍｚｚ（Ｅ））、（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン（ＨＦＯ－１３３６ｍｚｚ（Ｚ））が挙げられる。

[0066] ＨＦＯとしては、ＨＦＯ－１２３４ｙｆ、ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ）、ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ）、ＨＦＯ－１３３６ｍｚｚ（Ｚ）、ＨＦＯ－１２４３ｚｆが好ましく、ＨＦＯ－１２３４ｙｆ、ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｅ）、ＨＦＯ－１２３４ｚｅ（Ｚ）、ＨＦＯ－１３３６ｍｚｚ（Ｚ）がより好ましい。ＨＦＯは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0067] （１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）以外のＨＣＦＯ）

１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）以外の任意成分としてのＨＣＦＯについても、上記ＨＦＣと同様の観点から選択されることが好ましい。なお、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）以外であってもＨＣＦＯであれば、ＧＷＰはＨＦＣに比べて桁違いに低い。したがって、本発明の共沸様組成物と組合せる１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）以外のＨＣＦＯとしては、ＧＷＰを考慮するよりも、上記作動媒体としてのサイクル性能を向上させることに留意して、適宜選択されることが好ましい。

[0068] １２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）以外のＨＣＦＯとしては、１－クロロ－２，２－ジフルオロエチレン（ＨＣＦＯ－１１２２）、１，２－ジクロロフルオロエチレン（ＨＣＦＯ－１１２１）、１－クロロ－２－フルオロエチレン（ＨＣＦＯ－１１３１）、１－クロロ－２，３，３－トリフルオロ－１－プロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｙｄ）、２－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｘｆ）および（Ｚ）－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ））が挙げられる。１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）以外のＨＣＦＯは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0069] 作動媒体が１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）以外のＨＣＦＯを含有する場合、その含有割合は作動媒体の１００質量％に対して１０質量％未満が好ましく、８質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。

[0070] （その他の任意成分）

本発明の熱サイクルシステムに用いる作動媒体は、上記任意成分以外に、二酸化炭素、炭化水素、クロロフルオロオレフィン（ＣＦＯ）等を含有してもよい。その他の任意成分としてはオゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が小さい成分が好ましい。

[0071] 炭化水素としては、プロパン、プロピレン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン等が挙げられる。炭化水素は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0072] 上記作動媒体が炭化水素を含有する場合、その含有割合は作動媒体の１００質量％に対して１０質量％未満が好ましく、５質量％以下がより好ましく、３質量％以下がさらに好ましい。炭化水素を含有する場合、作動媒体への鉱物系潤滑油の溶解性がより良好になる。

[0073] ＣＦＯとしては、クロロフルオロプロペン、クロロフルオロエチレン等が挙げられる。作動媒体のサイクル性能を大きく低下させることなく作動媒体の燃焼性を抑えやすい点から、ＣＦＯとしては、１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）、１，３－ジクロロ－１，２，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙｂ）、１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレン（ＣＦＯ－１１１２）が好ましい。ＣＦＯは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0074] 作動媒体がＣＦＯを含有する場合、その含有割合は作動媒体の１００質量％に対して１０質量％未満が好ましく、８質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。ＣＦＯを含有することで、作動媒体の燃焼性を抑制しやすい。ＣＦＯの含有割合が上限値以下であれば、良好なサイクル性

能が得られやすい。

[0075] 作動媒体が上記のようなその他の任意成分を含有する場合、作動媒体におけるその他の任意成分の合計の含有割合は、作動媒体１００質量％に対して１０質量％未満が好ましく、８質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。

[0076] ＜作動媒体組成物＞

作動媒体は、熱サイクルシステムへの適用に際して、通常、潤滑油と混合して作動媒体組成物として使用することができる。作動媒体組成物は、これら以外にさらに、安定剤、漏れ検出物質等の公知の添加剤を含有してもよい。

[0077] （潤滑油）

潤滑油としては、従来からハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、作動媒体組成物に用いられる公知の潤滑油が特に制限なく採用できる。潤滑油として具体的には、含酸素系合成油（エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等）、フッ素系潤滑油、鉱物系潤滑油、炭化水素系合成油等が挙げられる。

[0078] エステル系潤滑油としては、二塩基酸エステル油、ポリオールエステル油、コンプレックスエステル油、ポリオール炭酸エステル油等が挙げられる。

[0079] エーテル系潤滑油としては、ポリビニルエーテル油や、ポリグリコール油等のポリオキシアルキレン油が挙げられる。

[0080] フッ素系潤滑油としては、合成油（後述する鉱物油、ポリα－オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等。）の水素原子をフッ素原子に置換した化合物、ペルフルオロポリエーテル油、フッ素化シリコーン油等が挙げられる。

[0081] 鉱物系潤滑油としては、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、精製処理（溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、白土処理等）を適宜組み合わせて精製したパラフィン系鉱物油、ナフテン系鉱物油等が挙げられる。

[0082] 炭化水素系合成油としては、ポリα－オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等が挙げられる。

[0083] 潤滑油は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

潤滑油としては、作動媒体との相溶性の点から、ポリオールエステル油、ポリビニルエーテル油およびポリグリコール油から選ばれる１種以上が好ましい。

[0084] 潤滑油の添加量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体１００質量部に対して、１０～１００質量部が好ましく、２０～５０質量部がより好ましい。

[0085] （安定剤）

安定剤は、熱および酸化に対する作動媒体の安定性を向上させる成分である。安定剤としては、従来からハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステムに用いられる公知の安定剤、例えば、耐酸化性向上剤、耐熱性向上剤、金属不活性剤等が特に制限なく採用できる。

[0086] 耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤としては、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルフェニレンジアミン、ｐ－オクチルジフェニルアミン、ｐ，ｐ’－ジオクチルジフェニルアミン、Ｎ－フェニル－１－ナフチルアミン、Ｎ－フェニル－２－ナフチルアミン、Ｎ－（ｐ－ドデシル）フェニル－２－ナフチルアミン、ジ－１－ナフチルアミン、ジ－２－ナフチルアミン、Ｎ－アルキルフェノチアジン、６－（ｔ－ブチル）フェノール、２，６－ジ－（ｔ－ブチル）フェノール、４－メチル－２，６－ジ－（ｔ－ブチル）フェノール、４，４’－メチレンビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）等が挙げられる。耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0087] 金属不活性剤としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、２－メルカプトベンズチアゾール、２，５－ジメチルカプトチアジアゾール、サリシリジン－プロピレンジアミン、ピラゾール、ベンゾトリアゾール、トルトリア

ゾール、２－メチルベンズアミダゾール、３，５－ジメチルピラゾール、メチレンビス－ベンゾトリアゾール、有機酸またはそれらのエステル、第１級、第２級または第３級の脂肪族アミン、有機酸または無機酸のアミン塩、複素環式窒素含有化合物、アルキル酸ホスフェートのアミン塩またはそれらの誘導体等が挙げられる。

[0088] 安定剤の添加量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体１００質量部に対して、５質量部以下が好ましく、１質量部以下がより好ましい。

[0089] （漏れ検出物質）

漏れ検出物質としては、紫外線蛍光染料、臭気ガスや臭いマスキング剤等が挙げられる。

紫外線蛍光染料としては、米国特許第４２４９４１２号明細書、特表平１０－５０２７３７号公報、特表２００７－５１１６４５号公報、特表２００８－５００４３７号公報、特表２００８－５３１８３６号公報に記載されたもの等、従来、ハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステムに用いられる公知の紫外線蛍光染料が挙げられる。

[0090] 臭いマスキング剤としては、特表２００８－５００４３７号公報、特表２００８－５３１８３６号公報に記載されたもの等、従来からハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステムに用いられる公知の香料が挙げられる。

[0091] 漏れ検出物質を用いる場合には、作動媒体への漏れ検出物質の溶解性を向上させる可溶化剤を用いてもよい。

[0092] 可溶化剤としては、特表２００７－５１１６４５号公報、特表２００８－５００４３７号公報、特表２００８－５３１８３６号公報に記載されたもの等が挙げられる。

[0093] 漏れ検出物質の添加量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体１００質量部に対して、２質量部以下が好ましく、０．５質量部以下がより好ましい。

[0094] ［熱サイクルシステム］

本発明の熱サイクルシステムは、熱サイクル用の機器や装置に本発明の作動媒体を適用して得られる。なお、作動媒体は、上記作動媒体組成物として熱サイクルシステムに適用されてもよい。本発明の作動媒体は、ＨＦＣ－２４５ｆａや１２３３ｚｄが適用可能に設計された熱サイクル用の機器や装置にＨＦＣ－２４５ｆａや１２３３ｚｄに代えてそのまま用いることが可能であり、経済的に有利である。

[0095] 熱サイクルシステムとしては、圧縮機、凝縮器や蒸発器等の熱交換器を含む熱サイクルシステムが挙げられる。熱サイクルシステム、例えば、冷凍サイクルにおいては、気体の作動媒体を圧縮機で圧縮し、凝縮器で冷却して圧力が高い液体をつくり、膨張弁で圧力を下げ、蒸発器で低温気化させて気化熱で熱を奪う機構を有する。

[0096] 本発明の熱サイクルシステムは、凝縮器で得られる温熱を利用するヒートポンプシステムであってもよく、蒸発器で得られる冷熱を利用する冷凍サイクルシステムであってもよい。本発明の熱サイクルシステムは、フラデッドエバポレーター式であってもよく、直接膨張式であってもよい。本発明の熱サイクルシステムにおいて、作動媒体との間で熱交換される作動媒体以外の他の物質は水または空気が好ましい。

[0097] 本発明の熱サイクルシステムとして、具体的には、冷凍・冷蔵機器、空調機器、発電システム、熱輸送装置および二次冷却機等が挙げられる。なかでも、本発明の熱サイクルシステムは、より高温の作動環境でも安定してサイクル性能を発揮できるため、屋外等に設置されることが多い空調機器として用いられることが好ましい。また、本発明の熱サイクルシステムは、冷凍・冷蔵機器として用いられることも好ましい。

[0098] 発電システムとしては、ランキンサイクルシステムによる発電システムが好ましい。発電システムとして、具体的には、蒸発器において地熱エネルギー、太陽熱、５０～２００℃程度の中～高温度域廃熱等により作動媒体を加熱し、高温高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、該

断熱膨張によって発生する仕事によって発電機を駆動させ、発電を行うシステムが例示される。

[0099] また、本発明の熱サイクルシステムは、熱輸送装置であってもよい。熱輸送装置としては、潜熱輸送装置が好ましい。潜熱輸送装置としては、装置内に封入された作動媒体の蒸発、沸騰、凝縮等の現象を利用して潜熱輸送を行うヒートパイプおよび二相密閉型熱サイフォン装置が挙げられる。ヒートパイプは、半導体素子や電子機器の発熱部の冷却装置等、比較的小型の冷却装置に適用される。二相密閉型熱サイフォンは、ウィックを必要とせず構造が簡単であることから、ガス－ガス型熱交換器、道路の融雪促進および凍結防止等に広く利用される。

[0100] 冷凍・冷蔵機器として、具体的には、ショーケース（内蔵型ショーケース、別置型ショーケース等）、業務用冷凍・冷蔵庫、自動販売機、製氷機等が挙げられる。

[0101] 空調機器として、具体的には、ルームエアコン、パッケージエアコン（店舗用パッケージエアコン、ビル用パッケージエアコン、設備用パッケージエアコン等）、熱源機器チリングユニット、ガスエンジンヒートポンプ、列車用空調装置、自動車用空調装置等が挙げられる。

[0102] 熱源機器チリングユニットとしては、例えば、容積圧縮式冷凍機、遠心式冷凍機が挙げられる。なかでも、次に説明する遠心式冷凍機は作動媒体の充填量が多いので、本発明の効果をより顕著に得ることができるため好ましい。

[0103] ここで、遠心式冷凍機は、遠心圧縮機を用いた冷凍機である。遠心式冷凍機は、蒸気圧縮式の冷凍機の一種であり、通常、ターボ冷凍機とも言われる。遠心圧縮機は、羽根車を備えており、回転する羽根車で作動媒体を外周部へ吐き出すことで圧縮を行う。遠心式冷凍機は、オフィスビル、地域冷暖房、病院での冷暖房の他、半導体工場、石油化学工業での冷水製造プラント等に用いられている。

[0104] 遠心式冷凍機としては、低圧型、高圧型のいずれであってもよいが、低圧

型の遠心式冷凍機であることが好ましい。なお、低圧型とは、例えば、ＣＦＣ－１１、２，２－ジクロロ－１，１，１－トリフルオロエタン（ＨＣＦＣ－１２３）、ＨＦＣ－２４５ｆａのような高圧ガス保安法の適用を受けない作動媒体、すなわち、「常用の温度において、圧力０．２ＭＰａ以上となる液化ガスで現にその圧力が０．２ＭＰa以上であるもの、または圧力が０．２ＭＰａ以上となる場合の温度が３５℃以下である液化ガス」に該当しない作動媒体を用いた遠心式冷凍機をいう。

[0105] 熱サイクルシステムの一例である冷凍サイクルシステムについて図２を参照して説明する。冷凍サイクルにおいては、気体の作動媒体を圧縮機で圧縮し、凝縮器で冷却して圧力が高い液体をつくり、膨張弁で圧力を下げ、蒸発器で低温気化させて気化熱で熱を奪う機構を有する。

[0106] 冷凍サイクルシステム１０においては、以下のサイクルが繰り返される。

（ｉ）蒸発器１４から排出された作動媒体蒸気Ａを圧縮機１１にて圧縮して高温高圧の作動媒体蒸気Ｂとする。

（ｉｉ）圧縮機１１から排出された作動媒体蒸気Ｂを凝縮器１２にて流体Ｆによって冷却し、液化して低温高圧の作動媒体Ｃとする。この際、流体Ｆは加熱されて流体Ｆ’となり、凝縮器１２から排出される。

（ｉｉｉ）凝縮器１２から排出された作動媒体Ｃを膨張弁１３にて膨張させて低温低圧の作動媒体Ｄとする。

（ｉｖ）膨張弁１３から排出された作動媒体Ｄを蒸発器１４にて負荷流体Ｅによって加熱して高温低圧の作動媒体蒸気Ａとする。この際、負荷流体Ｅは冷却されて負荷流体Ｅ’となり、蒸発器１４から排出される。

[0107] 冷凍サイクルシステム１０における作動媒体の状態変化を圧力－エンタルピ線図上に記載すると図３のように、Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄを頂点とする台形として表すことができる。

[0108] ＡＢ過程は、圧縮機１１で断熱圧縮を行い、高温低圧の作動媒体蒸気Ａを高温高圧の作動媒体蒸気Ｂとする過程であり、図３においてＡＢ線で示される。後述のとおり、作動媒体蒸気Ａは過熱状態で圧縮機１１に導入され、得

られる作動媒体蒸気Ｂも過熱状態の蒸気である。

[0109] ＢＣ過程は、凝縮器１２で等圧冷却を行い、高温高圧の作動媒体蒸気Ｂを低温高圧の作動媒体Ｃとする過程であり、図３においてＢＣ線で示される。この際の圧力が凝縮圧である。圧力－エンタルピ線とＢＣ線の交点のうち高エンタルピ側の交点$Ｔ_1$が凝縮温度であり、低エンタルピ側の交点$Ｔ_2$が凝縮沸点温度である。ここで、作動媒体が複数化合物からなる組成物である場合の温度勾配は、$Ｔ_1$と$Ｔ_2$の差として示される。

[0110] ＣＤ過程は、膨張弁１３で等エンタルピ膨張を行い、低温高圧の作動媒体Ｃを低温低圧の作動媒体Ｄとする過程であり、図３においてＣＤ線で示される。なお、低温高圧の作動媒体Ｃにおける温度を$Ｔ_3$で示せば、$Ｔ_2－Ｔ_3$が（ｉ）～（ｉｖ）のサイクルにおける作動媒体の過冷却度（ＳＣ）となる。

[0111] ＤＡ過程は、蒸発器１４で等圧加熱を行い、低温低圧の作動媒体Ｄを高温低圧の作動媒体蒸気Ａに戻す過程であり、図３においてＤＡ線で示される。この際の圧力が蒸発圧である。圧力－エンタルピ線とＤＡ線の交点のうち高エンタルピ側の交点$Ｔ_6$は蒸発温度である。作動媒体蒸気Ａの温度を$Ｔ_7$で示せば、$Ｔ_7－Ｔ_6$が（ｉ）～（ｉｖ）のサイクルにおける作動媒体の過熱度（ＳＨ）となる。なお、$Ｔ_4$は作動媒体Ｄの温度を示す。

[0112] ここで、熱サイクル用作動媒体のサイクル性能は、例えば、熱サイクル用作動媒体の冷凍能力（以下、必要に応じて「Ｑ」で示す。）と成績係数（以下、必要に応じて「ＣＯＰ」で示す。）で評価できる。熱サイクル用作動媒体のＱとＣＯＰは、熱サイクル用作動媒体のＡ（蒸発後、高温低圧）、Ｂ（圧縮後、高温高圧）、Ｃ（凝縮後、低温高圧）、Ｄ（膨張後、低温低圧）の各状態における各エンタルピ、$ｈ_A$、$ｈ_B$、$ｈ_C$、$ｈ_D$を用いると、下式（１）、（２）からそれぞれ求められる。

[0113] $Ｑ＝ｈ_A－ｈ_D$ …（１）

$ＣＯＰ＝Ｑ／圧縮仕事＝（ｈ_A－ｈ_D）／（ｈ_B－ｈ_A）$ …（２）

[0114] 上記（$ｈ_A－ｈ_D$）で示されるＱが冷凍サイクルの出力（ｋＷ）に相当し、（$ｈ_B－ｈ_A$）で示される圧縮仕事、例えば、圧縮機を運転するために必要と

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

[0115] なお、熱サイクルシステムの稼働に際しては、水分の混入や、酸素等の不凝縮性気体の混入による不具合の発生を避けるために、これらの混入を抑制する手段を設けることが好ましい。

[0116] 熱サイクルシステム内に水分が混入すると、特に低温で使用される際に問題が生じる場合がある。例えば、キャピラリーチューブ内での氷結、作動媒体や潤滑油の加水分解、これにより発生した酸成分による材料劣化、コンタミナンツの発生等の問題が発生する。特に、潤滑油がポリグリコール油、ポリオールエステル油等である場合は、吸湿性が極めて高く、また、加水分解反応を生じやすく、潤滑油としての特性が低下し、圧縮機の長期信頼性を損なう大きな原因となる。したがって、潤滑油の加水分解を抑えるためには、熱サイクルシステム内の水分濃度を制御する必要がある。

[0117] 熱サイクルシステム内の水分濃度を制御する方法としては、乾燥剤（シリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト等）等の水分除去手段を用いる方法が挙げられる。乾燥剤は、液状の作動媒体またはこれを含む作動媒体組成物と接触させることが、脱水効率の点で好ましい。例えば、凝縮器の出口、または蒸発器の入口に乾燥剤を配置して、作動媒体またはこれを含む作動媒体組成物と接触させることが好ましい。

[0118] 乾燥剤としては、乾燥剤と作動媒体またはこれを含む作動媒体組成物との化学反応性、乾燥剤の吸湿能力の点から、ゼオライト系乾燥剤が好ましい。

[0119] ゼオライト系乾燥剤としては、従来の鉱物系潤滑油に比べて吸湿量の高い潤滑油を用いる場合には、吸湿能力に優れる点から、下式（Ｃ）で表される化合物を主成分とするゼオライト系乾燥剤が好ましい。

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O \quad \cdots (C)$$

ただし、Ｍは、Ｎａ、Ｋ等の１族の元素またはＣａ等の２族の元素であり、ｎは、Ｍの原子価であり、ｘ、ｙは、結晶構造にて定まる値である。Ｍを変化させることにより細孔径を調整できる。

[0120] 乾燥剤の選定においては、細孔径および破壊強度が重要である。作動媒体やこれを含む作動媒体組成物が含有する成分（以下、「作動媒体等」）の分子径よりも大きい細孔径を有する乾燥剤を用いた場合、作動媒体等が乾燥剤中に吸着され、その結果、作動媒体等と乾燥剤との化学反応が生じ、不凝縮性気体の生成、乾燥剤の強度の低下、吸着能力の低下等の好ましくない現象を生じることとなる。

[0121] したがって、乾燥剤としては、細孔径の小さいゼオライト系乾燥剤を用いることが好ましい。特に、細孔径が３．５オングストローム以下である、ナトリウム・カリウムＡ型の合成ゼオライトが好ましい。作動媒体等の分子径よりも小さい細孔径を有するナトリウム・カリウムＡ型合成ゼオライトを適用することによって、作動媒体等を吸着することなく、熱サイクルシステム内の水分のみを選択的に吸着除去できる。言い換えると、作動媒体等の乾燥剤への吸着が起こりにくいことから、熱分解が起こりにくくなり、その結果、熱サイクルシステムを構成する材料の劣化やコンタミナンツの発生を抑制できる。

[0122] ゼオライト系乾燥剤の大きさは、小さすぎると熱サイクルシステムの弁や配管細部の詰まりの原因となり、大きすぎると乾燥能力が低下するため、粒度の代表値として約０．５～５ｍｍが好ましい。形状としては、粒状または円筒状が好ましい。

[0123] ゼオライト系乾燥剤は、粉末状のゼオライトを結合剤（ベントナイト等。）で固めることにより任意の形状とすることができる。ゼオライト系乾燥剤を主体とするかぎり、他の乾燥剤（シリカゲル、活性アルミナ等。）を併用してもよい。

[0124] さらに、熱サイクルシステム内に不凝縮性気体が混入すると、凝縮器や蒸発器における熱伝達の不良、作動圧力の上昇という悪影響をおよぼすため、

極力混入を抑制する必要がある。特に、不凝縮性気体の一つである酸素は、作動媒体や潤滑油と反応し、分解を促進する。

[0125] 不凝縮性気体濃度は、作動媒体の気相部において、作動媒体に対する容積割合で１．５体積％以下が好ましく、０．５体積％以下が特に好ましい。

[0126] 以上説明した熱サイクルシステムにあっては、サイクル性能に優れ、組成変化および温度勾配の小さい本発明の熱サイクル用作動媒体を用いているため、システムを小型化できる。また、本発明の熱サイクル用作動媒体を用いているため、環境負荷が小さく、サイクル性能に優れる。

実施例

[0127] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0128] ［例１～１１］

表４に示す割合で１２２４ｙｄ（Ｚ）および１２３３ｚｄ（Ｅ）を含有する共沸様組成物を調製し、例１～１１の熱サイクル用作動媒体とした。各例の熱サイクル用作動媒体について、サイクル性能、温度勾配の評価を次のように行った。

[0129] （冷凍サイクル性能、温度勾配の評価）

図２の冷凍サイクルシステム１０に、各例の熱サイクル用作動媒体をそれぞれ適用して、図３に示す熱サイクル、すなわちＡＢ過程で圧縮機１１による断熱圧縮、ＢＣ過程で凝縮器１２による等圧冷却、ＣＤ過程で膨張弁１３による等エンタルピ膨張、ＤＡ過程で蒸発器１４による等圧加熱を実施した場合のサイクル性能（能力および効率）として冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）および温度勾配を評価した。

[0130] 評価は、蒸発器１４における熱サイクル用作動媒体の平均蒸発温度を５℃、凝縮器１２における熱サイクル用作動媒体の平均凝縮温度を４０℃、凝縮器１２における熱サイクル用作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における熱サイクル用作動媒体の過熱度を０℃、圧縮機効率を０．８として実施した。また、機器効率および配管、熱交換器における圧力損失はないものとし

た。

[0131] 冷凍能力および成績係数は、熱サイクル用作動媒体のＡ（蒸発後、高温低圧）、Ｂ（圧縮後、高温高圧）、Ｃ（凝縮後、低温高圧）、Ｄ（膨張後、低温低圧）の各状態のエンタルピｈを用いて、上記式（１）、（２）から求めた。温度勾配は、T_1とT_2の差として求めた。

[0132] 冷凍サイクル性能の算出に必要となる熱力学性質は、対応状態原理に基づく一般化状態方程式（Ｓｏａｖｅ－Ｒｅｄｌｉｃｈ－Ｋｗｏｎｇ式）、および熱力学諸関係式に基づき算出した。特性値が入手できない場合は、原子団寄与法に基づく推算手法を用い算出を行った。

[0133] 同様にして測定された１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を基準（１．００）とし、各例の作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各例の作動媒体／１２３３ｚｄ（Ｅ））をそれぞれ求めた。結果を熱サイクル用作動媒体の組成とあわせて表４に示す。

[0134] [表4]

例	作動媒体組成[質量%]		温度勾配[℃]	相対値（対1233zd(E)）	
	1224yd(Z)	1233zd(E)		冷凍能力	成績係数
1	95	5	0.0	1.14	0.99
2	90	10	0.0	1.14	0.99
3	80	20	0.0	1.14	0.99
4	70	30	0.0	1.14	0.99
5	60	40	0.0	1.13	0.99
6	50	50	0.2	1.12	0.99
7	40	60	0.2	1.10	0.99
8	30	70	0.4	1.08	1.00
9	20	80	0.4	1.06	1.00
10	10	90	0.2	1.03	1.00
11	5	95	0.2	1.01	1.00

[0135] 上記表の結果から、１２２４ｙｄおよび１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる共沸様組成物から構成される熱サイクル用作動媒体は、温度勾配が小さいことがわかる。また、１２３３ｚｄ（Ｅ）からなる作動媒体に比べて、冷凍能力が

向上することがわかる。

[0136] 本発明の熱サイクル用作動媒体は、冷凍機用冷媒、空調機器用冷媒、発電システム（廃熱回収発電等）用作動流体、潜熱輸送装置（ヒートパイプ等）用作動媒体、二次冷却媒体等の作動媒体として有用である。

符号の説明

[0137] １０…冷凍サイクルシステム、１１…圧縮機、１２…凝縮器、１３…膨張弁、１４…蒸発器、１５，１６…ポンプ、Ａ，Ｂ…作動媒体蒸気、Ｃ，Ｄ…作動媒体、Ｅ，Ｅ‘…負荷流体，Ｆ…流体。

請求の範囲

[請求項1] １－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび（Ｅ）－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンからなる共沸または共沸様組成物。

[請求項2] 前記１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと前記（Ｅ）－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンの含有比は、１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン：（Ｅ）－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンで表わされる質量比で１：９９～９９：１である請求項１に記載の共沸または共沸様組成物。

[請求項3] 前記１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと前記（Ｅ）－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンの含有比は、１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン：（Ｅ）－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンで表わされる質量比で８５：１５である請求項１または２に記載の共沸組成物。

[請求項4] 前記共沸または共沸様組成物における前記１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの含有割合は、前記共沸または共沸様組成物の全量に対して４０質量％以上である請求項１～３のいずれか１項に記載の共沸または共沸様組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の共沸または共沸様組成物を含む熱サイクル用作動媒体。

[請求項6] 前記熱サイクル用作動媒体の全量に対する前記共沸または共沸様組成物の割合が８０質量％以上である請求項５に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項7] 前記熱サイクル用作動媒体の全量に対する前記１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの含有割合が４０質量％以上である請求項５または６に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項8] 請求項５～７のいずれか１項に記載の熱サイクル用作動媒体を用い

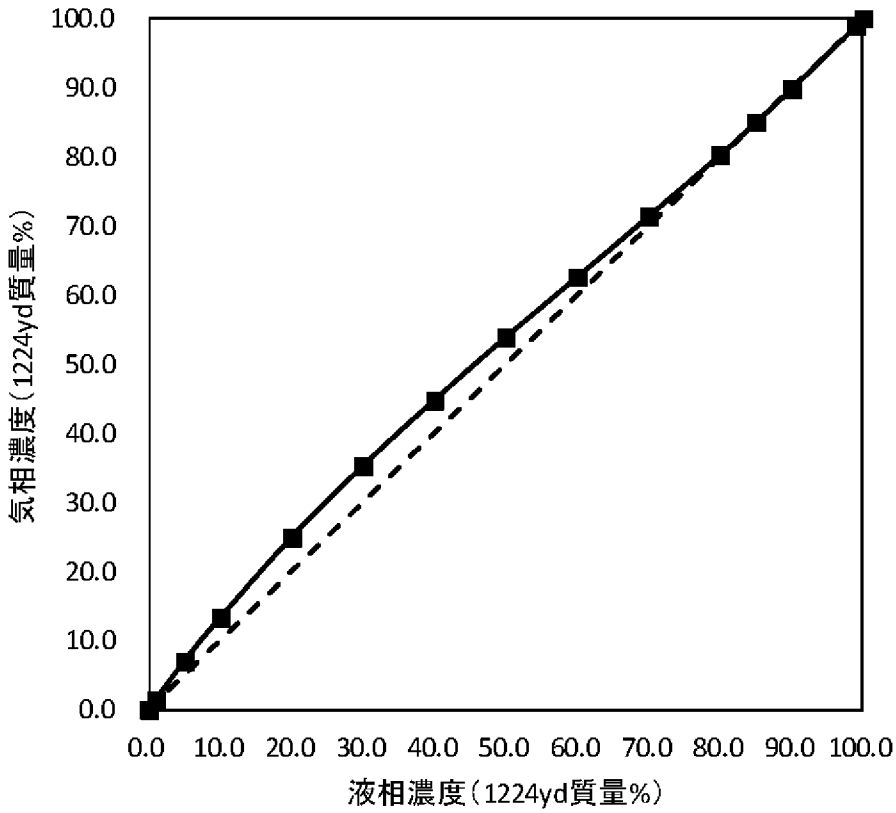
た、熱サイクルシステム。

[請求項9] 前記熱サイクルシステムが冷凍・冷蔵機器、空調機器、発電システム、熱輸送装置または二次冷却機である請求項８に記載の熱サイクルシステム。

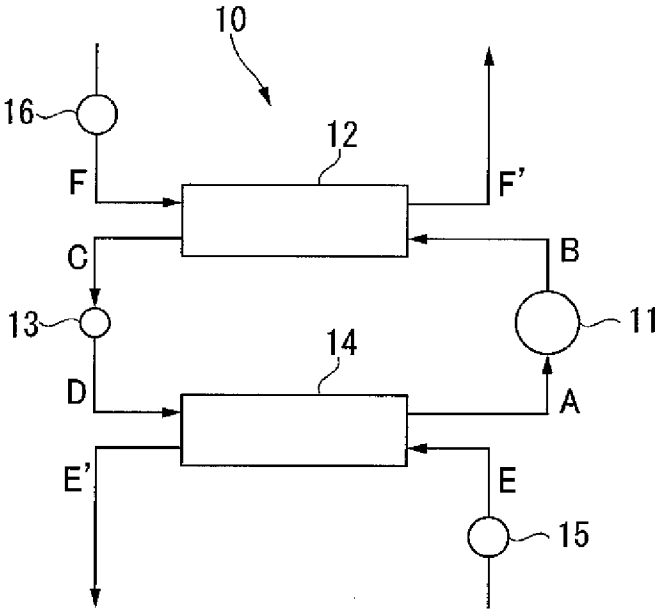
[請求項10] 前記熱サイクルシステムが遠心式冷凍機である請求項８または９に記載の熱サイクルシステム。

[請求項11] 前記熱サイクルシステムが低圧型遠心式冷凍機である請求項８または９に記載の熱サイクルシステム。

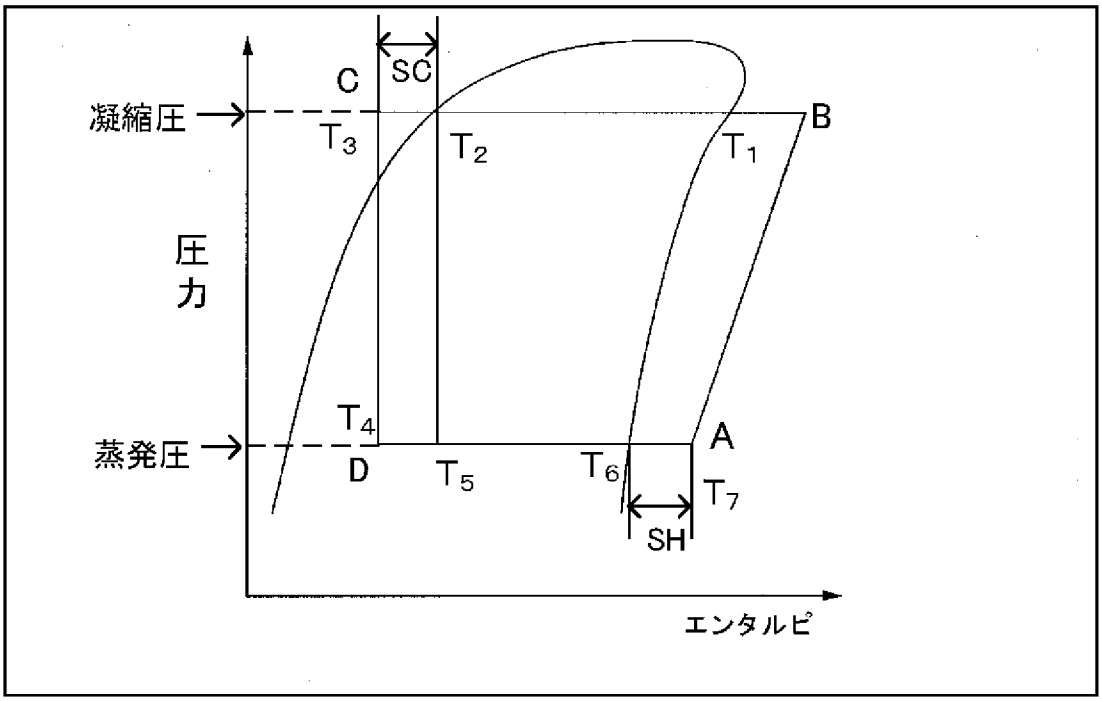
[図1]


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
気相濃度(1224yd質量%)
0.0 10.0 20.0 30.0 40.0 50.0 60.0 70.0 80.0 90.0 100.0
液相濃度(1224yd質量%)

[図2]


10
16
12
F
F'
C
B
13
11
14
D
A
E'
E
15

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/027907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09K5/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C09K5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2016/171264 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 27 October 2016, claims 1-15, paragraphs [0032]-[0037], [0067], [0196], tables 3, 17-26 & US 2018/0066170 A1, claims 1-15, paragraphs [0061]-[0068], [0103], [0233], tables 3, 17-26 & EP 3287503 A1 & CN 107532071 A	1-2, 4-11 3
X A	WO 2016/171256 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 27 October 2016, claims 1-16, paragraphs [0027]-[0032], [0052]-[0066], [0172], tables 3, 15-26 & US 2018/0044567 A1, claims 1-16, paragraphs [0060]-[0065], [0087]-[0104], [0223], tables 3, 15-26 & EP 3287502 A1 & CN 107532070 A	1-2, 4-11 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 September 2018 (19.09.2018)	02 October 2018 (02.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/027907

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/157763 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22 November 2012, claims 1-12 & US 2014/0077122 A1, claims 1-12 & JP 2016-33219 A & EP 2711406 A1 & CN 103534328 A	1-11
A	JP 2014-504675 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 24 February 2014, claims 1-17 & US 2013/0292599 A1, claims 1-17 & WO 2012/106565 A2 & EP 2957616 A1 & AU 2012212084 A & CA 2824425 A1 & SG 192599 A & MX 2013008896 A & CN 103517963 A & KR 10-2014-0053845 A	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２７９０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K5/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	WO 2016/171264 A1 (旭硝子株式会社) 2016.10.27, 請求項 1-15、段落 0032-0037、0067、0196、表 3,17-26 & US 2018/0066170 A1,請求項 1-15、段落 0061-0068、0103、0233、表 3,17-26 & EP 3287503 A1 & CN 107532071 A	1-2,4-11 3
X A	WO 2016/171256 A1 (旭硝子株式会社) 2016.10.27, 請求項 1-16、段落 0027-0032、0052-0066、0172、表 3,15-26 & US 2018/0044567 A1, 請求項 1-16、段落 0060-0065、 0087-0104、0223、表 3,15-26 & EP 3287502 A1 & CN 107532070 A	1-2,4-11 3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １９．０９．２０１８	国際調査報告の発送日 ０２．１０．２０１８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　９１５３ 中野　孝一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	WO 2012/157763 A1（旭硝子株式会社）2012.11.22, 請求項 1-12 & US 2014/0077122 A1, 請求項 1-12 & JP 2016-33219 A & EP 2711406 A1 & CN 103534328 A	1-11
Ａ	JP 2014-504675 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー）2014.02.24, 請求項 1-17 & US 2013/0292599 A1, 請求項 1-17 & WO 2012/106565 A2 & EP 2957616 A1 & AU 2012212084 A & CA 2824425 A1 & SG 192599 A & MX 2013008896 A & CN 103517963 A & KR 10-2014-0053845 A	1-11