

(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
2016 年 11 月 17 日(17.11.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/181910 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 5/04 (2006.01) C10M 129/10 (2006.01)
C10M 105/06 (2006.01) C10M 129/18 (2006.01)
C10M 105/36 (2006.01) C10M 129/70 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) C10M 133/12 (2006.01)
C10M 105/42 (2006.01) C10M 133/32 (2006.01)
C10M 105/48 (2006.01) C10M 135/36 (2006.01)
C10M 107/24 (2006.01) F25B 1/00 (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)
C10M 127/02 (2006.01) C10N 40/30 (2006.01)
C10M 127/04 (2006.01)

(72) 発明者: 田坂 真維(TASAKA Mai); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 福島 正人(FUKUSHIMA Masato); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 光岡 宏明(MITSUOKA Hiroaki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 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.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番1号 PMO 神田司町 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063683

(22) 国際出願日: 2016 年 5 月 6 日(06.05.2016)

(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 2015-097421 2015 年 5 月 12 日(12.05.2015) JP

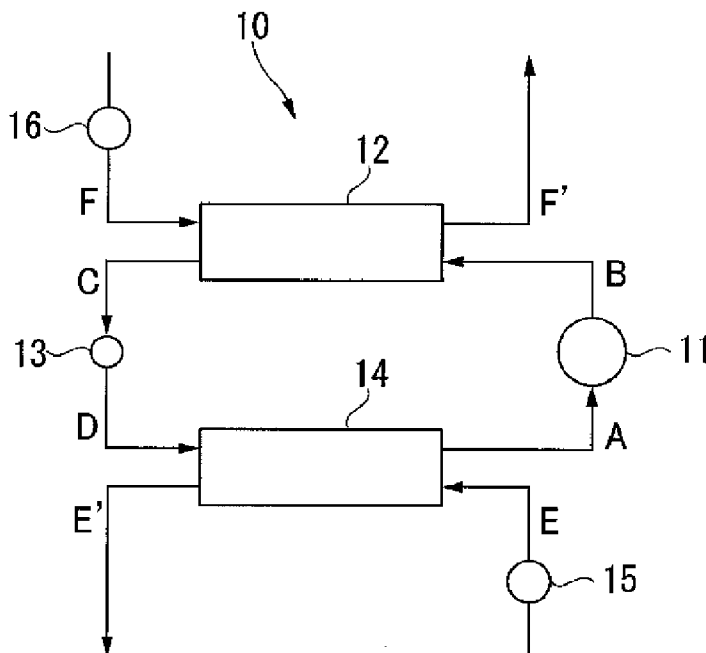
(71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR HEAT CYCLE SYSTEM, AND HEAT CYCLE SYSTEM

(54) 発明の名称: 熱サイクルシステム用組成物および熱サイクルシステム



(57) Abstract: Provided is a composition for heat cycle system, having excellent cycle performance and a low global warming potential, having an incombustible operating medium, and which, even in the event of a leakage, has minimal impact on the ozone layer and on global warming, is extremely safe, and more stable HFO-1123. The composition for heat cycle system contains: an operating medium for heat cycle, containing HFO-1123, HFC-134a, HFC-125 and HFO-1234yf, wherein the total content of HFO-1123, HFC-134a, HFC-125 and HFO-1234yf exceeds 90% by mass but does not exceed 100% by mass with respect to the total quantity of the operating medium, the proportion of HFO-1123 with respect to the total quantity of HFO-1123, HFC-134a, HFC-125 and HFC-1234yf is 3-35% by mass, the proportion of HFC-134a is 10-53% by mass, the proportion of HFC-125 is 4-50% by mass, and the proportion of HFO-1234yf is 5-50% by mass; and a stabilizer.

(57) 要約: 低い地球温暖化係数および優れたサイクル性能を有し、作動媒体が不燃性であり、漏洩してもオゾン層および地球温暖化への影響が少なく、かつ安全性に優れ、HFO-1123をより安定化させた熱サイクルシステム用組成物の提供。HFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-1234yfとを含み、作動媒体全量に対するHFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-1234yfとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、HFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-1234yfの合計量に対する、HFO-1123の割合が3~35質量%、HFC-134aの割合が10~53質量%、HFC-125の割合が4~50質量%、HFO-1234yfの割合が5~50質量%である熱サイクル用組成物と、安定剤を含む熱サイクルシステム用組成物。

WO 2016/181910 A1



(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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱サイクルシステム用組成物および熱サイクルシステム

技術分野

[0001] 本発明は熱サイクルシステム用組成物および該組成物を用いた熱サイクルシステムに関する。

背景技術

[0002] 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、本明細書では必要に応じて化合物名に代えてその略称を用いる。

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、ジフルオロメタン（HFC-32）、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン（HFC-125）等のヒドロフルオロカーボン（HFC）が用いられるようになった。例えば、R410A（HFC-32とHFC-125の質量比1：1の擬似共沸混合冷媒）等は従来から広く使用されてきた冷媒である。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] R410Aは、冷凍能力の高さからいわゆるパッケージエアコンやルームエアコンと言われる通常の空調機器等に広く用いられてきた。しかし、地球温暖化係数（GWP）が2088と高く、そのため低GWP作動媒体の開発

が求められている。この際、R410Aを単に置き換えて、これまで用いられてきた機器をそのまま使用し続けることを前提にした作動媒体の開発が求められている。

[0005] 最近、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作動媒体である、ヒドロフルオロオレフィン（HFO）、すなわち炭素－炭素二重結合を有するフッ化炭化水素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。

[0006] HFOを用いた作動媒体として、例えば、特許文献1には上記特性を有するとともに、優れたサイクル性能が得られるトリフルオロエチレン（HFO－1123）を用いた作動媒体に係る技術が開示されている。

[0007] しかしながら、HFO－1123を含む作動媒体を用いた熱サイクルシステムは優れたサイクル性能が得られるものの、HFO－1123が燃焼性を有しているため、安全性の確保についての課題がある。例えば、ビル用パッケージエアコンなどの大型空調機器においては、冷媒充填量が多いため、システム内に形成される気相の作動媒体が漏洩し、該作動媒体が空気と混合し、着火したとしても、燃え広がりにくい作動媒体を用い、システムの安全性を確保することは重要である。

[0008] また、HFO－1123は、分子中に不飽和結合を含む化合物であり、大気寿命が非常に小さい化合物であることから、熱サイクルシステムにおける圧縮、加熱が繰り返される条件では、従来用いられている飽和のヒドロフルオロカーボンやヒドロクロロフルオロカーボンよりも安定性に劣っている問題があった。

[0009] そこで、HFO－1123を作動媒体として使用する熱サイクルシステムにおいて、HFO－1123が有する優れたサイクル性能を十分に活かしながら、安定性を高め、熱サイクルシステムを効率的に稼働できる方法が求め

られていた。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第2012／157764号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記観点からなされたものであって、トリフルオロエチレン（HFO-1123）を含む熱サイクルシステム用組成物において、HFO-1123の有する低い地球温暖化係数および優れたサイクル性能を十分に活かしながら、作動媒体が不燃性であり、漏洩してもオゾン層および地球温暖化への影響が少なく、優れたサイクル性能を有し、かつ安全性に優れる熱サイクルシステムであって、HFO-1123をより安定化させた熱サイクルシステム用組成物の提供を目的とする。

[0012] また、本発明は、上記熱サイクルシステム用組成物を用いた、地球温暖化への影響が少なく、かつ高いサイクル性能を兼ね備え、さらに作動媒体の使用寿命を長命化させた熱サイクルシステムの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、以下の[1]～[16]に記載の構成を有する熱サイクルシステム用組成物および熱サイクルシステムを提供する。

[0014] [1] 熱サイクル用作動媒体と、該熱サイクル用作動媒体の劣化を抑制する安定剤と、を含む熱サイクルシステム用組成物であって、

前記熱サイクル用作動媒体は、トリフルオロエチレンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンとペンタフルオロエタンと2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとを含み、該熱サイクル用作動媒体の総質量に対するトリフルオロエチレンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンとペンタフルオロエタンと2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、トリフルオロエチレンと1, 1, 1,

、2-テトラフルオロエタンとペンタフルオロエタンと2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、トリフルオロエチレンの割合が3質量%以上35質量%以下、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの割合が10質量%以上53質量%以下、ペンタフルオロエタンの割合が4質量%以上50質量%以下、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの割合が5質量%以上50質量%以下である、熱サイクルシステム用組成物。

〔2〕前記安定剤が、耐酸化性向上剤、耐熱性向上剤および金属不活性剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤である、〔1〕に記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔3〕前記安定剤が、フェノール化合物、不飽和炭化水素基含有芳香族化合物、芳香族アミン化合物、芳香族チアジン化合物、テルペン化合物、キノン化合物、ニトロ化合物、エポキシ化合物、ラクトン化合物、オルトエステル化合物、フタル酸のモノまたはジアルカリ金属塩化合物および水酸化チオジフェニルエーテル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、〔1〕に記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔4〕前記安定剤が、2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、ニトロメタン、1, 4-ベンゾキノン、3-メトキシフェノールおよびフェノチアジンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、〔1〕に記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔5〕前記安定剤の含有量が前記熱サイクル用作動媒体の総質量に対して1質量ppm以上である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の熱サイクルシステム用組成物。

[0015] 〔6〕前記熱サイクル用作動媒体の地球温暖化係数が2000以下である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔7〕さらに、冷凍機油を含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔8〕前記冷凍機油が、エステル系冷凍機油、エーテル系冷凍機油、および炭化水素系冷凍機油から選ばれる少なくとも1種を含む、〔7〕に記載の

熱サイクルシステム用組成物。

〔 9 〕 前記冷凍機油が、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、ポリオール炭酸エステル、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコールおよびアルキルベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種を含む、〔 7 〕 に記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔 1 0 〕 前記熱サイクル用作動媒体がさらに 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよびペンタフルオロエタン以外の飽和のヒドロフルオロカーボンを含む、〔 1 〕 ～〔 9 〕 のいずれかに記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔 1 1 〕 前記ヒドロフルオロカーボンが、ジフルオロメタンおよび 1, 1-ジフルオロエタンから選ばれる少なくとも 1 種である、〔 1 0 〕 に記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔 1 2 〕 前記熱サイクル用作動媒体がさらにトリフルオロエチレンおよび 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン以外のヒドロフルオロオレフィンを含む、〔 1 〕 ～〔 1 1 〕 のいずれかに記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔 1 3 〕 前記ヒドロフルオロオレフィンが、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンである、〔 1 2 〕 に記載の熱サイクルシステム用組成物。

〔 1 4 〕 〔 1 〕 ～〔 1 3 〕 のいずれかに記載の熱サイクルシステム用組成物を用いた、熱サイクルシステム。

〔 1 5 〕 前記熱サイクルシステム内に形成される気相中のトリフルオロエチレンの割合が 5 0 質量%以下である、〔 1 4 〕 に記載の熱サイクルシステム。

〔 1 6 〕 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、〔 1 4 〕 または〔 1 5 〕 に記載の熱サイクルシステム。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、HFO-1123を含む熱サイクルシステム用組成物に

において、HFO-1123の有する低い地球温暖化係数および優れたサイクル性能を十分に活かしながら、熱サイクル用作動媒体が不燃性であり、漏洩してもオゾン層および地球温暖化への影響が少なく、優れたサイクル性能を有し、かつ安全性に優れる熱サイクルシステムであって、HFO-1123を含む熱サイクル用作動媒体をより安定化させた熱サイクルシステム用組成物が提供できる。

[0017] 本発明の熱サイクルシステムは、地球温暖化への影響が少なく、かつ高いサイクル性能を兼ね備え、さらに熱サイクル用作動媒体を安定化させ、効率的な稼働を可能とした熱サイクルシステムである。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の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を示した概略構成図である。

[図2]図1の冷凍サイクルシステムにおける作動媒体の状態変化を圧力-エンタルピー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

[0019] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[熱サイクルシステム用組成物]

実施形態の熱サイクルシステム用組成物は、HFO-1123と1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)とペンタフルオロエタン(HFC-125)と2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)とを以下の割合で含む熱サイクル用作動媒体と、該熱サイクル用作動媒体の劣化を抑制する安定剤とを含む。上記熱サイクル用作動媒体は、その全量に対するHFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-1234yfとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、HFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-1234yfとの合計量に対する、HFO-1123の割合が3質量%以上35質量%以下、HFC-134aの割合が10質量%以上53質量%以下、HFC-125の割合が4質量%以上50質量%以下、HFO-

1 2 3 4 y f の割合が5質量%以上50質量%以下である。以下、熱サイクル用作動媒体を単に「作動媒体」ともいう。

[0020] 本発明の熱サイクルシステム用組成物が適用される熱サイクルシステムとしては、凝縮器や蒸発器等の熱交換器による熱サイクルシステムが特に制限なく用いられる。熱サイクルシステム、例えば、冷凍サイクルシステムにおいては、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。

[0021] このような熱サイクルシステムにHFO-1123を作動媒体として用いると、温度条件、圧力条件によって、HFO-1123が不安定化し、自己分解が生じて熱サイクル用作動媒体の機能が低下する場合がある。本発明の熱サイクルシステム用組成物においては、作動媒体をHFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-1234yfとを所定の割合で含む作動媒体とし、該作動媒体と安定剤とを共存させることで、HFO-1123の分解を抑制し、安定化させ、作動媒体としての寿命を長くすることを可能とした。

[0022] また、作動媒体を上記の組成とすることにより、作動媒体が不燃性であり、かつ安全性に優れ、オゾン層および地球温暖化への影響をより少なくし、熱サイクルシステムに用いた際により優れたサイクル性能を有する作動媒体とした組成物を得ることができる。

以下、本発明の熱サイクルシステム用組成物が含有する各成分を説明する。

[0023] <作動媒体>

本発明に用いる作動媒体は、HFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-1234yfとを含み、作動媒体全量に対するHFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-1234yfとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下である。該作動媒体において、HFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-

1 2 3 4 y f との合計量に対する、H F O - 1 1 2 3 の割合は 3 質量%以上 3 5 質量%以下、H F C - 1 3 4 a の割合は 1 0 質量%以上 5 3 質量%以下、H F C - 1 2 5 の割合は 4 質量%以上 5 0 質量%以下、H F O - 1 2 3 4 y f の割合は 5 質量%以上 5 0 質量%以下である。このような作動媒体を用いることにより、作動媒体が不燃性であり、かつ安全性に優れ、オゾン層および地球温暖化への影響をより少なくし、熱サイクルシステムに用いた際により優れたサイクル性能を得ることができる。

[0024] 上記作動媒体は、H F O - 1 1 2 3 と H F C - 1 3 4 a と H F C - 1 2 5 と H F O - 1 2 3 4 y f との合計量に対する、H F O - 1 1 2 3 の割合が 6 質量%以上 2 5 質量%以下、H F C - 1 3 4 a の割合が 2 0 質量%以上 3 5 質量%以下、H F C - 1 2 5 の割合が 8 質量%以上 3 0 質量%以下、H F O - 1 2 3 4 y f の割合が 2 0 質量%以上 5 0 質量%以下であることがより一層好ましい。このような作動媒体を用いることにより、作動媒体が不燃性であり、かつ安全性により一層優れ、オゾン層および地球温暖化への影響をより一層少なくし、熱サイクルシステムに用いた際により一層優れたサイクル性能を得ることができる。

[0025] 上記作動媒体を含有する熱サイクルシステム用組成物を熱サイクルシステムに適用した場合、熱サイクルシステム内に形成される気相中の H F O - 1 1 2 3 の割合は、5 0 質量%以下が好ましい。なお、本発明において、「熱サイクルシステム内に形成される気相」とは熱サイクルシステム内の気相に存在する作動媒体をいう。熱サイクルシステム内において、作動媒体は、その一部が液状で存在する場合があります、また共存する冷凍機油等の液体にその一部が溶解している場合がある。したがって、熱サイクルシステム内に形成される気相中の作動媒体は、液化している作動媒体と冷凍機油等の液体に溶解している作動媒体を除いた部分である。また、熱サイクルシステム内に形成される気相中の H F O - 1 1 2 3 の割合が 5 0 質量%以下であるとは、熱サイクルシステムのすべての過程において形成される気相中で、常に H F O - 1 1 2 3 の割合が 5 0 質量%以下であることを意味する。

[0026] 該気相中のH F O－1 1 2 3の割合は、5～5 0質量%がより好ましく、1 0～4 5質量%がさらに好ましく、1 0～4 0質量%が特に好ましい。前記気相中のH F O－1 1 2 3の割合が前記上限値以下であれば、作動媒体がシステム外に漏洩し、空気と混合しても不燃性であり、安全性に優れる。前記気相中のH F O－1 1 2 3の割合が前記下限値以上であれば、優れたサイクル性能が得られやすい。

[0027] 作動媒体は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて、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。このような任意の化合物（任意成分）としては、例えば、H F O－1 1 2 3およびH F O－1 2 3 4 y f以外のH F O、H F C－1 3 4 aおよびH F C－1 2 5以外のH F C、炭化水素、ヒドロクロロフルオロオレフィン（H C F O）、クロロフルオロオレフィン（C F O）、他の化合物等が挙げられる。

[0028] （H F O－1 1 2 3およびH F O－1 2 3 4 y f以外のH F O）

H F O－1 1 2 3およびH F O－1 2 3 4 y f以外のH F O（以下、「その他のH F O」ともいう。）としては、1，2－ジフルオロエチレン（H F O－1 1 3 2）、2－フルオロプロペン（H F O－1 2 6 1 y f）、1，1，2－トリフルオロプロペン（H F O－1 2 4 3 y c）、トランス－1，3，3，3－テトラフルオロプロペン（H F O－1 2 3 4 z e（E））、シス－1，3，3，3－テトラフルオロプロペン（H F O－1 2 3 4 z e（Z））、3，3，3－トリフルオロプロペン（H F O－1 2 4 3 z f）、トランス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（H F O－1 2 2 5 y e（E））、シス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（H F O－1 2 2 5 y e（Z））等が挙げられる。

[0029] なかでも、H F O－1 2 3 4 z eが好ましい。なお、本明細書において「H F O－1 2 3 4 z e」は、H F O－1 2 3 4 z e（Z）、H F O－1 2 3 4 z e（E）、およびH F O－1 2 3 4 z e（E）とH F O－1 2 3 4 z e（Z）の混合物を含む。また、シス体とトランス体を明確に区別する場合には、H F O－1 2 3 4 z e（Z）およびH F O－1 2 3 4 z e（E）と記載

する。幾何異性体を有する他の化合物についても同様である。その他のHFOは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] 作動媒体がその他のHFOを含む場合、作動媒体の総質量（100質量％）に対するその他のHFOの総質量の割合は、10質量％以下であり、1質量％以上が好ましく、2質量％以上がより好ましい。

[0031] (HFC-134aおよびHFC-125以外のHFC)

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。HFC-134aおよびHFC-125以外のHFC（以下、「その他のHFC」ともいう。）は、熱サイクルシステムのサイクル性能（能力）を向上させる成分である。その他のHFC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HFCが好ましい。

[0032] その他のHFCとしては、ジフルオロメタン（HFC-32）、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、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。なかでも、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点から、HFC-32、1,1-ジフルオロエタン（HFC-152a）が特に好ましい。その他のHFCは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] その他のHFCの含有量は、作動媒体の要求特性に応じて制御できる。作動媒体がその他のHFCを含む場合、作動媒体の総質量（100質量％）に対するその他のHFCの総質量の割合は、10質量％以下であり、1質量％以上が好ましく、2質量％以上がより好ましい。

[0034] (炭化水素)

炭化水素は、後述の炭化水素系冷凍機油の作動媒体への溶解性を向上させる成分である。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用いてもよい。

[0035] 作動媒体が炭化水素を含む場合、作動媒体の総質量（100質量%）に対する炭化水素の総質量の割合は、10質量%以下であり、1～10質量%が好ましく、2～5質量%がより好ましい。前記炭化水素の総質量の割合が前記下限値以上であれば、作動媒体への炭化水素系冷凍機油の溶解性が良好になる。前記炭化水素の総質量の割合が前記上限値以下であれば、作動媒体の燃焼性を抑えやすい。

[0036] (HCF O、CFO)

HCF OおよびCFOは、作動媒体の燃焼性を抑え、また作動媒体への冷凍機油の溶解性を向上させる成分である。HCF O、CFO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HCF O、CFOが好ましい。

[0037] HCF Oとしては、ヒドロクロロフルオロプロペン、ヒドロクロロフルオロエチレン等が挙げられる。なかでも、熱サイクルシステムのサイクル性能（能力）を大きく低下させることなく、作動媒体の燃焼性を十分に抑えやすい点から、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HCF O-1224 y d）、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレン（HCF O-1122）が好ましい。HCF Oは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] 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。なかでも、熱サイクルシステムのサイクル性能（能力）を大きく低下させることなく、作動媒体の燃焼性を十分に抑える点から、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（CFO-1214 y a）、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用いてもよい。

[0039] 作動媒体がHCF OおよびCFOのいずれか一方または両方を含む場合、作動媒体の総質量（100質量%）に対する、HCF OとCFOの合計質量

の割合は10質量%以下であり、1質量%以上が好ましい。塩素原子は燃焼性を抑制する効果を有しており、HCF₃OとCF₃Oの添加によって、熱サイクルシステムのサイクル性能（能力）を大きく低下させることなく、作動媒体の燃焼性を十分に抑えることができる。

[0040] （他の化合物）

他の化合物としては、炭素数1～4のアルコール、または、従来の作動媒体、冷媒、熱伝達媒体として用いられている化合物等が挙げられる。また、ペルフルオロプロピルメチルエーテル（C₃F₇OCH₃）、ペルフルオロブチルメチルエーテル（C₄F₉OCH₃）、ペルフルオロブチルエチルエーテル（C₄F₉OC₂H₅）、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（CF₂HCF₂OCH₂CF₃）等の含フッ素エーテルを用いてもよい。

[0041] 作動媒体の総質量（100質量%）に対する他の化合物の総質量の割合は、本発明の効果を著しく低下させない範囲として、10質量%以下であり、8質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0042] 任意成分としては、HFO-1123、HFC-134a、HFC-125およびHFO-1234yfと組み合わせて熱サイクルシステムに用いた際に、後述する、相対成績係数、相対冷凍能力をより高める作用を有しながら、GWPや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。

[0043] [地球温暖化係数（GWP）]

本発明においては、作動媒体の地球温暖化への影響をはかる指標として、GWPを用いる。本明細書において、GWPは、特に断りのない限り気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第4次評価報告書（2007年）の100年の値とする。各化合物のGWPを表1に示す。

[0044]

[表1]

化合物	GWP
R410A	2088
R404A	3922
HFO-1123	0.3
HFO-1234yf	4
HFO-1234ze(E)	6
HFC-32	675
HFC-143a	4470
HFC-134a	1430
HFC-125	3500

[0045] 本発明に用いられる作動媒体が含有するHFO-1123のGWPは、IPCC第4次評価報告書に準じて測定された値として、0.3である。この値は、他のHFOのGWP、例えば、HFO-1234ze(E)の6、HFO-1234yfの4等に比べても格段に小さい値である。

[0046] また、本発明に用いられる作動媒体が代替しようとするルームエアコン、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の空調用途で使用されているR410A(HFC-125とHFC-32との1:1(質量)組成物)は、GWPが2088と極めて高い。また、内蔵型ショーケース、別置型ショーケース、業務用冷凍・冷蔵庫等の冷凍・冷蔵用途で使用されているR404A(HFC-125と1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)およびHFC-134aとの1:1:1(質量)組成物)は3922とR410Aよりさらに2倍大きいGWPを有している。

[0047] 本発明に用いられる作動媒体は、地球温暖化に対する影響の観点から、GWPが小さいことが好ましい。具体的には、上記作動媒体のGWPは、200以下が好ましく、1500以下がより好ましく、1000以下が特に好ましい。GWPが2000であれば、冷凍・冷蔵用途で使用されているR404Aの約50%であり、GWPが1000であれば、R404Aの25%

、空調用途で使用されている R 4 1 0 A の約 5 0 % の値であり、大幅に地球温暖化への影響を低減することができることを示している。

[0048] なお、混合物における GWP は、組成質量による加重平均とする。例えば、H F O - 1 1 2 3 と H F C - 1 3 4 a の質量比 1 : 1 の混合物における GWP は、 $(0.3 + 1.430) / 2 = 0.865$ と算出できる。作動媒体が、H F O - 1 1 2 3 と H F C - 1 3 4 a、H F C - 1 2 5 以外の任意成分を含有する場合には、当該任意成分の単位質量あたりの GWP をさらに、組成質量により加重平均することで、作動媒体の GWP を求めることができる。

[0049] <安定剤>

本発明の熱サイクルシステム用組成物は、上記の所定の割合で H F O - 1 1 2 3、H F C - 1 3 4 a、H F C - 1 2 5 および H F O - 1 2 3 4 y f を含有する作動媒体と共に安定剤を含有する。この安定剤は、作動媒体、特に上記した H F O - 1 1 2 3、の劣化を防止できるものであればよく、特に限定されずに使用できる。このような安定剤としては、耐酸化性向上剤、耐熱性向上剤、金属不活性剤等が挙げられる。

[0050] この安定剤の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、熱サイクルシステム用組成物（100質量%）中、1質量ppm以上が好ましく、1質量ppm～10質量%がより好ましく、5質量ppm～5質量%がさらに好ましい。

[0051] 耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤は、作動媒体が熱サイクルシステムにおいて繰り返し圧縮・加熱される条件において、それぞれ酸素および熱による作動媒体の分解を抑制することで作動媒体を安定化させる安定剤である。なお、このようにして作動媒体の耐酸化性を向上させる耐酸化性向上剤および耐熱性を向上させる耐熱性向上剤については、共通の化合物が使用できる。

[0052] 耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤としては、フェノール化合物、不飽和炭化水素基含有芳香族化合物、芳香族アミン化合物、芳香族チアジン化合物、テルペン化合物、キノン化合物、ニトロ化合物、エポキシ化合物、ラクト

ン化合物、オルトエステル化合物、フタル酸のモノまたはジアルカリ金属塩化合物、水酸化チオジフェニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0053] 具体的には、フェノール化合物としては、フェノール、1, 2-ベンゼンジオール、1, 3-ベンゼンジオール、1, 4-ベンゼンジオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、1-クレゾール、2-クレゾール、3-クレゾール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール、2, 5, 6-トリメチルフェノール、3-イソプロピルフェノール、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、2-エトキシフェノール、3-エトキシフェノール、4-エトキシフェノール、2-プロポキシフェノール、3-プロポキシフェノール、4-プロポキシフェノール、tert-ブチルカテコール、4-tert-ブチルピロカテコール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2'-イソブチリデンビス(4, 6-ジメチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,

2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)が挙げられる。

[0054] 不飽和炭化水素基含有芳香族化合物としては、 α -メチルスチレン、p-イソプロペニルトルエン、ジイソプロペニルベンゼンが挙げられる。

[0055] 芳香族アミン化合物、芳香族チアジン化合物としては、4,4'-チオビス(6-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、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、1,1'-ジナフチルアミン、2,2'-ジナフチルアミン、フェノチアジン、N-アルキルフェノチアジン等が挙げられる。

[0056] テルペン化合物としては、ゲラニオール、ネロール、リナロール、シトラール(ゲラニールを含む)、シトロネロール、メントール、d-リモネン、l-リモネン、テルピネロール、カルボン、ヨノン、ツヨン、樟腦(カンファー)、ミルセン、レチナール、ファルネソール、フィトール、ビタミンA1、テルピネン、 δ -3-カレン、テルピノレン、フェランドレン、フェンチエン等が挙げられる。

[0057] キノン化合物としては、ハイドロキノン、1,4-ベンゾキノン、トコフェロール、tert-ブチルヒドロキノン、その他のハイドロキノン誘導体が挙げられる。

ニトロ化合物としては、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン等が挙げられる。

[0058] エポキシ化合物としては、n-ブチルフェニルグリシジルエーテル、イソブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニル

グリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシ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、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリシジルメチルフェニルエーテル、1, 4-ジグリシジルフェニルジエーテル、4-メトキシフェニルグリシジルエーテル、およびこれらの誘導体、グリシジル-2, 2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、n-ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エポキシ化脂肪酸モノエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステル、1, 2-エポキシプロパン、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、1, 2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス

(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプト-3-イル)-スピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-[7]オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサンが挙げられる。

[0059] その他、 α -アセトラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトンおよび ε -カプロラクトン等のラクトン化合物、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル等のオルトエステル化合物、フタル酸のモノまたはジアルカリ金属塩化合物、水酸化チオジフェニルエーテル化合物等を耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤として用いてもよい。

[0060] これらの耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤は、熱や酸素による作動媒体の分解を抑制するだけではなく、熱サイクルシステム用組成物に通常含まれる冷凍機油を安定化する、さらに冷凍機油の分解により発生した酸による作動媒体の分解を抑制する、あるいは該酸から熱サイクルシステムの金属材料を保護する作用も有する。

[0061] これらの耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤のうち、上記作用の観点から、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*tert*-ブチル)フェノール、ニトロメタン、1, 4-ベンゾキノン、3-メトキシフェノール、フェノチアジン等が好ましい化合物として挙げられる。2, 6-ジ-*tert*-ブチル)フェノール、ニトロメタン、1, 4-ベンゾキノン、3-メトキシフェノール、フェノチアジンがより好ましい。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用いてもよい。

[0062] また、金属不活性剤としては、イミダゾール化合物、チアゾール化合物、トリアゾール化合物といった複素環式窒素含有化合物や、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が挙げられる。

[0063] イミダゾール化合物、チアゾール化合物としては、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、3,5-ジメチルピラゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾールを含有してもよい。

[0064] トリアゾール化合物は、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-[(N,N-ビス-2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、メチレンビスベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール等から選ばれるものである。金属不活性剤としては、さらに、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、またはそれらの誘導体等であってもよい。これら金属不活性化剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] <冷凍機油>

本発明の熱サイクルシステム用組成物は、上記作動媒体および安定剤以外に、通常の熱サイクルシステム用組成物が含むと同様に冷凍機油を含むことができる。その場合、例えば、安定剤は作動媒体との混合物として準備され、該混合物と冷凍機油とを合わせて熱サイクルシステム用組成物としてよく、また、安定剤は冷凍機油との混合物として準備され、該混合物と作動媒体とを合わせて熱サイクルシステム用組成物としてもよい。安定剤と作動媒体の混合物および安定剤と冷凍機油との混合物を用いて熱サイクルシステム用組成物を調製してもよい。

[0066] 冷凍機油としては、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、熱サイクルシステム用組成物に用いられる公知の冷凍機油が特に制限なく採用できる。冷凍機油として具体的には、エステル系冷凍機油、エーテル系冷凍機油等の含酸素系冷凍機油、および炭化水素系冷凍機油等が挙げられ

る。その中でも、本発明の必須の作動媒体成分であるトリフルオロエチレンとの相溶性の観点からエステル系冷凍機油、エーテル系冷凍機油が適している。

[0067] これらの冷凍機油は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。さらに、潤滑性や圧縮機の密閉性が低下せず、低温条件下で作動媒体に対して相溶性が満足にあり、冷凍機圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換を十分に行うという観点から、冷凍機油の40℃における動粘度は1～750 mm²/sが好ましく、1～400 mm²/sがより好ましい。また、100℃における動粘度は1～100 mm²/sが好ましく、1～50 mm²/sであることがより好ましい。

[0068] 特に、エステル系冷凍機油、エーテル系冷凍機油の場合には、冷凍機油を構成する原子として炭素原子と酸素原子が代表的に挙げられる。この炭素原子と酸素原子の比率により、小さすぎると吸湿性が高くなり、大きすぎると作動媒体との相溶性が低下する問題がある。この観点より、冷凍機油の炭素原子と酸素原子の比率は炭素／酸素モル比で2～7.5が適している。

[0069] さらに、炭化水素系冷凍機油では熱サイクル系内を作動媒体および冷凍機油が共に循環することが求められる。冷凍機油は作動媒体と溶解することが最も好ましい形態だが、熱サイクル系内を冷凍機油と作動媒体が循環できる冷凍機油を選定すれば、溶解性が低い冷凍機油（例えば、特許第2803451号公報に記載されている冷凍機油）を本発明の熱サイクルシステム用組成物の一成分として使用することができる。冷凍機油が熱サイクル系内を循環するためには、冷凍機油の動粘度が小さいことが求められる。本発明において、炭化水素系冷凍機油の動粘度は、40℃において1～50 mm²/sであることが好ましく、特に好ましくは1～25 mm²/sである。

[0070] これらの冷凍機油は、作動媒体と混合して熱サイクルシステム用組成物として使用することが好ましい。このとき、冷凍機油の配合割合は、熱サイクルシステム用組成物全量に対して5～60質量%が望ましく、10～50質量%がより好ましい。

[0071] 〈エステル系冷凍機油〉

エステル系冷凍機油としては、化学的な安定性の面で、二塩基酸と1価アルコールとの二塩基酸エステル、ポリオールと脂肪酸とのポリオールエステル、またはポリオールと多価塩基酸と1価アルコール（または脂肪酸）とのコンプレックスエステル、ポリオール炭酸エステル等が挙げられる。

[0072] （二塩基酸エステル）

二塩基酸エステルとしては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の二塩基酸、特に、炭素数5～10の二塩基酸（グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等）と、直鎖または分岐アルキル基を有する炭素数1～15の一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール等）とのエステルが好ましい。この二塩基酸エステルとしては、具体的には、グルタル酸ジトリデシル、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジトリデシル、セバシン酸ジ（3-エチルヘキシル）等が挙げられる。

[0073] （ポリオールエステル）

ポリオールエステルとは、多価アルコールと脂肪酸（カルボン酸）とから合成されるエステルであり、炭素／酸素モル比が2以上7.5以下のものが好ましく、より好ましくは3.2以上5.8以下のものである。

[0074] ポリオールエステルを構成する多価アルコールとしては、ジオール（エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロ

パンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等)、水酸基を3~20個有するポリオール(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)、トリー (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)、トリー (ペンタエリスリトール)、グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2~3量体)、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトールなどの多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレンジトースなどの糖類、ならびにこれらの部分エーテル化物等)が挙げられ、エステルを構成する多価アルコールとしては、上記の1種でもよく、2種以上が含まれていてもよい。

[0075] ポリオールエステルを構成する脂肪酸としては、特に炭素数は制限されないが、通常炭素数1~24のものが用いられる。直鎖の脂肪酸、分岐を有する脂肪酸が好ましい。直鎖の脂肪酸としては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられ、カルボキシル基に結合する炭化水素基は、全て飽和炭化水素であってもよく、不飽和炭化水素を有していてもよい。さらに、分岐を有する脂肪酸としては、2-メチルプロパン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2, 2-ジメチルプロパン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン

酸、3,3-ジメチルブタン酸、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2,2-ジメチルペンタン酸、2,3-ジメチルペンタン酸、2,4-ジメチルペンタン酸、3,3-ジメチルペンタン酸、3,4-ジメチルペンタン酸、4,4-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、2,2,3-トリメチルブタン酸、2,3,3-トリメチルブタン酸、2-エチル-2-メチルブタン酸、2-エチル-3-メチルブタン酸、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、5-メチルヘプタン酸、6-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2,3-ジメチルヘキサン酸、2,4-ジメチルヘキサン酸、2,5-ジメチルヘキサン酸、3,3-ジメチルヘキサン酸、3,4-ジメチルヘキサン酸、3,5-ジメチルヘキサン酸、4,4-ジメチルヘキサン酸、4,5-ジメチルヘキサン酸、5,5-ジメチルヘキサン酸、2-プロピルペンタン酸、2-メチルオクタン酸、3-メチルオクタン酸、4-メチルオクタン酸、5-メチルオクタン酸、6-メチルオクタン酸、7-メチルオクタン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、2,3-ジメチルヘプタン酸、2,4-ジメチルヘプタン酸、2,5-ジメチルヘプタン酸、2,6-ジメチルヘプタン酸、3,3-ジメチルヘプタン酸、3,4-ジメチルヘプタン酸、3,5-ジメチルヘプタン酸、3,6-ジメチルヘプタン酸、4,4-ジメチルヘプタン酸、4,5-ジメチルヘプタン酸、4,6-ジメチルヘプタン酸、5,5-ジメチルヘプタン酸、5,6-ジメチルヘプタン酸、6,6-ジメチルヘプタン酸、2-メチル-2-エチルヘキサン酸、2-メチル-3-エチルヘキサン酸、2-メチル-4-エチルヘキサン酸、3-メチル-2-エチルヘキサン酸、3-メチル-3-エチルヘキサン酸、3-メチル-4-エチルヘキサン酸、4-メチル-2-エチルヘキサン酸、4-メチル-3-エチルヘキサン酸、4-メチル-4-エチルヘキサン酸、5-メチル-2-エチルヘキサン酸、5-メチル-3-エチルヘキサン酸、5-メチル-4-エチルヘキサン酸、2-エ

チルヘプタン酸、3-メチルオクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、2-エチル-2, 3, 3-トリメチル酪酸、2, 2, 4, 4-テトラメチルペンタン酸、2, 2, 3, 3-テトラメチルペンタン酸、2, 2, 3, 4-テトラメチルペンタン酸、2, 2-ジイソプロピルプロパン酸などが挙げられる。脂肪酸は、これらの中から選ばれる1種または2種以上の脂肪酸とのエステルでも構わない。

[0076] エステルを構成するポリオールは1種類でもよく、2種以上の混合物でもよい。また、エステルを構成する脂肪酸は、単一成分でもよく、2種以上の脂肪酸とのエステルでもよい。脂肪酸は、1種類でもよく、2種類以上の混合物でもよい。また、ポリオールエステルは、遊離の水酸基を有していてもよい。

[0077] 具体的なポリオールエステルとしては、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、ジー（トリメチロールプロパン）、トリー（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジー（ペンタエリスリトール）、トリー（ペンタエリスリトール）などのヒンダードアルコールのエステルがより好ましく、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およびペンタエリスリトール、ジー（ペンタエリスリトール）のエステルがさらにより好ましく、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジー（ペンタエリスリトール）等と炭素数2～20の脂肪酸とのエステルが好ましい。

[0078] このような多価アルコール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸において、脂肪酸は直鎖アルキル基をもつ脂肪酸のみでもよいし、分岐構造をもつ脂肪酸から選ばれてもよい。また、直鎖と分岐脂肪酸の混合エステルでもよい。さらに、エステルを構成する脂肪酸は、上記脂肪酸から選ばれる2種類以上が用いられていてもよい。

[0079] 具体的な例として、直鎖と分岐脂肪酸の混合エステルの場合には、直鎖を有する炭素数4～6の脂肪酸と分岐を有する炭素数7～9の脂肪酸のモル比

は、15 : 85 ~ 90 : 10が好ましく、より好ましくは15 : 85 ~ 85 : 15であり、さらに好ましくは20 : 80 ~ 80 : 20であり、特に好ましくは25 : 75 ~ 75 : 25であり、最も好ましくは30 : 70 ~ 70 : 30である。また、多価アルコール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸の全量に占める直鎖を有する炭素数4 ~ 6の脂肪酸および分岐を有する炭素数7 ~ 9の脂肪酸の合計の割合は20モル%以上が好ましい。脂肪酸組成に関しては、作動媒体との十分な相溶性、および冷凍機油として必要な粘度とを両立することを考慮して選定されるべきである。なお、ここでいう脂肪酸の割合とは、冷凍機油に含まれる多価アルコール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸全量を基準とした値である。

[0080] (コンプレックスエステル)

コンプレックスエステルとは、脂肪酸および二塩基酸と、一価アルコールおよびポリオールとのエステルである。脂肪酸、二塩基酸、一価アルコール、ポリオールとしては、上述と同様のものを用いることができる。

[0081] 脂肪酸としては、上記ポリオールエステルの脂肪酸で示したものが挙げられる。二塩基酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。

[0082] ポリオールとしては、上記ポリオールエステルの多価アルコールとして示したものが挙げられる。コンプレックスエステルは、これらの脂肪酸、二塩基酸、ポリオールのエステルであり、各々単一成分でもよいし、複数成分からなるエステルでもよい。

[0083] (ポリオール炭酸エステル)

ポリオール炭酸エステルとは、炭酸とポリオールとのエステルである。

ポリオールとしては、ジオール（上述と同様のもの）を単独重合または共重合したポリグリコール（ポリアルキレングリコール、そのエーテル化合物、それらの変性化合物等）、ポリオール（上述と同様のもの）、ポリオールにポリグリコールを付加したもの等が挙げられる。

[0084] ポリアルキレングリコールとしては、炭素数 2～4 のアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド等）を、水や水酸化アルカリを開始剤として重合させる方法等により得られたものが挙げられる。また、ポリアルキレングリコールの水酸基をエーテル化したものであってもよい。ポリアルキレングリコール中のオキシアルキレン単位は、1 分子中において同一であってもよく、2 種以上のオキシアルキレン単位が含まれていてもよい。1 分子中に少なくともオキシプロピレン単位が含まれることが好ましい。

ポリオール炭酸エステルとしては、環状アルキレンカーボネートの開環重合体であってもよい。

[0085] 〈エーテル系冷凍機油〉

エーテル系冷凍機油としては、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール等が挙げられる。

[0086] （ポリビニルエーテル）

ポリビニルエーテルとしては、ビニルエーテルモノマーを重合して得られたもの、ビニルエーテルモノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合して得られたもの、およびポリビニルエーテルと、アルキレングリコールもしくはポリアルキレングリコール、またはそれらのモノエーテルとの共重合体がある。

[0087] ポリビニルエーテルの炭素／酸素モル比は、2 以上 7.5 以下が好ましく、より好ましくは 2.5 以上 5.8 以下である。炭素／酸素モル比がこの範囲未満では吸湿性が高くなり、この範囲を超えると相溶性が低下する。また、ポリビニルエーテルの重量平均分子量は、好ましくは 200 以上 3000 以下、より好ましくは 500 以上 1500 以下である。40℃における動粘度は、40℃における動粘度が 1～750 mm²/s が好ましく、1～400 mm²/s がより好ましい。また、100℃における動粘度は 1～100 mm²/s が好ましく、1～50 mm²/s であることがより好ましい。

[0088] ・ポリビニルエーテルの構造

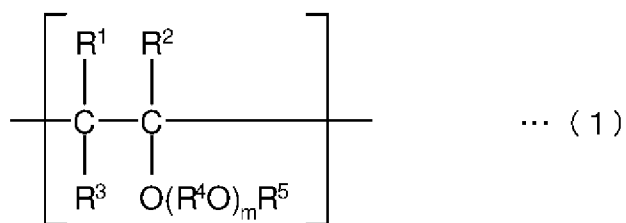
ビニルエーテルモノマーは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み

合わせて用いてもよい。オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとしては、エチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、各種アルキル置換スチレン等が挙げられる。オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0089] ポリビニルエーテル共重合体は、ブロックまたはランダム共重合体のいずれであってもよい。ポリビニルエーテルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 好ましく用いられるポリビニルエーテルは、下記一般式(1)で表される構造単位を有する。

[0091] [化1]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^4 は炭素数1～10の2価の炭化水素基または炭素数2～20の2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^5 は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m は上記ポリビニルエーテルについての m の平均値が0～10となるような数を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は構造単位ごとに同一であっても異なってもよく、一の構造単位において m が2以上である場合には、複数の R^4O は同一でも異なってもよい。)

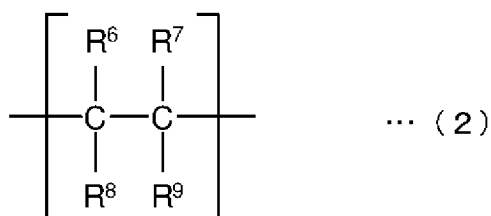
[0092] 上記一般式(1)における R^1 、 R^2 および R^3 は、少なくとも1つが水素原子、特には全てが水素原子であることが好ましい。一般式(1)における m は0以上10以下、特には0以上5以下が、さらには0であることが好ましい。一般式(1)における R^5 は炭素数1～20の炭化水素基を示す。この炭化水素基としては、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソ

プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基などのアリールアルキル基などが挙げられ、アルキル基、特に炭素数1以上5以下のアルキル基が好ましい。

[0093] 本実施形態におけるポリビニルエーテルは、一般式(1)で表される構造単位が同一である単独重合体であっても、2種以上の構造単位で構成される共重合体であってもよい。共重合体はブロック共重合体またはランダム共重合体のいずれであってもよい。

[0094] 本実施形態に係るポリビニルエーテルは、上記一般式(1)で表される構造単位のみで構成されるものであってもよいが、下記一般式(2)で表される構造単位をさらに含む共重合体であってもよい。この場合、共重合体はブロック共重合体またはランダム共重合体のいずれであってもよい。

[0095] [化2]

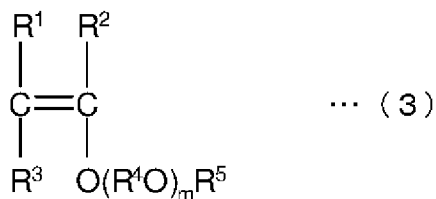


(式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

[0096] ・ビニルエーテルモノマー

ビニルエーテルモノマーとしては、下記一般式(3)の化合物が挙げられる。

[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および m は、それぞれ一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および m と同一の定義内容を示す。)

[0097] ビニルエーテルモノマーとしては、上記ポリビニルエーテルに対応する各種のものがあるが、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-*n*-プロピルエーテル、ビニル-イソプロピルエーテル、ビニル-*n*-ブチルエーテル、ビニル-イソブチルエーテル、ビニル-*sec*-ブチルエーテル、ビニル-*tert*-ブチルエーテル、ビニル-*n*-ペンチルエーテル、ビニル-*n*-ヘキシルエーテル、ビニル-2-メトキシエチルエーテル、ビニル-2-エトキシエチルエーテル、ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル、ビニル-2-メトキシ-プロピルエーテル、ビニル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル、ビニル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル、ビニル-1,4-ジメチル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル、ビニル-1,4,7-トリメチル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル、ビニル-2,6-ジオキサ-4-ヘプチルエーテル、ビニル-2,6,9-トリオキサ-4-デシルエーテル、1-メトキシプロペン、1-エトキシプロペン、1-*n*-プロポキシプロペン、1-イソプロポキシプロペン、1-*n*-ブトキシプロペン、1-イソブトキシプロペン、1-*sec*-ブトキシプロペン、1-*tert*-ブトキシプロペン、2-メトキシプロペン、2-エトキシプロペン、2-*n*-プロポキシプロペン、2-イソプロポキシプロペン、2-*n*-ブトキシプロペン、2-イソブトキシプロペン、2-*sec*-ブトキシプロペン、2-*tert*-ブトキシプロペン、1-メトキシ-1-ブテン、1-エトキシ-1-ブテン、1-*n*-プロポキシ-1-ブテン、1-イソプロポキシ-1-ブテン、1-*n*-ブトキシ-1-ブテ

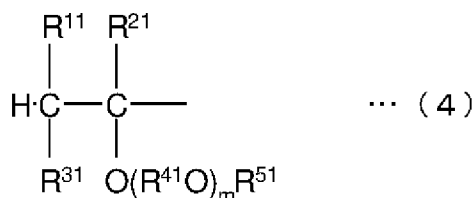
ン、1-イソブトキシ-1-ブテン、1-sec-ブトキシ-1-ブテン、1-tert-ブトキシ-1-ブテン、2-メトキシ-1-ブテン、2-エトキシ-1-ブテン、2-n-プロポキシ-1-ブテン、2-イソプロポキシ-1-ブテン、2-n-ブトキシ-1-ブテン、2-イソブトキシ-1-ブテン、2-sec-ブトキシ-1-ブテン、2-tert-ブトキシ-1-ブテン、2-メトキシ-2-ブテン、2-エトキシ-2-ブテン、2-n-プロポキシ-2-ブテン、2-イソプロポキシ-2-ブテン、2-n-ブトキシ-2-ブテン、2-イソブトキシ-2-ブテン、2-sec-ブトキシ-2-ブテン、2-tert-ブトキシ-2-ブテン等が挙げられる。これらのビニルエーテルモノマーは公知の方法により製造することができる。

[0098] ・ポリビニルエーテルの末端

上記一般式(1)で表される構成単位を有するポリビニルエーテルは、その末端を本開示例に示す方法および公知の方法により、所望の構造に変換することができる。変換する基としては、飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、アミド、ニトリルなどを挙げることができる。

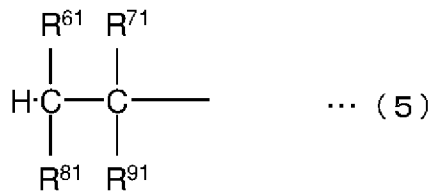
[0099] 上記ポリビニルエーテルは、次の式(4)～(8)に示す末端構造を有するものが好適である。

[0100] [化4]



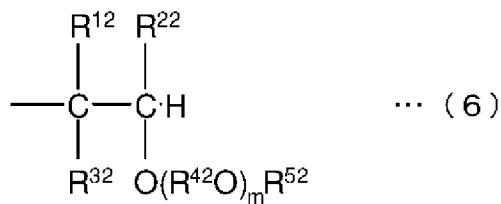
(式中、 R^{11} 、 R^{21} および R^{31} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{41} は炭素数1～10の二価の炭化水素基または炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^{51} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m はポリビニルエーテルについての m の平均値が0～10となるような数を示し、 m が2以上の場合には、複数の R^{41}O は同一でも異なっていてもよい。)

[0101] [化5]



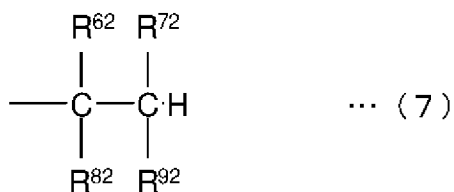
(式中、 R^{61} 、 R^{71} 、 R^{81} および R^{91} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

[0102] [化6]



(式中、 R^{12} 、 R^{22} および R^{32} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{42} は炭素数1～10の二価の炭化水素基または炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^{52} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m はポリビニルエーテルについての m の平均値が0～10となるような数を示し、 m が2以上の場合には、複数の $R^{42}O$ は同一でも異なってもよい。)

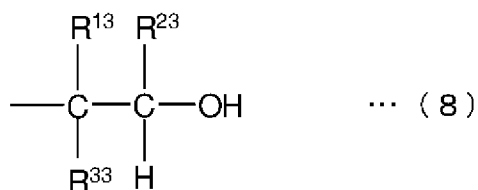
[0103] [化7]



(式中、 R^{62} 、 R^{72} 、 R^{82} および R^{92} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

[0104]

[化8]



(式中、 R^{13} 、 R^{23} および R^{33} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示す。)

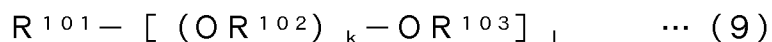
[0105] ・ポリビニルエーテルの製法

本実施形態におけるポリビニルエーテルは、上記モノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式(1)で表される構造単位を有するポリビニルエーテルが得られる。

[0106] (ポリアルキレングリコール)

ポリアルキレングリコールとしては、炭素数2～4のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド等)を、水や水酸化アルカリを開始剤として重合させる方法等により得られたものが挙げられる。また、ポリアルキレングリコールの水酸基をエーテル化したものであってもよい。ポリアルキレングリコール中のオキシアルキレン単位は、1分子中において同一であってもよく、2種以上のオキシアルキレン単位が含まれていてもよい。1分子中に少なくともオキシプロピレン単位が含まれることが好ましい。

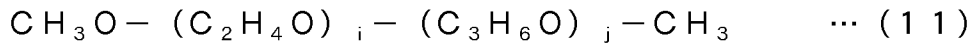
[0107] 具体的なポリアルキレングリコールとしては、例えば次の一般式(9)



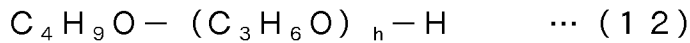
(式中、 R^{101} は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基または結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 R^{102} は炭素数2～4のアルキレン基、 R^{103} は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数2～10のアシル基、 l は1～6の整数、 k は $k \times l$ の平均値が6～80となる数を示す。)で表される化合物が挙げられる。

- [0108] 上記一般式（９）において、 R^{101} 、 R^{103} におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が１０を超えると作動媒体との相溶性が低下し、粗分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は１～６である。
- [0109] また、 R^{101} 、 R^{103} における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数１～９の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が１０を超えると作動媒体との相溶性が低下し、粗分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は２～６である。
- [0110] R^{101} および R^{103} が、いずれもアルキル基またはアシル基である場合には、 R^{101} と R^{103} は同一であってもよいし、互いに異なってもよい。さらに１が２以上の場合には、１分子中の複数の R^{103} は同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0111] R^{101} が結合部位２～６個を有する炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。結合部位２個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。また、結合部位３～６個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、１，２，３-トリヒドロキシシクロヘキサン、１，３，５-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。

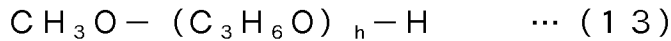
- [0112] この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると作動媒体との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は2～6である。
- [0113] 上記一般式(9)中の R^{102} は炭素数2～4のアルキレン基であり、繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよいが、1分子中に少なくともオキシプロピレン単位を含むものが好ましく、特にオキシアルキレン単位中に50モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものが好適である。
- [0114] 上記一般式(9)中の l は1～6の整数で、 R^{101} の結合部位の数に応じて定められる。例えば R^{101} がアルキル基やアシル基の場合、 l は1であり、 R^{101} が結合部位2, 3, 4, 5および6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、 l はそれぞれ2, 3, 4, 5および6となる。また、 k は $k \times l$ の平均値が6～80となる数であり、 $k \times l$ の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない。
- [0115] ポリアルキレングリコールの構造は、下記一般式(10)で表されるポリプロピレングリコールジメチルエーテル、並びに下記一般式(11)で表されるポリ(オキシエチレンオキシプロピレン)グリコールジメチルエーテルが経済性および前述の効果の点で好適であり、また、下記一般式(12)で表されるポリプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらには下記一般式(13)で表されるポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、下記一般式(14)で表されるポリ(オキシエチレンオキシプロピレン)グリコールモノメチルエーテル、下記一般式(15)で表されるポリ(オキシエチレンオキシプロピレン)グリコールモノブチルエーテル、下記一般式(16)で表されるポリプロピレングリコールジアセテートが、経済性等の点で好適である。
- [0116] $CH_3O-(C_3H_6O)_n-CH_3 \quad \dots (10)$
(式中、 n は6～80の数を表す。)



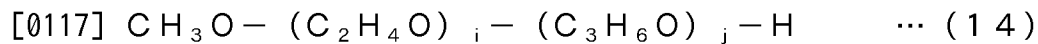
(式中、 i および j はそれぞれ 1 以上であり且つ i と j との合計が 6～80 となる数を表す。)



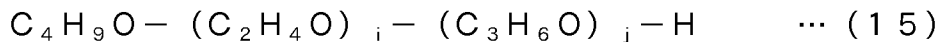
(式中、 h は 6～80 の数を示す。)



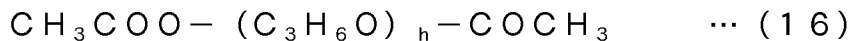
(式中、 h は 6～80 の数を表す。)



(式中、 i および j はそれぞれ 1 以上であり且つ i と j との合計が 6～80 となる数を表す。)



(式中、 i および j はそれぞれ 1 以上であり且つ i と j との合計が 6～80 となる数を表す。)



(式中、 h は 6～80 の数を表す。)

このポリオキシアルキレングリコールは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0118] 上記一般式 (9) で表されるポリアルキレングリコールの 40℃における動粘度は、1～750 mm²/s が好ましく、1～400 mm²/s がより好ましい。また、100℃における動粘度は 1～100 mm²/s が好ましく、1～50 mm²/s であることがより好ましい。

[0119] 〈炭化水素系冷凍機油〉

炭化水素系冷凍機油としては、アルキルベンゼンを用いることができる。

[0120] アルキルベンゼンとしては、フッ化水素などの触媒を用いてプロピレンの重合物とベンゼンを原料として合成される分岐アルキルベンゼン、また同触媒を用いてノルマルパラフィンとベンゼンを原料として合成される直鎖アルキルベンゼンが使用できる。アルキル基の炭素数は、冷凍機油として好適な粘度とする観点から、好ましくは 1～30、より好ましくは 4～20 である

。また、アルキルベンゼン 1 分子が有するアルキル基の数は、アルキル基の炭素数によるが粘度を設定範囲内とするために、好ましくは 1～4、より好ましくは 1～3 である。

[0121] さらに、炭化水素系冷凍機油では熱サイクル系内を作動媒体とともに循環することが求められる。冷凍機油は作動媒体と溶解することが最も好ましい形態だが、熱サイクル系内を冷凍機油と作動媒体が循環できる冷凍機油を選定すれば、溶解性が低い冷凍機油を本発明の熱サイクルシステム用組成物における冷凍機油として使用することができる。冷凍機油が熱サイクル系内を循環するためには、冷凍機油の動粘度が小さいことが求められる。本発明において、アルキルベンゼンの 40℃における動粘度は、 $1 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ が好ましく、特に好ましくは $1 \sim 25 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

[0122] これらの冷凍機油は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。熱サイクルシステム用組成物における、冷凍機油の含有量は、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。また、冷凍機油の配合割合は、熱サイクルシステム用組成物全量に対して 5～60 質量%が望ましく、10～50 質量%がより好ましい。

[0123] <その他任意成分>

熱サイクルシステム用組成物は、その他、本発明の効果を阻害しない範囲で公知の任意成分を含有できる。このような任意成分としては、例えば、漏れ検出物質が挙げられ、この任意に含有する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。

[0124] 紫外線蛍光染料としては、米国特許第 4 2 4 9 4 1 2 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用組成物に用いられる公知の紫外線蛍光染料が挙げられる。

[0125] 臭いマスキング剤としては、特表 2008-500437 号公報、特表 2

008-531836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用組成物に用いられる公知の香料が挙げられる。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] 熱サイクルシステム用組成物における、漏れ検出物質の含有量は、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。

[0129] [作用効果]

本発明の熱サイクルシステム用組成物は、安定性が高く、作動媒体が不燃性であり、漏洩してもオゾン層および地球温暖化への影響が少なく、これを熱サイクルシステムに用いることで、優れたサイクル性能および安全性が得られる。

[0130] [熱サイクルシステム]

本発明の熱サイクルシステムは、本発明の熱サイクルシステム用組成物を用いたシステムである。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。

[0131] 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熱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。

[0132] 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)、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。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。

[0133] 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～高温域廃熱等により作動媒体を加熱し、高温高压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。

[0134] 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、ウィッグを必要とせず構造が簡単であることから、ガスーガス型熱交換器、道路の融雪促進および凍結防止等に広く利用される。

[0135] 以下、本発明の実施形態の熱サイクルシステムの一例として、冷凍サイクルシステムについて、図1に概略構成図が示される冷凍サイクルシステム10を例として説明する。冷凍サイクルシステムとは、蒸発器で得られる冷熱を利用するシステムである。

[0136] 図1に示す冷凍サイクルシステム10は、作動媒体蒸気Aを圧縮して高温高压の作動媒体蒸気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、液化して低温高压の作動媒体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压の作動媒体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。

[0137] 冷凍サイクルシステム10においては、以下の(i)～(iv)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压の作動媒体蒸気Bとする(以下、「AB過程」という。)

(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、液化して低温高压の作動媒体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(以下、「BC過程」という。)

(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压の作動媒体Dとする(以下、「CD過程」という。)

(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压の作動媒体蒸気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(以下、「DA過程」という。)

[0138] 冷凍サイクルシステム10は、断熱・等エントロピー変化、等エンタルピー変化および等圧変化からなるサイクルシステムである。作動媒体の状態変化を、図2に示される圧カ-エンタルピー線(曲線)図上に記載すると、A、B、C、Dを頂点とする台形として表すことができる。

[0139] AB過程は、圧縮機11で断熱圧縮を行い、高温低压の作動媒体蒸気Aを高温高压の作動媒体蒸気Bとする過程であり、図2においてAB線で示される。

[0140] BC過程は、凝縮器12で等圧冷却を行い、高温高压の作動媒体蒸気Bを低温高压の作動媒体Cとする過程であり、図2においてBC線で示される。この際の圧力が凝縮圧である。圧カ-エンタルピー線とBC線の交点のうち高エンタルピー側の交点 T_1 が凝縮温度であり、低エンタルピー側の交点 T_2 が凝縮

沸点温度である。ここで、HFO-1123が他の作動媒体との混合媒体であって非共沸混合媒体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。

[0141] CD過程は、膨張弁13で等エンタルピ膨張を行い、低温高压の作動媒体Cを低温低压の作動媒体Dとする過程であり、図2においてCD線で示される。なお、低温高压の作動媒体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（以下、必要に応じて「SC」で示す。）となる。

[0142] DA過程は、蒸発器14で等圧加熱を行い、低温低压の作動媒体Dを高温低压の作動媒体蒸気Aに戻す過程であり、図2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（以下、必要に応じて「SH」で示す。）となる。なお、 T_4 は作動媒体Dの温度を示す。

[0143] ここで、作動媒体のサイクル性能は、例えば、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。作動媒体のQとCOPは、作動媒体のA（蒸発後、高温低压）、B（圧縮後、高温高压）、C（凝縮後、低温高压）、D（膨張後、低温低压）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(A)、(B)からそれぞれ求められる。

$$[0144] \quad Q = h_A - h_D \quad \dots (A)$$

$$COP = Q / \text{圧縮仕事} = (h_A - h_D) / (h_B - h_A) \quad \dots (B)$$

[0145] なお、COPは冷凍サイクルシステムにおける効率を意味しており、COPの値が高いほど少ない入力、例えば圧縮機を運転するために必要とされる電力量、により大きな出力、例えば、Qを得ることができることを表している。

[0146] 一方、Qは負荷流体を冷却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。

[0147] 本発明の熱サイクルシステム用組成物を用いた本発明の熱サイクルシステムによれば、例えば、図1に示される冷凍サイクルシステム10において、従来から空調機器等で一般的に使用されているR410Aを用いた場合に比べて、GWPを格段に低く抑えながら、QとCOPをともに高いレベル、すなわち、R410Aと同等またはそれ以上のレベルに設定することが可能である。

[0148] 以上説明した本発明の熱サイクルシステム用組成物によれば、これが含む作動媒体が含有するHFO-1123の安定性を向上できることから、該組成物を用いた熱サイクルシステムは従来よりも作動媒体の長命化が図れ、長期間の安定した稼働が可能である。また、上記した所定の割合でHFO-1123、HFC-134a、HFC-125およびHFO-1234yfを含む作動媒体を用いるため、作動媒体が不燃性であり、漏洩してもオゾン層および地球温暖化への影響が少なく、これを用いた熱サイクルシステムにおいて、優れたサイクル性能および安全性が得られる。

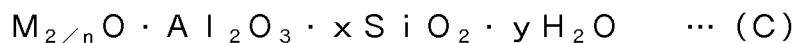
[0149] なお、熱サイクルシステムの稼働に際しては、水分の混入や、酸素等の凝縮性気体の混入による不具合の発生を避けるために、これらの混入を抑制する手段を設けることが好ましい。

[0150] 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、作動媒体や冷凍機油の加水分解、サイクル内で発生した酸成分による材料劣化、コンタミナントの発生等の問題が発生する。特に、冷凍機油がポリアルキレングリコール、ポリオールエステル等である場合は、吸湿性が極めて高く、また、加水分解反応を生じやすく、冷凍機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、冷凍機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。

[0151] 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、液状の熱サイクルシステム用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 12 の出口、または蒸発器 14 の入口に乾燥剤を配置して、熱サイクルシステム用組成物と接触させることが好ましい。

[0152] 乾燥剤としては、乾燥剤と熱サイクルシステム用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。

[0153] ゼオライト系乾燥剤としては、従来の鉱物系冷凍機油に比べて吸湿量の高い冷凍機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。



ただし、Mは、Na、K等の第1族の元素またはCa等の第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。

[0154] 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。熱サイクルシステム用組成物が含有する作動媒体や安定剤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、作動媒体や安定剤が乾燥剤中に吸着され、その結果、作動媒体や安定剤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。

[0155] 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。作動媒体や安定剤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、作動媒体や安定剤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、作動媒体や安定剤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ツの発生を抑制できる。

[0156] 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へ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。

[0157] 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。熱サイクルシステム用組成物に対するゼオライト系乾燥剤の使用割合は、特に限定されない。

[0158] 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、作動媒体や冷凍機油と反応し、分解を促進する。

[0159] 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。

[0160] 以上説明した本発明の熱サイクルシステムにあつては、上記した所定の割合でHFO-1123、HFC-134a、HFC-125およびHFO-1234yfを含む作動媒体を用いるため、作動媒体が不燃性であり、漏洩してもオゾン層および地球温暖化への影響が少なく、優れたサイクル性能を有し、かつ安全性に優れる熱サイクルシステムであつて、HFO-1123をより安定化させることができる。

実施例

[0161] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されない。本発明で用いる作動媒体について、次のように、燃焼性の評価、冷凍サイクル性能の評価、GWPの評価を行った。

[0162] [燃焼性の評価]

燃焼性の評価は、ASTM E-681に規定された設備を用いて実施した。

HFO-1123とHFC-134aとHFC-125とHFO-1234yfを、各媒体の割合が表2に示すとおりとなるように混合して4成分系の作動媒体を調製した。調製された各作動媒体を空気に対して10～90質量%の間の1質量%おきの比率で空気と混合して平衡状態に到達したときの燃焼性を評価した。

[0163] 25℃に温度制御された恒温槽内に設置された内容積12リットルのフラスコ内を真空排気した後、上記比率で空気と混合された各作動媒体を大気圧力まで封入した。その後、該フラスコ内の中心付近の気相において、15kV、30mAで0.4秒間放電着火させた後、火炎の広がりを目視にて確認した。上方への火炎の広がりの角度が90°以上である場合を燃焼性あり、90°未満の場合を燃焼性なし、と判断した。

[0164] [表2]

作動媒体	作動媒体中の割合[質量%]				燃焼性の有無
	HFO-1123	HFC-125	HFO-1234yf	HFC-134a	
1	20	30	30	20	無
2	25	25	25	25	無
3	30	30	20	20	無

[0165] [冷凍サイクル性能の評価]

表3に示す組成の作動媒体4～44について、図1の冷凍サイクルシステム10に作動媒体を適用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）を評価した。なお、作動媒体4～44のうち、本発明に係る作動媒体は、作動媒体4～38である。

[0166] 評価は、蒸発器14における作動媒体の平均蒸発温度を0℃、凝縮器12における作動媒体の平均凝縮温度を40℃、凝縮器12における作動媒体の過冷却度を5℃、蒸発器14における作動媒体の過熱度を5℃にそれぞれ設

定して行った。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。

[0167] 冷凍能力 Q および成績係数 COP は上記の式(A)、(B)から求められる。

なお、冷凍サイクル性能の算出に必要なとなる熱力学性質の特性値は、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て算出を行った。

[0168] [GWPの評価]

また、用いた作動媒体のGWPの値を表3に併記した。上記表1に示すとおりHFC-134aのGWPは1430であり、HFC-125のGWPは3500である。HFO-1234yfのGWPは4である。HFO-1123のGWPは、IPCC第4次評価報告書に準じて測定された値として、0.3である。また、混合物におけるGWPは、組成質量による加重平均として示す。

[0169]

[表3]

作動媒体	作動媒体中の割合				相対性能(R410A基準)		GWP
	HFO-1123	HFC-125	HFO-1234yf	HFC-134a	成績係数	冷凍能力	
	[質量%]	[質量%]	[質量%]	[質量%]			
4	3	4	40	53	1.050	0.503	900
5	3	4	50	43	1.046	0.502	757
6	3	7	45	45	1.045	0.509	890
7	3	7	50	40	1.043	0.508	819
8	6	8	45	41	1.041	0.532	868
9	6	8	50	36	1.039	0.531	797
10	6	12	45	37	1.037	0.541	951
11	6	14	50	30	1.033	0.545	921
12	10	12	40	38	1.035	0.571	965
13	10	12	45	33	1.032	0.570	894
14	10	16	35	39	1.033	0.580	1119
15	10	16	40	34	1.030	0.580	1048
16	14	25	30	31	1.021	0.633	1320
17	14	25	35	26	1.018	0.634	1248
18	15	18	40	27	1.022	0.622	1018
19	15	20	35	30	1.023	0.627	1130
20	15	25	30	30	1.020	0.641	1305
21	15	30	25	30	1.017	0.653	1480
22	15	30	30	25	1.014	0.655	1409
23	15	35	20	30	1.015	0.666	1655
24	15	35	25	25	1.011	0.668	1584
25	15	35	30	20	1.007	0.669	1512
26	18	22	25	35	1.023	0.653	1272
27	18	21	30	31	1.020	0.652	1180
28	18	21	37	24	1.016	0.652	1080
29	18	26	25	31	1.018	0.665	1354
30	18	26	30	26	1.014	0.666	1283
31	20	32	25	23	1.007	0.698	1450
32	23	28	25	24	1.007	0.708	1324
33	24	33	25	18	0.998	0.731	1413
34	28	35	20	17	0.991	0.767	1469
35	30	40	18	12	0.979	0.798	1572
36	35	40	15	10	0.970	0.836	1544
37	35	45	10	10	0.966	0.852	1719
38	35	50	5	10	0.963	0.867	1893
39	2	10	20	68	1.056	0.501	1323
40	15	55	10	20	0.997	0.725	2211
41	10	15	20	55	1.043	0.571	1312
42	40	50	5	5	0.946	0.906	1822
43	3	5	35	57	1.051	0.504	992
44	25	60	5	10	0.968	0.823	2243

[0170] (例1～222)

本発明の熱サイクルシステム用組成物について、実施例(例1～43、例

64～106、例127～169、例190～212) および比較例(例44～53、例107～116、例170～179、例213～217)、参考例(例54～63、例117～126、例180～189および例218～222)、を参照しながらさらに詳細に説明する。各例においては、表3の作動媒体4～38に、安定剤、冷凍機油を、表4～17に示した配合(質量%)で混合して熱サイクルシステム用組成物を製造した。

[0171] 安定剤、冷凍機油としては、以下に示すものを使用した。

安定剤1: 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

安定剤2: 1, 4-ベンゾキノン

安定剤3: フェノチアジン

安定剤4: 3-メトキシフェノール

[0172] 冷凍機油1 (ポリオールエステル): ペンタエリスリトールオクタン酸ノナン酸エステル、炭素/酸素のモル比が4.8 (40℃における動粘度が68 mm²/s)

冷凍機油2 (ポリビニルエーテル): エチルビニルエーテルとイソブチルビニルエーテルの共重合体でエチルビニルエーテルとイソブチルビニルエーテルのモル比が7/1で、炭素/酸素のモル比が4.3 (40℃における動粘度が68 mm²/s)

冷凍機油3 (ポリアルキレングリコール): ポリプロピレングリコール両末端をメチルエーテル化した化合物、炭素/酸素のモル比が2.7 (40℃における動粘度が68 mm²/s)

冷凍機油4 (アルキルベンゼン): アルキルベンゼン(炭素数が10～13のアルキルベンゼンと、炭素数が14～30のアルキルベンゼンの混合物で、動粘度が40℃で20 mm²/sのもの)

[0173] [安定性試験]

例1～222で得られた熱サイクルシステム用組成物を、内部に150 mlのガラス筒を入れた200 mlのステンレス製の耐圧容器にそれぞれ入れた。ここで、作動媒体の配合量は50 g、安定剤を配合する場合、その配合

量は0.5 g（作動媒体に対して1質量%）であり、冷凍機油を配合する場合、その配合量は50 gである。さらに、酸素濃度を18体積%になるように調整した空気を入れて密閉した。次いで、密閉した耐圧容器を恒温槽（パーフェクトオープンPHH-202、エスペック株式会社製）中に175℃で14日間保存し、次のように作動媒体の酸分量および冷凍機油の全酸価分析を行った。

[0174]（酸分量の測定）

上記試験後の耐圧容器を室温になるまで静置した。

吸収瓶4本にそれぞれ純水を100 ml入れ、導管で直列に連結したものを準備した。

室温になった耐圧容器に、純水を加えた吸収瓶を連結したものをつなぎ、徐々に耐圧容器の弁を開放して、作動媒体ガスを吸収瓶の水中に導入し、作動媒体ガスに含まれる酸分を抽出した。

抽出後の吸収瓶の水は、1本目と2本目を合わせて指示薬（BTB：ブロモチモールブルー）を1滴加え、1/100N-NaOHアルカリ標準液を用いて滴定した。同時に、吸収瓶の3本目および4本目の水を合わせて同様に滴定し、測定ブランクとした。これら測定値と測定ブランクの値から、試験後の作動媒体に含まれる酸分をHCl濃度として求めた。

[0175]（冷凍機油の全酸価分析）

JIS-K2211（冷凍機油）の全酸価分析方法に準拠した方法で、作動媒体ガス回収後の冷凍機油全酸価値の測定を次のように行った。上記試験後の耐圧容器内に残った冷凍機油を秤りとり、トルエン/イソプロパノール/水混合溶液に溶解させ、指示薬としてp-ナフトールベンゼインを用いて、1/100N-KOH・エタノール溶液にて中和滴定し、滴定量から冷凍機油の全酸価値（mg・KOH/g）を測定した。

[0176]

[表4]

		(質量%)															
例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
組	作動媒体4	99	99	99	99										49.75		
	作動媒体5					99										49.75	
	作動媒体6						99										49.75
	作動媒体7							99									
	作動媒体8								99								
	作動媒体9									99							
	作動媒体10										99						
	作動媒体11											99					
	作動媒体12												99				
	作動媒体13													99			
成	安定剤1	1.0				1.0	1.0	1.0				1.0			0.5		
	安定剤2		1.0						1.0	1.0				1.0		0.5	0.5
	安定剤3			1.0									1.0				
	安定剤4				1.0						1.0						
	冷凍機油1														49.75	49.75	
	冷凍機油2																
	冷凍機油3																
	冷凍機油4																49.75
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	全酸価 [mg/g KOH]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1	<1	<1

[0177] [表5]

		(質量%)															
例		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
組	作動媒体4								49.75								
	作動媒体5									49.75							
	作動媒体6										49.75						
	作動媒体7	49.75										49.75					
	作動媒体8		49.75										49.75				
	作動媒体9			49.75										49.75			
	作動媒体10				49.75										49.75		
	作動媒体11					49.75										49.75	
	作動媒体12						49.75										49.75
	作動媒体13							49.75									
成	安定剤1		0.5					0.5				0.5					
	安定剤2			0.5									0.5				0.5
	安定剤3				0.5				0.5	0.5				0.5		0.5	
	安定剤4	0.5				0.5	0.5				0.5				0.5		
	冷凍機油1			49.75			49.75				49.75				49.75		
	冷凍機油2		49.75						49.75	49.75		49.75				49.75	
	冷凍機油3				49.75	49.75							49.75				49.75
	冷凍機油4	49.75						49.75						49.75			
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	全酸価 [mg/g KOH]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

[0178]

[表6]

		(質量%)															
例		33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
組	作動媒体4		49.75										100				
	作動媒体5			49.75										100			
	作動媒体6				49.75										100		
	作動媒体7					49.75										100	
	作動媒体8						49.75										100
	作動媒体9							49.75									
	作動媒体10								49.75								
	作動媒体11									49.75							
	作動媒体12										49.75						
	作動媒体13	49.75										49.75					
	安定剤1	0.5							0.5								
	安定剤2					0.5				0.5							
	安定剤3				0.5		0.5				0.5						
成	安定剤4		0.5	0.5				0.5				0.5					
	冷凍機油1					49.75				49.75							
	冷凍機油2				49.75				49.75		49.75						
	冷凍機油3			49.75				49.75				49.75					
	冷凍機油4	49.75	49.75				49.75										
	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	14	13	12	12	15
	全酸価 [mg/g KOH]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	-	-	-	-
特性																	

[0179] [表7]

		(質量%)															
例		49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	
組成	作動媒体4						50										
	作動媒体5							50									
	作動媒体6								50								
	作動媒体7									50							
	作動媒体8										50						
	作動媒体9	100										50					
	作動媒体10		100										50				
	作動媒体11			100										50			
	作動媒体12				100										50		
	作動媒体13					100										50	
	安定剤1																
	安定剤2																
	安定剤3																
特性	安定剤4																
	冷凍機油1						50	50					50				
	冷凍機油2								50	50				50			
	冷凍機油3										50				50		
	冷凍機油4											50				50	
	酸分 (as HCl) [ppm]	17	11	13	14	13	10	13	10	12	14	13	11	16	15	14	
	全酸価 [mg/g KOH]	-	-	-	-	-	5.2	4.3	5.5	5.1	4.8	4.2	4.7	5.3	5.2	4.5	

[0180]

[表8]

		(質量%)															
例		64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
組	作動媒体14	99	99	99	99										49.75		
	作動媒体15					99										49.75	
	作動媒体16						99										49.75
	作動媒体17							99									
	作動媒体18								99								
	作動媒体19									99							
	作動媒体20										99						
	作動媒体21											99					
	作動媒体22												99				
	作動媒体23													99			
成	安定剤1	1.0				1.0	1.0	1.0				1.0			0.5		
	安定剤2		1.0						1.0	1.0				1.0		0.5	0.5
	安定剤3			1.0									1.0				
	安定剤4				1.0						1.0						
	冷凍機油1														49.75	49.75	
	冷凍機油2																
	冷凍機油3																
	冷凍機油4																49.75
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	全酸価 [mg/g KOH]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1	<1	<1

[0181] [表9]

		(質量%)															
例		80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
組	作動媒体14								49.75								
	作動媒体15									49.75							
	作動媒体16										49.75						
	作動媒体17	49.75										49.75					
	作動媒体18		49.75										49.75				
	作動媒体19			49.75										49.75			
	作動媒体20				49.75										49.75		
	作動媒体21					49.75										49.75	
	作動媒体22						49.75										49.75
	作動媒体23							49.75									
成	安定剤1		0.5					0.5				0.5					
	安定剤2			0.5									0.5				0.5
	安定剤3				0.5				0.5	0.5				0.5		0.5	
	安定剤4	0.5				0.5	0.5				0.5				0.5		
	冷凍機油1			49.75			49.75				49.75				49.75		
	冷凍機油2		49.75						49.75	49.75		49.75				49.75	
	冷凍機油3				49.75	49.75							49.75				49.75
	冷凍機油4	49.75						49.75						49.75			
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	全酸価 [mg/g KOH]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

[0182]

[表10]

		(質量%)																
例		96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	
組 成	作動媒体14		49.75										100					
	作動媒体15			49.75										100				
	作動媒体16				49.75										100			
	作動媒体17					49.75										100		
	作動媒体18						49.75										100	
	作動媒体19							49.75										
	作動媒体20								49.75									
	作動媒体21									49.75								
	作動媒体22										49.75							
	作動媒体23	49.75										49.75						
組 成	安定剤1	0.5							0.5				49.75					
	安定剤2					0.5				0.5								
	安定剤3				0.5		0.5				0.5							
	安定剤4		0.5	0.5				0.5					0.5					
	冷凍機油1					49.75				49.75								
	冷凍機油2				49.75				49.75		49.75							
	冷凍機油3			49.75				49.75				49.75						
	冷凍機油4	49.75	49.75				49.75											
	特 性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	14	13	12	12	15
		全酸価 [mg/g KOH]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	-	-	-	-

[0183] [表11]

		(質量%)														
例		112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126
組成	作動媒体14						50									
	作動媒体15							50								
	作動媒体16								50							
	作動媒体17									50						
	作動媒体18										50					
	作動媒体19	100										50				
	作動媒体20		100										50			
	作動媒体21			100										50		
	作動媒体22				100										50	
	作動媒体23					100										50
	安定剤1															
	安定剤2															
	安定剤3															
	安定剤4															
	冷凍機油1						50	50					50			
	冷凍機油2								50	50				50		
	冷凍機油3										50				50	
	冷凍機油4											50				50
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	17	11	13	14	13	10	13	10	12	14	13	11	16	15	14
	全酸価 [mg/g KOH]	-	-	-	-	-	5.2	4.3	5.5	5.1	4.8	4.2	4.7	5.3	5.2	4.5

[0184]

[表12]

		(質量%)															
例		127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142
組成	作動媒体24	99	99	99	99										49.75		
	作動媒体25					99										49.75	
	作動媒体26						99										49.75
	作動媒体27							99									
	作動媒体28								99								
	作動媒体29									99							
	作動媒体30										99						
	作動媒体31											99					
	作動媒体32												99				
	作動媒体33													99			
	安定剤1	1.0				1.0	1.0	1.0				1.0			0.5		
	安定剤2		1.0						1.0	1.0				1.0		0.5	0.5
	安定剤3			1.0									1.0				
	安定剤4				1.0						1.0						
	冷凍機油1														49.75	49.75	
	冷凍機油2																
	冷凍機油3																
	冷凍機油4																49.75
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	全酸価 [mg/g KOH]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1	<1	<1

[0185] [表13]

		(質量%)															
例		143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158
組成	作動媒体24								49.75								
	作動媒体25									49.75							
	作動媒体26										49.75						
	作動媒体27	49.75										49.75					
	作動媒体28		49.75										49.75				
	作動媒体29			49.75										49.75			
	作動媒体30				49.75										49.75		
	作動媒体31					49.75										49.75	
	作動媒体32						49.75										49.75
	作動媒体33							49.75									
	安定剤1		0.5					0.5				0.5					
	安定剤2			0.5									0.5				0.5
	安定剤3				0.5				0.5	0.5				0.5		0.5	
	安定剤4	0.5				0.5	0.5				0.5				0.5		
	冷凍機油1			49.75			49.75				49.75				49.75		
	冷凍機油2		49.75						49.75	49.75		49.75				49.75	
	冷凍機油3				49.75	49.75							49.75				49.75
	冷凍機油4	49.75						49.75						49.75			
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	全酸価 [mg/g KOH]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

[0186]

[表14]

		(質量%)															
例		159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174
組	作動媒体24		49.75										100				
	作動媒体25			49.75										100			
	作動媒体26				49.75										100		
	作動媒体27					49.75										100	
	作動媒体28						49.75										100
	作動媒体29							49.75									
	作動媒体30								49.75								
	作動媒体31									49.75							
	作動媒体32										49.75						
	作動媒体33	49.75										49.75					
	安定剤1	0.5							0.5								
	安定剤2					0.5				0.5							
	安定剤3				0.5		0.5				0.5						
成	安定剤4		0.5	0.5				0.5				0.5					
	冷凍機油1					49.75				49.75							
	冷凍機油2				49.75				49.75		49.75						
	冷凍機油3			49.75				49.75				49.75					
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	14	13	12	12	15
	全酸価 [mg/g KOH]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	-	-	-	-

[0187] [表15]

		(質量%)															
例		175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	
組	作動媒体24						50										
	作動媒体25							50									
	作動媒体26								50								
	作動媒体27									50							
	作動媒体28										50						
	作動媒体29	100										50					
	作動媒体30		100										50				
	作動媒体31			100										50			
	作動媒体32				100										50		
	作動媒体33					100										50	
	安定剤1																
	安定剤2																
	安定剤3																
成	安定剤4																
	冷凍機油1						50	50					50				
	冷凍機油2								50	50				50			
	冷凍機油3										50				50		
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	17	11	13	14	13	10	13	10	12	14	13	11	16	15	14	
	全酸価 [mg/g KOH]	-	-	-	-	-	5.2	4.3	5.5	5.1	4.8	4.2	4.7	5.3	5.2	4.5	

[0188]

[表16]

		(質量%)															
例		190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205
組成	作動媒体34	99	99	99	99					49.75					49.75		
	作動媒体35					99					49.75					49.75	
	作動媒体36						99					49.75					49.75
	作動媒体37							99					49.75				
	作動媒体38								99					49.75			
	安定剤1	1.0				1.0	1.0	1.0	1.0	0.5							
	安定剤2		1.0								0.5	0.5		0.5			
	安定剤3			1.0											0.5	0.5	
	安定剤4				1.0								0.5				0.5
	冷凍機油1									49.75	49.75						49.75
	冷凍機油2														49.75	49.75	
	冷凍機油3													49.75			
	冷凍機油4											49.75	49.75				
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	全酸価 [mg/g KOH]	-	-	-	-	-	-	-	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

[0189] [表17]

		(質量%)																	
例		206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	
組成	作動媒体34			49.75					100					50					
	作動媒体35				49.75					100					50				
	作動媒体36					49.75					100					50			
	作動媒体37	49.75					49.75					100					50		
	作動媒体38		49.75					49.75					100					50	
	安定剤1	0.5																	
	安定剤2		0.5				0.5												
	安定剤3					0.5		0.5											
	安定剤4			0.5	0.5														
	冷凍機油1						49.75							50	50				
	冷凍機油2	49.75				49.75										50	50	50	
	冷凍機油3		49.75		49.75			49.75											
	冷凍機油4			49.75															
特性	酸分 (as HCl) [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	14	13	12	12	12	10	13	10	12	14	
	全酸価 [mg/g KOH]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	-	-	-	-	5.2	4.3	5.5	5.1	4.6	

[0190] 本試験結果より、安定剤を配合した例1～43、例64～106、例127～169、例190～212において、酸分や全酸価値の上昇はみられなかったのに対し、安定剤を配合しなかった例44～53、例107～116、例170～179、例213～217の比較例では、いずれも酸分の上昇がみられた。なお、例54～63、例117～126、例180～189および例218～222は参考例である。本実施例により、本発明の安定剤を配合した熱サイクルシステム用組成物は、作動媒体の寿命を長くして該組成物の使用期間を長く交換時期を遅くでき、効率的な熱サイクルシステムとするに適していることが明らかになった。

産業上の利用可能性

[0191] 本発明の熱サイクルシステム用組成物および該組成物を用いた熱サイクルシステムは、冷凍・冷蔵機器（内蔵型ショーケース、別置型ショーケース、業務用冷凍・冷蔵庫、自動販売機、製氷機等）、空調機器（ルームエアコン、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、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）、発電システム（廃熱回収発電等）、熱輸送装置（ヒートパイプ等）に利用できる。

符号の説明

[0192] 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。

請求の範囲

- [請求項1] 熱サイクル用作動媒体と、該熱サイクル用作動媒体の劣化を抑制する安定剤と、を含む熱サイクルシステム用組成物であって、
- 前記熱サイクル用作動媒体は、トリフルオロエチレンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンとペンタフルオロエタンと2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとを含み、該熱サイクル用作動媒体の総質量に対するトリフルオロエチレンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンとペンタフルオロエタンと2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量の割合が90質量%を超え100質量%以下であり、トリフルオロエチレンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンとペンタフルオロエタンと2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの合計量に対する、トリフルオロエチレンの割合が3質量%以上35質量%以下、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの割合が10質量%以上53質量%以下、ペンタフルオロエタンの割合が4質量%以上50質量%以下、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの割合が5質量%以上50質量%以下である、熱サイクルシステム用組成物。
- [請求項2] 前記安定剤が、耐酸化性向上剤、耐熱性向上剤および金属不活性剤から選ばれる少なくとも1種の安定剤である、請求項1に記載の熱サイクルシステム用組成物。
- [請求項3] 前記安定剤が、フェノール化合物、不飽和炭化水素基含有芳香族化合物、芳香族アミン化合物、芳香族チアジン化合物、テルペン化合物、キノン化合物、ニトロ化合物、エポキシ化合物、ラクトン化合物、オルトエステル化合物、フタル酸のモノまたはジアルカリ金属塩化合物および水酸化チオジフェニルエーテル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載の熱サイクルシステム用組成物。
- [請求項4] 前記安定剤が、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、ニ

トロメタン、1, 4-ベンゾキノン、3-メトキシフェノールおよびフェノチアジンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の熱サイクルシステム用組成物。

[請求項5] 前記安定剤の含有量が前記熱サイクル用作動媒体の総質量に対して1質量ppm以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の熱サイクルシステム用組成物。

[請求項6] 前記熱サイクル用作動媒体の地球温暖化係数が2000以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の熱サイクルシステム用組成物。

[請求項7] さらに、冷凍機油を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱サイクルシステム用組成物。

[請求項8] 前記冷凍機油が、エステル系冷凍機油、エーテル系冷凍機油、および炭化水素系冷凍機油から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項7に記載の熱サイクルシステム用組成物。

[請求項9] 前記冷凍機油が、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、ポリオール炭酸エステル、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコールおよびアルキルベンゼンから選ばれる少なくとも1種を含む、請求項7に記載の熱サイクルシステム用組成物。

[請求項10] 前記熱サイクル用作動媒体がさらに1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよびペンタフルオロエタン以外の飽和のヒドロフルオロカーボンを含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の熱サイクルシステム用組成物。

[請求項11] 前記ヒドロフルオロカーボンが、ジフルオロメタンおよび1, 1-ジフルオロエタンから選ばれる少なくとも1種である、請求項10に記載の熱サイクルシステム用組成物。

[請求項12] 前記熱サイクル用作動媒体がさらにトリフルオロエチレンおよび2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン以外のヒドロフルオロオレフィンを含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の熱サイクルシス

テム用組成物。

- [請求項13] 前記ヒドロフルオロオレフィンが、1，3，3，3－テトラフルオロプロペンである、請求項12に記載の熱サイクルシステム用組成物。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の熱サイクルシステム用組成物を用いた、熱サイクルシステム。
- [請求項15] 前記熱サイクルシステム内に形成される気相中のトリフルオロエチレンの割合が50質量%以下である、請求項14に記載の熱サイクルシステム。
- [請求項16] 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14または15に記載の熱サイクルシステム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K5/04, C10M105/06, C10M105/36, C10M105/38, C10M105/42, C10M105/48, C10M107/24, C10M107/34, C10M127/02, C10M127/04, C10M129/10, C10M129/18, C10M129/70, C10M133/12, C10M133/32, C10M135/36, F25B1/00, C10N30/00,

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/123120 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 August 2014 (14.08.2014), claims; paragraphs [0035] to [0052]; examples (particularly, tables 4 to 5) & US 2015/0337191 A1 claims; paragraphs [0063] to [0093]; examples & EP 2955214 A1 & CN 104968757 A	1-16
A	WO 2015/005290 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 January 2015 (15.01.2015), claims; paragraphs [0070] to [0093]; examples & US 2016/0075927 A1 claims; paragraphs [0091] to [0118]; examples & JP 5850204 B2 & EP 3020780 A1 & CN 105452417 A	1-16

☒ 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
19 July 2016 (19.07.16)

Date of mailing of the international search report
02 August 2016 (02.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063683

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-194030 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; examples & WO 2010/029704 A1	1-16
A	JP 2014-077143 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 May 2014 (01.05.2014), claims; examples (Family: none)	1-16
A	WO 2011/024663 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; examples & US 2012/0228541 A1 claims; examples & JP 2011-46880 A & EP 2471896 A1 & CN 102482611 A & KR 10-2012-0081089 A	1-16
P, X	WO 2015/133587 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 September 2015 (11.09.2015), claims; paragraphs [0038] to [0053]; examples (particularly, table 7) & JP 2015-180724 A	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063683

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C09K5/04(2006.01)i, C10M105/06(2006.01)i, C10M105/36(2006.01)i,
C10M105/38(2006.01)i, C10M105/42(2006.01)i, C10M105/48(2006.01)i,
C10M107/24(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i, C10M127/02(2006.01)i,
C10M127/04(2006.01)i, C10M129/10(2006.01)i, C10M129/18(2006.01)i,
C10M129/70(2006.01)i, C10M133/12(2006.01)i, C10M133/32(2006.01)i,
C10M135/36(2006.01)i, F25B1/00(2006.01)i, C10N30/00(2006.01)n,
C10N40/30(2006.01)n

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

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

C10N40/30

Minimum documentation searched (classification system followed by
classification symbols)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 特別ページ参照

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, C10M105/06, C10M105/36, C10M105/38, C10M105/42, C10M105/48, C10M107/24, C10M107/34, C10M127/02, C10M127/04, C10M129/10, C10M129/18, C10M129/70, C10M133/12, C10M133/32, C10M135/36, F25B1/00, C10N30/00, C10N40/30

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus/REGISTRY (STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
A	WO 2014/123120 A1 (旭硝子株式会社) 2014.08.14, 請求の範囲, 段落[0035]-[0052], 実施例 (特に, 表 4-5) 等 & US 2015/0337191 A1, Claims, 段落[0063]-[0093], Examples & EP 2955214 A1 & CN 104968757 A	1-16
A	WO 2015/005290 A1 (旭硝子株式会社) 2015.01.15, 請求の範囲, 段落[0070]-[0093], 実施例等 & US 2016/0075927 A1, Claims, 段落[0091]-0118], Examples & JP 5850204 B2 & EP 3020780 A1 & CN 105452417 A	1-16

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

19.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

井上 恵理

4 V

4 7 6 7

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	JP 2014-194030 A (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2014. 10. 09, 特許請求の範囲, 実施例等 & WO 2010/029704 A1	1-16
A	JP 2014-077143 A (出光興産株式会社) 2014. 05. 01, 特許請求の範囲, 実施例等 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2011/024663 A1 (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2011. 03. 03, 請求の範囲, 実施例等 & US 2012/0228541 A1, Claims, Examples & JP 2011-46880 A & EP 2471896 A1 & CN 102482611 A & KR 10-2012-0081089 A	1-16
P, X	WO 2015/133587 A1 (旭硝子株式会社) 2015. 09. 11, 請求の範囲, 段落[0038]-[0053], 実施例 (特に, 表 7) 等 & JP 2015-180724 A	1-16

発明の属する分野の分類

C09K5/04(2006.01)i, C10M105/06(2006.01)i, C10M105/36(2006.01)i,
C10M105/38(2006.01)i, C10M105/42(2006.01)i, C10M105/48(2006.01)i,
C10M107/24(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i, C10M127/02(2006.01)i,
C10M127/04(2006.01)i, C10M129/10(2006.01)i, C10M129/18(2006.01)i,
C10M129/70(2006.01)i, C10M133/12(2006.01)i, C10M133/32(2006.01)i,
C10M135/36(2006.01)i, F25B1/00(2006.01)i, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n