

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6078062号  
(P6078062)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.Cl. F I  
**C09K 5/04 (2006.01)** C09K 5/04 F  
 C09K 5/04 E

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2014-520204 (P2014-520204)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成24年6月29日 (2012. 6. 29)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2014-520930 (P2014-520930A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・ブレインズ, テイバー・ロード 115
(43) 公表日	平成26年8月25日 (2014. 8. 25)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/044756		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02013/009488	(74) 代理人	100075270
(87) 国際公開日	平成25年1月17日 (2013. 1. 17)		弁理士 小林 泰
審査請求日	平成27年6月22日 (2015. 6. 22)	(74) 代理人	100101373
(31) 優先権主張番号	61/507, 186		弁理士 竹内 茂雄
(32) 優先日	平成23年7月13日 (2011. 7. 13)	(74) 代理人	100118902
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山本 修
(31) 優先権主張番号	13/530, 585		
(32) 優先日	平成24年6月22日 (2012. 6. 22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジフルオロメタン、フッ素化エタン、及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを含む低GWPの熱伝達組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 7.5重量% ~ 7.9重量%のトランスHFO-1234ze; (b) 6重量% ~ 10重量%のHFC-32; 及び(c) 1.5重量%のHFC-152a; を含む熱伝達組成物、ここで、重量%は組成物中に存在する成分(a)、(b)及び(c)の合計量を基準とする。

【請求項2】

前記組成物が成分(a) ~ (c)からなる、請求項1に記載の熱伝達組成物。

【請求項3】

(a) 7.5重量%のトランスHFO-1234ze; (b) 1.0重量%のHFC-32; 及び(c) 1.5重量%のHFC-152a; を含む熱伝達組成物であって、9.1のGWPを有する熱伝達組成物、ここで、重量%は組成物中に存在する成分(a)、(b)及び(c)の合計量を基準とする。

10

【請求項4】

(a) 7.7重量%のトランスHFO-1234ze; (b) 8重量%のHFC-32; 及び(c) 1.5重量%のHFC-152a; を含む熱伝達組成物であって、7.7のGWPを有する熱伝達組成物、ここで、重量%は組成物中に存在する成分(a)、(b)及び(c)の合計量を基準とする。

【請求項5】

(a) 7.9重量%のトランスHFO-1234ze; (b) 6重量%のHFC-32;

20

及び(c) 15重量%のHFC-152a；を含む熱伝達組成物であって、64のGWPを有する熱伝達組成物、ここで、重量%は組成中に存在する成分(a)、(b)及び(c)の合計量を基準とする。

【請求項6】

潤滑剤と組み合わせて与えられる請求項1～5のいずれかに記載の熱伝達組成物。

【請求項7】

潤滑剤がポリアルキレングリコール(PAG)である、請求項6に記載の熱伝達組成物

。

【請求項8】

請求項1～6のいずれかに記載の熱伝達組成物の可動型空調(MAC)システムにおける使用。

10

【請求項9】

組成物が、90%～105%のMAC条件下におけるHFC-134aに対する能力、及び/又は98%～102%のMAC条件下におけるHFC-134aに対するCOPを有する、請求項8に記載の熱伝達組成物。

【請求項10】

組成物が、93%～100%のMAC条件下におけるHFC-134aに対する能力、及び101%のMAC条件下におけるHFC-134aに対するCOPを有する、請求項8に記載の熱伝達組成物。

【請求項11】

請求項1～6のいずれかに記載の熱伝達組成物の10～35の蒸発温度を有する低温冷却システムにおける使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]本出願は、2011年7月13日出願の米国仮特許出願61/507,186(その内容を参照として本明細書中に包含する)に対する優先権を主張する。

[0002]本発明は、特に冷却システムのような熱伝達システムなどの数多くの用途における有用性を有する組成物、方法、及びシステムに関する。好ましい形態においては、本発明は、特に加熱及び/又は冷却用途などのために冷媒の1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)が従来しばしば用いられていた用途において用いるのに、及びHFC-134aと共に用いるように設計されているシステムなどの冷媒システム及び/又は空調システムを改造するために特に適している冷媒組成物に関する。かかる組成物の好ましい用途は、固定型の冷却及び空調装置である。

30

【背景技術】

【0002】

[0003]過去数年の間に、冷却及び空調の目的のために従来しばしば用いられていた材料に対するより環境に優しい代替物を開発するために相当な努力が捧げられている。この期間の間において、可動型空調(MAC)システムのために用いられている主要な冷媒はHFC-134aであった。HFC-134aは、それをMACシステムにおいて用いるのに魅力的にする多くの特性を有しているが、これは約1430(100年間)の比較的高い地球温暖化係数(GWP)を有している。

40

【0003】

[0004]本発明の譲受人による多くの研究及び開発の努力の結果、MACシステムにおいてHFC-134aに置き換わる最適の材料としてフッ素化オレフィンのHFO-1234yfが出現した。MACシステムのための最適の次世代材料としてのHFO-1234yfの出現は、主として、幾つかの特性の中でもとりわけ優れた熱伝達特性、低い毒性、低い燃焼性、及び化学的安定性のような達成するのが困難な複数の特性の組み合わせを与えるその非常に優れた能力のためである。更に、HFO-1234yfは、他の材料とブレンドする必要性が少ししかないか又は全くなしでこの複数の特性の組み合わせを与える

50

ことができる。

【 0 0 0 4 】

[0005]特にM A Cシステムなどの多くの用途のための次世代の冷媒としてのH F O - 1 2 3 4 y f の非常に優れた並外れた成功にもかかわらず、本出願人らは、特に近い将来においてH F O - 1 2 3 4 y f が製造能力の限界の結果として容易に入手できない状況が起こる可能性があることを認識するに至った。したがって、本出願人らは、次世代の冷媒としてH F O - 1 2 3 4 y f の商業的成功に近づくことができる他の材料の開発の必要性を認識するに至った。

【 0 0 0 5 】

[0006]H F O - 1 2 3 4 y f の開発の前後においては、次世代の冷媒に向けられた努力の多くは、2以上の成分のブレンド又は混合物を含む熱伝達組成物の開発に集中していた。しかしながら、これらの努力は、成功を収める次世代の冷媒のために必要な多種多様な特性の1以上を完全に実現することができなかつたために、一般に、完全な成功にはほど遠かつた。

【 0 0 0 6 】

[0007]また、本発明の譲受人に譲渡された出願において、フッ素化オレフィンの1, 3, 3 - テトラフルオロプロペン ( H F O - 1 2 3 4 z e ) も、その複数の特性の有利な組み合わせのために次世代の冷媒として確認されている。例えば、W O - 2 0 0 9 / 0 8 9 5 1 1 を参照。この出願においてはH F O - 1 2 3 4 z e が多くの用途において冷媒として非常に魅力的であることが開示されているが、これはまた、それが幾つかの空調用途においてそれぞれを唯一の冷媒として用いた際に、H F O - 1 2 3 4 y f よりも実質的に低いH F C - 1 3 4 a に対する能力を有することも明らかにしている。

【 0 0 0 7 】

[0008]かかるフッ素化オレフィン ( 例えば 1 2 3 4 z e 又は 1 2 3 4 y f ) を含むブレンドが、熱伝達組成物などの広範囲の用途において用いるように提案されている。例えば、W O - 2 0 0 9 / 0 8 9 5 1 1 においては、第1の成分として特定の構造にしたがう1種類以上のフッ素化オレフィン、並びにクロロフルオロカーボン ( C F C ) 、ヒドロフルオロカーボン ( H F C ) 、水、及びC O <sub>2</sub> を含む化合物のリストから選択される第2の成分を含むブレンドが開示されている。しかしながら、本発明によって規定される特定の濃度範囲内の複数の成分の特定の組み合わせは開示されておらず、W O - 2 0 0 9 / 0 8 9 5 1 1 においては、これらの成分の特定の組み合わせはいずれも本明細書に記載する有利で有益な特性を有するものとして特定されていない。

【 0 0 0 8 】

[0009]米国出願 2 0 1 0 / 0 0 4 4 6 1 9 ( これも本発明の譲受人に譲渡されている ) においては、熱伝達組成物に関して用いるためのフッ素化オレフィンを含むブレンドが開示されている。この出願には、第1の成分としてジクロロメタン ( H F C - 3 2 ) 、 2 ~ 5 個の炭素原子を有する多フッ素化オレフィンを含む第2の成分、並びに場合によっては 2 ~ 3 個の炭素原子を有するフッ素化アルカン、C F <sub>3</sub> I、及びこれらの組み合わせから選択される第3の成分を含むブレンドが記載されている。この出願によれば、ブレンドの第2及び/又は第3の成分は、材料の燃焼性をH F C - 3 2 単独に対して減少させるための薬剤として機能させる目的で導入する。しかしながらここでも、本発明によって規定される特定の濃度範囲内の複数の成分の特定の組合せは開示されておらず、米国出願 2 0 1 0 / 0 0 4 4 6 1 9 においてはこれらの成分の特定の組合せはいずれも本明細書に記載する有利で有益な特性を有するものとして特定されていない。

【 0 0 0 9 】

[0010]上記に記載の出願において開示されている複数の材料のブレンドは、一般に幾つかの状況下で熱伝達用途において用いるのに許容できると考えられるが、本出願人らは、非常に望ましい熱伝達特性、驚くほど有益な環境特性、並びに燃焼発火の見地から非常に且つ予期しないほど安全な組成物を同時に達成することができる熱伝達組成物ブレンドを形成するための特定の濃度範囲内の材料を注意深く選択することによって、予

10

20

30

40

50

期しなかった更に非常に有益な有利性を達成することができることを見出した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】WO - 2009 / 089511

【特許文献2】米国出願2010 / 0044619

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

[0011] 材料の燃焼速度は、燃焼性又は爆発性の見地から材料の危険性を評価するのにこれまで用いられている1つの評価基準である。而して、これまでは多くの用途において、10の値よりも低い燃焼速度（下記において記載するようにして測定）を有する材料は多くの用途のために重要又は必須であるだけでなく、かかる材料は燃焼性又は爆発性の見地から一般に安全な材料と考えられると考えられていた。本出願人らは、幾つかの組成物は、下記においてより完全に議論するように燃焼速度の見地から材料を使用することを許容することができることを示す成分をかかると組成物が含む場合であっても、望ましくなく高いレベルの危険性を示すことを見出した。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

[0012] 本出願人らは、燃焼性 / 燃焼衝撃の見地から予期しない有利な安全性又は非危険性のレベルも有する、非常に望ましい熱伝達及び環境特性を有する熱伝達組成物を製造することができることを見出した。より具体的には、本出願人らは、HFC - 1234ze、HFC - 32、並びにHFC - 152a、HFC - 134a、及びこれらの組み合わせから選択される第3の成分を含む組成物を用いることによって、大きいが予期しなかった有利性を達成することができることを見出した。

20

【0013】

[0013] 第3の成分がHFC - 152aを含む態様に関しては、HFC - 152aの量は組成物の約20重量%未満であること、更により好ましくはHFC - 152aの量は組成物の約15重量%以下であり、また好ましくは組成物の約5%以上であることが多くの用途において重要である。この点に関し、本出願人らは、20%以上のHFC - 152aを有する組成物は約10未満の燃焼速度を有すると期待されるにもかかわらず、かかる組成物中における約20%より多いHFC - 152aの濃度によって望ましくなく高いレベルの危険性を有する組成物が生成することを見出した。而して、本出願人らは、驚くべきことに、かかる組成物が約20重量%未満のHFC - 152aを含むように規定することによって非常に大きい有利性を達成することができることを見出した。

30

【0014】

[0014] 本出願人らはまた、約5%以下の量のHFC - 152aを用いることは、下記においてより完全に説明するように、かかるブレンドの使用が幾つかの用途において非常に問題になる程度までブレンドの蒸発勾配を増加させる望ましくない効果を有することも見出した。

40

【0015】

[0015] 第3の成分がHFC - 134aを含む態様に関しては、HFC - 134aの量は、組成物の約6重量%未満で約3重量%より多く、更により好ましくはHFC - 134aの量は組成物の約5重量%以下であり、また好ましくは組成物の約4%以上であることが多くの用途において重要である。この点に関し、本出願人らは、かかる組成物中において約6重量%より多いHFC - 134aの濃度によって望ましくなく高いレベルの地球温暖化係数を有する組成物が生成し、一方、約3重量%未満の量を有する組成物は、純粋なHFC - 134aに関する望ましい量よりも大きく外れる能力及び / 又はCOPを有することを見出した。かかる組成物においてはまた、組成物中のR - 32の量は約7重量% ~ 約15重量%、より好ましくは約8重量% ~ 約12重量%であることが好ましく、一方、H

50

F O - 1 2 3 4 z e ( E ) は約 8 3 重量% ~ 約 8 8 重量%、更により好ましくは約 8 4 重量% ~ 約 8 7 重量%の量で組成物中に存在させることが好ましい。而して、本出願人らは、驚くべきことに、かかる組成物が、成分 R - 3 2、H F O - 1 2 3 4 z e ( E )、及び H F O - 1 3 4 a のそれぞれを本明細書に記載する量で有するように規定することによって、幾つかの態様において非常に大きい有利性を達成することができることを見出した。本発明のかかる形態に関して本明細書において用いる重量%は、他に示さない限りにおいて、組成物中の R - 3 2、H F O - 1 2 3 4 z e、及び H F C - 1 3 4 a の重量%に基づく。

**【 0 0 1 6 】**

[0016]好ましい形態においては、本発明の熱伝達組成物、方法、使用、及びシステムは、( a ) 約 7 0 重量% ~ 約 9 0 重量%の H F O - 1 2 3 4 z e、好ましくはトランス - H F O - 1 2 3 4 z e ( H F O - 1 2 3 4 z e ( E ) と呼ばれる) ; ( b ) 約 5 重量% ~ 約 2 0 重量%の H F C - 3 2 ; ( c ) 約 5 重量%より多く約 2 0 重量%未満の H F C - 1 5 2 a ; 及び ( d ) 場合によっては 0 % 乃至約 5 % 未満の量の H F C - 1 3 4 a ; を含む多成分混合物を含むか又は使用する。ここで用いる重量%は、他に示さない限りにおいて、組成物中に存在する成分 ( a )、( b )、( c )、及び ( d ) の合計量を基準とする重量%に基づく。

10

**【 0 0 1 7 】**

[0017]好ましい形態においては、本発明の熱伝達組成物、方法、使用、及びシステムは、( a ) H F O - 1 2 3 4 z e、好ましくはトランス - H F O - 1 2 3 4 z e ; ( b ) H F C - 3 2 ; ( c ) H F C - 1 5 2 a ; 及び ( d ) 特に H F C - 1 3 4 a などの随意的な成分 ; を含み、組成物中のそれぞれの成分 ( a ) ~ ( d ) の相対量は、1 5 0 以下、更により好ましくは約 1 0 0 以下の G W P ( 下記において定義する)、約 7 以下、更により好ましくは約 5 以下、更により好ましくは約 2 以下の発火危険レベル ( 下記において定義する) を有する組成物を与えるのに有効なものである。かかる態様においては、組成物が約 1 0 以下の燃焼速度 ( 下記において定義する) を有することも一般に好ましい。

20

**【 0 0 1 8 】**

[0018]幾つかの好ましい態様においては、本発明の組成物は、約 9 0 % ~ 約 1 0 5 %、更により好ましくは約 9 5 % ~ 約 1 0 1 % の M A C 条件下における H F C - 1 3 4 a に対する能力 ( 下記において定義する)、並びに約 9 8 % ~ 約 1 0 2 %、より好ましくは約 1 0 0 % の M A C 条件下における H F C - 1 3 4 a に対する C O P ( 下記において定義する) を有する組成物を与えるのに有効なそれぞれの成分 ( a ) ~ ( d ) の相対量を有する。

30

**【 0 0 1 9 】**

[0019]幾つかの好ましい態様においては、本発明の組成物は、約 8 以下、更により好ましくは約 7 以下の蒸発器勾配 ( 下記において定義する) を有する組成物を与えるのに有効なそれぞれの成分 ( a ) ~ ( d ) の相対量を有する。

**【 0 0 2 0 】**

[0020]幾つかの非常に好ましい態様においては、本発明は、( a ) H F O - 1 2 3 4 z e、好ましくはトランス - H F O - 1 2 3 4 z e ; ( b ) H F C - 3 2 ; ( c ) H F C - 1 5 2 a ; 及び場合によっては ( d ) H F C - 1 3 4 a ; を含み、組成物中のそれぞれの成分 ( a ) ~ ( d ) の相対量は、( i ) 1 5 0 以下、更により好ましくは約 1 0 0 以下の G W P ( 下記において定義する) ; ( i i ) 約 7 以下、更により好ましくは約 5 以下、更により好ましくは約 2 以下の発火危険レベル ( 下記において定義する) ; ( i i i ) 約 9 0 % ~ 約 1 0 5 %、更により好ましくは約 9 5 % ~ 約 1 0 1 % の M A C 条件下における H F C - 1 3 4 a に対する能力 ( 下記において定義する) ; ( i v ) 約 9 8 % ~ 約 1 0 2 %、より好ましくは約 1 0 0 % の M A C 条件下における H F C - 1 3 4 a に対する C O P ( 下記において定義する) ; 及び ( v ) 約 8 以下、更により好ましくは約 7 以下の蒸発器勾配 ( 下記において定義する) ; を有する組成物を与えるのに有効なものである多成分組成物を含むか又は使用する。

40

**【 0 0 2 1 】**

50

[0021]本発明はまた、熱伝達のため及び既存の熱伝達システムを改造するための方法及びシステムなどの本発明の組成物を利用する方法及びシステムも提供する。本発明の幾つかの好ましい方法の形態は、小型の冷却システムにおいて冷却を与える方法に関する。本発明の他の方法の形態は、既存の冷却システムに実質的な設計変更を行わないで本発明の組成物をシステム中に導入することを含む、R - 134 a 冷媒を含むように設計されているか又はそれを含んでいる既存の小型冷却システムを改造する方法を提供する。本発明の幾つかの非常に好ましい形態によれば、本発明の冷却システム及び/又は冷却方法及び/又は冷媒組成物は、可動型空調システム、更により好ましくは自動車空調システム、更により好ましくは乗用車内に収容されるか又はそれに関連して用いられる空調システムを対象とする。

10

**【0022】**

[0022]H F O - 1 2 3 4 z e という用語は、本明細書においては、それがシス形態であるか又はトランス形態であるかに関係なく1, 1, 1, 3 - テトラフルオロプロペンを包括的に指すように用いられる。「シス - H F O - 1 2 3 4 z e 」及び「トランス - H F O - 1 2 3 4 z e 」という用語は、本明細書においては、それぞれ1, 1, 1, 3 - テトラフルオロプロペンのシス形態及びトランス形態を示すように用いられる。したがって、「H F O - 1 2 3 4 z e 」という用語は、シス - H F O - 1 2 3 4 z e 、トランス - H F O - 1 2 3 4 z e 、並びにこれらの全ての組み合わせ及び混合物をその範囲内に含む。

**【図面の簡単な説明】****【0023】**

20

【図1】図1は、管状ヒーターの試験のための実験装置の概要図を示す。

**【発明を実施するための形態】****【0024】**

[0024]小型の冷却システムは、上述したような多くの用途において重要である。かかるシステムにおいては、通常的に用いられている冷媒の1つはH F C - 1 3 4 a であり、これは1 4 3 0 の推算地球温暖化係数(G W P )を有する。本出願人は、本発明の組成物は、同時により低いG W P 値を有し、かかるシステムにおいてH F C - 1 3 4 a と互角の冷却能力及び/又は効率(好ましくは両方)を有する非燃焼性で非毒性の流体を与える、かかる用途における冷媒、特に且つ好ましくはH F C - 1 3 4 a に対する代替品及び/又は代用品の必要性を特別な予期しなかった方法で満足することを見出した。本出願人は、本発明の組成物は、同時に能力、効率、燃焼性、及び毒性のような他の重量な性能特性を与えながら、環境影響に関して向上した性能を有する、特に小型及び中型冷却用途のための新規な組成物に対する必要性を特別な予期しなかった方法で満足することを見出した。好ましい態様においては、本組成物は、同時に望ましく低い毒性を維持しながら及び好ましくはかかるシステムにおいてH F C - 1 3 4 a と互角の冷却能力及び/又は効率も有しながら、同時により低いG W P を有し且つ同様であるが20%より多いH F C - 1 5 2 a を含む組成物の危険性よりも実質的に低い危険性度(下記において定義する)を有する冷媒組成物を与えるこれらの用途において現在用いられている冷媒、特に且つ好ましくはH F C - 1 3 4 a に対する代替品及び/又は代用品を提供する。

30

**【0025】**

40

熱伝達組成物:

[0025]本発明の組成物は、一般に熱伝達用途において、即ち加熱及び/又は冷却媒体として用いるように適合させることができるが、上述したように、これまでH F C - 1 3 4 a を用いていた低温及び中温冷却システム及び自動車A C システムにおいて用いるのに特に適している。

**【0026】**

[0026]本出願人は、本発明の成分を規定する範囲内で用いることは、特に好ましいシステム及び方法において本組成物によって示される特性の非常に有利な組み合わせを達成するために重要であり、これらの同じ成分を規定する範囲の実質的に外側で用いると、本発明の組成物の重要な特性の1以上に対して有害な影響を与える可能性のあることを見出

50

した。

【 0 0 2 7 】

[0027] 幾つかの好ましい態様においては、多成分混合物は、( a ) 約 5 重量% ~ 約 1 5 重量%の H F C - 3 2 ; 及び ( b ) 約 7 0 重量% ~ 約 8 5 重量%の H F O - 1 2 3 4 z e 、好ましくはトランス - H F O - 1 2 3 4 z e ; 並びに ( c ) 5 重量%より多く約 1 8 重量%までの H F C - 1 5 2 a ; を含む。

【 0 0 2 8 】

[0028] 幾つかの好ましい態様においては、多成分混合物は、( a ) 約 5 重量% ~ 約 1 0 重量%の H F C - 3 2 ; ( b ) 約 7 0 重量% ~ 約 8 0 重量%の H F O - 1 2 3 4 z e 、好ましくはトランス - H F O - 1 2 3 4 z e ; 及び ( c ) 5 重量%より多く約 1 5 重量%ま

10

【 0 0 2 9 】

[0029] 上述したように、好ましい組成物は約 7 以下の危険値度を示す。本明細書において用いる危険性度は、対象の組成物を用いるキューブテストの結果を観察し、下表において与えられている指針によって示されるようにその試験に値を適用することによって測定される。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

危険値指針表

試験結果	危険値範囲	
(発火なし)この危険レベルの代表例は純粋な材料の R-134a 及びトランス-HFO-1234ze である。	0	
不完全燃焼プロセスで、インジケータボールにはエネルギーは少ししか与えられないか又は全く与えられず、キューブ内の実質的な圧力上昇はない(全てのボールは殆ど観察することができない量で上昇するか、又は全てがキューブ孔から上昇することはなく、キューブの移動は実質的に観察されない)。この危険レベルの代表例は、2の値を有する純粋な材料の HFO-1234yf である。	1-2	10
実質的に完全燃焼プロセスで、少量のエネルギーがボールの幾つかに与えられ、キューブ内の圧力上昇は実質的にない(幾つかのボールは観察できる短い距離上昇して開始位置に戻り、キューブの移動は実質的に観察されない)。この危険レベルの代表例は、4の値を有する純粋な材料の R-32 である。	3-5	20
実質的に完全燃焼プロセスで、殆どのボールに相当量のエネルギーが与えられ、キューブ内の高い圧力上昇があるが、キューブの移動は少ししかないか又は全くない(殆どのボールは観察できる距離上昇し、キューブの頂部に戻らないが、キューブの移動は少ししか観察されないか又は全く観察されない)。	6-7	30
高危険状態-迅速な燃焼で、全てのボールに相当量が与えられ、キューブに相当なエネルギーが与えられる(実質的に全てのボールがキューブから上昇して開始位置に戻らず、キューブの相当な移動が観察される)。この危険レベルの代表例は、それぞれ8及び10の値を有する純粋な材料の R-152a 及び R-600a である。	8-10	40

## 【0031】

[0030]キューブテストは、下記の実施例において示すように行う。

[0031]上述したように、本出願人は、本発明の組成物は、特に、低いGWP；HFC-134aに対して優れた能力；HFC-134aに対して優れた効率；約8未満の蒸発器条件勾配；及び7以下、好ましくは約5以下の危険値；などの複数の特性の困難な組み合わせを達成することができることを見出した。非限定的な例の目的で、下表Aは、HFC-134a(1430のGWPを有する)のGWPと比べた本発明の幾つかの組成物(それぞれの成分の重量分率に関してカッコ内に記載する)の実質的なGWPの優位性を示す。

【 0 0 3 2 】

【 表 2 】

表 A

群	#	組成	GWP	燃焼 速度 cm/秒
32+152a+1234ze	A1	R32/R152a/1234ze(E)(0.1/0.15/0.75)	91	4.1
	A2	R32/R152a/1234ze(E)(0.08/0.15/0.77)	77	4.0
	A3	R32/R152a/1234ze(E)(0.06/0.15/0.79)	64	3.9
32+(152a+134a) +1234ze	B1	R32/R152a/1234ze(E)/R134a(0.09/0.15/0.72/0.04)	141	4.6
	B2	R32/R152a/1234ze(E)/R134a(0.08/0.15/0.73/0.04)	134	4.5
	B3	R32/R152a/1234ze(E)/R134a(0.07/0.15/0.74/0.04)	127	4.5
32+134a+1234ze	B4	R32/1234ze(E)/R134a(0.105/0.85/0.045)	140	1.3
	B5	R32/1234ze(E)/R134a(0.1/0.855/0.045)	137	1.3
	B6	R32/1234ze(E)/R134a(0.095/0.86/0.045)	134	1.3
32+152a+1234ze (燃焼速度<10 であ るが危険)	C1	R32/R152a/1234ze(E)(0.1/0.2/0.7)	97	5.3
	C2	R32/R152a/1234ze(E)(0.1/0.3/0.6)	109	7.6

10

【 0 0 3 3 】

[0032]本発明の冷媒組成物は、冷媒のための必須成分及び随意的な成分を有する冷媒を含むだけでなく、組成物の幾つかの機能性を向上させるか又は組成物に幾つかの機能性を与える目的のため、又は幾つかの場合には組成物のコストを減少させるための他の成分も含む熱伝達組成物中に含ませることができる。例えば、本発明による熱伝達組成物、特に蒸気圧縮システムにおいて用いるものは、上述の成分(a)~(d)に加えて、一般に冷媒組成物及び潤滑剤の合計を基準として組成物の約30~約50重量%の量、幾つかの場合には場合によっては約50重量%より多い量、他の場合においては約5重量%程度の低い量の潤滑剤も含む。

20

【 0 0 3 4 】

[0033]ヒドロフルオロカーボン(HFC)冷媒と共に冷却機械において用いられるポリオールエステル(POE)及びポリアルキレングリコール(PAG)、PAG油、シリコン油、鉱油、アルキルベンゼン(AB)、及びポリ(α-オレフィン)(PAO)のような通常用いられる冷却潤滑剤を、本発明の冷媒組成物と共に用いることができる。商業的に入手できる鉱油としては、WitcoからのWitco LP250(登録商標)、Shrieve ChemicalからのZerol 300(登録商標)、WitcoからのSunisco 3GS、及びCalumetからのCalumet R015が挙げられる。商業的に入手できるアルキルベンゼン潤滑剤としては、Zerol 150(登録商標)が挙げられる。商業的に入手できるエステルとしては、Emery 2917(登録商標)及びHatcol 2370(登録商標)として入手できるネオペンチルグリコールジペラルゴネートが挙げられる。他の有用なエステルとしては、ホスフェートエステル、二塩基酸エステル、及びフルオロエステルが挙げられる。幾つかの場合においては、炭化水素ベースの油はヨードカーボンを含む冷媒と十分な溶解性を有しており、ヨードカーボンと炭化水素油との組み合わせは他のタイプの潤滑剤よりも安定である可能性がある。したがってかかる組み合わせは有利である可能性がある。好ましい潤滑剤としては、ポリアルキレングリコール及びエステルが挙げられる。ポリアルキレングリコールは、可動型空調のような特定の用途において現在用いられているので、幾つかの態様においては非常に好ましい。勿論、異なるタイプの潤滑剤の異なる混合物を用いることができる。

30

40

【 0 0 3 5 】

熱伝達方法及びシステム：

[0034]而して、本方法、システム、及び組成物は、一般に広範囲の熱伝達システム、特に空調(固定及び可動空調システムの両方を含む)、冷却、ヒートポンプシステムなどのような冷却システムに関して用いるように適合させることができる。幾つかの好ましい態

50

様においては、本発明の組成物は、元々は例えばR - 134aのようなHFC冷媒と共に用いるように設計されている冷却システムにおいて用いる。本発明の好ましい組成物は、R - 134aの望ましい特性の多くを示すが、R - 134aのものよりも相当に低いGWPを有し、同時にR - 134aと実質的に同等であるか又は実質的にこれに匹敵し、好ましくはこれと同じ程度に高いか又はより高い能力及び/又は効率(COPによって測定)を有する傾向がある。特に、本出願人は、本組成物の幾つかの好ましい態様は、同時に約7未満、更により好ましくは約5以下の危険値を達成しながら、好ましくは約150未満、より好ましくは約100以下の比較的低い地球温暖化係数(GWP)を示す傾向があることを認識した。

**【0036】**

[0035]上記で言及したように、本発明は、低温冷却システムとして知られているシステムに関して非常に優れた有利性を達成する。本明細書において用いる「低温冷却システム」という用語は、1以上の圧縮器、及び約35 ~ 約75の凝縮器温度を用いる蒸気圧縮冷却システムを指す。好ましい態様においては、システムは約10 ~ 約-35の蒸発器温度を有し、蒸発器温度は好ましくは約-10である。更に、好ましい態様においては、システムは約0 ~ 約10の蒸発器出口における過熱度を有し、蒸発器出口における過熱度は好ましくは約4 ~ 約6である。更に、かかるシステムの好ましい態様においては、システムは約1 ~ 約15の吸込ラインにおける過熱度を有し、吸込ラインにおける過熱度は好ましくは約5 ~ 約10である。

**【0037】**

[0036]本発明の他の好ましいシステムは、ここでは「自動車AC又はMACシステム」と呼ぶ。かかるシステムは、約0 ~ 約20の蒸発器温度、及び約30 ~ 約95のCTを有する。更に、かかるシステムの好ましい態様においては、システムは約2 ~ 約10の蒸発器出口における過熱度を有し、蒸発器出口における過熱度は好ましくは約4 ~ 約7である。更に、かかるシステムの好ましい態様においては、システムは約0.5 ~ 約5の吸込ラインにおける温度上昇を有し、吸込ラインにおける温度上昇は好ましくは約1 ~ 約3である。

**【0038】**

[0037]上述したように、本発明はまた、中温冷却システムとして知られるシステムに関して非常に優れた有利性を達成する。本明細書において用いる「中温冷却システム」という用語は、1以上の圧縮器、及び約35 ~ 約75の凝縮器温度を用いる蒸気圧縮冷却システムを指す。かかるシステムの好ましい態様においては、システムは約10 ~ 約-35の蒸発器温度を有し、蒸発器温度は好ましくは約-10である。更に、かかるシステムの好ましい態様においては、システムは約0 ~ 約10の蒸発器出口における過熱度を有し、蒸発器出口における過熱度は好ましくは約4 ~ 約6である。更に、かかるシステムの好ましい態様においては、システムは約1 ~ 約15の吸込ラインにおける過熱度を有し、吸込ラインにおける過熱度は好ましくは約5 ~ 約10である。

**【実施例】****【0039】**

[0038]以下の実施例は本発明を例示する目的のために与えるが、その範囲を限定するものではない。

試験した組成物：

[0039]以下の実施例においては、本発明の範囲内の以下の組成物を用いた。

**【0040】**

10

20

30

40

【表 3】

組成物の 表示	トランス- HFO-1234zeの 重量%	HFC-32の 重量%	HFC-152 の重量%	134aの 重量%
A1	75	10	15	0
A2	77	8	15	0
A3	79	6	15	0
B1	72	9	15	4
B2	73	8	15	4
B3	74	7	15	4
B4	85	10.5	0	4.5
B5	85.5	10	0	4.5
B6	86	9.5	0	4.5
C1	70	10	20	0
C2	60	10	30	0

10

20

## 【0041】

実施例 1：自動 AC 条件：

[0040]本実施例は、自動 AC 冷媒システムにおいて HFC - 134a に対する代替物として用いた際の本発明の態様 A1 ~ A3 及び B1 ~ B3 の性能を示す。システムは、約 4 の蒸発器温度 (ET) を、約 5 の蒸発器出口における過熱度、及び約 60 の凝縮器温度 (CT)、並びに約 5 の過冷却と共に有するものであった。システムは、約 10 の吸込ラインにおける過熱度、及び約 70% の効率を有していた。

## 【0042】

[0041]性能係数 (COP) は、冷媒の蒸発又は凝縮を伴う特定の加熱又は冷却サイクルにおける冷媒の相対的な熱力学的効率を表すのに特に有用な冷媒性能の一般的に許容されている指標である。冷却工学においては、この用語は、蒸気を圧縮する際に圧縮器によって加えられたエネルギーに対する有用な冷却の比を表す。冷媒の能力は、それが与える冷却又は加熱の量を表し、所定の体積流量の冷媒に関して所定量の熱を送り込む圧縮器の能力の幾つかの指標を与える。言い換えれば、特定の圧縮器を考えると、より高い能力を有する冷媒はより多くの冷却又は加熱力を供給する。特定の運転条件における冷媒の COP を評価する 1 つの手段は、標準的な冷却サイクル分析技術を用いて冷媒の熱力学的特性から評価することである (例えば、R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, 3章, Prentice-Hall, 1988 を参照)。

30

## 【0043】

[0042]それぞれの組成物の特性、及び代表的な自動 AC システムにおけるその性能を下記のとおりであると観察され、これらの運転パラメータを、1.00 の COP 値及び 1.00 の能力値を有する HFC - 134a を基準とする性能と共に下表に報告する。

40

## 【0044】

【表 4】

	組成	GWP	能力	効率	蒸発器 全勾配	燃焼 速度	危険 値
			134 の%	134 の% (COP)	C	cm/秒	
A1	R32/R152a/1234ze(E)(0.1/0.15/0.75)	91	100%	101%	7.38	4.1	4
A2	R32/R152a/1234ze(E)(0.08/0.15/0.77)	77	97%	101%	6.55	4.0	4
A3	R32/R152a/1234ze(E)(0.06/0.15/0.79)	64	93%	101%	5.50	3.9	4
B1	R32/R152a/1234ze(E)/R134a(0.09/0.15/0.72/0.04)	141	100%	101%	6.75	4.6	4
B2	R32/R152a/1234ze(E)/R134a(0.08/0.15/0.73/0.04)	134	98%	101%	6.32	4.5	4
B3	R32/R152a/1234ze(E)/R134a(0.07/0.15/0.74/0.04)	127	96%	101%	5.85	4.5	4

10

## 【 0 0 4 5 】

【0043】蒸発器全勾配は、システムの蒸発条件下における沸点と露点との間の差をとることによって求めた。

【0044】上記に記載の危険値はキューブテストを用いて求めた。キューブテストは、本明細書に記載する手順にしたがって行った。具体的には、試験するそれぞれの材料を、1フィート<sup>3</sup>の内部容積を有する透明なキューブ室中に別々に放出した。低出力ファンを用いて成分を混合した。試験流体を発火させるのに十分なエネルギーを有する電気火花を用いた。全ての試験の結果はビデオカメラを用いて記録した。試験する組成物をキューブに充填して、試験するそれぞれの冷媒に関して化学量論的濃度を確保した。ファンを用いて成分を混合した。火花発生器を1分間用いて流体を発火させるように試みた。HDカムコーダーを用いて試験を記録した。

20

## 【 0 0 4 6 】

【0045】管状ヒーターの試験のための実験装置の概要を図1に示す。

実施例2：自動AC条件：

【0046】本実施例は、実施例1と同様に運転する自動ACシステムを用いた、本発明の幾つかの形態の範囲内の組成物、即ちHFC-152aを含まないがHFC-134aを含む組成物B4～B6を示す。結果を下表に報告する。

30

## 【 0 0 4 7 】

【表 5】

	組成	GWP	能力	効率	蒸発器 全勾配	燃焼 速度	危険 値
			134 の%	134 の% (COP)	C	cm/秒	
B4	R32/1234ze(E)/R134a(0.105/0.85/0.045)	140	99%	99%	9.19	1.3	0.5
B5	R32/1234ze(E)/R134a(0.1/0.855/0.045)	137	97%	99%	9.00	1.3	0.5
B6	R32/1234ze(E)/R134a(0.095/0.86/0.045)	134	96%	99%	8.80	1.3	0.5

40

## 【 0 0 4 8 】

上記で報告する結果から分かるように、本明細書に含まれる教示にしたがうHFC-152aを含まないがHFC-134aを含む組成物は、低いGWP、低い燃焼速度及び危険値、並びに優れた能力及びCOPなどの優れているが予期しなかった複数の特性の組み合わせを示す。かかる組成物の勾配は幾つかの用途に関しては所望のものよりも高い可能

50

性があるが、多くの用途に関して許容しうる。

【0049】

比較実施例 C 1 : 自動 A C 条件 :

[0047]本実施例は、実施例 1 と同様に運転する自動 A C システムを用いた、本発明の範囲外の組成物、即ち組成物 C 1 及び C 2 の性能を示す。結果を下表に報告する。

【0050】

【表 6】

	組成	GWP	能力 134 の%	効率 134 の% (COP)	蒸発器 全勾配 C	燃焼 速度 cm/秒	危険値
C1	R32/R152a/1234ze(E)(0.1/0.2/0.7)	97	102%	102%	7.17	5.3	7
C2	R32/R152a/1234ze(E)(0.1/0.3/0.6)	109	102%	102%	6.16	7.6	7

10

【0051】

上記で報告する結果から分かるように、20重量%以上のHFC-152aを含む組成物はそれぞれ、それぞれの組成物が10未満の算出燃焼速度も有するにもかかわらず、有害で予期しなかった高い危険値を示す。

20

【0052】

実施例 3 : 中温条件 :

[0048]本実施例は、中温冷却システムにおいてHFC-134aに対する代替物として用いた際の本発明の態様 A 1 ~ A 3 及び B 1 ~ B 3 の性能を示す。システムは、約 - 10 の蒸発器温度 ( E T ) を、約 5 の蒸発器出口における過熱度、及び約 5 の凝縮器温度 ( C T ) 、並びに約 5 の過冷却と共に有するものであった。システムは、約 4 5 の吸込ラインにおける過熱度、及び約 7 0 % の効率を有していた。

【0053】

[0049]組成物の特性、及び代表的な中温システムにおけるその性能は次のようであると観察された。

30

【0054】

【表 7】

	組成	GWP	能力 134 の%	効率 134 の% (COP)	蒸発器 全勾配 C	燃焼 速度 cm/秒	危険値
A1	R32/R152a/1234ze(E)(0.1/0.15/0.75)	91	101%	100%	7.72	4.1	4
A2	R32/R152a/1234ze(E)(0.08/0.15/0.77)	77	97%	100%	6.88	4.0	4
A3	R32/R152a/1234ze(E)(0.06/0.15/0.79)	64	93%	100%	5.81	3.9	4
B1	R32/R152a/1234ze(E)/R134a(0.09/0.15/0.72/0.04)	141	100%	100%	7.07	4.6	4
B2	R32/R152a/1234ze(E)/R134a(0.08/0.15/0.73/0.04)	134	98%	100%	6.64	4.5	4
B3	R32/R152a/1234ze(E)/R134a(0.07/0.15/0.74/0.04)	127	96%	100%	6.15	4.5	4

40

50

## 【 0 0 5 5 】

[0050]蒸発器全勾配及び危険値を、それぞれ上記の実施例 1 において示すようにして求めた。

実施例 4 : 中温条件 :

[0051]本実施例は、実施例 2 と同様に運転する自動中温システムを用いた、本発明の幾つかの形態の範囲内の組成物、即ち H F C - 1 5 2 a を含まないが H F C - 1 3 4 a を含む組成物 B 4 ~ B 6 を示す。結果を下表に報告する。

## 【 0 0 5 6 】

## 【表 8】

	組成	GWP	能力 134 の%	効率 134 の% (COP)	蒸発器 全勾配 C	燃焼 速度 cm/秒	危険値
B4	R32/1234ze(E)/R134a(0.105/0.85/0.045)	140	100%	99%	9.63	1.3	0.5
B5	R32/1234ze(E)/R134a(0.1/0.855/0.045)	137	99%	99%	9.44	1.3	0.5
B6	R32/1234ze(E)/R134a(0.095/0.86/0.045)	134	97%	99%	9.23	1.3	0.5

10

20

## 【 0 0 5 7 】

上記に報告する結果から分かるように、本明細書に含まれる教示にしたがう H F C - 1 5 2 a を含まないが H F C - 1 3 4 a を含む組成物は、低い G W P、低い燃焼速度及び危険値、並びに優れた能力及び C O P などの優れているが予期しなかった複数の特性の組み合わせを示す。かかる組成物の勾配は幾つかの用途に関しては所望のものよりも高い可能性があるが、多くの用途に関して許容しうる。

## 【 0 0 5 8 】

比較実施例 2 C : 中温条件 :

[0052]本実施例は、実施例 2 と同様に運転する中温システムを用いた、本発明の範囲外の組成物、即ち組成物 C 1 及び C 2 の性能を示す。結果を下表に報告する。

30

## 【 0 0 5 9 】

## 【表 9】

	組成	GWP	能力 134 の%	効率 134 の% (COP)	蒸発器 全勾配 C	燃焼 速度 cm/秒	危険値
C1	R32/R152a/1234ze(E)(0.1/0.2/0.7)	96	105%	101%	7.32	5.3	7
C2	R32/R152a/1234ze(E)(0.1/0.3/0.6)	108	104%	101%	6.26	7.6	7

40

## 【 0 0 6 0 】

上記に報告する結果から分かるように、20重量%以上の H F C - 1 5 2 a を含む組成物はそれぞれ、それぞれの組成物が 10 未満の算出燃焼速度も有するにもかかわらず、有害で予期しなかった高い危険値を示す。

本発明は以下の態様を含む。

[ 1 ]

( a ) H F O - 1 2 3 4 z e ; ( b ) H F C - 3 2 ; 及び ( c ) H F C - 1 5 2 a ; を含み、組成物中に存在している H F C - 1 5 2 a の量は組成物の約 20 重量%未満で組成物の約 5 % 以上である熱伝達組成物。

50

[ 2 ]

組成物が、150以下のGWP、及び/又は約7未満の危険値、及び/又は10未満の燃焼速度を有する、[ 1 ]に記載の熱伝達組成物。

[ 3 ]

組成物が、約90%～約105%のMAC条件下におけるHFC-134aに対する能力、及び/又は約98%～約102%のMAC条件下におけるHFC-134aに対するCOPを有する、[ 1 ]に記載の熱伝達組成物。

[ 4 ]

組成物が約70重量%～約90重量%のHFO-1234zeを含む、[ 1 ]に記載の熱伝達組成物。

10

[ 5 ]

組成物が約5重量%～約20重量%のHFC-32を含む、[ 1 ]に記載の熱伝達組成物。

[ 6 ]

組成物が約6重量%以下の量のHFC-134aを更に含む、[ 1 ]に記載の熱伝達組成物。

[ 7 ]

HFC-152aが約15重量%以下の量で組成物中に存在している、[ 1 ]に記載の熱伝達組成物。

[ 8 ]

HFO-1234zeが約75重量%～約79重量%の間の量で与えられており、HFC-152aが約15重量%の量で与えられており、HFC-32が約6重量%～約10重量%の間の量で与えられている、[ 1 ]に記載の熱伝達組成物。

20

[ 9 ]

(a) HFO-1234ze ; (b) HFC-32 ; 及び(c) HFC-134a ; を含み、組成物中に存在しているHFC-134aの量は組成物の約6重量%未満で組成物の約3%以上である熱伝達組成物。

[ 10 ]

組成物が、150以下のGWP、及び/又は約7未満の危険値、及び/又は10未満の燃焼速度を有する、[ 9 ]に記載の熱伝達組成物。

30

[ 11 ]

組成物が、約90%～約105%のMAC条件下におけるHFC-134aに対する能力、及び/又は約98%～約102%のMAC条件下におけるHFC-134aに対するCOPを有する、[ 9 ]に記載の熱伝達組成物。

[ 12 ]

組成物が約83重量%～約88重量%のHFO-1234zeを含む、[ 9 ]に記載の熱伝達組成物。

[ 13 ]

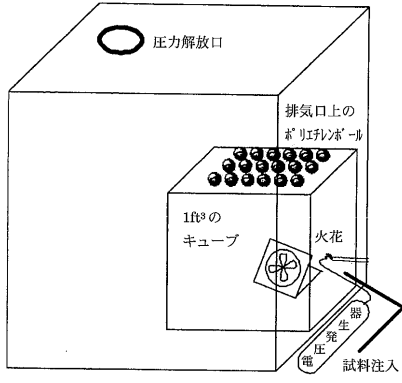
組成物が約8重量%～約12重量%のHFC-32を含む、[ 9 ]に記載の熱伝達組成物。

40

[ 14 ]

HFO-1234zeが約85重量%～約86重量%の間の量で与えられており、HFC-134aが約4.5重量%の量で与えられており、HFC-32が約9.5重量%～約10.5重量%の間の量で与えられている、[ 9 ]に記載の熱伝達組成物。

【図1】



## フロントページの続き

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 モッタ, サミュエル・エフ・ヤナ

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード  
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー  
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

(72)発明者 スパッツ, マーク・ダブリュー

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード  
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー  
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

(72)発明者 シートン, クリストファー・ジェイ

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード  
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー  
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特開2011-168771(JP, A)

国際公開第2011/141656(WO, A1)

国際公開第2010/119265(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 5/04