

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-510551

(P2012-510551A)

(43) 公表日 平成24年5月10日 (2012.5.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 K 5/04 (2006.01)	C 0 9 K 5/04	4 H 1 0 4
C 1 0 M 101/02 (2006.01)	C 1 0 M 101/02	
C 1 0 M 107/50 (2006.01)	C 1 0 M 107/50	
C 1 0 M 105/06 (2006.01)	C 1 0 M 105/06	
C 1 0 M 105/38 (2006.01)	C 1 0 M 105/38	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-539091 (P2011-539091)	(71) 出願人	510127697
(86) (22) 出願日	平成21年12月2日 (2009.12.2)		メキシケム、アマンコ、ホールディング、
(85) 翻訳文提出日	平成23年7月29日 (2011.7.29)		ソシエタッド、アノニマ、デ、カピタル、
(86) 国際出願番号	PCT/GB2009/002805		バリアブレ
(87) 国際公開番号	W02010/064007		MEXICHEM AMANCO HOL
(87) 国際公開日	平成22年6月10日 (2010.6.10)		DING S. A. DE C. V.
(31) 優先権主張番号	0821924.8		メキシコ国セ. ペ. 54060、エスタド
(32) 優先日	平成20年12月2日 (2008.12.2)		、デ、メヒコ、トラルネパントラ、ビペロ
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		ス、デル、リオ、フラクシオナミエント、
(31) 優先権主張番号	0902144.5		リオ、サン、ハビエル、ナンバー10
(32) 優先日	平成21年2月10日 (2009.2.10)	(74) 代理人	100117787
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 勝沼 宏仁
(31) 優先権主張番号	0906549.1	(74) 代理人	100091487
(32) 優先日	平成21年4月16日 (2009.4.16)		弁理士 中村 行孝
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝達組成物

(57) 【要約】

本発明は、組成物の合計重量基準で、少なくとも約80重量%のR - 1 2 4 3 z fと最大で20重量%のR - 3 2を含んでなる熱伝達組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物の合計重量基準で、少なくとも約 80 重量%の R - 1 2 4 3 z f と最大で 20 重量%の R - 3 2 を含んでなる、熱伝達組成物。

【請求項 2】

組成物の合計重量基準で、約 80～約 99 重量%の R - 1 2 4 3 z f と約 1～約 20 重量%の R - 3 2 を含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

約 84～約 97 重量%の R - 1 2 4 3 z f と約 3～約 16 重量%の R - 3 2 を含んでなる、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

約 86～約 94 重量%の R - 1 2 4 3 z f と約 6～約 14 重量%の R - 3 2 を含んでなる、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

R - 1 2 4 3 z f および R - 3 2 から実質的になる、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

約 95% R - 1 2 4 3 z f および約 5% R - 3 2 を含有している、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

約 94% R - 1 2 4 3 z f および約 6% R - 3 2 を含有している、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 8】

約 90% R - 1 2 4 3 z f および約 10% R - 3 2 を含有している、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 9】

約 88% R - 1 2 4 3 z f および約 12% R - 3 2 を含有している、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 10】

約 86% R - 1 2 4 3 z f および約 14% R - 3 2 を含有している、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 11】

組成物が 3500 未満、好ましくは 2000 未満の GWP を有している、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

組成物が 1000 未満、好ましくは 150 未満の GWP を有している、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

温度勾配が約 15 K 未満、好ましくは約 10 K 未満である、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

組成物が、置き換えようと意図される既存の冷媒の約 15% 以内、好ましくは約 10% 以内の体積冷却能力を有している、請求項 1～13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

組成物が R - 1 2 4 3 z f 単独よりも可燃性が低い、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 16】

組成物が、R - 1 2 4 3 z f 単独と比べて、

(a) 高い可燃限界、

(b) 高い点火エネルギー、および／または

10

20

30

40

50

(c) 低い火炎速度、
を有している、請求項 15 に記載の組成物。

【請求項 17】

不燃性である、請求項 15 または 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

組成物が、置き換えようと意図される既存の冷媒の約 10 % 以内のサイクル効率を有している、請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 19】

組成物が、置き換えようと意図される既存の冷媒の約 15 K 以内、好ましくは約 10 K 以内の圧縮器吐出温度を有している、請求項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 20】

潤滑剤をさらに含んでなる、請求項 1 ～ 19 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 21】

潤滑剤が、鉱油、シリコン油、ポリアルキルベンゼン類 (PABS)、ポリオールエステル類 (POES)、ポリアルキレングリコール類 (PAGS)、ポリアルキレングリコールエステル類 (PAGエステル類)、ポリビニルエーテル類 (PVES)、ポリ(アルファ-オレフィン類) およびそれらの組合せから選択される、請求項 20 に記載の組成物。

【請求項 22】

安定剤をさらに含んでなる、請求項 1 ～ 21 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 23】

安定剤が、ジエン系化合物類、ホスフェート類、フェノール化合物類およびエポキシド類とそれらの混合物から選択される、請求項 22 に記載の組成物。

【請求項 24】

追加の難燃剤をさらに含んでなる、請求項 1 ～ 23 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 25】

追加の難燃剤が、トリ(2-クロロエチル)ホスフェート、(クロロプロピル)ホスフェート、トリ(2, 3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリ(1, 3-ジクロロプロピル)ホスフェート、リン酸二アンモニウム、様々なハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミニウム三水和物、ポリ塩化ビニル、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブロモカーボン、トリフルオロヨードメタン、ペルフルオロアルキルアミン類、ブロモ-フルオロアルキルアミン類およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 24 に記載の組成物。

30

【請求項 26】

冷媒組成物である、請求項 1 ～ 25 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 27】

請求項 1 ～ 26 のいずれか一項に記載の組成物を含有している、熱伝達装置。

【請求項 28】

熱伝達装置における、請求項 1 ～ 26 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【請求項 29】

冷却装置である、請求項 27 または 28 に記載の熱伝達装置。

40

【請求項 30】

自動車空調システム、住宅用空調システム、業務用空調システム、住宅用冷蔵庫システム、住宅用冷凍庫システム、業務用冷蔵庫システム、業務用冷凍庫システム、冷却機空調システム、冷却機冷却システムと、業務用または住宅用ヒートポンプシステムからなる群より選択される、請求項 29 に記載の熱伝達装置。

【請求項 31】

圧縮器を内蔵している、請求項 29 または 30 に記載の熱伝達装置。

【請求項 32】

請求項 1 ～ 26 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる、発泡剤。

50

【請求項 3 3】

発泡体を形成可能な 1 種以上の成分と、請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物とを含んでなる発泡性組成物であって、発泡体を形成可能な 1 種以上の成分が、ポリウレタン類、熱可塑性ポリマーおよび樹脂、例えばポリスチレン、およびエポキシ樹脂、ならびにそれらの混合物から選択される、発泡性組成物。

【請求項 3 4】

請求項 3 3 に記載の発泡性組成物から得られる、発泡体。

【請求項 3 5】

請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる、請求項 3 4 に記載の発泡体。

10

【請求項 3 6】

スプレーされるべき物質と、請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる噴射剤とを含んでなる、スプレー用組成物。

【請求項 3 7】

請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を凝縮させ、その後、冷却されるべき物品の近くで該組成物を蒸発させることを含んでなる、物品を冷却する方法。

【請求項 3 8】

加熱されるべき物品の近くで請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を凝縮させ、その後、該組成物を蒸発させることを含んでなる、物品を加熱する方法。

【請求項 3 9】

バイオマスを請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる溶媒と接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、バイオマスから物質を抽出する方法。

20

【請求項 4 0】

物品を請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる溶媒と接触させることを含んでなる、物品を清浄化する方法。

【請求項 4 1】

水溶液を請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる溶媒と接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、水溶液から物質を抽出する方法。

【請求項 4 2】

粒状固体マトリックスを請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる溶媒と接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、粒状固体マトリックスから物質を抽出する方法。

30

【請求項 4 3】

請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を含有している、機械的動力発生装置。

【請求項 4 4】

ランキンサイクルまたはその変法を用いて熱から動力を発生するように構成されている、請求項 4 3 に記載の機械的動力発生装置。

【請求項 4 5】

既存の熱伝達流体を除去して、請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物を導入する工程を含んでなる、熱伝達装置を改修する方法。

40

【請求項 4 6】

熱伝達装置が冷却装置である、請求項 4 5 に記載の方法。

【請求項 4 7】

熱伝達装置が空調システムである、請求項 4 6 に記載の方法。

【請求項 4 8】

既存の化合物または組成物を含んでなる製品の取扱いから生じる環境影響を減らす方法であって、少なくとも部分的に既存の化合物または組成物を請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物で置き換えることを含んでなる、方法。

【請求項 4 9】

(i) 既存の化合物または組成物を請求項 1～2 6 のいずれか一項に記載の組成物で置

50

き換え、このとき請求項 1～26 のいずれか一項に記載の組成物は既存の化合物または組成物より低い GWP を有するものとし、(ii) 該置き換え工程で温室効果ガス排出権を得ることを含んでなる、温室効果ガス排出権を生み出す方法。

【請求項 50】

本発明の組成物の使用が、既存の化合物または組成物の使用により達成される場合と比べて、より低い総等価温暖化影響および／またはより低いライフサイクル炭素排出量をもたらす、請求項 49 に記載の方法。

【請求項 51】

空調、冷却、熱伝達、発泡剤、エアロゾルまたはスプレー用噴射剤、気体誘電体、凍結手術、獣医処置、歯科処置、消火、火災抑制、溶媒、クリーナー、エアホーン、ペレットガン、局所麻酔剤および膨張用途の分野からの製品で行われる、請求項 49 または 50 に記載の方法。

10

【請求項 52】

製品が熱伝達装置、発泡剤、発泡性組成物、スプレー用組成物、溶媒または機械的動力発生装置から選択される、請求項 48 または 51 に記載の方法。

【請求項 53】

製品が熱伝達装置である、請求項 52 に記載の方法。

【請求項 54】

既存の化合物または組成物が熱伝達組成物である、請求項 48～53 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 55】

熱伝達組成物が、R - 22、R - 410A、R - 407A、R - 407B、R - 407C、R507 および R - 404a から選択される冷媒である、請求項 54 に記載の方法。

【請求項 56】

熱伝達組成物が、R - 134a、R - 1234yf および R - 152a から選択される冷媒である、請求項 54 に記載の方法。

【請求項 57】

所望により実施例を参照しつつ、実質的にここまでに記載されるような、あらゆる新規の熱伝達組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝達組成物、特に R - 134a、R - 152a、R - 1234yf、R - 22、R - 410A、R - 407A、R - 407B、R - 407C、R507 および R - 404a のような既存の冷媒の代替物として適しうる熱伝達組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

明細書中における既発表文献または背景の掲載または考察は、文献または背景が最新技術の一部であるか、または一般常識であることを認めるものとして必ずしも受け取るべきでない。

40

【0003】

機械冷却システムおよび関連熱伝達装置、例えばヒートポンプおよび空調システムは周知である。このようなシステムにおいて、冷媒液は周辺ゾーンから熱を受け取り低圧で蒸発する。得られた蒸気は次いで圧縮され、凝縮器へ送られ、そこでそれが凝縮して、第二ゾーンへ熱を放出し、凝縮液は膨張弁を通して蒸発器へ戻され、こうしてサイクルを完了する。蒸気を圧縮して液体を送り出すために要する機械的エネルギーは、例えば電気モーターまたは内燃機関により供給される。

【0004】

適切な沸点および高い蒸発潜熱を有することに加えて、冷媒で好ましい性質としては、低毒性、不燃性、非腐食性、高安定性および不快臭が無いことが挙げられる。他の望まし

50

い性質は、25バール以下の圧力で速やかな圧縮性、圧縮時の低い吐出温度、高い冷却能力、高い効率（高い成績係数）および望ましい蒸発温度で1バール超の蒸発器圧力である。

【0005】

ジクロロジフルオロメタン（冷媒R-12）は諸特性の適切な組合せを有し、長年にわたり最も広く用いられた冷媒であった。完全および部分的ハロゲン化クロロフルオロカーボンが地球の保護オゾン層を破壊しているという国際的懸念のために、それらの製造および使用が厳しく制限され、最終的には完全に廃止されるという一般協定があった。ジクロロジフルオロメタンの使用は1990年代に段階的に廃止された。

【0006】

クロロジフルオロメタン（R-22）は、その低いオゾン破壊係数のために、R-12の代替物として導入された。R-22が強力な温室効果ガスであるという懸念を受けて、その使用もまた段階的に廃止されつつある。

【発明の開示】

【0007】

本発明に関するタイプの熱伝達装置は本質的に閉鎖系であるが、設備の作動中またはメンテナンス作業中における漏出のために大気への冷媒の損失が生じうる。したがって、ゼロオゾン破壊係数を有する物質で完全および部分的ハロゲン化クロロフルオロカーボン冷媒を置き換えることが重要である。

【0008】

オゾン破壊の可能性に加えて、大気中で有意な濃度のハロカーボン冷媒は地球温暖化（いわゆる温室効果）に関与しているかもしれないと示唆されていた。したがって、ヒドロキシラジカルのような他の大気成分と反応しうる能力の結果として、または光分解プロセスによる速やかな分解の結果として、比較的短い大気寿命を有する冷媒を用いることが望ましいのである。

【0009】

R-410AおよびR-407（R-407A、R-407BおよびR-407Cを含む）がR-22の代替冷媒として導入されてきた。しかしながら、R-22、R-410AおよびR-407はすべて高い地球温暖化係数（GWP、温室温暖化係数としても知られる）を有している。

【0010】

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（冷媒R-134a）がR-12の代替冷媒として導入された。しかしながら、低いオゾン破壊係数を有するにもかかわらず、R-134aは1300のGWPを有している。それより低いGWPを有するR-134aの代替物を見つけることが望まれるのである。

【0011】

R-152a（1, 1-ジフルオロエタン）がR-134aの代替物として特定されていた。それはR-134aよりやや効率的であり、120の温室温暖化係数を有している。しかしながら、R-152aの燃焼性は、例えば自動車空調システムにおいてその安全な使用を行う上で、高すぎると判断されている。特に、空気中におけるその可燃下限は低すぎ、その火炎速度は高すぎ、その点火エネルギーは低すぎると考えられている。

【0012】

よって、低燃焼性のような改善された性質を有する代替冷媒を提供する必要がある。フルオロカーボン燃焼化学は複雑かつ予測不能である。不燃性フルオロカーボンと可燃性フルオロカーボンとの混合が流体の燃焼性を減らすとは、必ずしも限らない。例えば、不燃性R-134aが可燃性R-152aと混合されると、該混合物の可燃下限が純粋R-152aの場合と比べて低下しうる（すなわち、該混合物は純粋R-152aより可燃性となる）ことを、本発明者らは発見した。三元または四元組成物が考えられると、状況はより一層複雑で予測しづらくなる。

【0013】

ほとんどまたは全く改修を伴うことなく冷却装置のような既存の装置に用いることができる代替冷媒を提供する必要性もある。

【0014】

R - 1 2 3 4 y f (2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン) が、ある種の用途、特に自動車空調またはヒートポンピング用途で R - 1 3 4 a に置き換わる代替冷媒候補として特定された。その GWP は約 4 である。R - 1 2 3 4 y f は可燃性であるが、その燃焼特性は自動車空調またはヒートポンピングを含めたいくつかの用途で許容されると一般的にみなされている。特に、その可燃下限、点火エネルギーおよび火炎速度はすべて R - 1 5 2 a の場合よりかなり低い。

【0015】

温室効果ガスの排出に関して、空調または冷却システムを作動した環境影響は、冷媒のいわゆる“直接”GWPに関するのみならず、該システムを作動させる電気または燃料の消費に起因した二酸化炭素の排出を意味する、いわゆる“間接”排出に関しても考慮されねばならない。総等価温暖化影響 (T E W I) 分析またはライフサイクル炭素排出量 (L C C P) 分析として知られるものを含めて、この総 GWP 影響のいくつかの測定基準が開発されてきた。これら測定の双方には、冷媒 GWP の効果の試算と、全体温暖化影響に及ぼすエネルギー効率を含む。

【0016】

R - 1 2 3 4 y f のエネルギー効率および冷却能力は R - 1 3 4 a の場合よりかなり低いことがわかり、加えて該流体はシステム配管および熱交換器で高い圧力降下を示すことが分かった。この結論として、R - 1 2 3 4 y f を用いて、R - 1 3 4 a に匹敵するエネルギー効率および冷却性能を達成するためには、設備の複雑さの増加と配管のサイズの増大が必要とされ、設備に伴う間接的排出の増加に繋がる。さらに、R - 1 2 3 4 y f の生産は、R - 1 3 4 a より (フッ素化および塩素化された) 原材料の使用に際して複雑かつ低効率であると思われる。そのように、R - 1 3 4 a に置き換わる R - 1 2 3 4 y f の採用は、R - 1 3 4 a の場合より原材料を多く消費し、温室効果ガスの間接的排出を多くもたらす。

【0017】

R - 1 2 4 3 z f は低燃焼性冷媒であり、比較的低い GWP を有している。R - 1 2 4 3 z f (H F C 1 2 4 3 z f としても知られる) は 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン ($C F_3 C H = C H_2$) である。その沸点、臨界温度および他の性質は、R - 1 3 4 a 、 R - 4 1 0 A および R - 4 0 7 のような、それより高い GWP 冷媒に代わりうる可能性をそれに与えている。しかしながら、R - 1 2 4 3 z f の性質は、R - 1 3 4 a 、 R - 4 1 0 A および R - 4 0 7 のような既存の冷媒の直接代替物として理想的である、というようなものではない。特に、その能力は低すぎ、これは、一定の圧縮器排気量を有して既存の冷媒用に設計された冷蔵庫または空調システムが、R - 1 2 4 3 z f で満たされかつ同一の操作温度で制御された場合に、さほど冷却できないことを意味している。この欠点は、その燃焼性に加えて、単独で用いられた場合に、既存の冷媒の代替物としてその適性にも影響を与える。

【0018】

R - 1 3 4 a に関して設計される一部の既存技術は、一部の熱伝達組成物の低減された可燃性すら受け入れることができないことがある (1 5 0 未満の GWP を有する組成物は、ある程度可燃性であると考えられる) 。

【0019】

本発明者らは、R - 1 2 4 3 z f と R - 1 3 4 a および R - 1 2 3 4 y f と R - 1 3 4 a の二元混合物の限定不燃性組成物を調べるために、12 リットルフラスコ中 6 0 ° C で A S H R A E 標準 3 4 の方法論を用いた。4 8 % / 5 2 % (重量基準) R - 1 3 4 a / R - 1 2 3 4 y f 混合物が不燃性であろうこと、7 9 % / 2 1 % (重量基準) R - 1 3 4 a / R - 1 2 4 3 z f 混合物が不燃性であろうことが分かった。R - 1 2 3 4 y f 混合物は同等の不燃性 R - 1 2 4 3 z f 混合物より低い GWP (6 2 5) を有し、わずかに高い体積

10

20

30

40

50

能力も示す。しかしながら、その圧力降下特性とサイクルエネルギー効率はR - 1 2 4 3 z f ブレンドより悪くなる。これらの効果を改善しようとする試みが望まれる。

【0020】

したがって、本発明の主目的は、低GWPを有しながらも、例えば既存の冷媒（例えば、R - 1 3 4 a、R - 1 5 2 a、R - 1 2 3 4 y f、R - 2 2、R - 4 1 0 A、R - 4 0 7 A、R - 4 0 7 B、R - 4 0 7 C、R 5 0 7およびR - 4 0 4 a）を用いて達成される値の理想的には20%以内、好ましくはこれら値の10%以下（例えば、約5%）以内で（“成績係数”として便宜上表示される）能力およびエネルギー効率を有する、それ自体で使用可能である又は既存の冷却使用の代替物として適した熱伝達組成物を提供することである。流体間におけるこの程度の差異は、顕著なコスト差を伴うことなく、設備およびシステム作動特徴の再設計により通常解決されることが、当業界で知られている。組成物は理想的には低毒性および許容しうる燃焼性も有しているべきである。

10

【0021】

本発明は、組成物の合計重量基準で、少なくとも約80重量%のR - 1 2 4 3 z fと最大で20重量%のR - 3 2を含んでなる熱伝達組成物を提供することにより、上記欠点に対処したものである。これらの組成物はここでは本発明の組成物と称される。

【0022】

有利には、これらの組成物は、組成物の合計重量基準で、約80～約99重量%、好ましくは約84～約97%または約86～約94%のR - 1 2 4 3 z fと、約1～約20重量%、好ましくは約3～約16%または約6～約14%のR - 3 2を含んでなる。

20

【0023】

本発明の組成物は他の成分を実質的に含有していない。換言すれば、これらの（二元）組成物は、特定された量で、R - 3 2およびR - 1 2 4 3 z fから実質的になるか、またははかなる。

【0024】

二元組成物の例としては、約6/94重量%、5/95%、10/90%、12/88%または14/86%のR - 3 2/R - 1 2 4 3 z fを含有するものがある。6/94組成物は、例えば、R - 1 3 4 a成績係数に非常に近いものを呈する。10/90組成物は、例えば、1.5K未満の温度勾配で、R - 1 3 4 aと比べて改善された冷却能力を示す。14/86組成物は、例えば、高い冷却能力と低いGWP（100以下）の有利な組合せを示す。

30

【0025】

ここで記載された化学物質のすべてが市販されている。例えば、フルオロケミカルはApollo Scientific（UK）から得られる。

【0026】

本発明の組成物はゼロのオゾン破壊係数を有する。

【0027】

驚くべきことに、本発明の組成物は、低いGWPで、高い燃焼危険性をもたらすことなく、R - 2 2、R - 4 1 0 A、R - 4 0 7 A、R - 4 0 7 B、R - 4 0 7 C、R 5 0 7およびR - 4 0 4 aのような既存の冷媒の代替物として、空調と低および中温冷却システムでの使用に許容される性質を発揮しうることが分かった。

40

【0028】

別記されない限り、ここで用いられている“低温冷却”とは約-40～約-80℃の蒸発温度を有する冷却を意味する。“中温冷却”とは約-15～約-40℃の蒸発温度を有する冷却を意味する。

【0029】

別記されない限り、GWPのIPCC（気候変動に関する政府間パネル）TAR（第三次評価報告書）値がここでは用いられていた。R - 1 2 4 3 z fのGWPは、公知の大気反応速度データに従い、R - 1 2 3 4 y fおよびR - 1 2 2 5 y e（1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペ - 1 - エン）から類推して、4とされていた。

50

【0030】

選択された既存の冷媒混合物のGWPは、これに基づく、以下の通りである：

R - 407A	1990
R - 407B	2695
R - 407C	1653
R - 404A	3784
R507	3850

【0031】

一態様において、本発明の組成物はR - 22、R - 410A、R - 407A、R - 407B、R - 407C、R507またはR - 404aより低いGWPを有している。好都合には、本発明の組成物のGWPは約3500、3000、2500または2000未満である。例えば、GWPは2500、2400、2300、2200、2100、2000、1900、1800、1700、1600または1500未満である。

10

【0032】

好ましくは、本発明の組成物（例えば、R - 134a、R - 1234yfまたはR - 152aの適切な冷媒代替物であるもの）は、1300未満、好ましくは1000未満、さらに好ましくは500、400、300または200未満、特に150または100未満、さらには一部の場合で50未満であるGWPを有している。

【0033】

有利には、本組成物は、本組成物の個別可燃性成分（例えばR - 1243zf）と比べた場合に、低い燃焼危険性のものである。一面において、本組成物は、R - 1243zf単独と比べて、（a）高い可燃下限；（b）高い点火エネルギー；または（c）低い火炎速度のうち1以上を有している。好ましい態様において、本発明の組成物は不燃性（または可燃性）である。

20

【0034】

燃焼性は、2004年付けAddendum 34p通りの試験方法論でASTM標準E - 681を組み入れたASHRAE標準34に従い決定することができ、その全内容が参照によりここに組み込まれる。

【0035】

一部の用途において処方物がASHRAE34方法論により不燃性として分類されることが必要はないかもしれない。例えば冷却設備装填物を周囲へ漏出させることにより可燃性混合物を作ることが物理的に不可能である場合、その用途における使用に安全となるように空気中で可燃限界が十分に下げられる流体を開発することが可能である。我々は、更なる冷媒を可燃性冷媒R - 1243zfに加えた効果が、空気を伴った混合物中でこのように燃焼性を変えるものであることを知見した。

30

【0036】

一定圧力下における非共沸混合物の沸点温度と露点温度との差と考えられる温度勾配は、冷媒の一つの特性である。流体を混合物で置き換えることが望まれる場合、代替流体で類似したまたは低い勾配を有することが多くの場合に好ましい。一態様において、本発明の組成物は非共沸性である。

40

【0037】

便宜上、本発明の組成物の（蒸発器における）温度勾配は約15K未満、例えば約10Kまたは5K未満である。

【0038】

有利には、本発明の組成物の体積冷却能力は、それが置き換わる既存の冷媒流体の約15%以内、好ましくは約10%またはさらには約5%以内である。

【0039】

一態様において、本発明の組成物のサイクル効率（成績係数）は、それが置き換わる既存の冷媒流体の約10%以内、好ましくは約5%以内であるか、あるいはそれが置き換わる既存の冷媒流体よりもさらに良いものである。

50

【0040】

便宜上、本発明の組成物の圧縮器吐出温度は、それが置き換わる既存の冷媒流体の約15 K、好ましくは約10 Kまたはさらには約5 K以内（例えば、R - 407 B / R - 404 A / R - 507 の場合）である。

【0041】

ここで用いられているように、本組成物で挙げられたすべての%量は、請求項を含めて、別記されない限り、組成物の総重量を基準にした重量によるものである。

【0042】

本発明による組成物は、便宜上実質的にR - 1225（ペンタフルオロプロペン）、便宜上実質的にR - 1225 y e（1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン）またはR - 1225 z c（1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン）を含有せず（例えば0.5%以下、好ましくは0.1%以下）、該化合物は毒性問題を伴うことがある。

【0043】

別な態様において、本発明の組成物はR - 1234 y f および / または R - 134 a および / または R - 161 および / または R - 125 および / または R - 744 を全く含有していない。

【0044】

本発明の組成物は、好ましくは、R - 134 a 値の95%以上で低いまたは同等の圧力降下特性および冷却能力を有しながら、同等条件下でR - 134 a の少なくとも95%（好ましくは少なくとも98%）のエネルギー効率を有している。本組成物は、有利には、R - 1234 y f 単独より良いエネルギー効率と圧力降下特性も有している。

【0045】

本発明の熱伝達組成物は既存の設計の設備で使用に適し、既定HFC冷媒と一緒に現在用いられている潤滑剤の全種類と適合する。それらは、場合により、適切な添加剤の使用により鉱油で安定化または適合化される。

【0046】

好ましくは、熱伝達設備で用いられる場合、本発明の組成物は潤滑剤と組み合わせられる。

【0047】

便宜上、潤滑剤は鉱油、シリコン油、ポリアルキルベンゼン類（PABs）、ポリオールエステル類（POEs）、ポリアルキレングリコール類（PAGs）、ポリアルキレングリコールエステル類（PAGエステル類）、ポリビニルエーテル類（PVEs）、ポリ（アルファ - オレフィン類）およびそれらの組合せからなる群より選択される。

【0048】

有利には、潤滑剤はさらに安定剤を含んでなる。

【0049】

好ましくは、安定剤はジエン系化合物、ホスフェート類、フェノール化合物類およびエポキシド類とそれらの混合物からなる群より選択される。

【0050】

便宜上、本冷媒組成物はさらに追加の難燃剤を含んでなる。

【0051】

有利には、追加の難燃剤はトリ（2 - クロロエチル）ホスフェート、（クロロプロピル）ホスフェート、トリ（2, 3 - ジブロモプロピル）ホスフェート、トリ（1, 3 - ジクロロプロピル）ホスフェート、リン酸二アンモニウム、様々なハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミニウム三水和物、ポリ塩化ビニル、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブromoカーボン、トリフルオロヨードメタン、ペルフルオロアルキルアミン類、ブromo - フルオロアルキルアミン類およびそれらの混合物からなる群より選択される。

【0052】

好ましくは、熱伝達組成物は冷媒組成物である。

【0053】

好ましくは、熱伝達装置は冷媒装置である。

【0054】

便宜上、熱伝達装置は自動車空調システム、住宅用空調システム、業務用空調システム、住宅用冷蔵庫システム、住宅用冷凍庫システム、業務用冷蔵庫システム、業務用冷凍庫システム、冷却機空調システム、冷却機冷却システムと、業務用または住宅用ヒートポンプシステムからなる群より選択される。好ましくは、熱伝達装置は冷却装置または空調システムである。

【0055】

有利には、熱伝達装置は遠心型圧縮器を内蔵している。

【0056】

本発明は、ここで記載されているような熱伝達装置における本発明の組成物の使用も提供する。

【0057】

本発明の別な面によれば、本発明の組成物を含んでなる発泡剤が提供される。

【0058】

本発明の他の面によれば、発泡体を形成可能な1種以上の成分と本発明の組成物を含んでなる発泡性組成物が提供される。

【0059】

好ましくは、発泡体を形成可能な1種以上の成分は、ポリウレタン類、熱可塑性ポリマーおよび樹脂、例えばポリスチレンおよびエポキシ樹脂から選択される。

【0060】

本発明の別な面によれば、本発明の発泡性組成物から得られる発泡体が提供される。

【0061】

好ましくは、発泡体は本発明の組成物を含んでなる。

【0062】

本発明の他の面によれば、スプレーされるべき物質と、本発明の組成物を含んでなる噴射剤とを含んでなる、スプレー用組成物が提供される。

【0063】

本発明の別な面によれば、本発明の組成物を凝縮させ、その後、冷却されるべき物品の近くで該組成物を蒸発させることを含んでなる、物品を冷却する方法が提供される。

【0064】

本発明の他の面によれば、加熱されるべき物品の近くで本発明の組成物を凝縮させ、その後、該組成物を蒸発させることを含んでなる、物品を加熱する方法が提供される。

【0065】

本発明の別な面によれば、本発明の組成物を含んでなる溶媒とバイオマスを接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、バイオマスから物質を抽出する方法が提供される。

【0066】

本発明の他の面によれば、本発明の組成物を含んでなる溶媒と物品を接触させることを含んでなる、物品を清浄化する方法が提供される。

【0067】

本発明の別な面によれば、本発明の組成物を含んでなる溶媒と水溶液を接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、水溶液から物質を抽出する方法が提供される。

【0068】

本発明の他の面によれば、本発明の組成物を含んでなる溶媒と粒状固体マトリックスを接触させ、該溶媒から物質を分離することを含んでなる、粒状固体マトリックスから物質を抽出する方法が提供される。

【0069】

本発明の別な面によれば、本発明の組成物を含有している機械的動力発生装置が提供される。

10

20

30

40

50

【0070】

好ましくは、機械的動力発生装置はランキンサイクルまたはその変法を用いて熱から動力を発生するように構成されている。

【0071】

本発明の他の面によれば、既存の熱伝達流体を除去して、本発明の組成物を導入する工程を含んでなる、熱伝達装置を改修する方法が提供される。好ましくは、熱伝達装置は冷却装置または（スタティック）空調システムである。有利には、該方法は温室効果ガス（例えば、二酸化炭素）排出権の割当を得る工程をさらに含んでなる。

【0072】

本発明の別な面において、既存の化合物または組成物を含んでなる製品の取扱いから生じる環境影響を減らす方法が提供され、該方法は少なくとも部分的に既存の化合物または組成物を本発明の組成物で置き換えることを含んでなる。好ましくは、この方法は温室効果ガス排出権の割当を得る工程を含んでなる。

【0073】

環境影響とは、我々は製品の取扱いによる温室温暖化ガスの発生および排出を含める。

【0074】

上記のように、この環境影響は、漏出または他の損失から有意な環境影響を有する化合物または組成物の排出を含むのみならず、装置によりその使用期間中に消費されるエネルギーから生じる二酸化炭素の排出も含めて考えられる。このような環境影響は総等価温暖化影響（TEWI）として知られる測定により定量しうる。この測定は、例えばスーパーマーケット冷却システムを含めた、ある固定冷却および空調設備の環境影響の定量化に用いられてきた（例えば[http://en.wikipedia.org/wiki/Total equivalent warming impact](http://en.wikipedia.org/wiki/Total_equivalent_warming_impact) 参照）。

【0075】

環境影響は、化合物または組成物の合成および製造から生じる温室効果ガスの排出を含めて、さらに考えられる。この場合には、ライフサイクル炭素排出量（LCCP、例えば<http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasavva.pdf> 参照）として知られる測定を行うために、製造時排出がエネルギー消費および直接損失効果に加えられる。LCCPの使用は自動車空調システムの環境影響を評価する際に一般的である。

【0076】

排出権は地球温暖化に関与している汚染物質排出を減らすために与えられ、例えば預託、取引または売却される。それらは二酸化炭素の換算量で便宜上表示される。そのため、1 kg の R - 407A の排出が避けられるとすれば、 $1 \times 1990 = 1990 \text{ kg CO}_2$ 換算の排出権が与えられる。

【0077】

本発明の他の態様において、（i）既存の化合物または組成物を本発明の組成物で置き換え（本発明の組成物は既存の化合物または組成物より低いGWPを有している）；および（ii）該置き換え工程で温室効果ガス排出権を得ることを含んでなる、温室効果ガス排出権を生み出す方法が提供される。

【0078】

好ましい態様において、本発明の組成物の使用は、既存の化合物または組成物の使用により達成されると比べて、より低い総等価温暖化影響および／またはより低いライフサイクル炭素排出量を有する設備をもたらす。

【0079】

これらの方法は、いずれか適切な製品で、例えば、空調、冷却（例えば低および中温冷却）、熱伝達、発泡剤、エアロゾルまたはスプレー用噴射剤、気体誘電体、凍結手術、獣医処置、歯科処置、消火、火災抑制、溶媒（例えば、フレーバーおよびフレグランスの担体）、クリーナー、エアホーン、ペレットガン、局所麻酔剤および膨張用途の分野で行われる。好ましくは、分野は空調または冷却である。

【0080】

適切な製品の例としては、熱伝達装置、発泡剤、発泡性組成物、スプレー用組成物、溶媒および機械的動力発生装置がある。好ましい態様において、製品は熱伝達装置、例えば冷却装置または空調ユニットである。

【0081】

既存の化合物または組成物は、それに置き換わる本発明の組成物より高い、GWPおよび／またはTEWIおよび／またはLCCPで測定されるような環境影響を有している。既存の化合物または組成物はフルオロカーボン化合物、例えばペルフルオロ-、ヒドロフルオロ-、クロロフルオロ-またはヒドロクロロフルオロ-カーボン化合物を含んでなるか、またはそれはフッ素化オレフィンを含んでなる。

【0082】

好ましくは、既存の化合物または組成物は冷媒のような熱伝達化合物または組成物である。置き換えられる冷媒の例としては、R-134a、R-152a、R-1234yf、R-410A、R-407A、R-407B、R-407C、R507、R-22およびR-404Aがある。

【0083】

いかなる量の既存の化合物または組成物も、環境影響を減らせるように置き換えられる。これは、置き換えられる既存の化合物または組成物の環境影響と、本発明の代替組成物の環境影響に依存する。好ましくは、製品中における既存の化合物または組成物は本発明の組成物で完全に置換えられる。

【0084】

本発明は以下の非制限例で実証されている。

【実施例】

【0085】

一部のR-1243zfベース組成物が下記表1に掲載されている。ブレンドAは本発明の組成物である。これらの組成物はすべて100未満のGWPを有している。それらは既存の冷媒R-134aの適切な代替物であると考えられる。それらは加えて冷媒R-1234yfの適切な代替物であると考えられる。

【表1】

表 1:重量%として表示されたブレンドの組成物

	R-32	R-161	R-1243zf	R-1234yf	R-134a	GWP
ブレンドA	5	0	95	0	0	31
ブレンドB	5	5	90	0	0	32
ブレンドC	5	10	85	0	0	32
ブレンドD	10	5	85	0	0	59
ブレンドE	10	10	80	0	0	59
ブレンドH	5	5	70	20	0	32
ブレンドJ	5	5	45	45	0	32
ブレンドK	5	5	20	70	0	32
ブレンドL	0	15	80	0	5	70
ブレンドM	0	15	40	40	5	70

【0086】

これらのブレンドは、純粋R-161または純粋R-1243zfと比べて低い燃焼特性を留めながら、純粋物質R-1243zfまたはR-1234yfと比べて改善された冷却性能（能力および／またはエネルギー効率）を示すと考えられる。

【0087】

REFPROP熱力学性質エンジンを用いる蒸気圧縮サイクルモデルを用いてブレンド

A～EおよびH～Mの理論的冷却性能を計算し、既存の冷媒と比較した。これらの計算は、下記条件を用いて、（例えば）INEOS Fluor “KleaCalc” ソフトウェア（当業者に知られている冷却および空調システムの性能を予測するために有用な他のモデルを用いて行ってもよい）で用いられているような標準アプローチに従った：

平均蒸発温度	5 °C
平均凝縮温度	50 °C
蒸発器過熱	10 K
凝縮器過冷	6 K
圧縮器等エントロピー効率	67 %
圧縮器吸引温度	15 °C

10

【0088】

結果が表2にまとめられている。

【表 2】

表 2:

結果	R-134a	R-1234yf	ブレンド A	ブレンド B	ブレンド C	ブレンド D	ブレンド E	ブレンド H	ブレンド J	ブレンド K	ブレンド L	ブレンド M
COP	3.41	3.30	3.40	3.41	3.42	3.41	3.41	3.39	3.36	3.35	3.43	3.39
体積能力(kJ/m ³)	2414	2256	2334	2439	2537	2692	2788	2510	2566	2576	2397	2517
冷却効果(kJ/kg)	148.24	115.44	156.28	163.61	170.91	169.31	176.44	154.44	144.40	136.76	171.36	155.37
圧力比	3.77	3.47	3.62	3.60	3.57	3.60	3.58	3.54	3.48	3.46	3.53	3.46
圧縮器吐出温度(°C)	76.66	65.84	74.23	75.58	76.86	78.19	79.36	74.26	72.76	71.51	75.44	73.37
蒸発器入口圧力(bara)	3.50	3.71	3.53	3.68	3.83	4.05	4.20	3.88	4.07	4.14	3.65	3.96
凝縮器入口圧力(bara)	13.18	12.85	12.76	13.25	13.69	14.59	15.03	13.74	14.18	14.33	12.86	13.71
蒸発器入口温度(°C)	5.00	5.00	3.98	3.84	3.75	3.09	3.04	4.01	4.33	4.52	4.55	4.78
蒸発器露点(°C)	5.00	5.00	6.02	6.16	6.25	6.91	6.96	5.99	5.67	5.48	5.45	5.22
蒸発器流出ガス温度(°C)	15.00	15.00	16.02	16.16	16.25	16.91	16.96	15.99	15.67	15.48	15.45	15.22
蒸発器勾配(out-in) (K)	0.0	0.0	2.0	2.3	2.5	3.8	3.9	2.0	1.3	1.0	0.9	0.4
比吸引ライン圧力降下(kPa)	411	531	409	378	352	334	313	384	395	410	372	381
実吸引ライン圧力降下	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
圧縮器吸引圧力(bara)	3.50	3.71	3.53	3.68	3.83	4.05	4.20	3.88	4.07	4.14	3.65	3.96
圧縮器吐出圧力(bara)	13.18	12.85	12.76	13.25	13.69	14.59	15.03	13.74	14.18	14.33	12.86	13.71
凝縮器露点(°C)	50.00	50.00	51.91	52.00	52.03	52.97	52.93	51.58	51.08	50.79	50.58	50.27
凝縮器沸点(°C)	50.00	50.00	48.09	48.00	47.97	47.03	47.07	48.42	48.91	49.21	49.42	49.73
凝縮器流出液温度(°C)	44.00	44.00	42.09	42.00	41.97	41.03	41.07	42.42	42.91	43.21	43.42	43.73
凝縮器勾配(in-out) (K)	0.00	0.00	3.82	4.00	4.06	5.94	5.87	3.16	2.17	1.59	1.15	0.54

【0089】

表 2 における混合物 A～M のすべてが、R - 1 2 3 4 y f と比べて、改善されたエネル

10

20

30

40

50

ギー効率および体積能力を示している。

【0090】

さらに、それらはR - 134aまたはR - 1234yfと比べて同等のまたは低い比吸引ライン圧力降下を示している。吸引ラインは、空調システム蒸発器を圧縮器へ接続しているパイプである。示された比圧力降下は、各流体について共通の吸引ライン直径（16．2mmがこの場合に用いられた）および冷却力（cooling duty）（6．7kWがこの場合に用いられた）と仮定して計算されている。実際の空調システム - 特に自動車空調器 - のエネルギー効率は、吸引ラインにおける圧力降下により影響され、高い圧力降下ほど効率低下に繋がる。本発明の混合物はそのためR - 1234yfと比べて好ましい圧力降下を示すと予想しうる。

10

【0091】

本発明の混合物は、R - 134aと比べて、同等のまたは低い圧縮器吐出温度も示している。

【0092】

本発明の別に選択された組成物の性能を蒸気圧縮サイクルの理論的モデルで評価した。該モデルでは、流体の関連熱力学的性質を計算するために、各成分の理想ガスエンタルピーの相関と一緒に、混合物の蒸気圧および蒸気液体平衡挙動に関して実験で測定されたデータを用いて、状態のPeng Robinson方程式へ回帰した。該モデルをThe Mathworks Ltd.により英国で発売されたMatlabソフトウェアパッケージで実施した。R - 32およびR - 134aの理想ガスエンタルピーは、パブリックドメイン計測情報、すなわちソフトウェアパッケージ“REFPROP”v8．0で例示されるようなNIST Fluid Properties Databaseから求めた。Polingらによる“The Properties of Gases and Liquids”5th edition（参照によりここに組み込まれる）に記載されているようなJobackのグループ寄与法に基づく信頼しうる評価技術が、フッ素化オレフィン類に関する理想ガスエンタルピーの温度変動を評価するために用いられた。R - 1234yfおよびR - 1225ye（Z）の理想ガス熱容量も測定により求めたところ、これらのデータはJoback法の予測が十分に正確なものであることを示した。

20

【0093】

これらの計算は、下記条件を用いて、（例えば）INEOS Fluor“KleaCalc”ソフトウェア（当業者に知られている冷却および空調システムの性能を予測するために有用な他のモデルも用いてよい）で用いられているような標準アプローチに従った：

30

平均蒸発温度	5 °C
平均凝縮温度	50 °C
蒸発器過熱	10 K
凝縮器過冷	5 K
蒸発器圧力降下	0 バール
吸引ライン圧力降下	0 バール
凝縮器圧力降下	0 バール
冷却力	6 kW
圧縮器吸引温度	15 °C
圧縮器等エントロピー効率	67 %

40

【0094】

吸引ライン条件下における流体の相対的圧力降下特性が、非圧縮性流体圧力降下に関するDarcy-Weisbach方程式を用い、摩擦圧力降下に関するColebrook関係式を用い、以下と仮定して評価された：

一定冷却能力（上記のように6kW）
 吸引パイプの有効内径：16．2mm
 内部が滑らかと仮定された吸引パイプ
 圧縮器吸引温度および圧力で評価されたガス密度
 非圧縮性と仮定されたガス

50

同一温度および圧力で R - 1 3 4 a の場合に匹敵するとされたガス粘性

【 0 0 9 5 】

Darcy-Weisbach および Colebrook 方程式のフォームは A S H R A E Handbook (2 0 0 1 Fundamentals Volume) Section 2 から引用したが、それは参照によりここに組み込まれる。

【 0 0 9 6 】

表 3 は純粋流体 R - 1 2 3 4 y f 、 R - 1 3 4 a および R - 1 2 4 3 z f の比較性能を示している。

【表 3】

表 3

性質	単位	R-1234yf	R-134a	R-1243zf
圧力比		3.51	3.79	3.58
体積効率		90.7%	90.2%	90.5%
凝縮器勾配	K	0.0	0.0	0.0
蒸発器勾配	K	0.0	0.0	0.0
蒸発器入口温度	°C	5.0	5.0	5.0
凝縮器出口温度	°C	45.0	45.0	45.0
凝縮器圧力	bar a	13.04	13.21	11.32
蒸発器圧力	bar a	3.71	3.48	3.16
冷却効果	kJ/kg	117.09	147.70	148.09
COP		3.27	3.36	3.36
吐出温度	°C	72.3	77.4	71.4
質量流量	kg/hr	184	146	146
体積流量	m ³ /hr	9.48	9.11	10.60
体積能力	kJ/m ³	2279	2372	2037
比圧力降下	kPa/m	716	578	671
R-134a と比べた圧力降下		124%	100%	116%
R-134a と比べた能力		96%	100%	86%
R-134a と比べた COP		97%	100%	100%

【 0 0 9 7 】

R - 1 2 4 3 z f および R - 1 2 3 4 y f 双方の圧力降下および能力特性は R - 1 3 4 a と比べて悪いことがわかる。

【 0 0 9 8 】

一部の二元 R - 3 2 / R - 1 2 4 3 z f および三元 R - 3 2 / R - 1 2 3 4 y f / R - 1 2 4 3 z f ブレンドの（上記方法を用いて計算された）性能データが、表 4 ～ 6 に掲載されている。

【 0 0 9 9 】

実施例は例示にすぎず、非制限的である。本発明は請求項により規定されている。

【表 4】

表 4

性質	混合物性能-6% R-32 (重量%の組成)									
	R-32	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	R-134a	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	R-1234yf	0	10	20	30	40	50	60	70	80
	R-1243zf	94	84	74	64	54	44	34	24	14
単位										
圧力比		3.62	3.61	3.60	3.59	3.58	3.57	3.56	3.55	3.54
体積効率		90.5%	90.6%	90.6%	90.6%	90.7%	90.7%	90.7%	90.8%	90.8%
凝縮器勾配	K	3.8	3.8	3.6	3.5	3.4	3.3	3.1	3.0	2.8
蒸発器勾配	K	2.3	2.3	2.2	2.2	2.1	2.0	2.0	1.9	1.8
蒸発器入口温度	°C	3.9	3.9	3.9	3.9	4.0	4.0	4.0	4.1	4.1
凝縮器出口温度	°C	43.1	43.1	43.2	43.2	43.3	43.4	43.4	43.5	43.6
凝縮器圧力	bar a	12.93	13.11	13.30	13.49	13.68	13.87	14.05	14.24	14.43
蒸発器圧力	bar a	3.57	3.63	3.70	3.76	3.82	3.89	3.95	4.01	4.08
冷却効果	kJ/kg	156.40	153.04	149.71	146.39	143.10	139.84	136.62	133.45	130.34
COP		3.36	3.35	3.34	3.33	3.32	3.32	3.31	3.30	3.29
吐出温度	°C	75.3	75.4	75.5	75.6	75.7	75.8	76.0	76.1	76.3
質量流量	kg/hr	138	141	144	148	151	154	158	162	166
体積流量	m ³ /hr	9.28	9.17	9.06	8.96	8.86	8.76	8.67	8.58	8.49
体積能力	kJ/m ³	2327	2355	2384	2411	2439	2466	2492	2519	2544
比圧力降下	kPa/m	564	567	569	572	575	579	583	587	591
R-134a と比べた圧力降下		98%	98%	99%	99%	100%	100%	101%	102%	104%
R-134a と比べた能力		98%	99%	100%	102%	103%	104%	105%	106%	107%
R-134a と比べた COP		100%	100%	99%	99%	99%	99%	98%	98%	97%

10

20

30

40

【表 5】

表 5

性能	混合物性能-10% R-32 (重量%の組成)									
	R-32	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
圧力比	R-134a	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
体積効率	R-1234yf	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
凝縮器勾配	R-1243zf	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
蒸発器勾配	単位									
蒸発器入口温度	K	3.62	3.61	3.60	3.59	3.57	3.56	3.55	3.54	3.53
凝縮器出口温度	K	90.6%	90.7%	90.7%	90.8%	90.8%	90.8%	90.9%	90.9%	91.0%
凝縮器圧力	°C	5.5	5.4	5.2	5.0	4.8	4.6	4.4	4.1	3.8
蒸発器圧力	°C	3.6	3.5	3.4	3.3	3.2	3.1	2.9	2.8	2.5
冷却効果	bar a	3.2	3.3	3.3	3.3	3.4	3.5	3.5	3.6	3.7
COP	bar a	42.2	42.3	42.4	42.5	42.6	42.7	42.8	42.9	43.1
吐出温度	kJ/kg	13.96	14.15	14.35	14.55	14.74	14.94	15.14	15.34	15.72
質量流量	kJ/kg	3.86	3.92	3.99	4.06	4.13	4.19	4.26	4.33	4.46
体積流量	°C	161.25	157.81	154.40	151.01	147.66	144.34	141.09	137.89	131.68
体積能力	kg/hr	3.36	3.35	3.34	3.33	3.32	3.31	3.30	3.29	3.27
比圧力降下	m³/hr	77.6	77.7	77.9	78.0	78.1	78.3	78.5	78.6	79.1
R-134a と比べた圧力降下	kJ/m³	134	137	140	143	146	150	153	157	164
R-134a と比べた能力	kJ/m³	8.58	8.48	8.38	8.29	8.20	8.11	8.02	7.94	7.79
R-134a と比べた COP	kPa/m	2518	2547	2577	2606	2634	2663	2692	2719	2771
		509	512	514	517	520	523	527	531	539
		88%	89%	89%	90%	90%	91%	91%	92%	93%
		106%	107%	109%	110%	111%	112%	113%	115%	117%
		100%	100%	99%	99%	99%	98%	98%	98%	97%

10

20

30

40

【表 6】

		混合物性能-12% R-32 (重量%の組成)								
		R-32	12%	12%	12%	12%	12%	12%	12%	12%
		R-134a	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
		R-1234yf	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%
		R-1243zf	88%	78%	68%	58%	48%	38%	28%	18%
	性質	単位								
	圧力比		3.62	3.60	3.59	3.58	3.57	3.56	3.55	3.54
	体積効率		90.7%	90.7%	90.8%	90.8%	90.9%	90.9%	90.9%	91.0%
	凝縮器勾配	K	6.2	6.0	5.8	5.5	5.3	5.0	4.8	4.6
	蒸発器勾配	K	4.1	4.0	3.9	3.8	3.6	3.5	3.3	3.2
	蒸発器入口温度	°C	2.9	3.0	3.0	3.1	3.2	3.3	3.3	3.4
	凝縮器出口温度	°C	41.9	42.0	42.1	42.2	42.4	42.5	42.6	42.7
	凝縮器圧力	bar a	14.46	14.66	14.86	15.06	15.27	15.47	15.67	15.88
	蒸発器圧力	bar a	4.00	4.07	4.14	4.21	4.28	4.35	4.42	4.49
	冷却効果	kJ/kg	163.51	160.04	156.59	153.17	149.80	146.47	143.19	139.99
	COP		3.36	3.35	3.34	3.33	3.32	3.31	3.30	3.29
	吐出温度	°C	78.7	78.8	79.0	79.1	79.3	79.5	79.7	79.9
	質量流量	kg/hr	132	135	138	141	144	147	151	154
	体積流量	m³/hr	8.27	8.17	8.08	7.99	7.91	7.83	7.75	7.67
	体積能力	kJ/m³	2613	2643	2672	2702	2731	2760	2788	2817
	比圧力降下	kPa/m	486	488	491	493	496	500	503	506
	R-134a と比べた圧力降下		84%	85%	85%	85%	86%	86%	87%	88%
	R-134a と比べた能力		110%	111%	113%	114%	115%	116%	118%	119%
	R-134a と比べた COP		100%	100%	99%	99%	99%	98%	98%	98%

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2009/002805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K3/30 C09K5/04 C08J9/14 C11D7/50		
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) C09K C08J C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/108403 A1 (SIEVERT ALLEN C [US] ET AL) 17 May 2007 (2007-05-17) claims 2-5; table 14	1-2, 11-31, 37-38, 48-57
X,P	WO 2009/047542 A1 (INEOS FLUOR HOLDINGS LTD [GB]; CORR STUART [GB]; LOW ROBERT ELLIOTT [G] 16 April 2009 (2009-04-16) examples 1,2	1-4, 11-57
A	US 2006/243944 A1 (MINOR BARBARA H [US] ET AL) 2 November 2006 (2006-11-02) paragraph [0003]; claim 5	1-57
☐ 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 document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 March 2010		26/03/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Puetz, Christine

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/GB2009/002805

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.: 49-56(all partially)
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/GB2009 /002805

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.1

Claims Nos.: 49-56(all partially)

Rule 39 (iii) schemes, rules or methods for doing business

The search for the claims 49-51 and 52-56 (all in part) has been restricted to the technical subject-matter of these claims, namely the use of a composition comprising R-1243zf and R-32 in place of an existing compound or composition, wherein the former has a lower GWP than the latter in the fields listed in claim 51.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2009/002805

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007108403 A1	17-05-2007	NONE	
WO 2009047542 A1	16-04-2009	GB 2457345 A US 2009158771 A1	19-08-2009 25-06-2009
US 2006243944 A1	02-11-2006	BR PI0607994 A2 EP 1853679 A2 EP 1985680 A2 EP 1985681 A2 JP 2008531836 T	03-11-2009 14-11-2007 29-10-2008 29-10-2008 14-08-2008

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 0 M 107/34	(2006.01)	C 1 0 M 107/34	
C 1 0 M 107/24	(2006.01)	C 1 0 M 107/24	
C 1 0 M 107/02	(2006.01)	C 1 0 M 107/02	
F 2 5 B 1/00	(2006.01)	F 2 5 B 1/00	3 9 6 A
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00	Z
C 1 0 N 40/00	(2006.01)	C 1 0 N 40:00	Z
C 1 0 N 40/30	(2006.01)	C 1 0 N 40:30	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100107342

弁理士 横田 修孝

(74)代理人 100111730

弁理士 伊藤 武泰

(74)代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

(72)発明者 ロバート、エリオット、ロー

イギリス国チェシャー、ランコーン、ザ、ヒース、ピーオー、ボックス、1 3、ケアオブ、メキシケム、ユーケー、リミテッド

F ターム(参考) 4H104 BA04A BA07A BB34A BB41A BB47A CB02A CB14A CJ02A DA02A LA20

PA20 PA50 QA09 QA12