(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5525518号
(P5525518)

(45)発行日　平成26年6月18日(2014.6.18)　(24)登録日　平成26年4月18日(2014.4.18)

(51)Int.Cl.		F I		
C09K 5/04	(2006.01)	C09K	5/04	
C11D 7/30	(2006.01)	C11D	7/30	
C11D 7/50	(2006.01)	C11D	7/50	
C09K 3/00	(2006.01)	C09K	3/00	111B
C09K 3/30	(2006.01)	C09K	3/30	J

請求項の数 9　(全 6 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-513028 (P2011-513028)
(86)(22)出願日　平成21年5月14日 (2009.5.14)
(65)公表番号　特表2011-522949 (P2011-522949A)
(43)公表日　平成23年8月4日 (2011.8.4)
(86)国際出願番号　PCT/FR2009/050891
(87)国際公開番号　WO2010/000995
(87)国際公開日　平成22年1月7日 (2010.1.7)
審査請求日　平成24年4月27日 (2012.4.27)
(31)優先権主張番号　0853861
(32)優先日　平成20年6月11日 (2008.6.11)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　505005522
アルケマ　フランス
フランス国エフ９２７００コロンブ、リュ・デスティエンヌ・ドルブ、４２０
(74)代理人　110001173
特許業務法人川口國際特許事務所
(72)発明者　ラシエ，ウイサム
フランス国、エフ－６９００７・リヨン、リユ・リユトナン・コロネル・ジラール、３６

審査官　吉田　邦久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヒドロフルオロオレフィン組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
１０から９０重量％の２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、５から８５重量％のＨＦＣ－１３４ａおよび２から２０重量％のＨＦＣ－１５２ａを含む組成物。
【請求項２】
２から１５重量％のＨＦＣ－１５２ａ、１５から７０重量％の２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび１５から７０重量％のＨＦＣ－１３４ａを含むことを特徴とする、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
１０から１１重量％のＨＦＣ－１５２ａ、８２から８３重量％の２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび６から７重量％のＨＦＣ－１３４ａを含むことを特徴とする、請求項１または２に記載の組成物。
【請求項４】
共沸性であることを特徴とする、請求項１から３のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項５】
請求項１から４のいずれか一項に記載の組成物を含む熱媒流体。
【請求項６】
Ｒ４０７ＣおよびＨＦＣ－１３４ａの代替物として、冷暖房において使用されることを特徴とする、請求項５に記載の熱媒流体。
【請求項７】

請求項１から４のいずれか一項に記載の組成物を含む発泡剤。
【請求項８】
請求項１から４のいずれか一項に記載の組成物を含むエアゾール。
【請求項９】
請求項１から４のいずれか一項に記載の組成物を含む溶剤。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ヒドロフルオロオレフィンを含む組成物、ならびに熱媒流体、発泡剤、溶剤およびエアゾールとしてのこの使用に関する。
【背景技術】
【０００２】
大気オゾン層を破壊する物質（ＯＤＰ：オゾン破壊係数）により惹起される問題は、モントリオールにおいて扱われ、クロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）の生産および使用の低減を課す議定書が署名された。この議定書は、ＣＦＣの廃止を必要とし、ヒドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＣ）を含む他の製品に対する規制管理に拡張する修正の対象となった。
【０００３】
冷蔵産業および空調生産の産業はそれらの冷媒の代替物に非常に多く投資し、従って、ヒドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）が上市されている。
【０００４】
発泡剤または溶剤として使用される（ヒドロ）クロロフルオロカーボンも、ＨＦＣにより代替されている。
【０００５】
自動車産業において、多くの国において販売されている車両用空調システムは、クロロフルオロカーボン（ＣＦＣ－１２）冷媒から、オゾン層に対する害がより少ないヒドロフルオロカーボン（１，１，１，２－テトラフルオロエタン：ＨＦＣ－１３４ａ）冷媒に変わった。しかしながら、京都議定書により設定された目標によれば、ＨＦＣ－１３４ａ（ＧＷＰ＝１３００）は高い温暖化能力を有するとみなされる。冷媒の温室効果への寄与は、基準値を二酸化炭素について１として温暖化能力をまとめるＧＷＰ（地球温暖化係数）の基準により定量化される。
【０００６】
二酸化炭素は非毒性および不燃性であり、非常に低いＧＷＰを有するので、ＨＦＣ－１３４ａの代替物としての空調システム用冷媒として提案されている。しかしながら、二酸化炭素の使用は幾つかの欠点があり、特に既存の装置および技術における冷却剤としてのこの使用の非常に高い圧力に関して欠点がある。
【０００７】
文献ＪＰ４１１０３８８は、熱媒流体としての、式$C_3H_mF_n$（式中、ｍおよびｎは、１から５の間（両端を含む。）の整数を表し、ｍ＋ｎ＝６である。）のヒドロフルオロプロペン、特にテトラフルオロプロペンおよびトリフルオロプロペンの使用を記載している。
【０００８】
文献ＷＯ２００４／０３７９１３は、熱媒流体としての、好ましくは多くとも１５０のＧＷＰを有する、３または４個の炭素原子を有する少なくとも１種のフルオロアルケン、特にペンタフルオロプロペンおよびテトラフルオロプロペンを含む組成物の使用を開示している。
【０００９】
文献ＷＯ２００５／１０５９４７は、テトラフルオロプロペン、好ましくは１，３，３，３－テトラフルオロプロペンへの、助発泡剤、例えば、ジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）、ペンタフルオロエタン（ＨＦＣ－１２５）、テトラフルオロエタン、ジフルオロエ

タン、ヘプタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ペンタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、水および二酸化炭素の添加を教示している。

【００１０】

文献ＷＯ２００６／０９４３０３は、７０．４重量％の２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４ｙｆ）および２９．６重量％の１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）を含む共沸組成物を開示している。この文献は、９１重量％の２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび９重量％のジフルオロエタン（ＨＦＣ－１５２ａ）を含む共沸組成物も開示している。

【００１１】

本出願人の会社は、上記欠点を示さず、ＯＤＰゼロおよび既存のＨＦＣのＧＷＰより低いＧＷＰの両方を有するヒドロフルオロプロペンを含む組成物、例えば、Ｒ４０７Ｃ（ＨＦＣ－１３４ａ（５２重量％）、ＨＦＣ－１２５（２５重量％）およびＨＦＣ－３２（２３重量％）の三元混合物）を目下開発している。

【００１２】

さらに、それらの組成物は準共沸性である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１３】

【特許文献１】特許第４１１０３８８号明細書

【特許文献２】国際公開第２００４／０３７９１３号

【特許文献３】国際公開第２００５／１０５９４７号

【特許文献４】国際公開第２００６／０９４３０３号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明による組成物は、１０から９０重量％の２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、５から８５重量％のＨＦＣ－１３４ａおよび２から２０重量％のＨＦＣ－１５２ａを含むことを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明の好ましい形態によれば、本組成物は、２から１５重量％のＨＦＣ－１５２ａ、１５から７０重量％の２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび１５から７０重量％のＨＦＣ－１３４ａを含む。

【００１６】

１０から１１重量％のＨＦＣ－１５２ａ、８２から８３重量％の２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよび６から７重量％のＨＦＣ－１３４ａを含む本組成物は、特に有利である。それらの組成物は共沸性であり、１ｂａｒの絶対圧において－２９．５℃（＋または－０．５℃）の沸点を有する。

【００１７】

有利には、本発明による組成物は、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、ＨＦＣ－１３４ａおよびＨＦＣ－１５２ａをヒドロフルオロカーボン（飽和または不飽和）として本質的に含む。

【００１８】

本発明による組成物は、熱媒流体として使用することができ、好ましくは、Ｒ４０７ＣおよびＨＦＣ－１３４ａの代替物として、特にヒートポンプにおける冷暖房用の圧縮システムに特に好適である。それらの組成物は、新規設備においてＲ４０７Ｃを代替することができる一方、ＨＦＣ－１３４ａについては、代替は既存の設備および新規設備の両方に好適である。

【００１９】

本発明による組成物は、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン用の安定剤を含むこ

とができる。安定剤は、全組成物に対して多くとも５重量％を表す。

【００２０】

安定剤としては、特に、ニトロメタン、アスコルビン酸、テレフタル酸、アゾール、例えば、トルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール、フェノール性化合物、例えば、トコフェロール、ヒドロキノン、ｔ－ブチルヒドロキノンまたは２，６－ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）－４－メチルフェノール、（場合によりフッ素化もしくは過フッ素化されているアルキル、またはアルケニルまたは芳香族）エポキシド、例えば、ｎ－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、アリルグリシジルエーテルもしくはブチルフェニルグリシジルエーテル、ホスファイト、ホスファート、ホスホナートまたはチオールおよびラクトンを挙げることができる。

【００２１】

本発明による組成物は、潤滑剤、例えば、鉱油、アルキルベンゼン、ポリアルキレングリコールおよびポリビニルエーテルを含むことができる。

【００２２】

本発明による組成物は、発泡剤、エアゾールおよび溶剤としてさらに使用することができる。

【００２３】

実験部

空調およびヒートポンプ運転条件における本発明による組成物の成績を、以下の表に挙げる。種々の構成成分（１２３４ｙｆ、１３４ａおよび１５２ａ）の値は、重量パーセントとして挙げる。

【００２４】

蒸発温度：－５℃
凝縮温度：７０℃
圧縮機入口温度：５℃
サブクール液体の温度：６５℃
圧縮機の等エントロピー効率：７０％
Ｅｖａｐ　Ｐ：蒸発器内の圧力
Ｃｏｎｄ　Ｐ：凝縮器内の圧力
比：圧縮比
Ｔ　ｃｏｍｐ　ｏｕｔｌｅｔ：圧縮機出口温度
ＣＯＰ：成績係数であり、ヒートポンプに関する場合、システムにより供給される有用な加熱能力と、システムにより導入または消費される動力との比であると定義される。

【００２５】

ＣＯＰ値は、Ｒ４０７Ｃにより得られる値より大きく、さらに、本発明による組成物は共沸性または準共沸性である。

【００２６】

【表１】

生成物			Evap P (kPa)	Cond P (kPa)	比 (w/w)	T comp outlet	容量 (kJ/m³)	COP
R407C			385.68	3442.55	8.93	126.60	1461	2.1
1234yf	134a	152a						
90	5	5	266.96	1987.74	7.45	89.97	965.61	2.3
70	25	5	270.15	1996.67	7.39	90.96	986.45	2.3
50	45	5	266.26	2017.93	7.58	93.53	1010.98	2.3
30	65	5	257.14	2047.39	7.96	97.49	1044.55	2.3
10	85	5	245.44	2081.77	8.48	102.68	1092.91	2.4
80	10	10	268.52	1958.26	7.29	90.62	984.02	2.3
70	20	10	268.44	1958.04	7.29	91.26	992.13	2.3
60	30	10	266.65	1963.44	7.36	92.37	1001.44	2.3
50	40	10	263.40	1973.79	7.49	93.91	1012.82	2.3
40	50	10	258.99	1988.43	7.68	95.84	1027.18	2.3
30	60	10	253.77	2006.73	7.91	98.12	1045.34	2.4
20	70	10	248.05	2028.11	8.18	100.67	1067.93	2.4
10	80	10	242.07	2052.08	8.48	103.64	1095.38	2.4
80	5	15	267.94	1939.06	7.24	91.31	996.91	2.3
60	25	15	264.78	1932.24	7.30	92.94	1009.30	2.3
40	45	15	256.37	1953.90	7.62	96.48	1031.77	2.4
20	65	15	245.22	1998.02	8.15	101.67	1071.57	2.4
70	10	20	266.23	1915.88	7.20	92.71	1016.26	2.3
60	20	20	263.31	1910.88	7.26	93.72	1020.63	2.3
50	30	20	259.20	1914.87	7.39	95.26	1027.88	2.4
40	40	20	254.23	1927.16	7.58	97.26	1039.17	2.4
30	50	20	248.70	1946.87	7.83	99.60	1055.32	2.4
20	60	20	242.88	1973.05	8.12	102.61	1076.89	2.4

【００２７】

蒸発器における温度すべりは、Ｒ４０７Ｃについては４℃である一方、本発明による組成物については高くとも０．２℃である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C09K 3/30 Q

(56)参考文献 国際公開第２００６／０９４３０３（WO，Ａ１）
特開２００７－５３５６１１（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－５３８１１５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｋ ５／０４
Ｃ０９Ｋ ３／００
Ｃ０９Ｋ ３／３０
Ｃ１１Ｄ ７／３０
Ｃ１１Ｄ ７／５０