

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-528378

(P2024-528378A)

(43)公表日 令和6年7月30日(2024.7.30)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 5/04 (2006.01)	C 0 9 K 5/04	F 4 H 1 0 4
C 1 0 M 107/34 (2006.01)	C 1 0 M 107/34	
C 1 0 M 107/02 (2006.01)	C 1 0 M 107/02	
C 1 0 M 105/38 (2006.01)	C 1 0 M 105/38	
C 1 0 M 107/24 (2006.01)	C 1 0 M 107/24	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全50頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2023-572541(P2023-572541)	(71)出願人	515269383 ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミ テッド ライアビリティ カンパニー アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 8 9 9 ウィルミントン マーケット ストリ ート 1 0 0 7
(86)(22)出願日	令和4年7月14日(2022.7.14)	(74)代理人	110001243 弁理士法人谷・阿部特許事務所
(85)翻訳文提出日	令和5年11月22日(2023.11.22)	(72)発明者	ジェイソン アール・ジュラス アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア 州 ホッケシン ビムリコ コート 9
(86)国際出願番号	PCT/US2022/037055	(72)発明者	デイビッド マシュー スナイダー アメリカ合衆国 1 9 0 2 6 ペンシルベ ニア州 ドレクセル ヒル ゲインズボロ ロード 4 6 0
(87)国際公開番号	WO2023/287940		
(87)国際公開日	令和5年1月19日(2023.1.19)		
(31)優先権主張番号	63/222,229		
(32)優先日	令和3年7月15日(2021.7.15)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 H F O - 1 2 3 4 Y F、H F C - 1 5 2 A、及びH F C - 3 2 の組成物、並びにその組成物を使用するためのシステム

(57)【要約】

2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y f)、ジフルオロメタン (H F C - 3 2)、及び1, 1 - ジフルオロエタン (H F C - 1 5 2 a) を含む冷媒を利用する環境に優しい冷媒ブレンド。ブレンドは、客室に空調 (A / C) 又は加熱を提供する車室の熱管理 (車両の一部から他の部分への伝熱) のため、ハイブリッド、マイルドハイブリッド、プラグインハイブリッド、又は完全電気車両において使用するために、低温度グライドと共に低 G W P、低毒性及び低可燃性を有する。

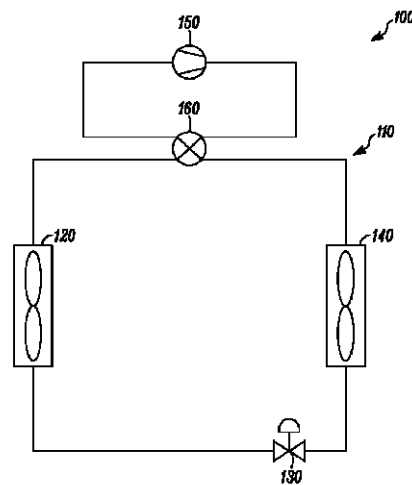


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

約 66 ~ 80 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 1 ~ 10 重量パーセントの HFC - 32、及び約 10 ~ 24 重量パーセントの HFC - 152a を含む冷媒ブレンドを含む組成物。

【請求項 2】

前記冷媒ブレンドが、本質的に、約 69 ~ 80 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 5 ~ 8 重量パーセントの HFC - 32、及び約 12 ~ 24 重量パーセントの HFC - 152a からなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記冷媒ブレンドが、本質的に、約 70 ~ 78 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 6 ~ 8 重量パーセントの HFC - 32、及び約 14 ~ 24 重量パーセントの HFC - 152a からなる、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記冷媒ブレンドが、本質的に、約 70 ~ 78 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 6 ~ 7.5 重量パーセントの HFC - 32、及び約 14 ~ 24 重量パーセントの HFC - 152a からなる、請求項 1、2、又は 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記冷媒ブレンドが、本質的に、約 72 ~ 78 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 6 ~ 7.5 重量パーセントの HFC - 32、及び約 14 ~ 20 重量パーセントの HFC - 152a からなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記冷媒ブレンドが、本質的に、約 74 ~ 78 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 6 ~ 7.5 重量パーセントの HFC - 32、及び約 14 ~ 18 重量パーセントの HFC - 152a からなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記冷媒ブレンドが、本質的に、
約 70 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 6 重量パーセントの HFC - 32、
及び約 24 重量パーセントの HFC - 152a ;

約 74 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 7 重量パーセントの HFC - 32、
及び約 19 重量パーセントの HFC - 152a ;

約 77 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 3 重量パーセントの HFC - 32、
及び約 20 重量パーセントの HFC - 152a ;

約 78 重量パーセントの HFO - 1234yf、7.5 重量パーセントの HFC - 32
、及び約 14.5 重量パーセントの HFC - 152a ;

約 78 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 6 重量パーセントの HFC - 32、
及び約 16 重量パーセントの HFC - 152a ;

約 79 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 3 重量パーセントの HFC - 32、
及び約 18 重量パーセントの HFC - 152a ;

約 80 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 4 重量パーセントの HFC - 32、
及び約 16 重量パーセントの HFC - 152a ;

約 70 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 8 重量パーセントの HFC - 32、
及び約 22 重量パーセントの HFC - 152a ; 又は

約 67 重量パーセントの HFO - 1234yf、約 10 重量パーセントの HFC - 32
、及び約 23 重量パーセントの HFC - 152a、

からなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記冷媒が、約 0.1 K ~ 約 4 K 未満の平均温度ガイドを提供する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記冷媒が、約 0.1 K ~ 約 3 K 未満の平均温度グライドを提供する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記冷媒が、約 0.1 K ~ 約 2.5 K 未満、好ましくは約 0.1 K ~ 約 2.0 K 未満の平均温度グライドを提供する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記冷媒が、約 100 以下の GWP を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 12】

前記冷媒が、約 75 未満の GWP を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の組成物。 10

【請求項 13】

前記冷媒が、約 50 未満の GWP を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 14】

少なくとも 1 つの追加の化合物を更に含み、前記追加の化合物が、

a. HCFC - 244bb、HFC - 245cb、HFC - 254eb、CFC - 12、HCFC - 124、3,3,3 - トリフルオロプロピン、HCC - 1140、HFC - 1225ye、HFO - 1225zc、HFC - 134a、HFO - 1243zf、及び HCFO - 1131 からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含み、又は 20

b. HFC - 23、HCFC - 31、HFC - 41、HFC - 143a、HCFC - 22、HCC - 40、HFC - 161、HFO - 1141、HCO - 1140、HCFC - 151a、HCC - 150a、HCC - 160、HCFO - 1130a、HCFC - 141b、HFC - 143a、HCFO - 1122、及び HCFC - 142b からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含み、又は

c. a) と b) との組み合わせを含み、

前記追加の化合物の総量が、0 より多く、且つ 1 重量パーセント未満を構成する、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

前記追加の化合物が、HFC - 161、HFO - 1141、HCO - 1140、HCFC - 151a、HCC - 150a、もしくは HCC - 160、又はこれらの組み合わせのうち少なくとも 1 つを含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の組成物。 30

【請求項 16】

前記追加の化合物が、HFC - 143a、HCC - 40、HFC - 161、及び HCFC - 151a を含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 17】

前記追加の化合物が、HFO - 1243zf、HFC - 143a、HCC - 40、HFC - 161、及び HCFC - 151a を含む、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 18】

前記追加の化合物が、HFO - 1243zf、HCC - 40、及び HFC - 161 を含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の組成物。 40

【請求項 19】

前記冷媒が、ISO 817 垂直管法に従って測定した場合に 10 cm/s 以下の燃焼速度を有する、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 20】

前記冷媒が、ANSI/ASHRAE 規格 34 が定義する燃焼性に基づき 2 L と分類される、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 21】

前記冷媒が、ASTM - E681 に従って測定した場合に 10 体積パーセント未満の L 50

FLを有する、請求項1～20のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項22】

潤滑剤を更に含む、請求項1～21のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項23】

前記潤滑剤が、ポリアルキレングリコール、ポリオールエステル、ポリ- - オレフィン、及びポリビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1～22のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項24】

前記ポリオールエステル潤滑剤が、カルボン酸を、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、ジペンタエリスリトール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるネオペンチル骨格を含むポリオールと反応させることによって得られる、請求項1～23のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項25】

前記カルボン酸が2～18個の炭素原子を有する、請求項1～24のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項26】

前記潤滑剤が、 20 で 10^{10} ・mを超える体積抵抗率を有する、請求項1～25のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項27】

前記潤滑剤が、 20 で約 0.02 N/m～ 0.04 N/mの表面張力を有する、請求項1～26のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項28】

前記潤滑剤が、 40 で約 20 cSt～約 500 cStの動粘度を有する、請求項1～27のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項29】

前記潤滑剤が少なくとも 25 kVの絶縁破壊電圧を有する、請求項1～28のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項30】

前記潤滑剤が多くとも 0.1 mg KOH/gのヒドロキシ価を有する、請求項1～29のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項31】

0.1 ～ 200 重量ppmの水を更に含む、請求項1～30のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項32】

約 10 体積ppm～約 0.35 体積パーセントの酸素を更に含む、請求項1～31のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項33】

約 100 体積ppm～約 1.5 体積パーセントの空気を更に含む、請求項1～32のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項34】

安定剤を更に含む、請求項1～33のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項35】

前記安定剤が、ニトロメタン、アスコルビン酸、テレフタル酸、アゾール、フェノール化合物、環状モノテルペン、テルペン、亜リン酸塩、リン酸塩、ホスホネート、チオール、及びラクトンからなる群から選択される、請求項1～34のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項36】

前記安定剤が、トルトリアゾール、ベンゾトリアゾール、トコフェロール、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、フッ素化エポキシド、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

50

ーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、d - リモネン、 - テルピネン、 - テルピネン、 - テルピネン、 - ピネン、 - ピネン、又はブチル化ヒドロキシトルエンから選択される、請求項 1 ~ 3 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 3 7】

前記安定剤が、前記冷媒の重量に基づいて約 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 重量 % の量で存在する、請求項 1 ~ 3 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 3 8】

少なくとも 1 つのトレーサーを更に含む、請求項 1 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 3 9】

前記少なくとも 1 つのトレーサーが約 1 0 重量 p p m ~ 約 1 0 0 0 重量 p p m の量で存在する、請求項 1 ~ 3 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 4 0】

前記少なくとも 1 つのトレーサーが、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロフルオロオレフィン、ヒドロクロロカーボン、ヒドロクロロオレフィン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロオレフィン、ヒドロクロロカーボン、ヒドロクロロオレフィン、クロロフルオロカーボン、クロロフルオロオレフィン、炭化水素、ペルフルオロカーボン、ペルフルオロオレフィン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 9 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 4 1】

前記少なくとも 1 つのトレーサーが、H F C - 2 3、H C F C - 3 1、H F C - 4 1、H F C - 1 6 1、H F C - 1 4 3 a、H F C - 1 3 4 a、H F C - 1 2 5、H F C - 2 3 6 f a、H F C - 2 3 6 e a、H F C - 2 4 5 c b、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 2 5 4 e b、H F C - 2 6 3 f b、H F C - 2 7 2 c a、H F C - 2 8 1 e a、H F C - 2 8 1 f a、H F C - 3 2 9 p、H F C - 3 2 9 m m z、H F C - 3 3 8 m f、H F C - 3 3 8 p c c、C F C - 1 2、C F C - 1 1、H F C - 1 1 4、H F C - 1 1 4 a、H C F C - 2 2、H C F C - 1 2 3、H C F C - 1 2 4、H C F C - 1 2 4 a、H C F C - 1 4 1 b、H C F C - 1 4 2 b、H C F C - 1 5 1 a、H C F C - 2 4 4 b b、H C C - 4 0、H F O - 1 1 4 1、H C F O - 1 1 3 0、H C F O - 1 1 3 0 a、H C F O - 1 1 3 1、H C F O - 1 1 2 2、H F O - 1 1 2 3、H F O - 1 2 3 4 y e、H F O - 1 2 4 3 z f、H F O - 1 2 2 5 y e、H F O - 1 2 2 5 z c、P F C - 1 1 6、P F C - C 2 1 6、P F C - 2 1 8、P F C - C 3 1 8、P F C - 1 2 1 6、P F C - 3 1 - 1 0 m c、P F C - 3 1 - 1 0 m y、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 0 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 4 2】

請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の前記冷媒を含有する冷媒貯蔵容器であって、前記冷媒が気相及び液相を含む、冷媒貯蔵容器。

【請求項 4 3】

電気自動車の客室を加熱及び冷却するためのシステムであって、蒸発器、コンプレッサ、凝縮器及び膨張装置を含み、それぞれが蒸気圧縮サイクルを実行するように作動可能に接続されており、前記システムは、請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の前記組成物を含有する、システム。

40

【請求項 4 4】

前記平均温度ガイドが、加熱条件下で、4 . 0 K 未満、好ましくは 3 . 0 K 未満、より好ましくは 2 . 5 K 未満、又は最も好ましくは 2 . 0 K 未満である、請求項 4 3 に記載のシステム。

【請求項 4 5】

前記システムが P T C ヒーターを含まない、請求項 4 3 又は 4 4 に記載のシステム。

【請求項 4 6】

50

前記システムが、前記コンプレッサと前記凝縮器との間に動作可能に接続された再熱器を更に備える、請求項 4 3、4 4、又は 4 5 に記載のシステム。

【請求項 4 7】

前記システムが可逆冷却ループではない、請求項 4 3、4 4、4 5、又は 4 6 に記載のシステム。

【請求項 4 8】

電気自動車内に含まれる加熱及び冷却システムにおいて H F O - 1 2 3 4 y f を置換する方法であって、請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の前記組成物を伝熱流体として提供することを含む、方法。

【請求項 4 9】

前記冷媒が、同じ加熱条件下で動作する場合に、H F O - 1 2 3 4 y f 単独よりも少なくとも 1 5 パーセント高い、好ましくは 2 0 パーセント高い体積容量を生成する、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記冷媒が、同じ加熱条件下で動作する場合に、H F O - 1 2 3 4 y f 単独の C O P 以上の C O P を生成する、請求項 4 8 又は 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 1】

電気自動車の前記加熱及び冷却システムを整備する方法であって、前記システムから使用済み冷媒の全てを除去すること、及び前記システムに請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の前記組成物を充填することを含む、方法。

【請求項 5 2】

電気自動車の前記客室を加熱及び冷却するためのシステムにおける熱伝熱流体としての、請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【請求項 5 3】

約 7 8 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 1 4 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；又は

約 7 2 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 2 0 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a、

から本質的になる冷媒を含む組成物の、電気自動車の客室を加熱及び冷却するためのシステムにおける伝熱流体としての使用。

【請求項 5 4】

前記システムが可逆冷却ループではない、請求項 5 2 又は 5 3 に記載の使用。

【請求項 5 5】

H F C - 3 2 及び H F O - 1 2 3 4 y f から本質的になる冷媒ブレンド組成物で動作する熱交換器における温度グライドを低減する方法であって、前記冷媒ブレンド組成物に H F C - 1 5 2 a を追加することを含み、前記組成物が少なくとも約 7 0 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f を含む、方法。

【請求項 5 6】

前記 H F C - 1 5 2 a を、前記総冷媒ブレンド組成物の重量パーセントに基づいて約 1 0 ~ 2 4 重量%の量で追加する、請求項 5 5 に記載の方法。

【請求項 5 7】

前記熱交換器内の平均温度グライドが、加熱条件下で、4 K 未満、好ましくは 3 . 0 K 未満、より好ましくは 2 . 5 K 未満、又は最も好ましくは 2 . 0 K 未満に低減される、請求項 5 5 又は 5 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、H F O - 1 2 3 4 y f、H F C - 1 5 2 a、及び H F C - 3 2 を含む組成物、並びに空調及びヒートポンプシステムにおける冷媒としての使用を対象とする。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

自動車業界は、推進に内燃エンジン（ICE）を使用することから、推進に電気モータを使用することへのアーキテクチャプラットフォームの活性化を経験しているところである。このプラットフォームの活性化により、ハイブリッド、プラグインハイブリッド車の内燃エンジン（ICE）のサイズが大幅に制限される、又は純粋な電気車両においてICEが完全に排除される可能性がある。いくつかの車両は、依然としてICEを維持しており、ハイブリッド電気車両（hybrid electric vehicle、HEV）又はプラグインハイブリッド電気車両（plug-in hybrids electric vehicle、PHEV）又はマイルドハイブリッド電気車両（mild hybrids electric vehicles、MHEV）として知られている。完全に電動であり、ICEがない車両は、完全な電気車両（electric vehicles、EV）と呼ばれ、バッテリー電気車両（BEV）を含む。全てのHEV、PHEV、MHEV、及びEVは、少なくとも1つの電気モータを使用する。この電気モータは、ガソリン/ディーゼル車に見られる内燃エンジン（ICE）によって通常提供される、何らかの形の推進力を車両に提供する。

【 0 0 0 3 】

電動車両では、ICEは通常、サイズを縮小するか（HEV、PHEV、又はMHEV）、又は排除（EV）して、車両の重量を減らし、それによって電気駆動サイクルを増やす。ICEの主な機能は車両の推進力を提供することであるが、また、副次的な機能として客室に熱を提供する。通常、周囲条件が10以下の場合には加熱が必要である。電動でない車両では、ICEからの過剰な熱があり、これを捕捉して、客室を加熱するために使用できる。ICEは、加熱して発熱するまでに時間が（数分）かかる場合があるが、-30の低温まで十分に機能することに留意すべきである。したがって、電動車両では、ICEサイズの縮小又は排除が、客室の効果的な加熱に対する要求を生み出している。ICEを備えない現在のEVでは、正温度係数（PTC）ヒーターが使用されている。冷却及び加熱のためのヒートポンプの使用は、空調システムと共にPTCヒーターに取って代わることができ、より効率的な冷却及び加熱を可能にする。

【 0 0 0 4 】

環境圧力に起因して、R-134a、ヒドロフルオロカーボン又はHFCは、150未満の地球温暖化係数（GWP）を有するより低いGWP冷媒のために自動車空調用に段階的に廃止されてきた。ヒドロフルオロオレフィンであるHFO-1234yfは、低GWP要件（パパディトリウあたりGWP=4、AR5あたりGWP<1）を満たしているが、R-134aと比較して冷蔵能力が低く、現在のシステム設計では、低（-10）から非常に低い（-30）周囲温度での加熱の必要性を完全に満たすことができない。固定冷媒用途で一般に使用される冷媒ブレンドは、自動車用ヒートポンプの別の選択肢である。HFO-1234yfを含む組成物の例は、国際公開第2007/126414号に開示されている。これらの開示は、参照により本明細書に援用される。

【 0 0 0 5 】

同様に、据え置き型の住宅及び商業用建造物の加熱及び冷却も、現在使用されている古い高GWP冷媒に代わる適切な低GWP冷媒の不足に悩まされている。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

したがって、ハイブリッド、マイルドハイブリッド、プラグインハイブリッド及び電気車両、電化大量輸送、並びに住宅及び商業用建造物における、冷却及び加熱の両方を提供できる熱管理の増え続けるニーズを満たすために、低GWPヒートポンプタイプの流体が必要とされる。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、環境に優しい冷媒ブレンドの組成物に関し、低GWP（100以下のGWP）、低毒性（ANSI/ASHRAE規格34又はISO規格817によるクラスA）を

有し、低可燃性（ASHRAE 34又はISO 817によるクラス2又はクラス2L）で、ハイブリッド、マイルドハイブリッド、プラグインハイブリッド用の低温度グライドを備え、又は完全な車両の熱管理のための完全な電気車両（車両のある部分から別の部分に熱を伝達する）に関する。熱管理システムは、パワーエレクトロニクス、バッテリー、モータの冷却及び/又は加熱を提供し、客室に空調（A/C）又は加熱を提供するように動作することができる。これらの冷媒は、バッテリー、モータ、客室エリアの加熱と冷却の両方を可能にするヒートポンプ型システムの恩恵を受ける大量輸送モバイル用途にも使用できる。大量輸送モバイル用途は、救急車、バス、シャトル、及び電車などの輸送車両を含み得るが、これらに限定されない。

【0008】

本発明の一態様では、冷媒組成物は、HFO-1234yf、HFC-152a、及びHFC-32の混合物を含む。本発明の組成物は、車両の熱管理システムの動作条件にわたって低温度グライドを示す。自動車は修理又は整備される方法に起因して、低温度グライド流体を有するか又はグライドがないことが好ましい。現在、車両のA/Cの修理又は整備プロセス中に、冷媒は特定の自動車整備機械を通して取り扱われる。この機械は、冷媒を回収し、冷媒を断続的な品質レベルまでリサイクルして、全体的な汚染物質を除去し、次いで、修理又は整備が完了した後に車両に冷媒を再充填する。これらの機械は、冷媒を回収（recover）、リサイクル（recycle）、及び再充填（recharge）するため、R/R/R機械と呼ばれる。現在HFO-1234yfが使用されている単一化合物冷媒のために、車両のメンテナンス又は修理中の冷媒のこのオンサイト回収、リサイクル及び再充填が可能である。現在の自動車整備機械は、典型的には、使用中に分留し、場合によっては最低沸点成分（複数可）の優先的な漏れを示す可能性がある冷媒ブレンドを取り扱うことができない。したがって、整備中にシステムから除去される冷媒は、充填された元のブレンドと同じ割合の成分をもたらさない可能性がある。冷媒は車両修理工場で「現場で」取り扱われるため、冷媒リサイクル業者が行うようにブレンド冷媒を元の組成濃度に再構成する機会はない。より高い温度グライドを有する冷媒は、元の配合物への「再構成」を必要とする場合があり、そうでなければ、サイクル性能の損失が生じ得る。したがって、自動車用途のためのより低い温度グライドを有する冷媒に対する必要性が存在する。ヒートポンプ流体は空調流体と同じ方法で取り扱われるため、低温度グライドの要件は、ヒートポンプタイプの流体にも適用される。これは、従来の空調流体と同じ方法で取り扱われ、及び/又は整備されるためである。更に、現在の熱交換器設計は、単一化合物冷媒の使用に基づいている。著しい温度グライドを有する新しい冷媒は、単一成分流体を利用する現行システムの全体的なシステム性能を維持するために、熱交換器及び他のシステム構成要素の完全な再設計を必要とする可能性がある。

【0009】

HFO-1234yfは空調用冷媒として使用できるが、すなわち、冷却及び加熱モードの両方で必要な能力を提供できる、ヒートポンプタイプの流体として、実行する能力に制限がある。したがって、本明細書に記載の冷媒は、加熱動作範囲でHFO-1234yfよりも改善された容量を独自に提供し、及び/又はHFO-1234yfよりも低い加熱範囲の容量を-30の蒸発器温度まで拡張し、同等又は向上した効率（COP）を提供し、GWPが低く、低～軽度の可燃性をもつが、また独特の低温度グライドを示す。したがって、これらの冷媒は、電気化車両の用途、特に、下限加熱範囲でこれらの特性を必要とするHEV、PHEV、MHEV、EV、及び大量輸送車両で最も有用である。ヒートポンプ流体は、空調サイクル、すなわち最大40の冷媒平均凝縮温度において良好に機能し、望ましくはHFO-1234yfに対して同等又は増加した能力を提供する必要があることに留意すべきである。したがって、本明細書に記載の冷媒ブレンドは、特に約-30から+40までの温度範囲にわたって良好に機能し、ヒートポンプシステムで使用されているサイクルに応じて加熱又は冷却を提供することができる。

【0010】

本発明者らは、加熱モードにおいてHFO-1234yf単独よりも高い冷却能力、H

10

20

30

40

50

F O - 1 2 3 4 y f 単独の C O P 以上の C O P を提供し、平均温度ガイドが 4 K 未満、好ましくは 3 K 未満、更には 2 . 5 K 未満である冷媒ブレンドが非毒性であり、A S H R A E によってクラス 2 又は 2 L 燃焼性として分類されることを発見した。

【 0 0 1 1 】

本発明は、以下の態様及び実施形態を含む。

一実施形態では、本明細書に開示されるのは、冷媒及び伝熱流体として有用な組成物である。本明細書に開示される組成物は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y f)、ジフルオロメタン (H F C - 3 2)、及び 1, 1 - ジフルオロエタン (H F C - 1 5 2 a) を含む。

【 0 0 1 2 】

前述の実施形態のいずれかによると、66 ~ 80 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、1 ~ 10 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 10 ~ 24 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a を含む冷媒ブレンドを含む組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 1 3 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、69 ~ 80 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、5 ~ 8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 12 ~ 24 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a から本質的になる組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 1 4 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、70 ~ 78 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 14 ~ 24 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a から本質的になる組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 1 5 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、70 ~ 78 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 7 . 5 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 14 ~ 24 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a から本質的になる組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 1 6 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、72 ~ 78 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 7 . 5 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 14 ~ 20 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a から本質的になる組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 1 7 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、74 ~ 78 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 7 . 5 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 14 ~ 18 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a から本質的になる組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 1 8 】

前述の実施形態のいずれかによると、本明細書に開示されるのはまた、組成物であり、当該冷媒ブレンドが、

約 70 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 24 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a ;

約 74 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 7 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 19 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a ;

約 77 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 3 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 20 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a ;

約 78 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、7 . 5 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 14 . 5 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a ;

約 78 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 16 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a ;

約 79 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、3 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 18 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a ;

約 80 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、4 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 16 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a ;

10

20

30

40

50

約 70 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 22 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；又は

約 67 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 10 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 23 重量パーセントの H F C - 1 5 2、a から本質的になる。

【 0 0 1 9 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが約 0.1 K ~ 約 4 K 未満の平均温度ガイドを提供する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 2 0 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが約 0.1 K ~ 約 3 K 未満の平均温度ガイドを提供する組成物も本明細書に開示される。

10

【 0 0 2 1 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが約 0.1 K ~ 約 2.5 K 未満の平均温度ガイドを提供する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 2 2 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが約 0.1 K ~ 約 2.0 K 未満の平均温度ガイドを提供する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 2 3 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが A R 5 に基づいて約 100 以下の G W P を有する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 2 4 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、A R 5 に基づいて約 75 未満の G W P から本質的になるか、又はそれを有する組成物も本明細書に開示される。

20

【 0 0 2 5 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、A R 5 に基づいて約 50 未満の G W P から本質的になるか、又はそれを有する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 2 6 】

前述の実施形態のいずれかによると、本明細書には、少なくとも 1 つの追加の化合物を更に含み、当該追加の化合物が、

a) H C F C - 2 4 4 b b、H F C - 2 4 5 c b、H F C - 2 5 4 e b、C F C - 1 2、H C F C - 1 2 4、3, 3, 3 - トリフルオロプロピン、H C C - 1 1 4 0、H F C - 1 2 2 5 y e、H F O - 1 2 2 5 z c、H F C - 1 3 4 a、H F O - 1 2 4 3 z f、及び H C F O - 1 1 3 1 からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含み、又は

30

b) H F C - 2 3、H C F C - 3 1、H F C - 4 1、H F C - 1 4 3 a、H C F C - 2 2、H C C - 4 0、H F C - 1 6 1、H F O - 1 1 4 1、H C O - 1 1 4 0、H C F C - 1 5 1 a、H C C - 1 5 0 a、H C C - 1 6 0、H C F O - 1 1 3 0 a、H C F C - 1 4 1 b、H F C - 1 4 3 a、H C F O - 1 1 2 2、及び H C F C - 1 4 2 b からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含み、又は

c) a) と b) との組み合わせを含み、

追加の化合物の総量が、0 より多く、且つ 1 重量パーセント未満を構成する、組成物も本明細書で開示される。

40

【 0 0 2 7 】

前述の実施形態のいずれかによると、追加の化合物が、H F C - 1 6 1、H F O - 1 1 4 1、H C O - 1 1 4 0、H C F C - 1 5 1 a、H C C - 1 5 0 a、もしくは H C C - 1 6 0、又はそれらの組合せのうち少なくとも 1 つを含む組成物も本明細書で開示される。

【 0 0 2 8 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、追加の化合物が H F C - 1 4 3 a、H C C - 4 0、H F C - 1 6 1 及び H C F C - 1 5 1 a を含む場合から本質的になる組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 2 9 】

50

前述の実施形態のいずれかによると、追加の化合物が H F O - 1 2 4 3 z f、H F C - 1 4 3 a、H C C - 4 0、H F C - 1 6 1、及び H C F C - 1 5 1 a を含む組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 3 0 】

前述の実施形態のいずれかによると、本明細書には、追加の組成物が H F O - 1 2 4 3 z f、H C C - 4 0、H F C - 1 6 1 を含む、組成物も開示される。

【 0 0 3 1 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、I S O 8 1 7 垂直管法に従って測定される場合、1 0 c m / s 以下の燃焼速度を有する組成物も本明細書に開示される。

10

【 0 0 3 2 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、A N S I / A S H R A E 規格 3 4 において定義される燃焼性について 2 L として分類される組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 3 3 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該冷媒ブレンドが、A S T M - E 6 8 1 に従って測定した場合に 1 0 容積パーセント未満の L F L を有する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 3 4 】

前述の実施形態のいずれかによると、本明細書には、潤滑剤を更に含む、組成物も開示される。

20

【 0 0 3 5 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該潤滑剤が、ポリアルキレングリコール、ポリオールエステル、ポリ - オレフィン、及びポリビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも 1 つを含む組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 3 6 】

前述の実施形態のいずれかによると、組成物であって、ポリオールエステル潤滑剤は、カルボン酸と、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、ジペンタエリスリトール、及びそれらの混合物からなる群から選択されるネオペンチル骨格を含むポリオールとを反応させることによって得られる、組成物も本明細書に開示される。

30

【 0 0 3 7 】

前述の実施形態のいずれかによると、また、カルボン酸が 2 ~ 1 8 個の炭素原子を有する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 3 8 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該潤滑剤が 2 0 で $1 0^{10}$ - m を超える容積抵抗率を有する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 3 9 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該潤滑剤が 2 0 で約 0 . 0 2 N / m ~ 0 . 0 4 N / m の表面張力を有する組成物も本明細書に開示される。

40

【 0 0 4 0 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該潤滑剤が 4 0 で約 2 0 c S t ~ 約 5 0 0 c S t の動粘度を有する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 4 1 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該潤滑剤が少なくとも 2 5 k V の絶縁破壊電圧を有する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 4 2 】

前述の実施形態のいずれかによると、当該潤滑剤が多くとも 0 . 1 m g K O H / g のヒドロキシ価を有する組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 4 3 】

50

前述の実施形態のいずれかによると、0.1～200重量ppmの水を更に含む組成物も本明細書に開示される。

【0044】

前述の実施形態のいずれかによると、約10容積ppm～約0.35容積パーセントの酸素を更に含む組成物も本明細書に開示される。

【0045】

前述の実施形態のいずれかによると、約100容積ppm～約1.5容積パーセントの空気を更に含む組成物も本明細書に開示される。

【0046】

前述の実施形態のいずれかによると、本明細書には、安定剤を更に含む、組成物も開示される。 10

【0047】

前述の実施形態のいずれかによると、安定剤が、ニトロメタン、アスコルビン酸、テレフタル酸、アゾール、フェノール化合物、環状モノテルペン、テルペン、ホスファイト、ホスフェート、ホスホネート、チオール、及びラクトンからなる群から選択される組成物も本明細書に開示される。

【0048】

前述の実施形態のいずれかによると、組成物も本明細書に開示され、安定剤が、トルトリアゾール、ベンゾトリアゾール、トコフェロール、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、フッ素化エポキシド、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、ブチルフェニルグリシジルエーテル、d-リモネン、-テルピネン、-テルピネン、-ピネン、-ピネン、又はブチル化ヒドロキシトルエンから選択される。 20

【0049】

前述の実施形態のいずれかによると、本明細書には、安定剤が、冷媒の重量に基づいて約0.001～1.0重量パーセントの量で存在する、組成物が更に開示される。

【0050】

前述の実施形態のいずれかによると、本明細書には、少なくとも1つのオリゴマーを更に含む組成物も開示される。 30

【0051】

前述の実施形態のいずれかによると、当該少なくとも1つのトレーサーが約10重量ppm～約1000重量ppmの量で存在する組成物も本明細書に開示される。

【0052】

前述の実施形態のいずれかによると、当該少なくとも1つのトレーサーが、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロフルオロオレフィン、ヒドロクロロカーボン、ヒドロクロロオレフィン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロオレフィン、ヒドロクロロカーボン、ヒドロクロロオレフィン、クロロフルオロカーボン、クロロフルオロオレフィン、炭化水素、ペルフルオロカーボン、ペルフルオロオレフィン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される組成物も本明細書に開示される。 40

【0053】

前述の実施形態のいずれかによると、当該少なくとも1つのトレーサーが、HFC-23、HCFC-31、HFC-41、HFC-161、HFC-143a、HFC-134a、HFC-125、HFC-236fa、HFC-236ea、HFC-245cb、HFC-245fa、HFC-254eb、HFC-263fb、HFC-272ca、HFC-281ea、HFC-281fa、HFC-329p、HFC-329mmz、HFC-338mf、HFC-338pcc、HCFC-12、HCFC-11、HCFC-114、CFC-114a、HCFC-22、HCFC-123、HCFC-124、HCFC-124a、HCFC-141b、HCFC-142b、HCFC-151a、HCFC-244bb、HCC-40、HFO-1141、HCF O-1130、H 50

C F O - 1 1 3 0 a、H C F O - 1 1 3 1、H C F O - 1 1 2 2、H F O - 1 1 2 3、H F O - 1 2 3 4 y e、H F O - 1 2 4 3 z f、H F O - 1 2 2 5 y e、H F O - 1 2 2 5 z c、P F C - 1 1 6、P F C - C 2 1 6、P F C - 2 1 8、P F C - C 3 1 8、P F C - 1 2 1 6、P F C - 3 1 - 1 0 m c、P F C - 3 1 - 1 0 m y、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される組成物も本明細書に開示される。

【 0 0 5 4 】

別の実施形態では、冷媒が気相及び液相を含む、前述の実施形態のいずれかによる組成物を含有する冷媒貯蔵容器が本明細書に開示される。

【 0 0 5 5 】

別の実施形態では、電気自動車の客室を加熱及び冷却するためのシステムであって、蒸発器、コンプレッサ、凝縮器及び膨張装置を含み、それぞれが蒸気圧縮サイクルを実行するように動作可能に接続されており、前述の実施形態のいずれかの冷媒組成物が蒸発器、コンプレッサ、凝縮器及び膨張装置のそれぞれを通して循環される、システムも本明細書に開示される。

10

【 0 0 5 6 】

前述の実施形態のいずれかによると、温度グライドが 4 . 0 K、3 . 0 K、2 . 5 K 又は 2 . 0 K 未満である、加熱又は冷却システムも本明細書に開示される。

【 0 0 5 7 】

前述の実施形態のいずれかによると、冷却及び加熱システムであって、システムが P T C ヒーターを含まない、冷却及び加熱システムも本明細書に開示される。

20

【 0 0 5 8 】

前述の実施形態のいずれかによると、加熱又は冷却システムであって、システムが、可逆冷却ループではない、加熱又は冷却システムも本明細書に開示される。

【 0 0 5 9 】

前述の実施形態のいずれかによると、加熱又は冷却システムであって、システムは、コンプレッサと凝縮器との間に動作可能に接続された再熱器を更に備える、加熱又は冷却システムも本明細書に開示される。

【 0 0 6 0 】

前述の実施形態のいずれかによると、電気車両内に含まれる加熱及び冷却システムにおいて H F O - 1 2 3 4 y f を置き換える方法であって、前述の組成物のいずれかを伝熱流体として当該加熱及び冷却システムに提供することを含む、方法も本明細書に開示される。

30

【 0 0 6 1 】

前述の実施形態のいずれかによると、H F O - 1 2 3 4 y f を置換するための方法であって、冷媒ブレンドは、同じ加熱条件下で動作するとき、H F O - 1 2 3 4 y f 単独よりも少なくとも 7 % 高い、又は 1 0 % 高い、又は 1 5 % 高い、又は更に 2 0 % 高い体積容量を生成する、方法も本明細書に開示される。

【 0 0 6 2 】

前述の実施形態のいずれかによると、H F O - 1 2 3 4 y f を置換するための方法であって、冷媒ブレンドは、同じ条件下で動作するときに、H F O - 1 2 3 4 y f 単独の C O P 以上の C O P を生成する、方法も本明細書に開示される。

40

【 0 0 6 3 】

別の実施形態では、使用済み冷媒の全てをシステムから除去するステップと、前述の組成物のいずれかをシステムに充填するステップとを含む、電気車両の加熱及び冷却システムを整備する方法も本明細書で開示される。

【 0 0 6 4 】

別の実施形態では、本明細書に開示されるのは、電気車両の客室を加熱及び冷却するためのシステムにおける伝熱流体としての前述の組成物のいずれかの使用である。

【 0 0 6 5 】

別の実施形態では、本明細書に開示されるのは、冷媒ブレンドを含む組成物の使用であ

50

り、

78重量パーセントのHFO-1234yf、8重量パーセントのHFC-32、及び14重量パーセントのHFC-152a；又は

72重量パーセントのHFO-1234yf、8重量パーセントのHFC-32、及び20重量パーセントのHFC-152a

から電気車両の客室を加熱及び冷却するためのシステムにおける伝熱流体として本質的になる。

【0066】

別の実施形態では冷媒ブレンド組成物にHFC-152aを追加することを含む、HFC-32及びHFO-1234yfから本質的になる冷媒ブレンドで動作する熱交換器内の温度グライドを低減するための方法も本明細書で開示される。

10

【0067】

前述の実施形態のいずれかによると、HFC-152aが総冷媒ブレンド組成物の重量パーセントに基づいて約10～24重量パーセントの量で追加される、温度グライドを低減するための方法が本明細書に開示される。

【0068】

前述の実施形態のいずれかによると、熱交換器内の温度グライドが3K未満に低減される、温度グライドを低減する方法が本明細書に開示される。

【0069】

本発明の様々な形態及び実施形態は、単独で、又は互いに組み合わせて使用されることができる。本発明の他の特徴及び利点は、例として本発明の原理を例示する好ましい実施形態の以下のより詳細な説明から明らかとなるであろう。

20

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】一実施形態による、可逆冷却又は加熱ループシステムを示す図である。

【図2】一実施形態による、可逆冷却又は加熱ループシステムを示す図である。

【図3】一実施形態による、可逆冷却又は加熱システムを示す図である。

【図4】一実施形態による、可逆冷却又は加熱システムを示す図である。

【図5】一実施形態による、可逆冷却又は加熱システムを示す図である。

【図6】温度グライドの等高線プロットを使用して、本発明の実施形態のグライドの減少を示す。

30

【図7】一実施形態による、可逆冷却又は加熱システムを示す図である。

【図8】一実施形態による、可逆冷却又は加熱システムを示す図である。

【図9】一実施形態による、可逆冷却又は加熱システムを示す図である。

【図10】一実施形態による、可逆冷却又は加熱システムを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0071】

定義

本明細書で使用するとき、伝熱組成物又は伝熱流体という用語は、熱源からヒートシンクへ熱を運ぶために使用される組成物を意味する。

40

【0072】

熱源は、熱を加える、伝達する、移動させる又は除去することが望ましい任意の空間、場所、物又は物体として定義される。この実施形態における熱源の例は、車両の、空調を必要とする車両客室である。

【0073】

ヒートシンクは、熱を吸収することができる任意の空間、場所、物又は物体として定義される。この実施形態におけるヒートシンクの例は、加熱を必要とする車両客室である。

【0074】

伝熱システムは、特定の場所において加熱又は冷却効果を生じるために使用されるシステム（又は装置）である。本発明の伝熱システムは、自動車の客室の加熱又は冷却を提供

50

する可逆加熱又は冷却システムを意味する。このシステムは、ヒートポンプシステムと呼ばれることもあり、可逆加熱システムもしくは可逆冷却システム、又は単に加熱及び冷却システムであってもよい。

【0075】

伝熱流体は、少なくとも1つの冷媒と、潤滑剤、安定剤、トレーサー、UV染料、及び火炎抑制剤からなる群から選択される少なくとも1つの部材とを含む。

【0076】

体積容量は、吸収又は排出された熱の量を理論上のコンプレッサ変位で割ったものである。除去又は吸収される熱は、熱交換器を横切るエンタルピー差に冷媒質量流量を乗じたものである。理論上のコンプレッサ変位は、冷媒質量流量をコンプレッサに入るガスの密度（すなわち、コンプレッサ吸入密度）で割ったものである。より単純には、体積容量は、吸入密度に熱交換器エンタルピー差を乗じたものである。より高い体積容量は、同じ熱負荷に対してより小さいコンプレッサの使用を可能にする。本明細書で、冷却能力とは冷却モード時の容積容量をいい、加熱能力とは加熱モード時の体積容量をいう。

【0077】

性能係数（Coefficient of performance、COP）は、吸収又は除去された熱量を、そのサイクルを動作するのに必要であったエネルギー入力で割ったものである（コンプレッサ出力で概算）。COPは、ヒートポンプの動作モードに特有であり、したがって、加熱用のCOP又は冷却用のCOPである。COPは、エネルギー効率比（EER）に直接関連する。

【0078】

過冷却は、所定の圧力で、その液体の飽和点を下回るまで液体の温度を低下させることを指す。液体飽和点は、蒸気が完全に液体に凝結する温度である。飽和温度（又は沸点温度）を下回る温度まで液体を冷却することで、正味の冷蔵効果を増大させ得る。過冷却により、それにより、システムの冷蔵能力及びエネルギー効率が向上する。過冷却量は、飽和温度（度）を下回る冷却量である。

【0079】

過熱は、所定の圧力で、その蒸気の飽和点を上回るまで蒸気の温度を上昇させることを指す。蒸気飽和点は、液体が完全に蒸気に蒸発する温度である。過熱は、所定の圧力において、蒸気をより高温の蒸気に加熱し続ける。飽和温度（又は露点温度）を上回る温度まで蒸気を加熱することで、正味の冷蔵効果を増大させ得る。それにより、過熱は、蒸発器内で過熱が発生すると、システムの冷蔵能力及びエネルギー効率を向上させる。吸入ラインの過熱は、正味の冷蔵効果を増加させず、効率及び容量を減少させる可能性がある。過熱量は、飽和温度（度）を上回る加熱量である。

【0080】

温度グライド（単に「グライド」と呼ばれることもある）は、任意の過冷却又は過熱を除く、冷媒システムのコンプレッサ内の冷媒による相変化プロセスの開始温度と終了温度との間の差異の絶対値である。蒸発器の場合、グライドは露点と蒸発器入口との間の温度差である。グライドは、近共沸組成物又は非共沸組成物の、凝縮又は蒸発について説明するために使用され得る。空調システム又はヒートポンプシステムの温度グライドを指す場合、蒸発器内の温度グライドと凝縮器の温度グライドとの平均値である平均温度グライドを提供することが一般的である。グライドは、ブレンド冷媒、すなわち、少なくとも2つの成分で構成される冷媒に適用できる。

【0081】

本明細書での低グライドは、対象の動作範囲全体で4 K未満の平均グライドとして定義され、より好ましくは、低グライドは対象の動作範囲にわたって3 K未満、より好ましくは、対象の動作範囲にわたって2.5 K未満、又は最も好ましくは、加熱条件下で対象の動作範囲（例えば、0 Kを超え約2.0 K未満の範囲のグライド）にわたって2.0 K未満である。

【0082】

50

共沸組成物は、所定の圧力と温度の条件下で、単一の物質として挙動する2つ以上の物質の恒温沸騰混合物である。共沸組成物を特定する1つの方法は、液体の部分的蒸発又は蒸留によって生成された蒸気が、蒸発又は蒸留させた液体と同じ組成物を有すること、すなわち、混合蒸留物/還流物が組成変化しないことである。定沸点組成物は、共沸であると特徴付けられるが、その理由は、同一化合物の非共沸混合物と比較すると、最高沸点又は最低沸点のいずれかを示すためである。動作中、空調システム又は加熱システム内で、一定の温度と圧力を仮定すると、共沸組成物が分留されることはない。更に、空調システム又は加熱システムからの漏出時に、共沸組成物が分留されることはない。

【0083】

近共沸組成物（一般に「共沸様組成物」とも称される）は、本質的に単一の物質として挙動する2種以上の物質の実質的な定沸点液体混合物である。近共沸組成物の特性を決定する1つの方法は、液体の部分的蒸発又は蒸留によって産生させた蒸気が、蒸発又は蒸留させた液体（すなわち、実質的組成変化を伴わない混合蒸留物/還流物）と実質的に同じ組成物を有することである。近共沸組成物の特性を決定する別の方法は、特定の温度における組成物の気泡点蒸気圧力及び露点圧力が実質的に同じであることである。

【0084】

本明細書で近共沸組成物は、ほぼ圧力差のない露点圧力及び沸点圧力を示す。すなわち、所与の温度における露点圧力と気泡点圧力との差は、小さな値になる。露点圧力と沸点圧力との差が（気泡点圧力に基づいて）3パーセント以下である組成物は、近共沸混合物であると考えることができると記載することができる。

【0085】

本明細書で使用する時、「含む (comprises)」、「含む (comprising)」、「含む (includes)」、「含む (including)」、「有する (has)」、「有する (having)」という用語、又はこれらの他の任意の変化形は、非排他的な包含を網羅することを意図する。例えば、列挙する要素を含む、組成物、プロセス、方法、物品、又は装置は、必ずしもそれらの要素のみに限定されるものではなく、明示的に列挙されない他の要素、又はそのような組成物、プロセス、方法、物品、もしくは装置などに内在する他の要素を含み得る。更に、明示的にこれに反する記載がない限り、「又は」は、包括的な「又は」を指し、排他的な「又は」を指すものではない。例えば、条件A又はBは、以下、すなわち、Aが真であり（又は存在し）かつBが偽である（又は存在しない）、Aが偽であり（又は存在しない）かつBが真である（又は存在する）、並びにA及びBの両方が真である（又は存在する）のいずれか1つにより満たされる。

【0086】

移行句「からなる (consisting of)」は、特定されていないあらゆる要素、ステップ、又は構成要素を除外する。特許請求の範囲における場合、このような句は、材料に通常付随する不純物を除き、列挙された材料以外の材料を含むことに対して特許請求の範囲を閉ざすことになる。語句「からなる」がプリアンブルの直後ではなく特許請求の範囲の本文の分節内で現れる場合、この語句はその節内に示される要素のみを限定するものであり、その他の要素が特許請求の範囲全体から除外されるわけではない。

【0087】

移行句「から本質的になる」は、これらの追加的に含まれる材料、ステップ、機構、構成要素、又は要素が、特許請求される発明の基本的及び新規の特徴、特に本発明のプロセスのいずれかの所望の結果を達成するための作用機序に実質的に影響を及ぼさないことを条件に、文字通り開示されているものに加えて、材料、ステップ、機構、構成要素、又は要素を含む、組成物、方法を定義するために使用される。用語「から本質的になる」は、「含む」と「からなる」との間の中間の意味をもつ。

【0088】

出願人らが、発明又はその一部を、「含む」などの非限定的な用語で定義していた場合、（特に明記しない限り）その記載は、例えばから本質的になる又はからなる組成物を含む、用語「から本質的になる」又は「からなる」を使用するそのような発明もまた含むと

10

20

30

40

50

解釈すべきであることが容易に理解されるべきであろう。

【0089】

また、「a」又は「an」の使用は、本明細書に記載された要素及び構成要素を説明するために用いられる。これは、単に便宜上なされるものであり、本発明の範囲の全般的な意味を与えるためのものである。この記載は、1つ又は少なくとも1つを含むものと解釈されるべきであり、単数形は、別の意味を有することが明白でない限り、複数形も含む。

【0090】

冷媒ブレンド

地球温暖化係数(global warming potential、GWP)は、1キログラムの二酸化炭素の排出と比較して、1キログラムの特定の温室効果ガスの大気排出に起因する相対的な地球温暖化への寄与を推定するための指数である。GWPは、様々な対象期間について計算することができ、所与のガスの大気寿命の影響を示す。100年間を対象期間とするGWPが、一般的に参照される値である。混合物については、各成分に関する個々のGWPに基づいて加重平均を計算することができる。国連の気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Control、IPCC)は、公式の評価レポート(assessment report、AR)で冷媒GWPの精査された値を提供している。4番目の評価レポートはAR4として示され、5番目の評価レポートはAR5として示される。本明細書において本発明の冷媒ブレンドについて報告されるGWP値は、AR5値を指す。

【0091】

オゾン破壊係数(ozone depletion potential、ODP)は、物質によって生じるオゾン破壊の量を指す数値である。ODPは、化学物質がオゾンに及ぼす影響を、類似の質量のR-11又はフルオロトリクロロメタンによる影響と比較した比率である。R-11はクロロフルオロカーボン(CFC)の一種であり、オゾン層破壊の原因となる塩素を有する。更に、CFC-11のODPが1.0と定義される。他のCFC及びハイドロフルオロクロロカーボン(HCFC)は、0.01~1.0の範囲のODPを有する。本明細書に記載されたハイドロフルオロカーボン(HFC)とハイドロフルオロオレフィン(HFO)は、オゾン層分解及び破壊に寄与することが知られている種である、塩素、臭素、又はヨウ素を含有しないため、ODPはゼロである。

【0092】

この組成物は、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)、ジフルオロメタン(HFC-32)、及び1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)から本質的になる冷媒ブレンドを含む。冷媒ブレンド中のHFC-32の好適な量としては、総冷媒ブレンド組成物に基づいて、約1重量パーセント~10重量パーセント、又は約5重量パーセント~8重量パーセント、又は約6重量パーセント~8重量パーセント、又は約6重量パーセント~7.5重量パーセント、又は約6重量パーセント~7重量パーセントの量が挙げられるが、これらに限定されない。冷媒ブレンド中のHFC-152aの好適な量としては、総冷媒ブレンド組成物に基づいて、約10重量パーセント~24重量パーセント、又は約12重量パーセント~24重量パーセント、又は約14重量パーセント~24重量パーセント、又は約14.5重量パーセント~24重量パーセント、又は約14重量パーセント~18重量パーセントの量が挙げられるが、これらに限定されない。冷媒ブレンド中のHFO-1234yfの好適な量としては、総冷媒ブレンド組成物に基づいて、約66重量パーセント~80重量パーセント、又は約69重量パーセント~80重量パーセント、又は約70重量パーセント~78重量パーセント、又は約72重量パーセント~78重量パーセントの量が挙げられるが、これらに限定されない。

【0093】

本発明の伝熱システム及び方法で使用するのに適した特定の組成物は、以下のものを含む。

約70重量パーセントのHFO-1234yf、約6重量パーセントのHFC-32、及び約24重量パーセントのHFC-152a；

約 7 4 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 7 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 1 9 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；

約 7 7 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 3 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 2 0 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；

約 7 8 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、7 . 5 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 1 4 . 5 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；

約 7 8 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 6 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 1 6 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；

約 7 9 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 3 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 1 8 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；

約 8 0 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 4 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 1 6 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；

約 7 0 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 2 2 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；並びに

約 6 7 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、約 1 0 重量パーセントの H F C - 3 2、及び約 2 3 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a を含む。

【 0 0 9 4 】

一実施形態において、組成物は、6 6 ~ 8 0 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、1 ~ 1 0 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 1 0 ~ 2 4 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a を含む冷媒ブレンドを含む。本発明の別の実施形態では、当該冷媒ブレンドは、本質的に、6 9 ~ 8 0 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、5 ~ 8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 1 2 ~ 2 4 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a からなる。本発明の別の実施形態では、当該冷媒ブレンドは、本質的に、7 0 ~ 7 8 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 1 4 ~ 2 4 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a からなる。本発明の別の実施形態では、冷媒ブレンドは、本質的に、7 0 ~ 7 8 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 7 . 5 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 1 4 ~ 2 4 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a からなる。本発明の別の実施形態では、冷媒ブレンドは、本質的に、7 0 ~ 7 8 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 7 . 5 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 1 4 . 5 ~ 2 4 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a からなる。本発明の別の実施形態では、冷媒ブレンドは、本質的に、7 2 ~ 7 8 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 7 . 5 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 1 4 ~ 2 0 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a からなる。本発明の別の実施形態では、冷媒ブレンドは、本質的に、7 4 ~ 7 8 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 7 . 5 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 1 4 ~ 1 8 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a からなる。

【 0 0 9 5 】

組成物のいくつかの実施形態では、冷媒ブレンドは

7 8 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 1 4 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a；又は

7 2 重量パーセントの H F O - 1 2 3 4 y f、8 重量パーセントの H F C - 3 2、及び 2 0 重量パーセントの H F C - 1 5 2 a を含む組成物は除外される。

【 0 0 9 6 】

H F O - 1 2 3 4 y f は非常に低い G W P を有し、G W P = 1 (A R 5) を有する。H F C - 3 2 は G W P = 6 7 7 (A R 5) を有し、H F C - 1 5 2 a は G W P = 1 3 8 (A R 5) を有する。

【 0 0 9 7 】

したがって、最終ブレンドは、0 O D P 及び低い G W P、又は G W P < 1 0 0、又は好ましくは G W P < 7 5、又はより好ましくは G W P < 5 0 (A R 5 値による) を有する。以下に示す表 1 は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y f)、ジフルオロメタン (H F C - 3 2)、1, 1 - ジフルオロエタン (H F C - 1 5 2 a

10

20

30

40

50

）、及びそれらの様々な組み合わせについて、気候変動に関する政府間パネル（IPCC）によって実施された第5回評価レポートに基づく冷媒ブレンドとGWPを示す要約表である。本発明の冷媒ブレンドは、0より多く、且つ約100未満、又は0より多く、約75未満の範囲のGWPを有することができる。

【0098】

ブレンドの場合、GWPは、ブレンド内の各成分の量（例えば、重量パーセント）を考慮して、ブレンド内の個々のGWP値の加重平均として計算できる。

【0099】

【表1】

表1

冷媒(重量%)	GWP AR5 (IPCC)
HFO-1234yf	1
HFC-32	677
HFC-152a	138
HFO-1234yf(67%) / HFC-32(10%) / HFC-152a(23%)	100
HFO-1234yf(70%) / HFC-32(6%) / HFC-152a(24%)	74
HFO-1234yf(70%) / HFC-32(8%) / HFC-152a(22%)	85
HFO-1234yf(74%) / HFC-32(7%) / HFC-152a(19%)	74
HFO-1234yf(77%) / HFC-32(3%) / HFC-152a(20%)	49
HFO-1234yf(78%) / HFC-32(7.5%) / HFC-152a(14.5%)	72
HFO-1234yf(78%) / HFC-32(8%) / HFC-152a(14%)	74
HFO-1234yf(79%) / HFC-32(3%) / HFC-152a(18%)	46
HFO-1234yf(80%) / HFC-32(4%) / HFC-152a(16%)	50

【0100】

本明細書に記載される冷媒ブレンドは、熱交換器、すなわち低温度グライドを有する蒸発器及び/又は凝縮器において動作する。したがって、冷却及び加熱のための効率的かつ一貫した性能を提供する動作中の組成物の分画が制限される。

【0101】

HFO-1234yf及びHFC-32のみを含有する冷媒ブレンド組成物は、より高い温度グライドを有することが知られている。HFC-152aを追加することにより、冷媒組成物の温度グライドが減少する。この効果は、特にHFO-1234yf組成が70重量パーセントを超える場合に顕著である。

【0102】

いくつかの実施形態では、冷媒ブレンドは、対象の動作範囲にわたって4 K未満の平均温度グライドを提供し、より好ましくは、低グライドは対象の動作範囲にわたって3 K未満、より好ましくは、対象の動作範囲にわたって2.5 K未満であり、最も好ましくは、対象の動作範囲にわたって2.0 K未満である（例えば、0より大きく約2.0 K未満の範囲のグライド）。この効果は、前述の冷媒ブレンドのいずれかが加熱モードで動作するヒートポンプで使用されるときに観察される。

【0103】

冷媒添加剤

冷媒ブレンドを含む本発明の組成物は、潤滑剤を更に含むことができ、伝熱流体として使用することができる。本発明の冷媒ブレンドを含有する本発明の組成物及び潤滑剤は、安定剤、漏れ検出材料、トレーサー及び他の有益な添加剤などの添加剤を含有し得る。

【0104】

この組成物のために選択された潤滑剤は、好ましくは、潤滑剤が蒸発器からコンプレッサに戻り得ることを確実にするために、冷媒ブレンド中で十分な可溶性を有する。更に、混和性は、コンプレッサを潤滑するための潤滑剤の有効粘度を低下させるほど大きくてはならない。好ましい一実施形態では、潤滑剤と冷媒ブレンドとは、幅広い温度範囲にわたって混和性である。移動式空調及び加熱における使用のために、約-40 から約+40

10

20

30

40

50

の温度範囲にわたる混和性が望ましい。本発明の潤滑剤としては、ポリアルキレングリコール潤滑剤（PAG）、ポリオールエステル潤滑剤（POE）、ポリビニルエーテル潤滑剤（PVE）、ポリ- -オレフィン（PAO）、アルキルベンゼン、鉱油、フッ素化ポリエーテル、及びシリコン潤滑剤を含み得る。

【0105】

好ましい潤滑剤は、1つ以上のポリアルキレングリコールタイプの潤滑剤（PAG）、1つ以上のポリオールエステルタイプの潤滑剤（POE）、1つ以上のポリ- -オレフィン（PAO）、又は1つ以上のポリビニルエーテル潤滑剤であり得る。更に、本発明の冷媒ブレンドと組み合わせるための潤滑剤は、PAG、POE、及び/又はPVE潤滑剤のいずれかの混合物であってもよい。

10

【0106】

一実施形態では、ポリアルキレングリコール（PAG）油が好ましく、2つ以上のオキシプロピレン基からなるホモポリマー又はコポリマーであってもよい。PAG油は、キャップされていなくても、シングルエンドキャップされていても、又はダブルエンドキャップされていてもよい。市販のPAG油の例としては、ND-8、Castrol PAG 46、Castrol PAG 100、Castrol PAG 150、Daphne Hermetic PAG PL、及びDaphne Hermetic PAG PRが挙げられるが、これらに限定されない。

【0107】

本発明においてそれらを使用するPAG潤滑剤特性は、 20°C で 10^{10} - mより大きい容積抵抗率、 20°C で約 0.02 N/m ~ 0.04 N/m の表面張力、 40°C で約 20 cSt ~ 500 cSt の動粘度、少なくとも 25 kV の絶縁破壊電圧、及び多くとも 0.1 mg KOH/g のヒドロキシ価を含む。

20

【0108】

この実施形態の一態様では、潤滑剤はPAGを含み、冷媒は、約66~80重量パーセントのHFO-1234yf、約1~10重量パーセントのHFC-32、及び約10~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPAGを含み、冷媒は、約69~80重量パーセントのHFO-1234yf、約5~8重量パーセントのHFC-32、及び約12~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPAGを含み、冷媒は、約70~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6~8重量パーセントのHFC-32、及び約14~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPAGを含み、冷媒は、約70~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6重量パーセント~7.5重量パーセントのHFC-32、及び約14重量パーセント~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPAGを含み、冷媒は、約70~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6~7重量パーセントのHFC-32、及び約14~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPAGを含み、冷媒は、約72~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6~7重量パーセントのHFC-32、及び約14~20重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPAGを含み、冷媒は、約74~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6~7重量パーセントのHFC-32、及び約14~18重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。更なる態様では、冷媒組成物は、追加の化合物の約0より多く、且つ1重量パーセント未満を更に含む。

30

40

【0109】

POE潤滑剤は、典型的には、カルボン酸又はカルボン酸の混合物と、アルコール又はアルコールの混合物との化学反応（エステル化）によって形成される。

【0110】

ある実施形態では、本明細書で使用するとき、ポリオールエステルは、約3~20個のヒドロキシル基を有するジオール又はポリオールと、ポリオールとして好ましくは使用さ

50

れる約 1 ~ 24 個の炭素原子を有するカルボン酸（又は脂肪酸）とのエステルを含む。基油として使用することができるエステルは、Art. 153(4)EP 2 727 980 A1 に従って公開された欧州特許出願に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。ここで、ジオールの例としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、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-オクタンジオール、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-ドデカンジオールなどが挙げられる。

【0111】

上記ポリオールの例としては、多価アルコール、例えば、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(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(ペンタエリスリトール)、グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの二量体から二十量体)、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-グリセリン縮合体、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；多糖類、例えば、特にキシロース、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、セロピオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、スクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトース；これらの部分的エーテル化生成物及びメチルグルコシドなどが挙げられる。これらの中でも、ヒンダードアルコール、例えば、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(トリメチロールプロパン)、トリ(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(ペンタエリスリトール)などがポリオールとして好ましい。

【0112】

脂肪酸の炭素数は特に限定されないが、一般に、1 ~ 24 個の炭素原子を有する脂肪酸が使用される。1 ~ 24 個の炭素原子を有する脂肪酸では、潤滑特性の観点から、3 個以上の炭素原子を有する脂肪酸が好ましく、4 個以上の炭素原子を有する脂肪酸がより好ましく、5 個以上の炭素原子を有する脂肪酸が更により好ましく、10 個以上の炭素原子を有する脂肪酸が最も好ましい。更に、冷媒との適合性の観点から、18 個以下の炭素原子を有する脂肪酸が好ましく、12 個以下の炭素原子を有する脂肪酸がより好ましく、9 個以下の炭素原子を有する脂肪酸が更により好ましい。一実施形態では、カルボン酸は 2 ~ 18 個の炭素原子を有する。

【0113】

更に、脂肪酸は、直鎖脂肪酸及び分枝鎖脂肪酸のいずれであってもよく、脂肪酸は、潤滑特性の観点からは直鎖脂肪酸が好ましく、一方、加水分解安定性の観点からは分枝鎖脂肪酸が好ましい。更に、脂肪酸は、飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸のいずれであってもよい。具体的には、上記脂肪酸の例としては、直鎖又は分枝鎖脂肪酸、例えば、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、イコサン酸、オレイン酸など；カルボン酸基が四級炭素原子に結合している、いわゆるネオ酸などが挙げられる。より具体的には、その好ましい例としては、吉草酸(n-ペンタン酸)、カプロン酸(n-ヘキサン酸)、エナント酸(n-ヘプタン酸)、カプリル酸(n-オクタン酸)、ペラルゴン酸(n-ノナン酸)、カプリン酸(n-デカン酸)、オレイン酸(cis-9-オクタデカン酸)、イソペンタン酸(3-メチルブタン酸)、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸などが挙げられる。ちなみに、ポリオールエステルは、ポリオールのヒドロキシル基が完全にエステル化されずに残っている部分

エステル；全てのヒドロキシル基がエステル化されている完全なエステル；又は部分エステルと完全エステルとの混合物であってもよく、完全エステルが好ましい場合がある。

【0114】

ポリオールエステルにおいて、より優れた加水分解安定性の観点から、ヒンダードアルコール、例えば、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(トリメチロールプロパン)、トリ(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(ペンタエリスリトール)など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、又はペンタエリスリトールのエステルが更により好ましく；冷媒との特に優れた適合性及び加水分解安定性の観点から、ペンタエリスリトールのエステルが最も好ましい。

10

【0115】

ポリオールエステルの好ましい具体例としては、ネオペンチルグリコールと、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸から選択される1種又は2種以上の脂肪酸とのジエステル；トリメチロールエタンと、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸から選択される1種又は2種以上の脂肪酸とのトリエステル；トリメチロールプロパンと、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸から選択される1種又は2種以上の脂肪酸とのトリエステル；トリメチロールブタンと、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸から選択される1種又は2種以上の脂肪酸とのトリエステル；ペンタエリスリトールと、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸から選択される1種又は2種以上の脂肪酸とのテトラエステルが挙げられる。ちなみに、2種以上の脂肪酸とのエステルは、1種の脂肪酸とポリオールとの2種以上のエステルの混合物、及びその2種以上の混合脂肪酸とポリオールとのエステルであってもよく、特に、混合脂肪酸とポリオールとのエステルは、低温特性及び冷媒との適合性において優れている。

20

30

【0116】

電動自動車の空調・加熱用途に使用されるPOE潤滑剤は、動粘度(ASTM D445に従って40で測定)は20~500cSt、又は75~110cSt、理想的には約80cSt~100cSt、最も具体的には85cSt~95cStを有し得る。しかし、本発明を限定するものではないが、電化車両のヒートポンプコンプレッサのニーズに応じて、他の潤滑剤粘度が挙げられていてもよいことに留意すべきである。本発明の組成物と共に使用するための自動車用POEタイプ潤滑剤の好適な特徴を以下に列挙する。

40

【0117】

【表 2】

仕様項目	単位	方法	POE特性
40℃における粘度	cSt	ASTM D445	80~90
100℃における粘度	cSt	ASTM D445	9.0~9.3
粘度指数		ASTM D2270	>80
色	ガードナー	ASTM D1500	<1
引火点(COC)	℃	ASTM92	最低250
流動点	℃	ASTM D97	最高-40
比重(20℃)	Kg/m ³	ASTM D1298	0.950~1.10
キャッピング効率	%	ASTM E326	80~90
全酸価	mgKOH/g	ASTM D974	最高0.1
含水量	ppm	ASTM E284	最高50

10

【0118】

一実施形態では、潤滑剤は、POEを含み、POEは、本発明の組成物への曝露時に安定であり、冷媒組成物は約500ppm未満のフイオン、場合により、0より多く、且つ500ppm未満、0より多く、且つ100ppm未満、場合により0より多く、且つ50ppm未満のフイオン量を有する。この実施形態の一態様では、冷媒は、約66~約80重量パーセント、好ましくは約70重量パーセント~78重量パーセント又は約72重量パーセント~78重量パーセント又は約74重量パーセント~78重量パーセントのHFO-1234yf、約2重量パーセント~8重量パーセント又は6重量パーセント~7.5重量パーセントのHFC-32、及び約14重量パーセント~24重量パーセント又は約14.5重量パーセント~24重量パーセント又は約14重量パーセント~20重量パーセント又は約14重量パーセント~18重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。更なる態様では、冷媒組成物は、追加の化合物の約0より多く、且つ1重量パーセント未満を更に含む。

20

【0119】

一実施形態では、潤滑剤は、POEを含み、本発明の組成物への曝露時に安定であり、冷媒ブレンド組成物は約1未満、0より多く、且つ1未満、0より多く、且つ約0.75未満、場合により0より多く、且つ約0.4未満の全酸価(Total Acid Number(TAN))、mgKOH/g数を有する。この実施形態の一態様では、潤滑剤はPOEを含み、冷媒は、約66~80重量パーセントのHFO-1234yf、約1~10重量パーセントのHFC-32、及び約10~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPOEを含み、冷媒は、約69~80重量パーセントのHFO-1234yf、約5~8重量パーセントのHFC-32、及び約12~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPOEを含み、冷媒は、約70~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6~8重量パーセントのHFC-32、及び約14~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPOEを含み、冷媒は、約70~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6重量パーセント~7.5重量パーセントのHFC-32、及び約14重量パーセント~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPOEを含み、冷媒は、約70~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6~7重量パーセントのHFC-32、及び約14~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPOEを含み、冷媒は、約72~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6~7重量パーセントのHFC-32、及び約14~20重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPOEを含み、冷媒は、約74~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6~7重量パーセントのHFC-32、及び約14~18重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。更なる態様では、冷媒組成物は、追加の化合物の約0より多く、且つ1重量パーセント未満を更に含む。

30

40

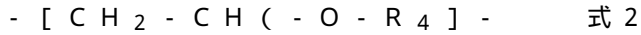
【0120】

50

別の実施形態では、PVE潤滑剤は、本発明の組成物中の潤滑剤として含まれ得る。本発明の範囲を何ら限定するものではないが、本発明の一実施形態では、ポリビニルエーテル油としては、米国特許第5,399,631号及び同第6,454,960号に記載されているような文献に教示されているものが挙げられる。本発明の別の実施形態では、ポリビニルエーテル油は、式1によって示されるタイプの構造単位から構成される。



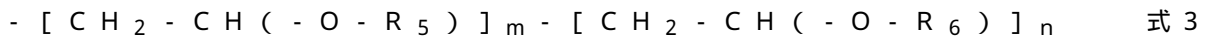
ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、独立して、水素及び炭化水素から選択され、ここで、この炭化水素は、必要に応じて、1つ以上のエーテル基を含み得る。本発明の好ましい実施形態では、式2に示すように、 R_1 、 R_2 、及び R_3 はそれぞれ水素である。



10

【0121】

本発明の別の実施形態では、ポリビニルエーテル油は、式3によって示されるタイプの構造単位から構成される。



式中、 R_5 及び R_6 は独立して水素及び炭化水素から選択され、 m 及び n は整数である。

【0122】

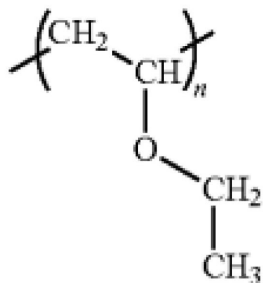
一実施形態において、ポリビニルエーテル油は、以下の2つの単位のコポリマーを含む。

【0123】

20

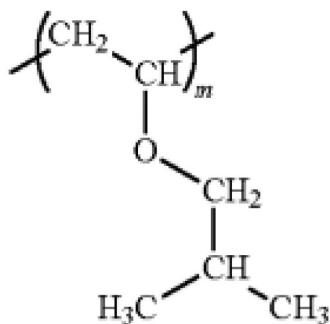
【化1】

ユニット1:



30

ユニット2:



40

【0124】

潤滑剤の特性（粘度、冷媒の溶解度及び冷媒との混和性）は、 n/n 比及び $m+n$ の合計を変化させることによって調整され得る。別の実施形態では、PVE潤滑剤は、単位1の50～95重量パーセントであるものである。

【0125】

この実施形態の一態様では、潤滑剤はPVEを含み、冷媒は、約66～80重量パーセントのHFO-1234yf、約1～10重量パーセントのHFC-32、及び約10～24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤は

50

PVEを含み、冷媒は、約69～80重量パーセントのHFO-1234yf、約5～8重量パーセントのHFC-32、及び約12～24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPVEを含み、冷媒は、約70～78重量パーセントのHFO-1234yf、約6～8重量パーセントのHFC-32、及び約14～24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPVEを含み、冷媒は、約70～78重量パーセントのHFO-1234yf、約6重量パーセント～7.5重量パーセントのHFC-32、及び約14重量パーセント～24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPVEを含み、冷媒は、約70～78重量パーセントのHFO-1234yf、約6～7重量パーセントのHFC-32、及び約14～24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPVEを含み、冷媒は、約72～78重量パーセントのHFO-1234yf、約6～7重量パーセントのHFC-32、及び約14～20重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。別の実施形態では、潤滑剤はPVEを含み、冷媒は、約74～78重量パーセントのHFO-1234yf、約6～7重量パーセントのHFC-32、及び約14～18重量パーセントのHFC-152aから本質的になる。更なる態様では、冷媒組成物は、追加の化合物の約0より多く、且つ1重量パーセント未満を更に含む。

10

【0126】

同様の特性及び特徴が、本明細書に記載される組成物におけるPVE潤滑剤の使用のために、特に自動車冷却及び加熱システムにおける使用のために、POE潤滑剤に関して必要とされ得る。

20

【0127】

好ましい実施形態では、潤滑剤は、約-40～約80の温度、より好ましくは約-30～約40の範囲、更により具体的には-25～40の温度で冷媒に可溶である。別の実施形態では、コンプレッサ内で潤滑剤を維持しようとする試みは優先ではないので、高温不溶性は好ましくない。

【0128】

潤滑剤の量は、約1～約20重量%、約1～約7重量%、場合によっては約1～約3重量%の範囲であり得る。

【0129】

潤滑油の加水分解を抑えるためには、電気タイプの車両の加熱/冷却システムの水分濃度を制御する必要がある。したがって、この実施形態の潤滑剤は、水分が少なく、典型的には100重量ppm未満である必要がある。

30

【0130】

好ましい実施形態では、潤滑剤は、約-35～約100、より好ましくは約-35～約50の範囲内、更により具体的には-30～40の温度で車両ヒートポンプシステムの冷媒に可溶性であるPOE潤滑剤を含む。別の好ましい実施形態では、POE潤滑剤は約70を超える温度で、より好ましくは約80を超える温度で、最も好ましくは90～95の温度で可溶性である。

【0131】

特に注目すべきは、以下を有するPAG、POE、PAO、及びPVE潤滑剤であり、20で 10^{10} -mを超える容積抵抗率、20で約0.02N/m～0.04N/mの表面張力；40で約20cSt～約500cSt、又は約50cSt～約200cSt、又は約75cSt～約100cStの動粘度；少なくとも25kVである絶縁破壊電圧、最大で0.1mg KOH/gであるヒドロキシ価を有する。

40

【0132】

HFOタイプの冷媒は、二重結合が存在するため、熱的に不安定になり、極端な使用、取り扱い、又は保管状況で分解する可能性がある。したがって、HFOタイプの冷媒に安定剤を追加することには利点がある場合がある。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、トルトリアゾール又はベンゾトリアゾールなどのアゾー

50

ル、トコフェロールなどのフェノール化合物、ヒドロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-*t*ertブチル-4-メチルフェノール、*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、ブチルフェニルグリシジルエーテルなどのエポキシド（おそらくフッ素化又は過フッ素化アルキルエポキシド又はアルケニル又は芳香族エポキシド）、環式モノテルペン、テルペン、例えば、*d*-リモネン、*α*-テルピネン、*β*-テルピネン、*γ*-テルピネン、*δ*-ピネン、又は δ -ピネン、亜リン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、チオール及びラクトンが挙げられ得る。好適な安定剤の例は、国際公開第2019213004号、同第2020222864号、及び同第2020222865号に開示されている。これらの開示は、参照により本明細書に援用される。

10

【0133】

ブレンドは、使用されているシステムの要件に応じて、安定剤を含む場合と含まない場合がある。冷媒ブレンドが安定剤を含む場合、冷媒ブレンドは、0.001重量%~1重量%までの任意の量、好ましくは約0.01~約0.5重量%、より好ましくは約0.01~約0.3重量%の上に列挙した安定剤のいずれか、ほとんどの場合、好ましくは*d*-リモネンを含むことができる。

【0134】

いくつかの実施形態において、本明細書に開示される組成物は、トレーサー化合物（複数可）を含有してもよい。トレーサーは、2種以上のトレーサー化合物を含んでもよい。いくつかの実施形態では、トレーサーは、全組成物の重量に基づいて、約50重量百万分率（ppm）~約1000ppmの合計濃度で組成物中に存在する。他の実施形態では、トレーサーは、約50ppm~約500ppmの合計濃度で存在する。代替的に、トレーサーは、約100ppm~約300ppmの合計濃度で存在する。

20

【0135】

組成物の何らかの希釈、混入、又は他の変更の検出を可能にするために、所定の量でトレーサーが本発明の組成物に追加されてもよい。組成物中の特定の化合物の存在は、どの方法又はプロセスによって成分の1つが生成されたかを示し得る。トレーサーはまた、組成物の供給源を同定するために特定の量で組成物に追加されてもよい。このようにして、特許権の侵害の検出を達成することができる。トレーサーは冷媒化合物であってもよいが、組成物の冷媒成分の性能に影響を与える可能性が低いレベルで組成物中に存在する。

30

【0136】

トレーサー化合物は、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロフルオロオレフィン、ヒドロクロロカーボン、ヒドロクロロオレフィン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロオレフィン、ヒドロクロロカーボン、ヒドロクロロオレフィン、クロロフルオロカーボン、クロロフルオロオレフィン、炭化水素、ペルフルオロカーボン、ペルフルオロオレフィン、及びこれらの組み合わせであってもよい。トレーサー化合物の例は、HFC-23（トリフルオロメタン）、HCFC-31（クロロフルオロメタン）、HFC-41（フルオロメタン）、HFC-161（フルオロエタン）、HFC-143a（1,1,1-トリフルオロエタン）、HFC-134a（1,1,1,2-テトラフルオロエタン）、HFC-125（ペンタフルオロエタン）、HFC-236fa（1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン）、HFC-236ea（1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン）、HFC-245cb（1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン）、HFC-245fa（1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン）、HFC-254eb（1,1,1,2-テトラフルオロプロパン）、HFC-263fb（1,1,1-トリフルオロプロパン）、HFC-272ca（2,2-ジフルオロプロパン）、HFC-281ea（2-フルオロプロパン）、HFC-281fa（1-フルオロプロパン）、HFC-329p（1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロブタン）、HFC-329mmz（1,1,1-トリフルオロ-2-メチルプロパン）、HFC-338mf（1,1,1,2,2,4,4,4-オクタフルオロブタン）、HFC-338pcc（1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン）、CFC

40

50

- 1 2 (ジクロロジフルオロメタン)、CFC - 1 1 (トリクロロフルオロメタン)、CFC - 1 1 4 (1, 2 - ジクロロ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン)、CFC - 1 1 4 a (1, 1, - ジクロロ - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエタン)、HCFC - 2 2 (クロロジフルオロメタン)、HCFC - 1 2 3 (1, 1 - ジクロロ - 2, 2, 2 - トリフルオロエタン)、HCFC - 1 2 4 (2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン)、HCFC - 1 2 4 a (1 - クロロ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン)、HCFC - 1 4 1 b (1, 1 - ジクロロ - 1 - フルオロエタン)、HCFC - 1 4 2 b (1 - クロロ - 1, 1 - ジフルオロエタン)、HCFC - 1 5 1 a (1 - クロロ - 1 - フルオロエタン)、HCFC - 2 4 4 b b (2 - クロロ) - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン)、HCC - 4 0 (クロロメタン)、HFO - 1 1 4 1 (フルオロエテン) 10
 、HCF O - 1 1 3 0 (1, 2 - ジクロロエテン)、HCF O - 1 1 3 0 a (1, 1 - ジクロロエテン)、HCF O - 1 1 3 1 (1 - クロロ - 2 - フルオロエテン)、HCF O - 1 1 2 2 (2 - クロロ - 1, 1 - ジフルオロエテン)、HFO - 1 1 2 3 (1, 1, 2 - トリフルオロエテン)、HFO - 1 2 3 4 y e (1, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロペン)、HFO - 1 2 4 3 z f (3, 3, 3 - トリフルオロプロペン)、HFO - 1 2 2 5 y e (1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン)、HFO - 1 2 2 5 z c (1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン)、PFC - 1 1 6 (ヘキサフルオロエタン)、PFC - C 2 1 6 (ヘキサフルオロシクロプロパン)、PFC - 2 1 8 (オクタフルオロプロパン)、PFC - C 3 1 8 (オクタフルオロシクロブタン)、PFC - 1 2 1 6 (ヘキサフルオロエタン)、PFC - 3 1 - 1 0 m c (1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 20
 , 4 - デカフルオロブタン)、PFC - 3 1 - 1 0 m y (1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 2 - トリフルオロメチルプロパン)、及びそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。

【0137】

冷媒ブレンドの可燃性

可燃性は、発火する及び/又は炎を伝播させる組成物の能力を意味するために使用される用語である。冷媒及び他の伝熱組成物又は作動流体については、可燃下限 (lower flammability limit、「LFL」とは、ASTM (American Society of Testing and Material、米国材料検査協会) E 6 8 1 に記述されている試験条件下で組成物及び空気の均質混合物を介して炎を伝播することができる空気中の伝熱組成物の最低濃度である。可燃上限 (upper flammability limit、「UFL」とは、同じ試験条件下で組成物及び空気の均質混合物を介して火炎伝播することができる、空気中における伝熱組成物の最高濃度である。 30

【0138】

ANSI / ASHRAE (米国加熱冷蔵空調学会) 規格 3 4 又は ISO 8 1 7 ISO 8 1 7 : 2 0 1 4 (en) Refrigerants - Designation and Safety Classification により、非可燃性 (クラス 1、火炎伝播なし) として分類されるためには、冷媒は、液体及び蒸気相内の両方で配合されたときに、ASTM E 6 8 1 の条件を満たさなければならない、並びに ANSI / ASHRAE 規格 3 4 : 2 0 1 9 又は ISO 8 1 7 : 2 0 1 4 (en) Refrigerants 40
 - Designation and Safety Classification によって定義される漏出シナリオ時に得られる液体相及び蒸気相の両方において、非可燃性でなければならない。

【0139】

冷媒ブレンドが ANSI / ASHRAE (American Society of Heating, Refrigeration and Air - Conditioning Engineers) によって低燃焼性 (クラス 2 L) として分類されるためには、冷媒ブレンドの配合 (WCF) の最悪ケース及び燃焼性の分留 (WCF F) の最悪ケースは、製造公差及び蒸気漏れ挙動に基づいて決定されなければならない。2 L、低燃焼性として分類されるためには、WCF 及び WCF F は、1) 1 4 0 ° F (6 0) 及び 1 4 50

. 7 p s i a (1 0 1 . 3 k P a) で試験したときに火炎伝播を示し、 $L F L > 0 . 0 0 6 2 l b / f t ^ 3 (0 . 1 0 k g / m ^ 3)$ を有し、 $2) 7 3 . 4 ^ \circ F (2 3 . 0)$ 及び $1 4 . 7 p s i a (1 0 1 . 3 k P a)$ で試験したときに $3 . 9 i n . / s (1 0 c m / s)$ の最大燃焼速度を有さなければならない。更に、公称冷媒ブレンドは、 $8 1 6 9 B t u / l b (1 9 , 0 0 0 k J / k g)$ 未満の燃焼熱を有していなければならない。

【0140】

A S H R A E規格34は、化学量論的反応に十分な酸素を伴う1モルの冷媒の完全燃焼に基づくバランスの取れた化学量論方程式を使用して、冷媒ブレンドの燃焼熱を計算する方法を提供する。

【0141】

H F O - 1 2 3 4 y f、H F C - 3 2、及びH F C - 1 5 2 a成分を特定の割合でブレンドすると、得られるブレンドはA N S I / A S H R A E規格34及びI S O 8 1 7で定義されているクラス2Lの可燃性をもつ。クラス2Lの可燃性は、クラス2及びクラス3の両方の可燃性よりも本質的に可燃性が低く(すなわち、燃焼熱つまりH O C値で例示されるようにエネルギー放出が低い)、自動車の加熱/冷却システムで管理できる。

【0142】

7 2 ~ 7 8重量パーセントのH F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 7 . 5重量パーセントのH F C - 3 2、及び1 4 ~ 2 0重量パーセントのH F C - 1 5 2 a、又は7 4 ~ 7 8重量パーセントのH F O - 1 2 3 4 y f、6 ~ 7 . 5重量パーセントのH F C - 3 2、及び1 4 ~ 1 8重量パーセントのH F C - 1 5 2 aを含む、それらから本質的になる、又はそれらからなる本発明の組成物は、A S H R A E、1 0容積パーセント未満のL F L、1 0 c m / 秒未満の燃焼速度によってクラス2L燃焼性として分類される。特に、約7 8重量パーセントのH F O - 1 2 3 4 y f、約7 . 5重量パーセントのH F C - 3 2、及び約1 4 . 5重量パーセントのH F C - 1 5 2 aから本質的になる組成物は、全ての要件を満たし、A S H R A Eによるクラス2L、低燃焼性として分類される。別の実施形態では、7 8重量パーセントのH F O - 1 2 3 4 y f (公差+ 1 . 0 / - 1 . 0重量%)、約7 . 5重量パーセントのH F C - 3 2 (公差+ 0 . 5 / - 1 . 5重量%)、及び約1 4 . 5重量パーセントのH F C - 1 5 2 a (公差+ 0 . 5 / - 1 . 5重量%)から本質的になる組成物は、全ての要件を満たし、A S H R A Eによってクラス2L、低燃焼性として分類される。

【0143】

実施形態では、冷媒ブレンドには、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y f)、ジフルオロメタン (H F C - 3 2)、及び1, 1 - ジフルオロエタン (H F C - 1 5 2 a)が含まれる。いくつかの実施形態では、冷媒ブレンドは、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y f)、ジフルオロメタン (H F C - 3 2)、及び1, 1 - ジフルオロエタン (H F C - 1 5 2 a)を含むか、本質的にそれらからなるか、又はそれらからなり得る。いくつかの実施形態では、冷媒ブレンドは、約6 6重量パーセント~ 8 0重量パーセント又は約6 9重量パーセント~ 8 0重量パーセント又は約7 0重量パーセント~ 7 8重量パーセント又は約7 2重量パーセント~ 7 8重量パーセント又は約7 4重量パーセント~ 7 8重量パーセントのH F O - 1 2 3 4 y、約1重量% ~ 1 0重量パーセント又は約5重量パーセント~ 8重量パーセント又は約6重量パーセント~ 8重量パーセント又は6重量パーセント~ 7 . 5重量パーセント又は6重量パーセント~ 7重量パーセントのH F C - 3 2; 及び約1 0重量パーセント~ 2 4重量パーセント又は約1 2重量パーセント~ 2 4重量パーセント又は約1 4重量パーセント~ 2 4重量パーセント又は約1 4 . 5重量パーセント~ 2 4重量パーセント又は約1 4重量パーセント~ 2 0重量パーセント又は約1 4重量パーセント~ 1 8重量パーセントのH F C - 1 5 2 a fを含むか、本質的にそれらからなるか、又はそれらからなってもよい。

【0144】

一実施形態では、前述の冷媒組成物のいずれも、H C F C - 2 4 4 b b、H F C - 2 4 5 c b、H F C - 2 5 4 e b、H F O - 1 2 3 4 z e、C F C - 1 2、H C F C - 1 2 4、3, 3, 3 - トリフルオロプロピン、H C C - 1 1 4 0、H F C - 1 2 2 5 y e、H F

10

20

30

40

50

O - 1 2 2 5 z c、H F C - 1 3 4 a、H F O - 1 2 4 3 z f、及び H C F O - 1 1 3 1 からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物を更に含むことができる。

【0145】

一実施形態では、前述の冷媒組成物のいずれも、H F C - 2 3、H C F C - 3 1、H F C - 4 1、H F C - 1 4 3 a、H C F C - 2 2、H C C - 4 0、H F C - 1 6 1、H F O - 1 1 4 1、H C O - 1 1 4 0、H C F C - 1 5 1 a、H C F O - 1 1 3 0 a、H C F C - 1 4 1 b、H F O - 1 1 3 2 a、H F C - 1 4 3 a、H C F O - 1 1 2 2、及び H C F C - 1 4 2 b からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物を更に含むことができる。

【0146】

一実施形態では、前述の冷媒組成物のいずれも、H F C - 1 4 3 a、H C C - 4 0、H F C - 1 6 1、及び H C F C - 1 5 1 a からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物を更に含むことができる。あるいは、組成物は、H F C - 1 4 3 a、H C C - 4 0、H F C - 1 6 1、及び H C F C - 1 5 1 a を含んでもよい。

【0147】

一実施形態では、前述の冷媒組成物のいずれも、H F O - 1 2 4 3 z f、3, 3, 3 - トリフルオロプロピン、H F C - 1 4 3 a、H C C - 4 0、H F C - 1 6 1、及び H C F C - 1 5 1 a からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物を更に含むことができる。あるいは、組成物は、H F O - 1 2 4 3 z f、H F C - 1 4 3 a、H C C - 4 0、H F C - 1 6 1、及び H C F C - 1 5 1 a を含んでもよい。

【0148】

前述の冷媒組成物のいずれかに存在する追加の化合物の量は、0 ppmより多く、且つ 5, 000 ppm未満であることができ、特に約5 ~ 約1, 000 ppm、約5 ~ 約500 ppm、及び約5 ~ 約100 ppmの範囲であることができる。

【0149】

一実施形態では、前述の冷媒組成物のいずれかに存在する追加の化合物の量は、冷媒組成物の0超かつ1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、又はより好ましくは0.1重量%未満であり得る。

【0150】

一実施形態では、前述の冷媒組成物のいずれかは、オリゴマー及び/又は1234yfのホモポリマーのうちの少なくとも1つを含む追加の化合物を更に含むことができる。量は、0より多く、且つ約100 ppm、いくつかの場合では約2 ppm ~ 約100 ppmの範囲であることができる。この実施形態の一態様では、冷媒は、約70 ~ 78重量%のH F O - 1 2 3 4 y f、約6 ~ 8重量%又は6 ~ 7.5重量%のH F C - 3 2、及び約14 ~ 24重量%のH F C - 1 5 2 aを含み、更なる態様では、冷媒組成物は、オリゴマー及びホモポリマーに加えて、約0を超え1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、更により好ましくは0.1重量%未満の追加の化合物を更に含む。

【0151】

本発明の別の実施形態は、密封容器内で気相及び/又は液相の前述の組成物のいずれかを貯蔵することに関する。密閉容器内の気相及び/又は液相中の水濃度は、約0.1 ~ 200重量ppmの範囲である。密封容器内の気相及び/又は液相中の酸素濃度は、約25で約10容積ppm ~ 約0.35容積%の範囲である。密封容器内の気相及び/又は液相中の空気濃度は、約100容積ppm ~ 約1.5容積%の範囲である。

【0152】

前述の組成物を保管するための容器は、気相及び液相を維持しながら組成物を密封することができる任意の好適な材料及び設計で構築することができる。好適な容器の例は、タンク、充填シリンダー、及び二次充填シリンダーなどの耐圧容器を含む。容器は、炭素鋼、マンガン鋼、クロム - モリブデン鋼、特に低合金鋼、ステンレス鋼、場合によってはアルミニウム合金などの任意の好適な材料から構築することができる。

【0153】

10

20

30

40

50

本発明の組成物は、所望の量の個々の成分を合わせるための任意の簡便な方法によって調製することができる。好ましい方法は、所望の分量を計量し、その後、適切な槽内で成分を組み合わせていることである。所望の場合、攪拌を使用してもよい。別の実施形態では、前述の冷媒組成物のいずれも、HFO-1234yf、HFC-32、及びHFC-152a、及び場合によっては追加の化合物の少なくとも1つをブレンドすることによって調製することができる。

【0154】

更なる実施形態において、組成物は、リサイクル又は再生された冷媒から調製されてもよい。1つ以上の成分は、空気、水、又はシステム成分からの潤滑剤又は微粒子残留物を含み得る残留物などの汚染物質を除去することによってリサイクル又は再生され得る。汚染物質を除去する手段は広く変化し得るが、蒸留、デカンテーション、濾過、及び/又はモレキュラーシーブもしくは他の吸収剤の使用による乾燥を含むことができる。次いで、リサイクル又は再生された成分(複数可)は、上記のように他の成分(複数可)と組み合わせられてもよい。

10

【0155】

本発明の一実施形態では、電気車両の客室を加熱及び冷却するためのシステムが提供される。このシステムは、蒸発器、コンプレッサ、凝縮器及び膨張装置を含み、それぞれが蒸気圧縮サイクルを実行するように動作可能に接続されており、このシステムは、HFO-1234yf、HFC-32及びHFC-152aから本質的になる冷媒ブレンドを含む前述の組成物のいずれかを含有する。本発明のシステムにおける平均温度グライドは、4 K未満、好ましくは3 K未満、最も好ましくは2.5 K未満である。システムは、好ましくはヒートポンプである。電気車両の客室の冷却及び加熱の両方におけるヒートポンプシステムの優れた性能により、システムはもはや正温度係数(PTC)ヒーターを必要としない。

20

【0156】

冷媒ブレンドは、様々な加熱及び冷却システムで使用できる。いくつかの実施形態では、逆転弁が使用され、同じループが冷却及び加熱のために使用される。他の実施形態では、空気側バイパス又は冷媒弁/システム設計変更は、逆転弁なしで、可逆サイクルと同じ効果を達成することができる。

【0157】

図1の実施形態では、冷蔵ループ110を有する冷蔵システム100は、第1の熱交換器120、圧力調整器130、第2の熱交換器140、コンプレッサ150、及び四方弁160を備える。第1及び第2の熱交換器は、空気/冷媒タイプである。ループ110の冷媒、及びファンによって生成された空気の流れが第1の熱交換器120を通過する。

30

【0158】

冷却モードでは、コンプレッサ150によって移動し始めた冷媒は、弁160を經由し、凝縮器として作用する、つまり熱エネルギーを外部に引き渡す熱交換器120を通過した後、圧力調節器130を通過し、次に、蒸発器として作用することにより自動車の車室内部に吹き込まれることが意図される空気流を冷却する熱交換器140を通過する。

【0159】

ヒートポンプモードでは、冷媒の流れの方向は、弁160を使用して逆にされる。熱交換器140は凝縮器として機能し、一方、熱交換器120は蒸発器として機能する。次に、熱交換器140を使用して、自動車の車室に向けられた空気の流れを加熱することができる。

40

【0160】

追加の伝熱ループは、ヒートポンプシステムに接続され、熱交換器120及び/又は140において熱を吸収又は排除して、モータ又はバッテリーからの熱の伝達を可能にし、したがって、車両のそれらの構成要素の熱管理並びに客室のための冷却及び加熱を提供する役割を果たしてもよい。

【0161】

50

図 2 の実施形態では、冷蔵ループ 310 を有する冷蔵システム 300 は、第 1 の熱交換器 320、圧力調整器 330、第 2 の熱交換器 340、コンプレッサ 350、及び四方弁 360 を備える。第 1 の熱交換器 320 及び第 2 の熱交換器 340 は、空気 / 冷媒タイプである。熱交換器 320 及び 340 が動作する方法は、図 1 に示される第 1 の実施形態と同じである。2 つの流体 / 液体熱交換器 370 及び 380 は、冷蔵ループ回路 310 及びエンジン冷却回路の両方又は二次グリコール - 水回路に設置されている。中間の気体流体（空気）を通過させることなく流体 / 液体熱交換器を設置すると、空気 / 流体熱交換器と比較して熱交換の改善に貢献する。

【 0 1 6 2 】

図 3 の実施形態では、冷蔵ループ 410 を有する冷蔵システム 400 は、第 1 の熱交換器（凝縮器）420、圧力調整器 430、第 2 熱交換器（蒸発器）440、コンプレッサ 450、三方弁 460、及び第 3 熱交換器（再熱用）470 を備える。冷却モードでは、コンプレッサ 450 から出る排出流の少なくとも一部は、三方弁 460 を通って第 3 の熱交換器 470 に向けられる。第 3 の熱交換器 470 からの出口流は、第 1 の熱交換器 420 の入口に排出される。冷媒は、外部ファン 480 及びヒートシンクとしての周囲空気を使用して、第 1 の熱交換器 420 によって凝縮される。既存の飽和又は過冷却液体は、圧力調整器 430 内で膨張され、結果として生じる冷媒液体及び蒸気の低圧飽和混合物は、第 2 の熱交換器 440 に進入する。冷媒は、冷却ループの外部にある第 2 のファン 490 の使用によって、第 2 の熱交換器 440 内で蒸発する。第 2 の熱交換器 440 を通過する空気は、空気露点温度未満に冷却される。これにより、空気中の水分が部分的に凝縮して、空気の絶対湿度が低下する。次に、空気は、第 3 の熱交換器 470 を通過し、第 3 の熱交換器は、熱を空気に伝達し、空気温度を露点より高く上昇させ、空気の相対湿度を低下させ、次に、空気は、客室に供給される。露点温度未満に冷却して水分を除去し、続いて露点温度を超える温度に再加熱するこのプロセスは、車両客室の冷却及び相対湿度制御を可能にする。加熱モードでは、三方弁 460 は、熱交換器 420 への冷媒の流れを妨げるように調節され、全ての車両客室加熱は、図 1 に記載されたヒートポンプ構成の第 2 の熱交換器 470 を使用して達成される。

【 0 1 6 3 】

図 4 の実施形態では、空調（AC）及びヒートポンプ（HP）システム 500、加熱、冷却、又はその両方は、車両客室内で、又は他の車両負荷のために達成することができる。システム 500 は、AC 回路 510 及び HP 回路 520 を含む。空調のみのモードでは、ヒートポンプ凝縮器 540 の上流側の HP 制御弁 530 が閉じられ、冷媒がコンプレッサ 550 から空冷式 AC 凝縮器 560 に流入し、AC 膨張弁 570 を通って AC 蒸発器 580 に流入し、客室に冷却を提供する。冷媒は、AC 蒸発器 580 からコンプレッサ 550 に戻る。ヒートポンプのみのモードでは、AC 凝縮器 560 の上流の AC 制御弁 535 が閉じられ、冷媒がコンプレッサ 550 から HP 凝縮器 540 に流れて、客室を加熱する。HP 凝縮器 540 から、冷媒は、HP 膨張弁 575 を通って HP 蒸発器 585 に流れる。別個の湿度制御モードは、コンプレッサ排出ガスの一部を AC 回路 510 に送り、残りの部分を HP 回路 520 に送ることによって達成することができる。

【 0 1 6 4 】

図 5 の実施形態では、加熱、冷却、又はその両方のためのシステム 600 は、車両客室又は他の車両負荷のために実現することができる。システム 600 は、AC 回路 610 及び水冷 / HP 回路 620 を含む。AC のみのモードでは、水冷式凝縮器 660 の上流側の水ループ制御弁 630 が閉じられ、冷媒がコンプレッサ 650 から AC 凝縮器 640 に流入し、AC 膨張弁 670 を通って AC 蒸発器 680 に流入し、客室に冷却を提供する。HP 専用モードでは、AC 凝縮器 640 の上流の AC 制御弁 635 が閉じられ、冷媒がコンプレッサ 650 から水冷式凝縮器 660 に流入する。伝熱流体（例えば、水又は他の伝熱流体）は、水冷凝縮器 640 内で生成された熱を受け取り、それを客室ヒーターコア 690 に伝達し、客室に熱を供給する。伝熱流体は、客室ヒーターコア 690 から水冷式凝縮器 640 に戻ることができる。冷媒は、水冷式凝縮器 640 から、HP 膨張弁 675 を通

10

20

30

40

50

って、伝熱流体を冷却するHP蒸発器685内に流れ、伝熱流体は、自動車の他の構成要素を冷却するために使用されてもよく、次いでコンプレッサ650に戻る。いくつかの実施形態では、車両の様々な他の構成要素を加熱及び/又は冷却するために使用され得る1つ以上の水/伝熱流体ループが存在する。別個の湿度制御モードは、コンプレッサ排出ガスの一部をAC回路610に送り、残りの部分を水冷/HP回路620に送ることによって達成することができる。

【0165】

図7～図10の実施形態では、同じ構成要素がシステム内に存在するが、動作モードに応じて、それらの構成要素のうちの一つのみが利用される。

【0166】

一実施形態では、車両客室及び他の車両構成要素の両方が熱を必要とする特定の条件が存在する加熱モードにおいて、冷媒回路700は、図7に示すように動作する。コンプレッサ750から出発して、排出冷媒蒸気は2つの経路をとる。1つの経路は、客室凝縮器740を通る。客室凝縮器740は、典型的にはフィンチューブ型又はマイクロチャンネル型の冷媒-空気熱交換器であり、シングルパス又はマルチパスであり得る。車両換気ダクト内の第1のファン745は、100%外気又は外気と車両客室からの還気との混合物のいずれかの流れを、この客室凝縮器740を横切るように誘導し、冷媒は、凝縮する際に空気を加熱する。このモードでは、車両換気ダクト内の物理的バイパス735が、客室蒸発器730を越えて空気が流れるのを防止する。コンプレッサから出る冷媒の第2の経路は、弁770を通り、液体/伝熱流体熱交換器720に入り、これにより、熱を温かい冷媒から車両の伝熱流体ループ(図示せず)に伝達することができる。次いで、この車両伝熱ループを使用して、他の車両熱負荷を管理することができる。伝熱流体ループの伝熱流体は、水又は水/グリコール溶液であってもよい。次に、交換器720から出た凝縮された冷媒は、凝縮器740の液体冷媒出口と合流し、合流した流れは、液体冷媒の圧力を低下させて液体-蒸気混合物を生成する膨張装置775を通過して流れる。次いで、この液体-蒸気混合物は、室外熱交換器780(すなわち、この構成では蒸発器)を通過して流れる。室外熱交換器780は、典型的にはフィンチューブ型又はマイクロチャンネル型の冷媒-空気熱交換器であり、シングルパス又はマルチパスであり得る。第2のファン785は、室外熱交換器780を横切る空気流を誘導し、液体-蒸気冷媒混合物が周囲空気から熱を吸収し、コンプレッサ750に戻る前に完全に蒸発することを可能にする。

【0167】

別の実施形態では、客室加熱のみが必要とされる特定の条件が存在するときの加熱モードにおいて、冷媒回路800は、図8に示すように動作する。コンプレッサ850から開始して、排出蒸気はまず客室凝縮器840を通過して流れる。車両換気ダクト内の第1のファン845は、この客室凝縮器840を横切る100%外気又は外気と車両客室からの還気との混合物のいずれかの流れを誘導し、冷媒は凝縮器840と空気との間で熱を交換する。このモードでは、車両換気ダクト内の物理的バイパス835が、客室蒸発器830を越えて空気が流れるのを防止する。冷媒は、客室凝縮器840内で凝縮し、膨張装置875に流れ、膨張装置は、液体冷媒の圧力を低下させ、液体-蒸気混合物を生成する。この液体-蒸気混合物は、室外熱交換器880(すなわち、この構成では蒸発器)を通過して流れる。第2のファン885は、室外熱交換器880を横切る空気流を誘導し、液体-蒸気冷媒混合物が周囲空気から熱を吸収し、コンプレッサ850に戻る前に完全に蒸発することを可能にする。

【0168】

別の実施形態では、車両客室及び車両構成要素の両方が冷却を必要とする特定の条件が存在するときの冷却モードにおいて、冷媒回路900は、図9に示すように動作する。コンプレッサ950から開始して、排出冷媒蒸気はまず客室凝縮器940を通過して流れ、このモードでは、車両換気ダクト内の物理的バイパス945が、客室凝縮器940を越えて空気が流れるのを防止するので、伝熱はない。蒸気冷媒は、客室凝縮器940を通過し、弁975を通過して室外熱交換器980に流入する。このモードでは、室外熱交換器980

10

20

30

40

50

は、第1のファン985が熱交換器を横切る流れを引き起こし、高温冷媒蒸気が熱交換して液体に凝縮するので、凝縮器として機能する。この液体冷媒の一部は、室外熱交換器980を出て、内部熱交換器990に入る。液体冷媒は、内部熱交換器990内で過冷却され、次いで、膨張装置910に流れ、客室蒸発器930に流入する。この空気-冷媒客室蒸発器930は、フィン-チューブ型又はマイクロチャンネル型の熱交換器であり、シングルパス又はマルチパスであり得る。第2のファン(又は客室送風ファン)935は、100%外気又は外気と客室からの還気との混合物のいずれかの流れを、客室蒸発器930のコイルを横切って誘導し、ここで空気と冷媒との間で熱が交換される。冷媒は蒸発して内部熱交換器990に戻り、そこで最終的にコンプレッサ950に再び入るまで、更に過熱される。凝縮器980を出る冷媒の残りの部分は、膨張弁915を通過して液体/伝熱流体熱交換器920に流れ込み、そこで、車両構成要素の熱が伝熱流体ループ(図示せず)を介して冷媒に伝達される。次いで、この車両伝熱ループを使用して、他の車両熱負荷を管理することができる。冷媒は、熱交換器920内で蒸発し、コンプレッサ950の吸入口で内部熱交換器990を出る冷媒と合流する。

10

【0169】

別の実施形態では、車両客室冷却のみが必要とされる特定の条件が存在するときの冷却モードにおいて、冷媒回路1000は、図10に示されるように動作する。コンプレッサ1050から開始して、排出冷媒蒸気はまず客室凝縮器1040を通過して流れ、このモードでは、車両換気ダクト内の物理的バイパス1045が、客室凝縮器1040を越えて空気が流れるのを防止するので、伝熱はない。蒸気冷媒は、車室凝縮器1040を通過し、弁1075を通過して室外熱交換器1080に流れる。このモードでは、室外熱交換器1080は、第1のファン1085が熱交換器1080を横切る流れを引き起こし、高温冷媒蒸気が熱交換して液体に凝縮するので、凝縮器として機能する。この液体冷媒は、室外熱交換器1080を出て、内部熱交換器1090に入る。液体冷媒は、内部熱交換器1090内で過冷却され、次いで、膨張装置1010に流れ、客室蒸発器1030に流入する。第2のファン(又は客室送風ファン)1035は、100%外気又は外気と客室からの還気との混合物のいずれかの流れを、客室蒸発器1030を横切るように誘導し、ここで空気と冷媒との間で熱が交換される。冷媒は蒸発して内部熱交換器1090に戻り、そこで最終的にコンプレッサ1050に戻るまで、更に過熱される。

20

【0170】

ブレンドは、客室に空調(A/C)又は加熱を提供する車室の熱管理(車両の一部から他の部分への伝熱)のため、ハイブリッド、マイルドハイブリッド、プラグインハイブリッド、又は完全電気車両において使用するために、低温度グライドと共に低GWP、低毒性及び低可燃性を有する。加えて、冷媒ブレンドは、HFO-1234yfと比較して、加熱モード条件下で改善された性能、特に、HFO-1234yf単独よりも高い、HFO-1234yf単独よりも少なくとも15%高い、又はより好ましくはHFO-1234yf単独よりも少なくとも20%高い加熱能力、及びHFO-1234yf単独と少なくとも同じか又はそれよりも高い加熱に関するCOPを提供する。加熱のためのCOPは、好ましくはHFO-1234yf単独よりも少なくとも2%高く、より好ましくはHFO-1234yf単独よりも少なくとも3%高い。

30

40

【0171】

一実施形態では、電気車両の冷却及び加熱システムを整備する方法が提供される。この方法は、使用済み冷媒の全てをシステムから除去するステップと、HFO-1234yf、HFC-32、及びHFC-152aから本質的になる冷媒ブレンドを含む組成物をシステムに充填するステップとを含む。温度グライドを有する冷媒を動作させている間に起こり得る分留のために、冷媒の漏れは、加熱及び冷却システム内に残っている組成物の変化をもたらし得る。この組成物の変化は、システムに残っている組成物を決定することを困難にする。したがって、システムの性能が低下している場合、冷却及び加熱システム内に存在する全ての冷媒を除去し、最適化された冷媒ブレンド組成物を有する新鮮な冷媒ブレンドでシステムを再充填することが必要である。

50

【0172】

一実施形態では、HFO-1234yf、HFC-32、及びHFC-152aから本質的になる冷媒ブレンドを含む前述の組成物のいずれかの、電気車両の客室を加熱及び冷却するためのシステムにおける伝熱流体としての使用が提供される。本発明の組成物のこの使用は、前述の説明において詳細に記載されており、以下の実施例において実証される。

【0173】

別の実施形態では、冷媒ブレンドを含む組成物の使用が提供され、
約78重量パーセントのHFO-1234yf、約8重量パーセントのHFC-32、
及び約14重量パーセントのHFC-152a；又は
約72重量パーセントのHFO-1234yf、約8重量パーセントのHFC-32、
及び約20重量パーセントのHFC-152a
から電気車両の客室を加熱及び冷却するためのシステムにおける伝熱流体として本質的になる。

【0174】

一実施形態では、HFC-32及びHFO-1234yfから本質的になる冷媒ブレンド組成物で動作する熱交換器における温度グライドを低減する方法であって、冷媒ブレンド組成物にHFC-152aを追加することを含み、組成物が少なくとも約70重量%のHFC-1234yfを含む、方法が提供される。追加されるHFC-152aの量は、組成物が使用されるシステムの要件に応じて変化し得る。いくつかの実施形態において、HFC-152aは、HFC-152aの追加から得られる総冷媒ブレンド組成物の重量パーセントに基づいて、約10~24重量パーセント、好ましくは約14~24重量パーセントの量で追加される。いくつかの実施形態では、熱交換器内の温度グライドは、4K未満、3K未満、2.5K未満、又は更には2.0K未満低減され得る（例えば、0K超~約2.0K未満の範囲のグライド）。

【0175】

図6は、HFO-1234yf、HFC-32及びHFC-152aを含有する組成物の平均温度グライドを示す等高線プロットである。x軸は、HFC-152aを含まない組成物に対応する。HFC-152aが組成物に追加されると、平均温度グライドが減少することが分かる。

【0176】

他の実施形態では、組成物は、冷蔵、空調、及びヒートポンプ用途において従来の高GWP冷媒を置き換えることを目的とし、冷媒組成物は、従来の冷媒と比較して、低いGWP及び同様の又は改善された冷媒特性を示すことが望ましい。

【0177】

いくつかの実施形態において、本明細書に開示される組成物は、冷蔵、空調及びヒートポンプシステムなどの固定システムにおいて使用されてもよい。本発明の組成物は、はるかに高いGWPを有する従来の冷媒、特にR-22、R-404A、R-410A、R-407A、R-407C、又はR-407Fなどの冷媒の代替品として機能し得る。固定システムは、スーパーマーケットの冷蔵ケース、スーパーマーケットの冷凍ケース、アパート、オフィスビル、病院、及び/又は学校の建物などの大きな建物に空調を提供する冷却装置、住宅用空調装置、空気を加熱もしくは冷却するための、又は水もしくは他の伝熱流体を加熱するための住宅用ヒートポンプ、又は住宅用冷蔵庫もしくは冷凍庫を含むことができる。

【0178】

一実施形態において、本明細書に開示されるのは、約70~78重量パーセントのHFO-1234yf、約6~8重量パーセントのHFC-32、及び約14~24重量パーセントのHFC-152aから本質的になる冷媒を含有する固定式冷蔵、空調又はヒートポンプ装置である。

【0179】

10

20

30

40

50

別の実施形態では、本明細書に開示されるのは、R - 4 0 4 A、R - 5 0 7 A、R - 5 0 7 B、R - 4 1 0 A、R - 4 0 7 A、R - 4 0 7 C、又はR - 4 0 7 Fから選択される第1の冷媒を交換する方法であって、当該第1の冷媒の少なくとも一部を除去することと、約70～78重量パーセントのHFO - 1 2 3 4 y f、約6～8重量パーセントのHFC - 3 2、及び約14～24重量パーセントのHFC - 1 5 2 aから本質的になる第2の冷媒を充填することを含む方法である。

【0180】

別の実施形態では、本明細書に開示されるのは、R - 5 1 3 A、R - 4 4 8 A、R - 4 4 8 B、R - 4 4 9 A、R - 4 5 2 A、R - 4 5 4 A、R - 4 5 4 B、R - 4 5 4 C、R - 4 6 6 A、R - 1 2 3 4 y f、又はR - 1 2 3 4 z eから選択される第1の冷媒を置換するための方法であって、当該第1の冷媒の少なくとも一部を除去し、約70～78重量パーセントのHFO - 1 2 3 4 y f、約6～8重量パーセントのHFC - 3 2、及び約14～24重量パーセントのHFC - 1 5 2 aから本質的になる第2の冷媒を充填することを含む方法である。

10

【0181】

以下の実施例は、本発明の特定の態様を例示するために提供されるものであり、添付の特許請求の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0182】

(実施例1)

ヒートポンプシステム加熱モードの熱力学モデリングの比較：HFO - 1 2 3 4 y f / HFC - 3 2 / HFC - 1 5 2 a。

20

【0183】

熱力学モデリングプログラムを使用して、HFO - 1 2 3 4 y fと比較したHFO - 1 2 3 4 y f / HFC - 3 2 / HFC - 1 5 2 aブレンドの予想される性能をモデル化した。成分の物理的特性は、NIST REFPROPバージョン10から得た。表中、吸入圧力 = コンプレッサ吸入圧力、排出圧力 = コンプレッサ排出圧力、排出温度 = コンプレッサ排出温度、平均グライド = 熱交換器 # 1 及び熱交換器 # 2 についての温度グライドの平均、加熱キャップ = 容積加熱容量。

【0184】

加熱モードに使用されるモデル条件は次のとおりである。熱交換器 # 2 は20 刻みで変化させた。

30

【0185】

【表3】

モデリング条件	
平均温度熱交換器 # 1 - 客室内	50℃
平均温度熱交換 # 2 - エンジン室内	-30℃～10℃
蒸発器の過熱	10℃
コンプレッサ等エントロピー効率	70%

40

【0186】

50

【表 4】

表 2

熱交換器 # 2 = - 3 0 °C、平均冷媒温度

冷媒	GWP (AR5)	吸入圧 力 (kPa)	排出圧 力 (kPa)	排出温 度 (C)	平均グ ライド (K)	加熱キ ャップ (kJ/ m ³)	R- 1234yf に対する 加熱キャ ップ	COP	R-12 34yfに 対するC OP
1234yf	1	99	1302	73.3	0	838	100	2.19	100
1234yf/32 /152a重量%									
70/6/24	74	109	1491	92.9	2.06	1021	121.7	2.30	105.1
74/7/19	74	112	1531	91.8	2.44	1040	124.0	2.29	104.4
78/7.5/ 14.5	72	114	1557	90.3	2.72	1049	125.1	2.27	103.7
78/8/14	74	116	1573	90.7	2.86	1059	126.3	2.27	103.6
67/10/23	100	117	1595	97.1	2.96	1100	131.2	2.31	105.2
78/6/16	63	111	1510	89.2	2.28	1017	121.3	2.28	103.8
70/8/22	85	113	1548	94.4	2.58	1061	126.5	2.30	104.9
72/8/20	82	114	1555	93.4	2.64	1061	126.5	2.29	104.6
比較組成物、 重量%									
60/10/30	110	114	1568	100.5	2.81	1094	130.5	2.33	106.2
70/10/20	96	118	1606	95.7	3.05	1102	131.4	2.30	104.7
60/20/20	164	137	1834	106.5	4.20	1303	155.4	2.31	105.4
60/30/10	218	166	2119	111.6	4.45	1543	184.0	2.29	104.4
70/25/5	177	160	2059	104.4	4.71	1455	173.6	2.26	103.2
70/20/10	150	144	1903	101.8	4.49	1328	158.4	2.28	103.8
75/20/5	143	148	1939	99.6	4.73	1339	159.7	2.26	102.8
75/15/10	116	133	1779	96.7	4.17	1216	145.1	2.27	103.4
85/10/5	75	123	1662	89.1	3.76	1100	131.1	2.24	102.2
80/10/10	82	121	1643	91.2	3.47	1102	131.5	2.26	103.1
75/10/15	89	120	1625	93.5	3.23	1103	131.6	2.28	103.9

10

20

30

40

50

【 0 1 8 7 】

【表 5】

表 3

熱交換器 # 2 = -10℃、平均冷媒温度

冷媒	GWP (AR5)	吸入圧 力 (kPa)	排出圧 力 (kPa)	排出 温度 (C)	平均グ ライド (K)	加熱キ ャップ (kJ/ m ³)	R- 1234yf に対する 加熱キャ ップ	COP	R-12 34yfに 対するC OP
1234yf	1	222	1302	67.3	0	1711	100	3.02	100
1234yf/32/ 152a重量%									
70/6/24	74	246	1491	81.3	2.24	2060	120.4	3.13	103.5
74/7/19	74	254	1531	80.6	2.66	2098	122.6	3.11	102.9
78/7.5/ 14.5	72	258	1557	79.7	2.98	2116	123.6	3.09	102.3
78/8/14	74	261	1573	80.0	3.13	2137	124.9	3.09	102.3
67/10/23	100	264	1595	84.4	3.22	2211	129.2	3.13	103.5
78/6/16	82	257	1555	81.8	2.88	2137	124.9	3.12	103.1
70/8/22	63	251	1510	78.8	2.49	2054	120.1	3.10	102.5
72/8/20	85	256	1548	82.4	2.81	2137	124.9	3.12	103.3
比較組成物、 重量%									
60/10/30	110	258	1568	86.6	3.04	2199	128.5	3.15	104.3
70/10/20	96	266	1606	83.5	3.32	2215	129.4	3.12	103.1
60/20/20	164	308	1834	91.1	4.52	2582	150.9	3.12	103.3
60/30/10	218	367	2119	94.7	4.71	2997	175.2	3.08	102.0
70/25/5	177	355	2059	90.0	5.03	2851	166.6	3.06	101.1
70/20/10	150	323	1903	88.1	4.86	2630	153.7	3.08	101.9
75/20/5	143	330	1939	86.7	5.11	2652	155.0	3.06	101.1
75/15/10	116	299	1779	84.5	4.55	2430	142.0	3.08	101.8
85/10/5	75	277	1662	79.2	4.14	2219	129.7	3.05	101.0
80/10/10	82	273	1643	80.6	3.80	2221	129.8	3.08	101.7
75/10/15	89	270	1625	82.0	3.54	2219	129.7	3.10	102.4

10

20

30

40

50

【0188】

【表 6】

表 4

熱交換器 # 2 = + 1 0 °C、平均冷媒温度

冷媒	GWP (AR5)	吸入圧力 (kPa)	排出圧力 (kPa)	排出温度 (C)	平均グライド (K)	加熱キャップ (kJ/m ³)	R-1234yf に対する加熱キャップ	COP	R-1234yf に対する COP
1234yf	1	438	1302	63.7	0	3193	100	4.74	100
1234yf/32/152a重量%									
70/6/24	74	491	1491	73.0	2.47	3790	118.7	4.83	101.9
74/7/19	74	505	1531	72.7	2.94	3863	121.0	4.80	101.3
78/7.5/14.5	72	514	1557	72.3	3.30	3901	122.2	4.78	100.9
78/8/14	74	519	1573	72.5	3.46	3938	123.3	4.78	100.8
67/10/23	100	525	1595	75.2	3.52	4054	126.9	4.82	101.6
78/6/16	82	512	1555	73.5	3.18	3930	123.1	4.81	101.4
70/8/22	63	498	1510	71.6	2.76	3791	118.7	4.79	101.1
72/8/20	85	510	1548	73.8	3.09	3927	123.0	4.82	101.6
比較組成物、重量%									
60/10/30	110	515	1568	76.4	3.31	4027	126.1	4.85	102.2
70/10/20	96	530	1606	74.7	3.65	4064	127.3	4.80	101.3
60/20/20	164	610	1834	79.6	4.85	4670	146.2	4.79	101.0
60/30/10	218	717	2119	82.0	4.96	5334	167.0	4.71	99.4
70/25/5	177	696	2059	79.2	5.33	5115	160.2	4.69	98.9
70/20/10	150	636	1903	78.0	5.22	4760	149.1	4.73	99.8
75/20/5	143	650	1939	77.2	5.49	4805	150.5	4.70	99.2
75/15/10	116	591	1779	75.7	4.95	4440	139.0	4.74	100.1
85/10/5	75	550	1662	72.3	4.57	4099	128.4	4.73	99.7
80/10/10	82	543	1643	73.1	4.20	4090	128.1	4.75	100.3
75/10/15	89	537	1625	73.9	3.89	4078	127.7	4.78	100.8

10

20

【0189】

30

モデリング結果は、本発明の H F O - 1 2 3 4 y f、H F C - 3 2、及び H F C - 1 5 2 a を含有する冷媒ブレンドが、純粋な H F O - 1 2 3 4 y f を超える利点を提供することを示す。- 3 0 の冷媒温度では、H F O - 1 2 3 4 y f は大気圧より低いコンプレッサ吸入圧力を有し、システムは真空下で動作する。漏れが生じた場合、空気及び水分がシステム内に引き込まれる可能性がある。したがって、H F O - 1 2 3 4 y f は、アップグレードしたシステム設計なしで、- 2 0 までのヒートポンプ流体としての使用に制限されている。本発明の冷媒ブレンドは、H F O - 1 2 3 4 y f 単独よりも低い温度で所望のように機能する。

【0190】

40

H F O - 1 2 3 4 y f、H F C - 3 2、及び H F C - 1 5 2 a のブレンドは、H F O - 1 2 3 4 y f よりもかなり高い容積加熱能力を有することも示されている。現在特許請求されている冷媒ブレンドの多くは、H F O - 1 2 3 4 y f 単独と比較して 2 0 % 以上の容積加熱能力を有し、C O P も H F O - 1 2 3 4 y f 単独よりも高い。本発明のブレンドの改善された加熱容量は、新しい流体を容易に使用して、客室に適切な熱を提供できることを示している。更に、結果として得られる本発明のブレンドは、一般に、ヒートポンプの動作範囲にわたって、純粋な H F O - 1 2 3 4 y f に対して、同様のコンプレッサ排出量比を有する。

【0191】

上記のデータは、H F O - 1 2 3 4 y f を含有する冷媒ブレンドが、正確な条件に応じて、4 K 未満、3 K 未満、2 . 5 K 未満、又は更に 2 . 0 K 未満である低い平均

50

温度グライドを有する性能を提供することを実証している。本発明の冷媒ブレンドは、多くの場合、先行技術からの比較組成物よりも低い平均温度グライドを提供する。

【 0 1 9 2 】

(実施例 2)

冷却モード：H F O - 1 2 3 4 y f / H F C - 3 2 / H F C - 1 5 2 a

ヒートポンプシステムの熱力学的モデリングの比較

熱力学的モデリングプログラムを使用して、H F O - 1 2 3 4 y f / H F C - 3 2 / H F C - 1 5 2 a のブレンドの予想される性能を、H F O - 1 2 3 4 y f 及び比較組成物と比較してモデル化した。成分の物理的特性は、N I S T R E F P R O P バージョン 1 0 から得た。表中、吸入圧力 = コンプレッサ吸入圧力。排出圧力 = コンプレッサ排出圧力。排出温度 = コンプレッサ排出温度；平均グライド = 熱交換器 # 1 及び熱交換器 # 2 についての温度グライドの平均。冷却キャップ = 容積冷却能力であり、ここで熱交換器 # 2 は 1 0 刻みで変化した。

10

【 0 1 9 3 】

【 表 7 】

モデリング条件	
平均温度熱交換器 # 1 - 客室内	0°C
平均温度熱交換 # 2 - エンジン室内	20°C ~ 40°C
蒸発器の過熱	10°C
コンプレッサ等エントロピー効率	70%

20

【 0 1 9 4 】

30

40

50

【表 8】

表 5

熱交換器 # 2 = + 20 °C、平均冷媒温度

冷媒	GWP (AR5)	吸入圧 力 (kPa)	排出圧 力 (kPa)	排出温 度 (C)	平均 グライ ド (K)	冷却キ ャップ (kJ/ m ³)	R- 1234yf に対する 冷却キャ ップ	COP	R- 1234yf に対する COP
1234yf	1	316	592	33.4	0	2448	100	8.6	100
1234yf/32/ 152a重量%									
70/6/24	74	360	681	39.7	3.18	2855	116.6	8.58	99.8
74/7/19	74	371	703	39.7	3.79	2933	119.8	8.56	99.6
78/7.5/ 14.5	72	379	717	39.5	4.26	2984	121.9	8.55	99.4
78/8/14	74	384	725	39.7	4.46	3016	123.2	8.55	99.4
67/10/23	100	387	732	41.2	4.47	3064	125.2	8.56	99.6
78/6/16	82	377	714	40.2	4.07	2982	121.8	8.56	99.6
70/8/22	63	366	693	39.0	3.59	2889	118.0	8.55	99.5
74/8/10	85	375	710	40.3	3.96	2971	121.3	8.56	99.6
比較組成物、 重量%									
60/10/30	110	378	717	41.9	4.19	3015	123.2	8.58	99.8
70/10/20	96	391	739	40.9	4.63	3085	126.0	8.56	99.5
60/20/20	164	452	848	43.9	5.95	3529	144.1	8.53	99.2
60/30/10	218	532	986	45.1	5.99	4047	165.3	8.46	98.4
70/25/5	177	518	960	43.6	6.51	3930	160.5	8.47	98.5
70/20/10	150	474	884	43.0	6.43	3649	149.0	8.51	99.0
75/20/5	143	485	903	42.6	6.79	3712	151.6	8.50	98.8
75/15/10	116	440	826	41.7	6.21	3418	139.6	8.53	99.2
85/10/5	75	410	772	39.8	5.89	3191	130.3	8.52	99.2
80/10/10	82	403	761	40.1	5.37	3155	128.9	8.54	99.3
75/10/15	89	397	750	40.5	4.96	3120	127.4	8.55	99.4

10

20

30

40

50

【 0 1 9 5 】

【表 9】

表 6

熱交換器 # 2 = + 3 0 °C、平均冷媒温度

冷媒	GWP (AR5)	吸入圧 力 (kPa)	排出圧 力 (kPa)	排出温 度 (C)	平均 グライ ド (K)	冷却キ ャップ (kJ/ m ³)	R- 1234yf に対する 冷却キャ ップ	COP	R- 1234yf に対する COP
1234yf	1	316	784	44.3	0	2215	100	5.38	100
1234yf/32/ 152a重量%									
70/6/24	74	357	900	52.5	2.90	2601	117.4	5.41	100.7
74/7/19	74	368	927	52.4	3.46	2664	120.3	5.40	100.4
78/7.5/ 14.5	72	376	945	52.0	3.89	2703	122.0	5.38	100.1
78/8/14	74	380	955	52.2	4.08	2730	123.3	5.38	100.0
67/10/23	100	384	966	54.5	4.11	2790	125.9	5.41	100.5
78/6/16	82	374	941	53.0	3.72	2710	122.3	5.40	100.4
70/8/22	63	363	915	51.4	3.26	2620	118.3	5.39	100.2
72/8/20	85	372	937	53.3	3.63	2702	122.0	5.40	100.5
比較組成物、 重量%									
60/10/30	110	375	947	55.5	3.86	2754	124.4	5.42	100.9
70/10/20	96	387	974	54.0	4.26	2804	126.6	5.40	100.3
60/20/20	164	448	1115	58.2	5.58	3220	145.4	5.38	100.1
60/30/10	218	528	1294	59.9	5.68	3696	166.9	5.32	99.0
70/25/5	177	514	1259	57.6	6.14	3572	161.3	5.32	98.9
70/20/10	150	469	1161	56.7	6.03	3314	149.6	5.35	99.5
75/20/5	143	480	1185	56.1	6.37	3363	151.8	5.33	99.2
75/15/10	116	436	1085	54.9	5.77	3095	139.7	5.36	99.7
85/10/5	75	405	1014	52.1	5.40	2873	129.7	5.35	99.4
80/10/10	82	399	1000	52.7	4.94	2850	128.7	5.37	99.8
75/10/15	89	393	987	53.3	4.56	2827	127.6	5.38	100.1

10

20

30

40

50

【 0 1 9 6 】

【表 10】

表 7

熱交換器 # 2 = + 4 0 °C、平均冷媒温度

冷媒	GWP (AR5)	吸入圧力 (kPa)	排出圧力 (kPa)	排出温度 (C)	平均グライド (K)	冷却キャップ (kJ/m ³)	R-1234yf に対する冷却キャップ	COP	R-1234yf に対する COP
1234yf	1	316	1018	54.9	0	1974	100	3.73	100
1234yf/32/152a重量%									
70/6/24	74	355	1168	64.9	2.62	2343	118.7	3.80	101.9
74/7/19	74	365	1201	64.6	3.13	2392	121.2	3.78	101.4
78/7.5/14.5	72	372	1223	64.0	3.51	2419	122.6	3.77	101.0
78/8/14	74	376	1235	64.3	3.69	2443	123.8	3.76	100.9
67/10/23	100	380	1251	67.2	3.74	2511	127.2	3.80	101.7
78/6/16	82	371	1219	65.4	3.38	2434	123.3	3.79	101.5
70/8/22	63	361	1185	63.3	2.94	2348	119.0	3.77	101.2
72/8/20	85	369	1214	65.8	3.29	2431	123.2	3.79	101.7
比較組成物、重量%									
60/10/30	110	372	1228	68.5	3.52	2490	126.2	3.82	102.4
70/10/20	96	384	1260	66.6	3.87	2519	127.7	3.78	101.5
60/20/20	164	444	1441	71.8	5.15	2904	147.2	3.78	101.3
60/30/10	218	524	1669	74.1	5.30	3333	168.9	3.72	99.8
70/25/5	177	509	1622	71.1	5.71	3201	162.2	3.71	99.4
70/20/10	150	464	1497	69.9	5.57	2971	150.5	3.74	100.2
75/20/5	143	475	1527	69.0	5.88	3004	152.2	3.72	99.6
75/15/10	116	431	1400	67.5	5.28	2766	140.2	3.74	100.4
85/10/5	75	400	1308	64.0	4.89	2551	129.3	3.73	99.9
80/10/10	82	395	1292	64.8	4.48	2542	128.8	3.75	100.4
75/10/15	89	389	1276	65.7	4.14	2532	128.3	3.77	101.0

10

20

【0197】

ヒートポンプ流体が実行可能な候補であるためには、冷却モードでも良好に機能する必要があり、すなわち、周囲温度が高い場合は、適切な冷却を提供する必要がある。モデリング結果は、HFO-1234yfを含有する冷媒ブレンドが、約20 から40 までの平均冷媒温度の冷却範囲において、純粋なHFO-1234yfに対して同等又は改善された冷却利点を提供することを示す。

30

【0198】

HFO-1234yf、HFC-32、及びHFC-152aを含有する冷媒ブレンドは、場合によってはHFO-1234yf単独よりも20%高い又はそれ以上の改善された冷却能力に関して、純粋なHFO-1234yfを超える利点を提供する。本発明のブレンドの同等の又は改善された冷却容量は、新しい流体を容易に使用して、客室に適切な冷却(空調)を提供できることを示している。

40

【0199】

モデリングは、HFO-1234yf、HFC-32、及びHFC-152aを含有する冷媒ブレンドが、約+20~+40 の平均冷媒温度の冷却範囲において同様のCOP又はエネルギー性能を有することを示す。

【0200】

加えて、大部分についてHFO-1234yf、HFC-32及びHFC-152aを含有する冷媒ブレンドはまた、所望の冷却範囲、すなわち約+20 ~+40 にわたって、先行技術からの比較組成物よりも低い平均温度グライドを示す。

【0201】

50

(実施例3)

HFC-152aの追加による平均温度グライドの減少

熱力学的モデリングプログラムを使用して、異なる量のHFC-152aを追加したHFO-1234yf/HFC-32のブレンドについて予想される平均温度グライドをモデル化した。成分の物理的特性は、NIST REFPROPバージョン10から得た。

【0202】

【表11】

モデリング条件

蒸発器の温度	30℃	
凝縮器の温度	50℃	10
過熱	10℃	
亜冷却	0℃	
コンプレッサ等エントロピー効率	70%	

【0203】

結果は、HFO-1234yf及びHFC-32を含有する組成物へのHFC-152aの追加が平均温度グライドを低下させることを示す。図6を参照すると、x軸は0 HFC-152a含有量に対応することに留意されたい。HFC-152aの量が増加するにつれて、平均温度グライドは減少する。

【0204】

(実施例4)

HFO-1234yf、HFC-32及びHFC-152aのブレンドの燃焼性
火炎伝播

7.8重量パーセントのHFO-1234yf(公差+1.0/-1.0)、7.5重量パーセントのHFC-32(公差+0.5/-1.5)、及び14.5重量パーセントのHFC-152a(公差+0.5/-1.5)を含有する冷媒組成物について、WCF-LFL(燃焼性について最悪の場合の配合)及びWCFF-LFL(燃焼性について最悪の場合の分留)を決定した。WCF-LFLは、製造公差に基づいてR-1234yf及びR-152aの最も高い含有量を有する初期組成物である。WCFF-LFLは、シリンダーにWCF-LFLを54.4で最大完全シリンダーの15%まで充填し、-26.1の温度で漏出させたときの最終液体に相当する。WCF-LFL及びWCFF-LFLの両方を、ASHRAE規格34-2019に規定され、ASHRAE規格34-2019の付録B1に記載されているASTM E681-2009試験手順に従って試験した。試験は、空気中23、1気圧、相対湿度50%で行った。

【0205】

試験容器は、12リットルの球状ガラスフラスコであった。点火源は、15kV/30mA定格の変圧器二次側からのスパークであり、スパーク持続時間は0.4秒であった。攪拌器を蒸気混合のためにフラスコに取り付けた。混合物試料を、重量測定法で決定された濃度で調製し、次いでガスクロマトグラフィー分析で確認した。

【0206】

フィルム組成物は、以下のとおりである。

【0207】

【表12】

表8

組成物	HFO-1234yf 、重量%	HFC-32 、重量%	HFC-152a、 重量%	結果
WCF-LFL	79.0	6.0	15.0	可燃性; LFL=空気中5.75%v/v
WCFF-LFL	81.0	0.0	19.0	可燃性; LFL=空気中5.3%v/v

【0208】

燃焼速度

上記と同じ組成物のWCF-BV及びWCFF-BVについて、最大燃焼速度を測定した。WCF-BVは、製造公差に基づいてR-152a及びR-32の最も高い含有量を有する初期組成物である。WCFF-BVは、シリンダーにWCF-BVを54.4で最大フルシリンダーの15%まで充填し、-27.54の温度で漏出させたときの最終液体に相当する。燃焼速度を試験するために使用される方法は、ISO 817、付録Cに示されているような標準垂直管法である。燃焼速度を試験するための装置は、内径40mm×長さ1.3メートルのパイプス管である。試験は、乾燥空気中23及び101.3kPaで行う。火炎を観察し、完全に発達した火炎前面の画像を使用して火炎の前面面積を測定し、そこから燃焼速度を計算する。

【0209】

10

【表13】

表9

組成物	HFO-1234yf 、重量%	HFC-32 、重量%	HFC-152a、 重量%	最大燃焼速度
WCF-BV	77.0	8.0	15.0	5.65cm/s
WCFF-BV	80.4	0.1	19.5	7.46cm/s

【0210】

燃焼熱

78重量パーセントのHFO-1234yf、7.5重量パーセントのHFC-32、及び14.5重量パーセントのHFC-152aを含有する組成物についての燃焼熱を、25(77°F)及び101.3kPa(14.7psia)の条件について決定した。燃焼熱は、全ての成分冷媒の平衡化学量論式から計算される。燃焼熱は11.62MJ/kgと計算された。

20

【0211】

本発明を好ましい実施形態を参照して説明してきたが、当業者には、本発明の範囲から逸脱することなく様々な変更を行うことができ、その要素の代わりに同等物を使用することができることが理解されるであろう。更に、本発明の本質的な範囲から逸脱することなく特定の状況又は材料を本発明の教示に適合させるために、多くの修正を行うことができる。したがって、本発明は、本発明を実施するために企図される最良の形態として開示されている特定の実施形態に限定されるものではなく、本発明は、添付の特許請求の範囲内に含まれる全ての実施形態を含むことが意図される。

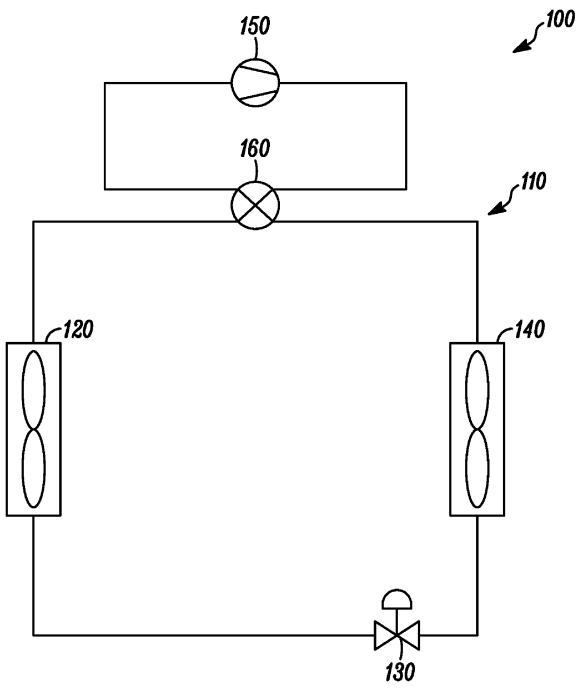
30

40

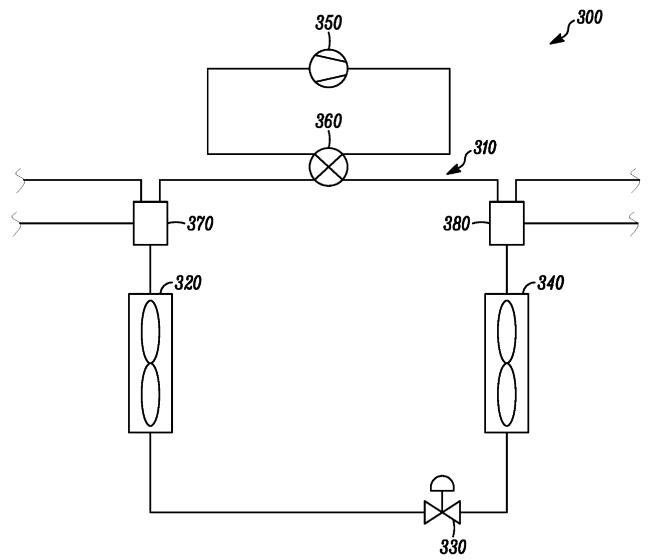
50

【 図面 】

【 図 1 】



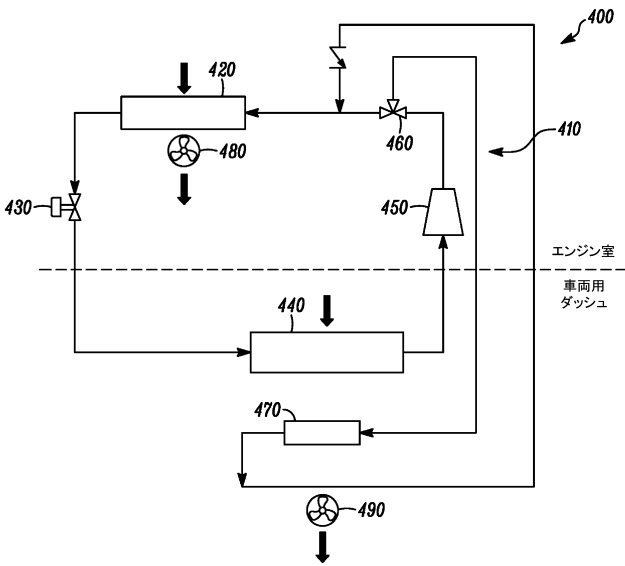
【 図 2 】



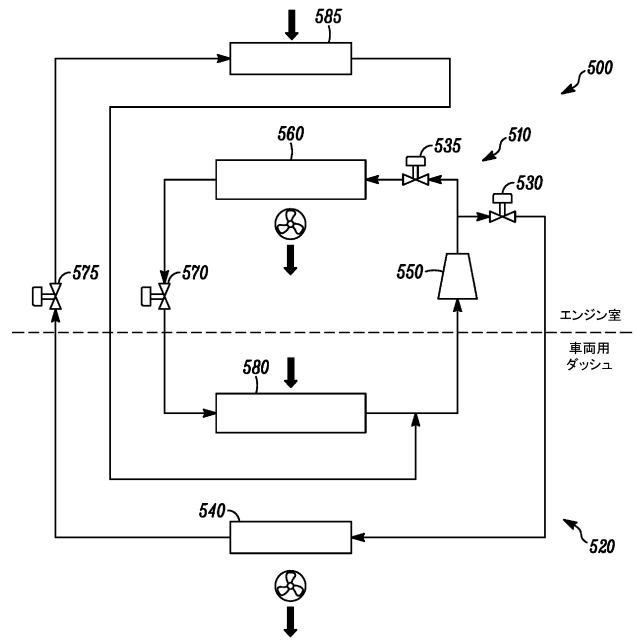
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】

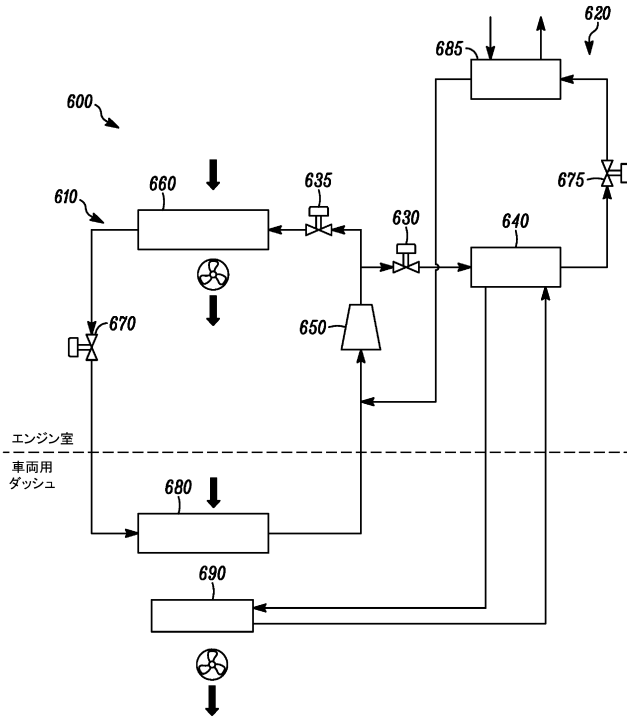


30

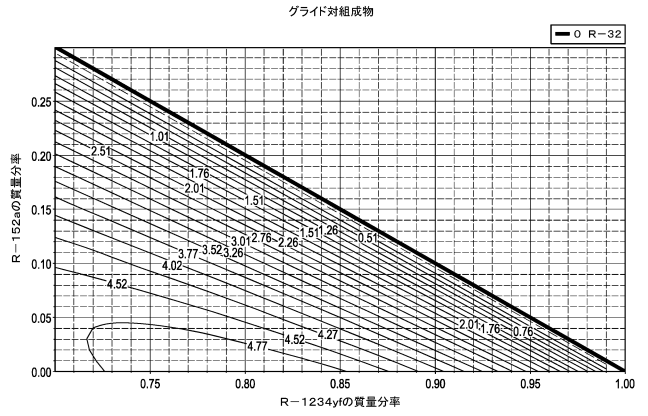
40

50

【 図 5 】



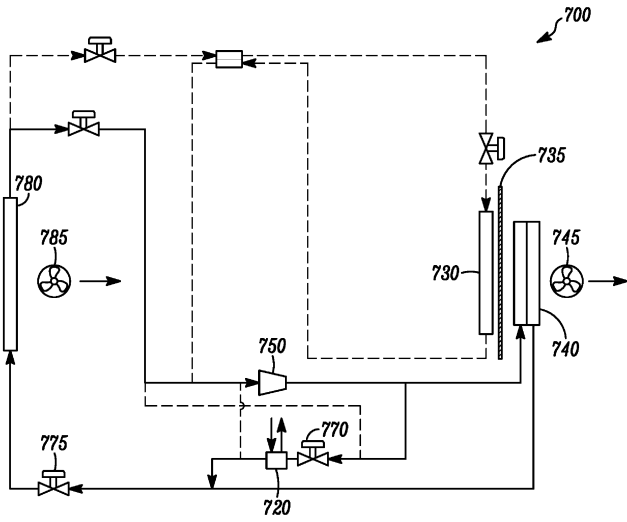
【 図 6 】



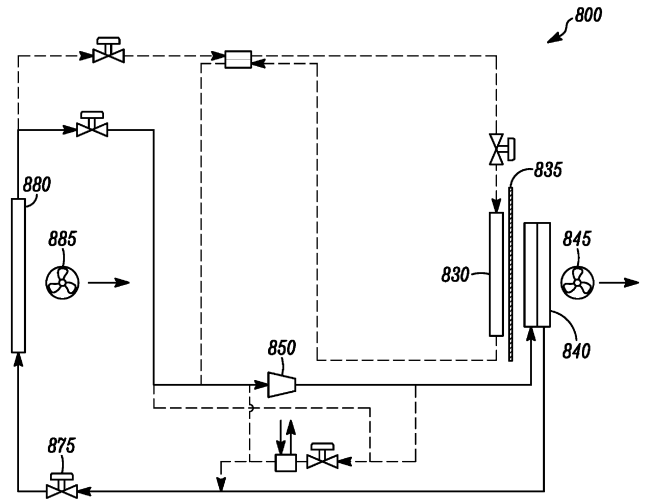
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】

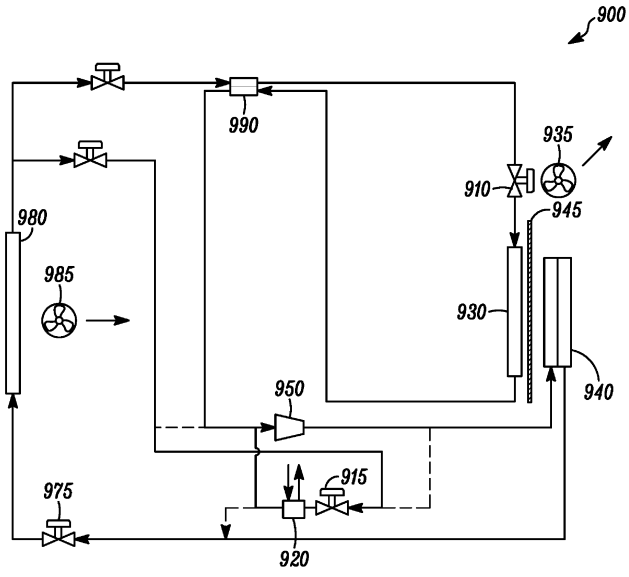


30

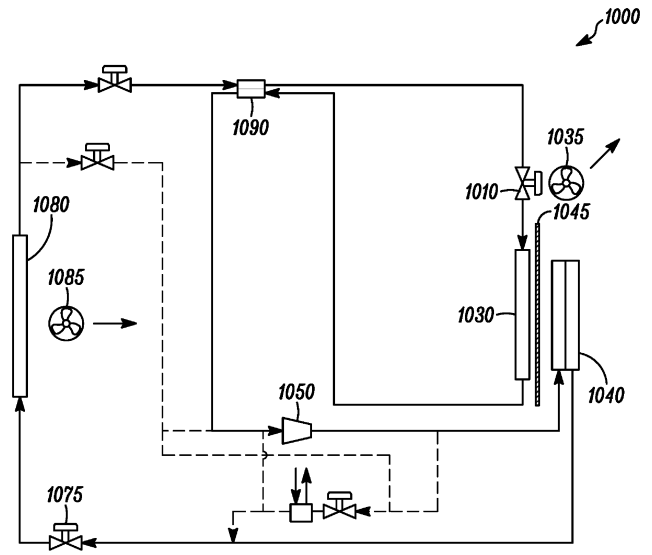
40

50

【 図 9 】



【 図 10 】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/037055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K5/04 ADD.		
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 G02F		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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	WO 2013/032908 A2 (DU PONT [US]; MINOR BARBARA HAVILAND [US]; GERSTEL JOACHIM [DE]) 7 March 2013 (2013-03-07) page 1, lines 6-13	1-47
Y	page 4, line 29 - page 5, line 2	22-30
A	tables 1, 2	48-57

X	US 2016/355718 A1 (RACHED WISSAM [FR]) 8 December 2016 (2016-12-08)	1-3, 8-11, 19-21, 31-33, 42-47
Y	paragraphs [0002], [0035], [0047];	22-30
A	claims 7-11; table 2	48-57

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 18 October 2022	Date of mailing of the international search report 25/10/2022	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schoenhentz, Jérôme	

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2022/037055

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013032908 A2	07-03-2013	AR 087674 A1	09-04-2014
		CN 103917621 A	09-07-2014
		CN 106978141 A	25-07-2017
		EP 2748273 A2	02-07-2014
		JP 6261501 B2	17-01-2018
		JP 2014528987 A	30-10-2014
		TW 201319018 A	16-05-2013
		US 2014216074 A1	07-08-2014
		US 2016102231 A1	14-04-2016
		US 2017267906 A1	21-09-2017
		US 2018179428 A1	28-06-2018
		US 2018298260 A1	18-10-2018
		US 2019119542 A1	25-04-2019
		US 2021040367 A1	11-02-2021
		WO 2013032908 A2	07-03-2013

US 2016355718 A1	08-12-2016	NONE	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

F 2 5 B 1/00 (2006.01)

F 2 5 B 1/00 3 9 6 Z

C 1 0 N 40/30 (2006.01)

C 1 0 N 40:30

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
 E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
 CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,J
 M,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY
 ,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,T
 H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. パイレックス

(72)発明者 ルーク デイビッド シモーニ

アメリカ合衆国 1 9 8 0 6 デラウェア州 ウィルミントン ウェスト 1 8 ストリート 2 4 2 9

Fターム (参考) 4H104 BA07A BB34A BB41A CB02A CB14A EA01Z EA02R EA13R EA21R PA20