

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)

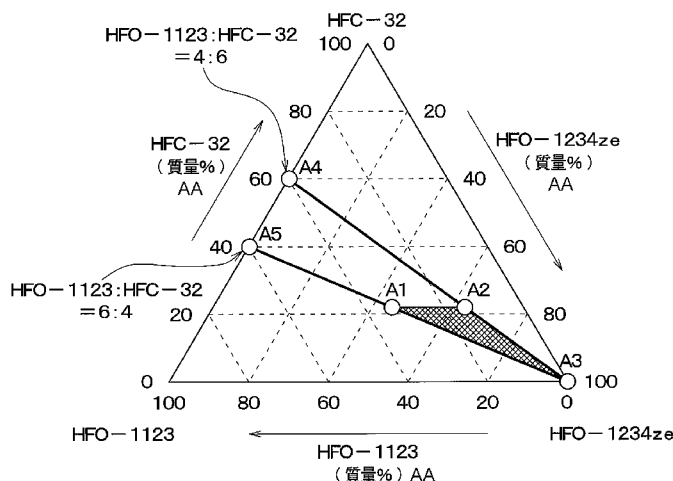


(10) 国際公開番号  
**WO 2016/114217 A1**

- (51) 国際特許分類:  
**C09K 5/04** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050389
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-007068 2015 年 1 月 16 日(16.01.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 西田 伸(NISHIDA Shin); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人ゆうあい特許事務所(YOUI PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目 6 番 5 号 名古屋錦シティビル 4 階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: WORKING MEDIUM FOR HEAT CYCLES

(54) 発明の名称: 熱サイクル用作用動媒体



BB 点 A1 (HFO-1123:HFC-32:HFO-1234ze) = ( 33 : 22.0 : 45.0 )  
BB 点 A2 (HFO-1123:HFC-32:HFO-1234ze) = ( 14.5 : 21.8 : 63.8 )  
BB 点 A3 (HFO-1123:HFC-32:HFO-1234ze) = ( 0 : 0 : 100 )  
BB 点 A4 (HFO-1123:HFC-32:HFO-1234ze) = ( 40 : 60 : 0 )  
BB 点 A5 (HFO-1123:HFC-32:HFO-1234ze) = ( 60 : 40 : 0 )

AA Mass%  
BB Point

(57) Abstract: This working medium for heat cycles comprises HFO-1123, HFC-32 and HFO-1234ze, and these three components HFO-1123, HFC-32 and HFO-1234ze are mixed with each other as main ingredients.

(57) 要約: 熱サイクル用作用動媒体は、HFO-1123、HFC-32と、HFO-1234zeとを備え、HFO-1123とHFC-32とHFO-1234zeの3成分が主成分として混合されている。

WO 2016/114217 A1

## 明 細 書

発明の名称：熱サイクル用作動媒体

### 関連出願への相互参照

[0001] 本出願は、2015年1月16日に提出された日本特許出願番号2015-7068号に基づくもので、ここにその記載内容が参照により組み入れられる。

### 技術分野

[0002] 本開示は、熱サイクル用作動媒体に関するものである。

### 背景技術

[0003] 熱サイクル装置、例えば、冷凍サイクル装置、ランキンサイクル装置、ヒートポンプサイクル装置、熱輸送装置等に用いられる熱サイクル用作動媒体（以下、単に作動媒体と呼ぶ）として、HFO-1123とHFC-32の2成分を混合した混合物が特許文献1に開示されている。HFO-1123とHFC-32の混合物で構成された作動媒体は、HFO-1123を含むため、サイクル性能が優れている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開WO2012/157764号パンフレット

### 発明の概要

[0005] ところで、HFO-1123とHFC-32の混合物は、下記の課題がある。

[0006] 地球温暖化への影響を小さくするため、作動媒体には、GWP（地球温暖化係数の略）が低いことが求められる。しかし、HFC-32のGWPが675と高いため、HFO-1123とHFC-32の混合物は、GWPが高くなってしまう。

[0007] HFC-32の臨界温度が78.1℃、HFO-1123の臨界温度が59.2℃であり、両方の臨界温度が低いため、HFO-1123とHFC-

32の混合物の臨界温度が低い。例えば、車両用の冷凍サイクル装置は、放熱器で冷媒と熱交換する空気の温度が高い高温条件で使用される場合がある。この場合、冷媒の臨界温度が低いと、冷媒の特性による冷凍能力（すなわち、サイクル性能）が低くなるため、臨界温度は高いことが望まれる。なお、臨界温度が高いことがよいことは、他の熱サイクル装置においても言えることである。

[0008] 本開示は、HFO-1123とHFC-32を含む熱サイクル用作動媒体であって、HFO-1123とHFC-32の2成分を混合したものと比較して、GWPが低く、臨界温度が高い熱サイクル用作動媒体を提供することを目的とする。

[0009] 第1の観点では、熱サイクル用作動媒体は、  
HFO-1123と、  
HFC-32と、  
HFO-1234zeとを備え、  
HFO-1123とHFC-32とHFO-1234zeの3成分が主成分として混合されている。

[0010] HFO-1234zeのGWPは、HFC-32のGWPに対して非常に低い。また、HFO-1234zeの臨界温度は、HFO-1123やHFC-32の臨界温度に対して非常に高い。

[0011] したがって、第1の観点によれば、HFO-1123とHFC-32の混合物に対して、さらに、低GWPかつ高臨界温度であるHFO-1234zeを混合する。これにより、HFO-1123とHFC-32の2成分混合の作動媒体と比較して、作動媒体のGWPを低くし、かつ、臨界温度を高くすることができる。

[0012] また、第2の観点では、熱サイクル用作動媒体は、さらに、HFO-1234yfを備え、HFO-1123とHFC-32とHFO-1234zeとHFO-1234yfの4成分が主成分として混合されている。

[0013] HFO-1234yfのGWPは、HFC-32のGWPに対して非常に

低い。また、HFO-1234yfの臨界温度は、HFO-1123やHFC-32の臨界温度に対して高い。

[0014] したがって、第2の観点によれば、HFO-1123とHFC-32に対して、低GWPかつ高臨界温度であるHFO-1234zeおよびHFO-1234yfを混合する。これにより、HFO-1123とHFC-32の2成分混合の作動媒体と比較して、作動媒体のGWPを低くし、かつ、臨界温度を高くすることができる。

### 図面の簡単な説明

[0015] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。その図面は、  
[図1]図1は、第1実施形態における冷凍サイクル装置の構成を示す図である。

[図2]図2は、HFC-32単体のモリエル線図上に、冷媒凝縮温度が75℃の場合の冷凍サイクルにおける冷媒の状態変化を示した図である。

[図3]図3は、HFC-32単体のモリエル線図上に、放熱器での空気と熱交換後の冷媒温度が85℃の場合の冷凍サイクルにおける冷媒の状態変化を示した図である。

[図4]図4は、第1実施形態の冷媒におけるHFO-1123、HFC-32およびHFO-1234zeの3成分の混合状態でのGWP値と、3成分全体に対するHFO-1234zeの混合率との関係を示す図である。

[図5]図5は、第1実施形態の冷媒において、HFO-1123 : HFO-1123=4 : 6 ~ 6 : 4であって、3成分の混合状態でのGWPが150以下を満たす3成分の混合比の範囲を示す三角図表である。

[図6]図6は、第2実施形態の冷媒におけるHFO-1123、HFC-32、HFO-1234zeおよびHFO-1234yfの4成分の混合状態でのGWP値と、4成分全体に対するHFO-1234zeとHFO-1234yfの混合体の混合率との関係を示す図である。

[図7]図7は、第2実施形態の冷媒において、HFO-1123 : HFO-1

1 2 3 = 4 : 6 ~ 6 : 4 であって、4 成分の混合状態での GWP が 1 5 0 以下を満たす 4 成分の混合比の範囲を示す三角図表である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本開示の実施形態について図に基づいて説明する。なお、以下の各実施形態相互において、互いに同一もしくは均等である部分には、同一符号を付して説明を行う。

[0017] (第 1 実施形態)

本実施形態では、本開示の作動媒体を車両用空調装置の蒸気圧縮式の冷凍サイクル装置に用いられる冷媒に適用した例を説明する。

[0018] 図 1 に示すように、本実施形態の冷凍サイクル装置 1 0 0 は、圧縮機 1 0 1、凝縮器 1 0 2、膨張弁 1 0 3、蒸発器 1 0 4 等を備えている。圧縮機 1 0 1、凝縮器 1 0 2、膨張弁 1 0 3 および蒸発器 1 0 4 は、配管を介して、順に接続されている。

[0019] 圧縮機 1 0 1 は、冷媒吸入口 1 0 1 a と冷媒吐出口 1 0 1 b を有し、冷媒吸入口 1 0 1 a から吸入した冷媒を圧縮し、冷媒吐出口 1 0 1 b から圧縮した冷媒を吐出するものである。凝縮器 1 0 2 は、車室外空気（つまり、外気）との熱交換によって圧縮機 1 0 1 から吐出された気相冷媒を放熱させて凝縮させる放熱器である。膨張弁 1 0 3 は、凝縮器 1 0 2 から流出した冷媒を減圧膨張させる減圧器である。蒸発器 1 0 4 は、車室内に向かう送風空気との熱交換によって膨張弁 1 0 3 で減圧された冷媒を吸熱させて蒸発させ、蒸発器 1 0 4 から流出の冷媒を圧縮機 1 0 1 に吸入させるものである。

[0020] 本実施形態の冷媒は、H F O - 1 1 2 3 ( 1 , 1 , 2 - トリフルオロエチレン ) と、H F C - 3 2 ( ジフルオロメタン ) と、H F O - 1 2 3 4 z e ( 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン ) とを備え、これらの 3 成分が主成分として混合されている。

[0021] 本実施形態の冷媒は、これら 3 成分のみで構成されている場合に限られない。本実施形態の冷媒は、これら 3 成分が主成分として混合されていれば、これら 3 成分以外の他の作動媒体が含まれていても良い。これら 3 成分が主

成分として混合されているとは、3成分の合計質量と、他の作動媒体の質量とを比較したとき、3成分の質量が他の作動媒体の質量よりも多いことを意味する。他の作動媒体が複数種類の場合は、3成分の合計質量と、他の作動媒体のそれぞれの質量とを比較したとき、3成分の質量が他の作動媒体の質量よりも多いことを意味する。また、本実施形態の冷媒は、冷媒とともに使用される作動媒体以外の成分と併用することができる。作動媒体以外の成分としては、潤滑油、乾燥剤、その他の添加剤等が挙げられる。

[0022] H F O - 1 2 3 4 z e は、分子内の原子の配置違いによって、異性体であるE体とZ体が存在する。本明細書では、E体をH F O - 1 2 3 4 z e (E)と記載し、Z体をH F O - 1 2 3 4 z e (Z)と記載している。本明細書において、H F O - 1 2 3 4 z e という記載は、H F O - 1 2 3 4 z e (E)のみで構成されている場合、H F O - 1 2 3 4 z e (E)とH F O - 1 2 3 4 z e (Z)の混合体で構成されている場合、H F O - 1 2 3 4 z e (Z)のみで構成される場合のいずれでもよいことを意味する。

[0023] 本実施形態の冷媒の特性について、比較例としてのH F O - 1 1 2 3とH F C - 3 2の2成分の混合冷媒の特性とともに説明する。

[0024] 表1に、各冷媒単体の物性を示す。表1の各物性値は、下記の文献および論文に記載の物性値を引用したものである。

・文献名：The International Symposium on New Refrigerant and Environmental Technology 2014

・論文番号：JRAIA2014K0BE-0801、JRAIA2014K0BE-0805、JRAIA2014K0BE-080

6

また、表2に、比較例1、2の混合冷媒の物性を示す。表2のGWPおよび臨界温度は、表1の値を用いて算出したものである。比較例1、2は、H F O - 1 1 2 3とH F C - 3 2の混合比を、それぞれ、H F O - 1 1 2 3 : H F C - 3 2 = 5 0 質量% : 5 0 質量%、H F O - 1 1 2 3 : H F C - 3 2 = 6 0 質量% : 4 0 質量%としたものである。この混合比は、H F O - 1 1 2 3とH F C - 3 2の2成分全体を100質量%としたときのものである。

[0025] [表1]

|                                             | HFO1123 | HFC32 | HFO1234ze(E) | HFO1234ze(Z) | HFO1234yf | HFC134a |
|---------------------------------------------|---------|-------|--------------|--------------|-----------|---------|
| 沸点 (°C)                                     | −56     | −51   | −19          | 9.7          | −29       | −26     |
| 臨界温度 (°C)                                   | 59.2    | 78.1  | 109.4        | 150.1        | 94.7      | 100.9   |
| GWP                                         | 0.3     | 675   | 1            | 1            | 1         | 1430    |
| 可燃性                                         | 微燃性     | 微燃性   | 微燃性          | 微燃性          | 微燃性       | 不燃性     |
| 燃燒速度<br>( $\text{cm} \cdot \text{S}^{-1}$ ) | 未       | 9     | 5            | 未            | 3         | 無       |
| 不均化反応                                       | 有       | 無     | 無            | 無            | 無         | 無       |

[0026]

[表2]

|          | 比較例 1    |       | 比較例 2    |       |
|----------|----------|-------|----------|-------|
|          | HFO1123  | HFC32 | HFO1123  | HFC32 |
| 混合比（質量％） | 50       | 50    | 60       | 40    |
| 臨界温度（℃）  | 68℃付近    |       | 67℃付近    |       |
| GWP      | 340程度    |       | 270程度    |       |
| 可燃性      | 微燃性      |       | 微燃性      |       |
| 不均化反応    | 無（実使用範囲） |       | 無（実使用範囲） |       |

まず、HFO-1123とHFC-32の2成分の混合冷媒の物性について説明する。

[0027] （1）GWP（地球温暖化係数の略）

表1に示すように、HFO-1123のGWPは0.3と非常に小さいのに対して、HFC-32のGWPは675と大きい。このため、HFC-32の混合比が高くなるほど、上記2成分の混合冷媒のGWPは高くなる。具体的には、表2に示すように、比較例1の混合冷媒のGWPは340程度であり、比較例2の混合冷媒のGWPは270程度であり、どちらも高い数値である。

[0028] （2）臨界温度

表1に示すように、HFO-1123の臨界温度は59.2℃と低く、HFC-32の臨界温度も78.1℃と低い。したがって、上記2成分の混合冷媒の臨界温度は、59.2℃～78.1℃の間の低い温度となる。具体的には、表2に示すように、比較例1の混合冷媒の臨界温度は68℃付近であり、比較例2の混合冷媒の臨界温度は67℃付近である。

[0029] 上記2成分の混合冷媒を車両用空調装置の冷凍サイクル装置に用いた場合、凝縮器102を冷却する空気の温度が比較的高い高温条件のときがある。そのようなとき、熱交換後の冷媒温度が臨界温度よりも低温側で臨界温度

に接近したり、臨界温度を超えたりするため、冷房性能が低下するという課題が生じる。

[0030] 以下、この冷房性能の低下について、図 2、3 を用いて説明する。

[0031] 家庭用および業務用空調装置においては凝縮器での冷媒凝縮温度、すなわち、空気と熱交換後の冷媒の温度は、外気温度に対して数℃～十数℃高くなる。例えば、外気温度が 40℃ のとき、凝縮器を冷却する空気の温度である冷却風温度は 45℃ 付近となり、冷媒凝縮温度は 50～60℃ となる。これに対して、車両用空調装置においては、凝縮器 102 が熱を発生するエンジンの近傍に置かれることや、車両が駐車している状態においてはエンジンの熱がエンジンルームにこもることがある。このため、凝縮器 102 を冷却する空気の温度が外気温度に対して 20℃ 近く上昇することがある。例えば、外気温度が 40℃ のとき、冷却風温度は 60℃ 付近となり、冷媒凝縮温度は 65～75℃ となる。また、中近東等の外気温度が非常に高い地域においては、外気温度が 50℃ のとき、冷却風温度は 70℃ 付近となり、冷媒凝縮温度は 75～85℃ となる。このように、車両用空調装置においては、家庭用および業務用空調装置と比較して、凝縮器 102 を冷却する空気の温度が高い高温条件（すなわち、高い冷媒凝縮温度）での運転が発生する。

[0032] 図 2 は、臨界温度が 78.1℃ である HFC-32 のモリエル線図（すなわち、P-h 線図）上に、冷媒凝縮温度が 75℃ の場合の冷凍サイクルにおける冷媒の状態変化を示したものである。冷媒凝縮温度が 75℃ の場合では、冷媒凝縮温度が臨界温度に近く、冷媒の凝縮終了時のエンタルピが下がらない。このため、蒸発器 104 の出入口のエンタルピ差（すなわち、蒸発エンタルピ差）を比較すると、中温度条件に対して、高温条件ではエンタルピ差が著しく低下する。この結果、蒸発器 104 での冷房性能が大きく低下することがわかる。

[0033] 図 3 は、臨界温度が 78.1℃ である HFC-32 のモリエル線図（すなわち、P-h 線図）上に、放熱器での空気と熱交換後の冷媒温度が 85℃ の場合の冷凍サイクルにおける冷媒の状態変化を示したものである。放熱器は、図

1の凝縮器102に対応する。この場合では、放熱器での空気と熱交換後の冷媒温度が、臨界温度を超える超臨界運転となり、冷媒の放熱終了時のエンタルピが下がらない。このため、図2の高温条件と同様に、蒸発エンタルピ差が図2の中温度条件に対して著しく低下する。よって、蒸発器104での冷房性能が大きく低下する。さらに、超臨界圧運転では、放熱器出口状態においても冷媒が超臨界状態にある。このため、レシーバを用いた冷凍サイクルにおいては、レシーバによる気液分離機構が働かなることから冷凍サイクル自体の大幅な変更が必要になってしまう。

[0034] 比較例1、2の混合冷媒の臨界温度は、HFC-32の臨界温度よりも低いので、上記のHFC-32の場合と同様の課題が生じることがわかる。

[0035] (3) 燃焼性および不均化反応

上記2成分の混合冷媒では、HFO-1123の不均化反応を抑制するために、HFC-32の混合比を高く設定する必要があることが知られている。また、表1に示すように、可燃性の1つの指標である燃焼速度を比較すると、HFC-32の燃焼速度は、車両用の冷媒として実際に用いられているHFO-1234yfよりも高い。このため、燃焼性の抑制が課題となる。

[0036] 上記2成分の混合冷媒は、上記(1)～(3)の理由により、車両用冷媒としての使用が困難である。その一方で、上記2成分の混合冷媒は、冷媒の基本的な冷房性能（すなわち、冷房能力）は車両用の冷媒として実際に用いられているHFC134aに対して非常に高い。例えば、比較例1、2の混合冷媒の冷房性能は、HFC134aの冷房性能に対して約2.5倍と非常に高い。したがって、上記2成分の混合冷媒を基本として、他の冷媒成分を混合することで、上記課題を解決することが期待される。

[0037] これに対して、HFO-1234zeは、表1に示すように、以下のような特殊性を持っている。

[0038] (1) GWP

HFO-1234zeのGWPは、1であり、近年実用化が進んでいるHFO系冷媒と同様に低い。なお、HFO1234yfは、車両用として使用

することができる安全性、温度-圧力特性を持つことから実用化されている。HFO-1234zeは、このHFO-1234yfに比較的近い特性を持つことから、上記2成分の混合冷媒に対して混合する他の冷媒成分としての検討対象となる。

[0039] (2) 臨界温度

臨界温度はHFO-1234zeの特筆すべき点であり、HFO-1234ze(E)では109.4℃、HFO-1234ze(Z)では150.1℃と他の冷媒に対して非常に高い。この特性により混合冷媒の臨界温度を引き上げる効果を得ることができる。

[0040] (3) 燃焼性

HFO-1234zeは、HFO-32よりも低く、かつ、HFO-1234yfに近い燃焼速度を有することから、車両用冷媒として許容できる燃焼性の範囲に調整することが可能になる。

[0041] 以上のことから、HFO-1234zeは空調用として検討されている冷媒の中で課題を解決する冷媒として最適であることがわかる。

[0042] 次に、本実施形態の冷媒の特性について説明する。

[0043] (1) GWP

上述の通り、HFO-1123とHFC-32の混合冷媒に対して、さらに、低GWPであるHFO-1234zeを混合することで、上記2成分の混合冷媒と比較して、GWPを低くできる。

[0044] ここで、図4に、HFO-1123、HFC-32およびHFO-1234zeの3成分の混合状態でのGWP値と、HFO-1234zeの混合比（すなわち、混合率）との関係を示す。このHFO-1234zeの混合比とは、3成分全体を100質量%としたときの3成分全体に対する比率である。図4中のGWP値とHFO-1234zeの混合率との関係を示す直線は、HFO-1123とHFC-32の混合比を、質量比で、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6、5 : 5、6 : 4のそれぞれとした場合について、表1のGWP値を用いて算出した結果である。なお、表1からわかるよ

うに、HFO-1234ze(E)とHFO-1234ze(Z)のGWP値は同じである。このため、図4におけるHFO-1234zeは、HFO-1234ze(E)のみで構成されている場合、HFO-1234ze(E)とHFO-1234ze(Z)の混合体で構成されている場合、HFO-1234ze(Z)のみで構成される場合のいずれの場合でもよい。

[0045] 図4より、HFO-1123とHFC-32の混合比の条件を同じとして、比較例1、2の混合冷媒と比較すると、HFO-1234zeを混合することで、比較例1、2のGWPよりもGWPが低下することがわかる。

[0046] (2) 臨界温度

上述の通り、HFO-1123とHFC-32の混合冷媒に対して、高臨界温度であるHFO-1234zeを混合することで、上記2成分の混合冷媒と比較して、臨界温度を上昇させることができる。すなわち、3成分全体に対するHFO-1234zeが占める割合を高めることで、臨界温度を上昇させることができる。

[0047] したがって、本実施形態の冷媒によれば、臨界温度を上昇させることで、臨界温度が低いことによる冷媒性能の低下の課題を解消できる。

[0048] なお、HFO-1234ze(Z)は、臨界温度が150.1℃と非常に高い一方で、沸点が9.7℃と高い。このため、HFO-1234zeとして、HFO-1234ze(E)のみを用いたり、HFO-1234ze(Z)よりもHFO-1234ze(E)を多く用いたりすることが好ましい。

[0049] (3) 燃焼性

上述の通り、上記2成分の混合冷媒と比較して、混合冷媒全体に対するHFO-32の混合率を減らして、混合冷媒全体に対するHFO-1234zeの混合率を増やすことで、燃焼性を低下させることができる。換言すると、本実施形態の冷媒は、HFO-32よりも燃焼速度が低いHFO-1234zeが混合されている。これにより、本実施形態の冷媒と上記2成分の混合冷媒とを、HFO-1123とHFC-32の混合比を同じ条件として比

較したとき、本実施形態の冷媒の燃焼性を上記 2 成分の混合冷媒の燃焼性よりも低下させることができる。

[0050] 次に、本実施形態の冷媒の混合比について説明する。

[0051] 車両用の冷媒においては、欧州等の規制により、GWP を 150 以下とすることが求められている。本実施形態の冷媒においては、上記 3 成分の混合比を適切に設定することにより、主成分の混合状態での GWP を 150 以下とすることができる。

[0052] 具体的には、3 成分のそれぞれの混合比を、次の範囲内に設定する。

[0053] 図 4 に示すように、HFO-1123 と HFC-32 の質量比が、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6 ~ 6 : 4 である場合、上記 3 成分全体に対する HFO-1234ze の質量比が、45 質量%以上となるように、上記 3 成分のそれぞれの混合比を設定する。この質量比は、上記 3 成分の合計質量を 100 質量%としたときの質量比である。ただし、HFO-1123 : HFC-32 = 5 : 5、4 : 6 のそれぞれの場合では、HFO-1234ze の質量比を、それぞれ、約 55%以上、約 64%以上となるように、GWP 値が 150 以下となる範囲内で、上記 3 成分の質量比を設定する。なお、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6 ~ 6 : 4 とは、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6 と HFO-1123 : HFC-32 = 6 : 4 の間であって、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6 と HFO-1123 : HFC-32 = 6 : 4 の両方を含む範囲を意味する。

[0054] ここで、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6 ~ 6 : 4 とする理由は、次の通りである。

[0055] HFC-32 の沸点は、HFO-1123 の沸点に近い。このため、HFC-32 は、HFO-1123 に対する擬共沸冷媒である。HFO-1234ze の沸点は、HFO-1123 の沸点から遠く離れている。このため、HFO-1234ze の特性は HFO-1123 の特性と異なる。

[0056] 冷凍サイクル装置 100 の停止中に、冷凍サイクル装置 100 の各部位において温度分布が発生し、冷媒の蒸発、凝縮現象によって冷凍サイクル内の

冷媒成分分布に偏りが生じるときがある。このときでも、本実施形態の冷媒では、 $\text{HFO}-1123$ と $\text{HFC}-32$ の混合状態が維持される。この状態で、冷凍サイクル装置100の配管接続部等から冷媒の漏れが生じた場合、3成分のうち $\text{HFO}-1234ze$ が優先して外部へ放出される場合も発生する。この場合、冷凍サイクル中の冷媒は、 $\text{HFO}-1123$ と $\text{HFC}-32$ の2成分となるので、 $\text{HFO}-1123$ と $\text{HFC}-32$ の混合比を、不均化反応を抑制できる混合比とすることが望まれる。

[0057]  $\text{HFO}-1123$ と $\text{HFC}-32$ の2成分の混合冷媒においては、 $\text{HFO}-1123$ と $\text{HFC}-32$ の質量比を、 $\text{HFO}-1123 : \text{HFC}-32 = 4 : 6 \sim 6 : 4$ とすることで、 $\text{HFO}-1123$ の不均化反応を抑制できることが知られている（例えば、「The International Symposium on New Refrigerant and Environmental Technology 2014」、論文番号：JRAIA2014K0BE-0806参照）。このため、本実施形態の冷媒においても、3成分のうち $\text{HFO}-1234ze$ のみが外部へ放出された場合に、 $\text{HFO}-1123$ とその擬共沸冷媒である $\text{HFC}-32$ の質量比を、 $\text{HFO}-1123 : \text{HFC}-32 = 4 : 6 \sim 6 : 4$ とすることが好ましい。これにより、 $\text{HFO}-1123$ の不均化反応を抑制することができる。

[0058] そして、図4より、 $\text{HFO}-1123$ と $\text{HFC}-32$ の質量比を、 $\text{HFO}-1123 : \text{HFC}-32 = 6 : 4$ とした場合においては、 $\text{HFO}-1234ze$ の混合比を45質量%以上とすることで、GWPが150以下となることがわかる。

[0059] また、それよりも $\text{HFO}-1123$ の混合比を減らしたものは、次の通りである。すなわち、 $\text{HFO}-1123 : \text{HFC}-32 = 5 : 5$ とした場合、 $\text{HFO}-1234ze$ の混合比を、約55質量%以上とすることで、GWPが150以下となることがわかる。 $\text{HFO}-1123 : \text{HFC}-32 = 4 : 6$ とした場合、 $\text{HFO}-1234ze$ の混合比を、約64質量%以上とすることで、GWPが150以下となることがわかる。

[0060] このことから、GWP値を150以下にするためには、 $\text{HFO}-1234$

z e の混合比を少なくとも 45 質量%以上とすることが必要であると言える。

[0061] また、図 5 の上記 3 成分の三角図表に、HFO-1123 と HFC-32 の質量比を、 $\text{HFO-1123} : \text{HFC-32} = 4 : 6 \sim 6 : 4$  とした場合において、3 成分の混合状態での GWP が 150 以下を満たす 3 成分の混合比の範囲を示す。図 5 は、上記 3 成分の合計質量を 100 質量%とし、上記 3 成分のいずれか 1 つの質量比が 100 質量%のときを頂点とする三角図表である。

[0062] 図 5 に示す三角図表において、点 A1、点 A2、点 A3 の各点を記載の順に結ぶ直線で囲まれる網目領域内に位置するように、上記 3 成分の混合比を設定する。ただし、この領域は、それぞれの直線上を含み、点 A3 を含まない。これにより、3 成分の混合状態での GWP を 150 以下とすることができる。点 A1、点 A2、点 A3 の各点は、次の通りである。

・点 A1 ( $\text{HFO-1123} : \text{HFC-32} : \text{HFO-1234ze}$ ) = (33 : 22, 0 : 45, 0)

・点 A2 ( $\text{HFO-1123} : \text{HFC-32} : \text{HFO-1234ze}$ ) = (14, 5 : 21, 8 : 63, 8)

・点 A3 ( $\text{HFO-1123} : \text{HFC-32} : \text{HFO-1234ze}$ ) = (0 : 0 : 100)

図 5 中の網目領域は、図 4 と同様の方法で GWP を算出した結果を用いて導き出されたものである。図 5 中の点 A1 と点 A3 を結ぶ直線は、図 4 中の  $\text{HFO-1123} : \text{HFC-32} = 6 : 4$  の直線のうち  $\text{HFO-1234ze}$  の混合比を 45 質量%以上とした範囲に対応している。また、図 5 中の点 A2 と点 A3 を結ぶ直線は、図 4 中の  $\text{HFO-1123} : \text{HFC-32} = 4 : 6$  の直線のうち  $\text{HFO-1234ze}$  の混合比を約 64 (詳細には、63, 8) 質量%以上とした範囲に対応している。

[0063] なお、図 4、5 において、 $\text{HFO-1234ze}$  が  $\text{HFO-1234ze}$  (E) と  $\text{HFO-1234ze}$  (Z) の混合体で構成されている場合、HF

O-1234zeの質量比とは、混合体の合計質量の質量比である。

[0064] 本実施形態の冷媒の3成分の混合比においては、実施例1、2の混合比とすることが好ましい。表3に実施例1、2の混合比および各物性について示す。なお、表3に、比較例1の混合比および各物性についても併せて示す。

[0065]

[表3]

|              | 比較例 1     |       | 実施例 1     |       |               | 実施例 2     |       |               | 比較例 3     |
|--------------|-----------|-------|-----------|-------|---------------|-----------|-------|---------------|-----------|
|              | HFO1123   | HFC32 | HFO1123   | HFC32 | HFO1234ze (E) | HFO1123   | HFC32 | HFO1234ze (E) | HFO1234yf |
| 混合比<br>(質量%) | 50        | 50    | 33        | 22.0  | 45.0          | 14.5      | 21.8  | 63.8          | 100       |
| 臨界温度<br>(°C) | 68°C付近    |       | 86°C 付近   |       |               | 95°C 付近   |       |               | 94.7      |
| GWP          | 340程度     |       | 150 程度    |       |               | 150 程度    |       |               | 1         |
| 可燃性          | 微燃性       |       | 微燃性       |       |               | 微燃性       |       |               | 微燃性       |
| 不均化反応        | 無 (実使用範囲) |       | 無 (実使用範囲) |       |               | 無 (実使用範囲) |       |               | 無         |
| 冷房性能         | 100       |       | 約73       |       |               | 約63       |       |               | 約36       |

表3中の臨界温度およびGWPは、表1中の値を用いて算出したものであ

る。また、実施例 1、2 の冷媒の物性評価として、実施例 1、2 の冷媒を用いた冷凍サイクル装置の冷房性能を算出した。なお、この冷房性能は、冷凍サイクル装置の冷凍能力とも言うことができる。表 3 中の実施例 1、2 の冷房性能は、次の計算方法を用いて算出した冷房能力を、比較例 1 の冷房能力を 100%としたときの相対比率で示したものである。

[0066] [冷房能力の計算方法]

冷房能力は、凝縮温度を約 50℃、蒸発温度を約 0℃とした場合の各冷媒のエンタルピ (h) およびコンプレッサ吸入位置における冷媒の密度 ( $\rho$ ) からそれぞれ算出した。

[0067] 「冷房能力」 =  $(h_1 - h_2) \times \rho$

なお、 $h_1$  は、蒸発器 104 流出後の冷媒のエンタルピである。 $h_2$  は、蒸発器 104 流入前の冷媒のエンタルピである。

[0068] 表 3 に示すように、実施例 1 の冷媒は、HFO-1234ze として、HFO-1234ze (E) のみを用いている。実施例 1 の冷媒は、HFO-1123 と HFC-32 の質量比を、HFO-1123 : HFC-32 = 6 : 4 としている。実施例 1 の冷媒は、3 成分全体の質量を 100 質量%としたときの 3 成分全体に対する HFO-1234ze の質量比を 45.0 質量%としている。なお、実施例 1 の混合比は、図 5 の点 A1 に相当する。

[0069] (1) GWP

実施例 1 の冷媒の GWP は、150 程度であり、GWP 150 以下を満たす。

[0070] (2) 臨界温度

上述の通り、車両用冷媒としては、中近東等の気温が非常に高温になる地域においても、冷媒凝縮温度を臨界温度以下に保つことができることが望ましい。外気温度 50℃ のとき、凝縮温度は 75~85℃ となる。このため、冷媒の臨界温度は 85℃ 以上であることが望ましい。

[0071] 実施例 1 の冷媒の臨界温度の値は、約 86℃ であり、目標である 85℃ 以上を満足する。

[0072] (3) 燃焼性

実施例1の冷媒は、HFO-1123とHFC-32の質量比が、HFO-1123 : HFC-32 = 6 : 4であるHFO-1123とHFC-32の2成分の混合冷媒と比較して、HFC-32が少なく、HFO-1234ze(E)が多い。このため、実施例1の冷媒は、燃焼性が低下している。

[0073] (4) 冷房性能

表3に示すように、実施例1の冷媒の冷房性能は、比較例1の混合冷媒の冷房性能に対して、約73%の冷房性能を維持することができる。この値は、車両用冷媒として現在使用されているHFO-1234yfに対して約2倍の冷房性能を示す。したがって、実施例1の冷媒を用いることで、車両用空調装置の大幅な性能向上に寄与することができる。

[0074] なお、上記3成分全体に対するHFO-1234zeの混合比を増加させていくにしたがって、臨界温度を上昇させる効果がある一方で、冷房性能が低下するというトレードオフの関係がある。実施例1の混合比は、GWPを150以下に抑え、かつ、臨界温度を85℃以上としながらも、冷媒のもつ冷房性能を最大に保つことができる混合比である。

[0075] (5) 不均化反応

実施例1の冷媒は、上述の通り、HFO-1123とその擬共沸冷媒であるHFC-32の質量比が、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6 ~ 6 : 4の範囲内であるので、HFO-1123の不均化反応を抑制できる。

[0076] 冷凍サイクル装置100の運転状態においては、実施例1の冷媒は、HFO-1123とHFC-32の質量比が、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6 ~ 6 : 4の範囲内である。さらに、実施例1の冷媒中のHFO-1123の濃度がHFO-1234zeによって希釈される。これによっても、実施例1の冷媒は、HFO-1123の不均化反応を抑制できる。

[0077] また、冷凍サイクル装置100の停止状態において、冷媒中の成分に偏りが生じて、HFO-1234zeのみが外部に放出されるときがある。このときでも、実施例1の冷媒は、混合状態が維持されるHFO-1123とH

FC-32の質量比が、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6 ~ 6 : 4の範囲内となるので、HFO-1123の不均化反応を抑制することが可能となる。

[0078] 表3に示すように、実施例2の冷媒は、HFO-1234zeとして、HFO-1234ze (E)のみを用いている。実施例2の冷媒は、HFO-1123とHFC-32の質量比を、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6としている。実施例2の冷媒は、3成分全体に対するHFO-1234zeの質量比を63.8%としている。この質量比は、3成分全体の質量を100質量%としたときの質量比である。なお、実施例2の混合比は、図5の点A2に相当する。

[0079] 実施例2の冷媒は、実施例1の冷媒に対して、混合状態でのGWPを150以下に維持しつつ臨界温度を約95℃まで上昇させたものになる。その一方で、実施例2の冷媒は、実施例1の冷媒に対して、HFO-1234ze (E)の成分を増加させたことで、冷房性能が若干低下している。ただし、実施例2の冷媒の冷房性能は、HFO-1234yfに対して約1.74倍の冷房性能である。実施例2の冷媒を用いることで、車両用空調装置の大幅な性能向上に寄与することができる。

[0080] (第2実施形態)

本実施形態の冷媒は、第1実施形態の冷媒の3成分に加えて、HFO-1234yf (2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン)を混合したものである。すなわち、本実施形態の冷媒は、HFO-1123と、HFC-32と、HFO-1234zeと、HFO-1234yfの4成分が主成分として混合されている。

[0081] 表1に示すように、HFO-1234yfのGWPは、1であり、HFC-32の675に対して非常に低い。また、HFO-1234yfの臨界温度は、94.7℃であり、HFO-1123の59.2℃、HFC-32の78.1℃に対して非常に高い。また、HFO-1234yfの燃焼速度は、HFC-32の燃焼速度よりも低い。

[0082] したがって、本実施形態の冷媒によっても、GWP、臨界温度および燃焼性について、第1実施形態の冷媒と同様の効果を奏する。

[0083] また、 $\text{HFO}-1234yf$ のGWP値は、 $\text{HFO}-1234ze$ のGWP値と同じである。このため、本実施形態の冷媒においても、第1実施形態と同様に、上記4成分の混合比を適切に設定することにより、主成分の混合状態でのGWPを150以下とすることができる。GWPを150以下とするための上記4成分の混合比の範囲は、第1実施形態で説明した3成分の混合比の範囲において、 $\text{HFO}-1234ze$ の質量比を、 $\text{HFO}-1234ze$ と $\text{HFO}-1234yf$ との混合体の質量比に置き換えたものと同じである。

[0084] 具体的には、図6に示すように、 $\text{HFO}-1123$ と $\text{HFC}-32$ の質量比が、 $\text{HFO}-1123 : \text{HFC}-32 = 4 : 6 \sim 6 : 4$ である場合、上記4成分全体に対する $\text{HFO}-1234ze$ と $\text{HFO}-1234yf$ の混合体の質量比が、45質量%以上となるように、上記4成分の混合比を設定する。この混合比は、上記4成分の合計質量を100質量%としたときの混合比である。ただし、 $\text{HFO}-1123 : \text{HFC}-32 = 5 : 5$ の場合では、 $\text{HFO}-1234ze$ と $\text{HFO}-1234yf$ の混合体の混合比を、約55質量%以上とする。このように、GWP値が150以下となる範囲内で、上記4成分の混合比を設定する。また、 $\text{HFO}-1123 : \text{HFC}-32 = 4 : 6$ の場合では、 $\text{HFO}-1234ze$ と $\text{HFO}-1234yf$ の混合体の混合比を、約64質量%以上とする。このように、GWP値が150以下となる範囲内で、上記4成分の混合比を設定する。これにより、上記4成分の混合状態でのGWPを150以下とすることができる。

[0085] また、図7の三角図表は、上記4成分の合計質量を100質量%とし、 $\text{HFO}-1123$ 単体と、 $\text{HFC}-32$ 単体と、混合体Mの3つのいずれか1つの質量比が100質量%のときを頂点とするものである。混合体Mは、 $\text{HFO}-1234ze$ と $\text{HFO}-1234yf$ の混合体である。この図7の三角図表に、 $\text{HFO}-1123$ と $\text{HFC}-32$ の質量比を、 $\text{HFO}-1123$

: H F C - 3 2 = 4 : 6 ~ 6 : 4 とした場合において、4 成分の混合状態での G W P が 1 5 0 以下を満たす領域を示す。

[0086] 図 7 に示す三角図表において、点 B 1、点 B 2、点 B 3 の各点を記載の順に結ぶ直線で囲まれる網目領域内に位置するように、上記 4 成分の混合比を設定する。ただし、この領域は、それぞれの直線上を含み、点 B 3 を含まない。これにより、上記 4 成分の混合状態での G W P を 1 5 0 以下とすることができる。点 B 1、点 B 2、点 B 3 の各点は、次の通りである。

・点 B 1 ( H F O - 1 1 2 3 : H F C - 3 2 : 混合体 M ) = ( 3 3 : 2 2 . 0 : 4 5 . 0 )

・点 B 2 ( H F O - 1 1 2 3 : H F C - 3 2 : 混合体 M ) = ( 1 4 . 5 : 2 1 . 8 : 6 3 . 8 )

・点 B 3 ( H F O - 1 1 2 3 : H F C - 3 2 : 混合体 M ) = ( 0 : 0 : 1 0 0 )

なお、図 6、7 においても、H F O - 1 2 3 4 z e が H F O - 1 2 3 4 z e ( E ) と H F O - 1 2 3 4 z e ( Z ) の混合体で構成されている場合、H F O - 1 2 3 4 z e の質量比とは、混合体の合計質量の質量比である。

[0087] 表 4 に、実施例 3 の冷媒を示す。なお、表 4 に記載の混合比は、4 成分全体の質量を 1 0 0 質量%としたときの比率である。

[0088] [表4]

|             | 実施例 3       |       |              |           |
|-------------|-------------|-------|--------------|-----------|
|             | HFO1123     | HFC32 | HFO1234ze(E) | HFO1234yf |
| 混合比 ( 質量% ) | 32          | 21.3  | 33.0         | 13.7      |
| 臨界温度 ( °C ) | 85°C 付近     |       |              |           |
| GWP         | 145 程度      |       |              |           |
| 可燃性         | 微燃性         |       |              |           |
| 不均化反応       | 無 ( 実使用範囲 ) |       |              |           |
| 冷房性能        | 約 73        |       |              |           |

実施例3の冷媒は、実施例1の冷媒に対して、HFO-1123の混合比およびHFC-32の混合比をほぼ同一としている。実施例3の冷媒は、沸点がHFO-1123およびHFC-32の沸点に比較的近いHFO-1234yfが13.7%混合されている。実施例3の冷媒は、実施例1の冷媒と比較して、沸点がHFO-1123およびHFC-32に対して遠く離れているHFO-1234zeの混合比を33.0%まで下げたものである。

[0089] 実施例3の冷媒の混合比によれば、実施例1の冷媒と同等の性能を維持しつつ、温度グライドを低減できる。

[0090] なお、温度グライドとは、冷媒の蒸発過程や凝縮過程において、蒸発温度や凝縮温度が徐々に推移することを指す。HFO-1234zeの沸点は、HFO-1123の沸点およびHFC-32の沸点から遠く離れている。このため、HFO-1123、HFC-32、HFO-1234zeを主成分とする冷媒においては、温度グライドが生じる。そこで、実施例3の冷媒のように、沸点がHFO-1123およびHFC-32に対して遠く離れているHFO-1234zeに替えて、沸点がHFO-1123およびHFC-32の沸点に比較的近いHFO-1234yfを混合する。これにより、所望の特性を維持しつつ、温度グライドの低減が可能となる。

[0091] 推定される温度グライドは、実施例1の冷媒においては12～5℃程度となるのに対して、実施例3の冷媒においては10～3.3℃となる。このように、温度グライドを低減することで、特に、蒸発器104において、冷媒がより均一な蒸発温度を保つことで、冷却した空気温度の均一化を図ることができる。

[0092] なお、本実施形態の冷媒の混合比は、実施例3の混合比に限られず、他の混合比としてもよい。

[0093] (他の実施形態)

本開示は上記した実施形態に限定されるものではなく、下記のように、請求の範囲に記載した範囲内において適宜変更が可能である。また、本開示は

、上記各実施形態に対する以下のような変形例および均等範囲の変形例も許容される。

[0094] (1) 上記各実施形態では、本開示の作動媒体を車両用空調装置の蒸気圧縮式の冷凍サイクル装置に用いられる冷媒に適用したが、車両用空調装置以外の他の車両用の冷凍サイクル装置や、他の熱サイクル装置に用いられる冷媒に適用してもよい。他の熱サイクル装置としては、例えば、ランキンサイクル装置、ヒートポンプサイクル装置、熱輸送装置等が挙げられる。

[0095] (2) 上記各実施形態は、互いに無関係なものではなく、組み合わせが明らかに不可な場合を除き、適宜組み合わせが可能である。また、上記各実施形態において、実施形態を構成する要素は、特に必須であると明示した場合および原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。

### 請求の範囲

- [請求項1]       H F O－1 1 2 3と、  
                  H F C－3 2と、  
                  H F O－1 2 3 4 z eとを備え、  
                  前記H F O－1 1 2 3と前記H F C－3 2と前記H F O－1 2 3 4  
                  z eの3成分が主成分として混合されている熱サイクル用作動媒体。
- [請求項2]       前記3成分のそれぞれの混合比が、前記3成分の混合状態でのGW  
                  Pが1 5 0以下を満たすように設定されている請求項1に記載の熱サ  
                  イクル用作動媒体。
- [請求項3]       前記H F O－1 1 2 3と前記H F C－3 2の質量比が、H F O－1  
                  1 2 3 : H F C－3 2 = 4 : 6 ~ 6 : 4であり、  
                  前記3成分全体に対する前記H F O－1 2 3 4 z eの質量比が、4  
                  5質量%以上である請求項2に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項4]       前記3成分のそれぞれの質量比が、前記3成分の合計質量を1 0 0  
                  質量%とし、前記3成分のいずれか1つの質量比が1 0 0質量%のとき  
                  を頂点とする三角図表において、点A 1 (H F O－1 1 2 3 : H F  
                  C－3 2 : H F O－1 2 3 4 z e) = (3 3 : 2 2. 0 : 4 5. 0)  
                  、点A 2 (H F O－1 1 2 3 : H F C－3 2 : H F O－1 2 3 4 z e  
                  ) = (1 4. 5 : 2 1. 8 : 6 3. 8)、点A 3 (H F O－1 1 2 3  
                  : H F C－3 2 : H F O－1 2 3 4 z e) = (0 : 0 : 1 0 0)の各  
                  点を記載の順に結ぶ直線で囲まれる領域内にあり、  
                  前記領域は、前記直線上を含み、前記点A 3を含まない請求項1に  
                  記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項5]       前記H F O－1 2 3 4 z eは、H F O－1 2 3 4 z e (E)のみで  
                  構成されている請求項1ないし4のいずれか1つに記載の熱サイクル  
                  用作動媒体。
- [請求項6]       前記H F O－1 2 3 4 z eは、H F O－1 2 3 4 z e (E)とH F  
                  O－1 2 3 4 z e (Z)の混合体で構成されている請求項1ないし4

のいずれか1つに記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項7]

さらに、HFO-1234yfを備え、

前記HFO-1123と前記HFC-32と前記HFO-1234zeと前記HFO-1234yfの4成分が主成分として混合されている請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項8]

前記4成分のそれぞれの混合比が、前記4成分の混合状態でのGWPが150以下を満たすように設定されている請求項7に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項9]

前記HFO-1123と前記HFC-32の質量比が、HFO-1123 : HFC-32 = 4 : 6 ~ 6 : 4であり、

前記4成分全体に対する前記HFO-1234zeと前記HFO-1234yfの混合体の質量比が、45質量%以上である請求項8に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項10]

前記4成分のそれぞれの質量比が、前記4成分の合計質量を100質量%とし、前記HFO-1123単体と、前記HFC-32単体と、前記HFO-1234zeと前記HFO-1234yfの混合体のいずれか1つの質量比が100質量%のときを頂点とする三角図表において、点B1 (HFO-1123 : HFC-32 : HFO-1234zeとHFO-1234yfの混合体) = (33 : 22.0 : 45.0)、点B2 (HFO-1123 : HFC-32 : HFO-1234zeとHFO-1234yfの混合体) = (14.5 : 21.8 : 63.8)、点B3 (HFO-1123 : HFC-32 : HFO-1234zeとHFO-1234yfの混合体) = (0 : 0 : 100)の各点を記載の順に結ぶ直線で囲まれる領域内にあり、

前記領域は、前記直線上を含み、前記点B3を含まない請求項7に記載の熱サイクル用作動媒体。

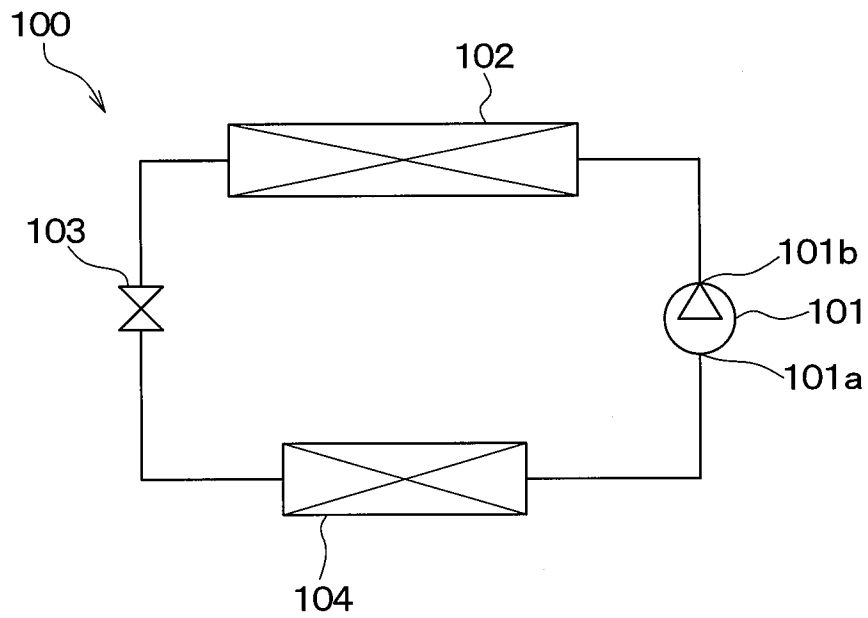
[請求項11]

前記HFO-1234zeは、HFO-1234ze (E) のみで構成されている請求項7ないし10のいずれか1つに記載の熱サイク

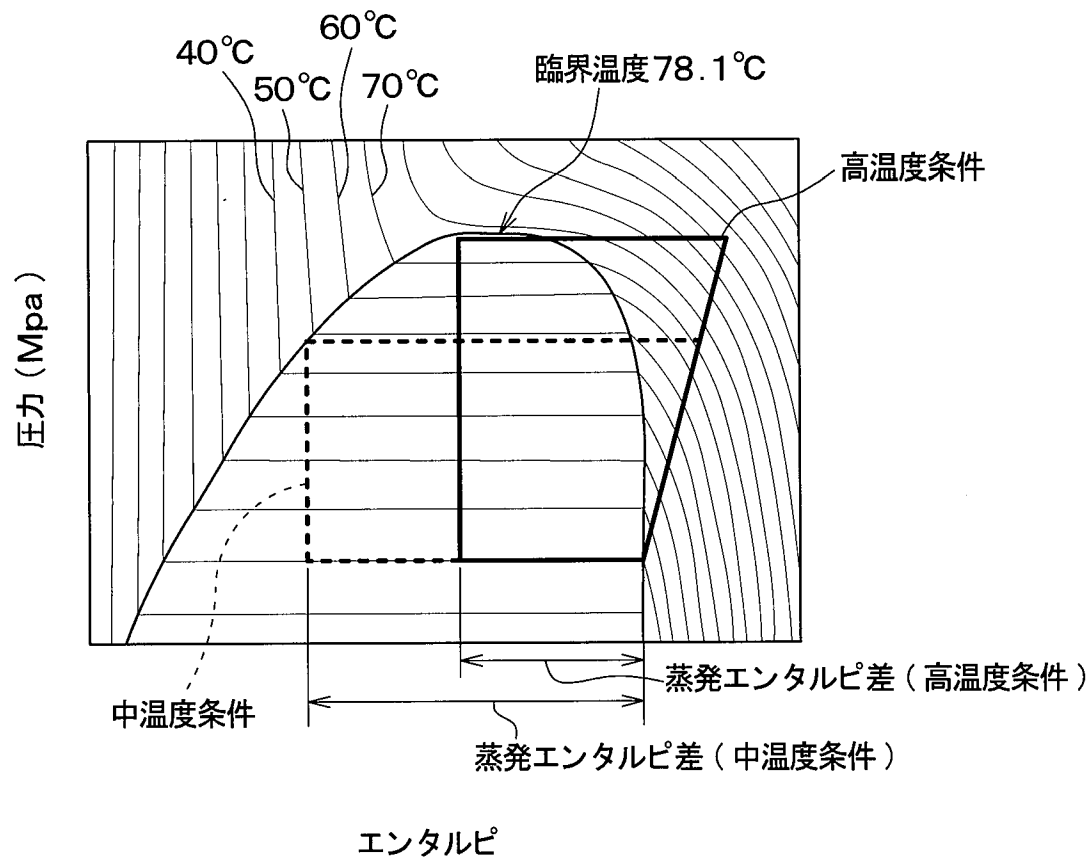
ル用作動媒体。

[請求項12] 前記HFO-1234zeは、HFO-1234ze(E)とHFO-1234ze(Z)の混合体で構成されている請求項7ないし10のいずれか1つに記載の熱サイクル用作動媒体。

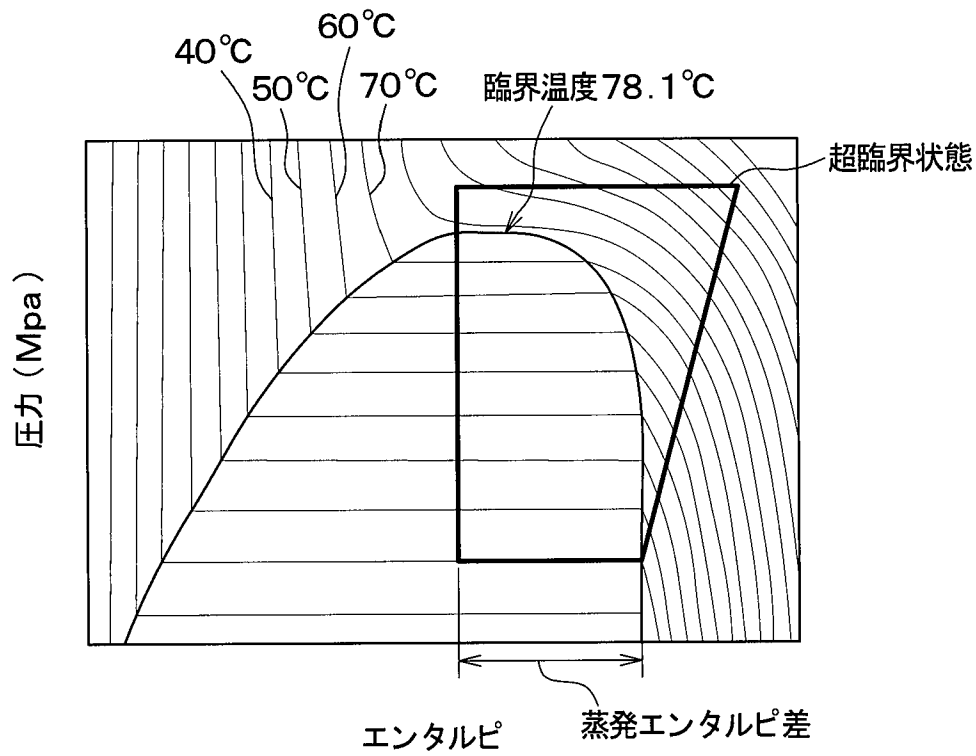
[図1]



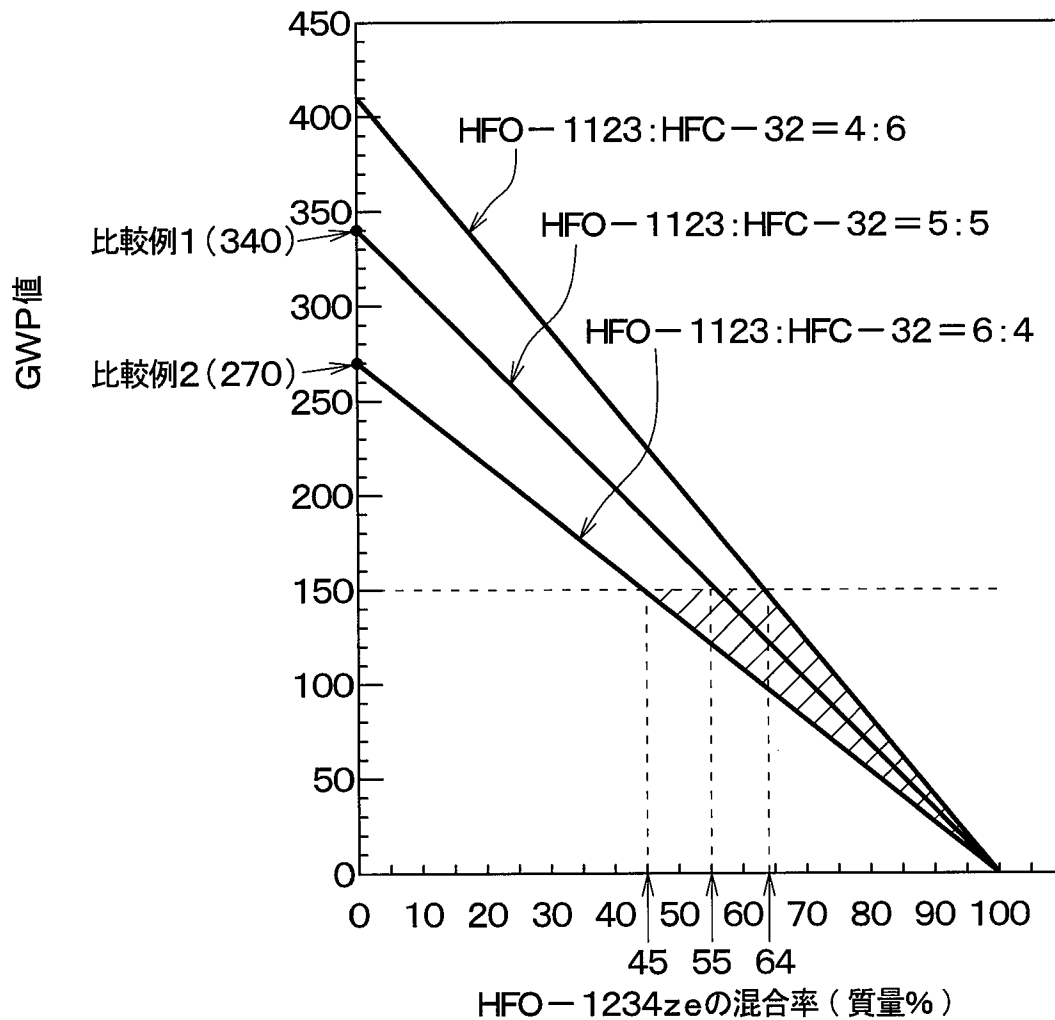
[図2]



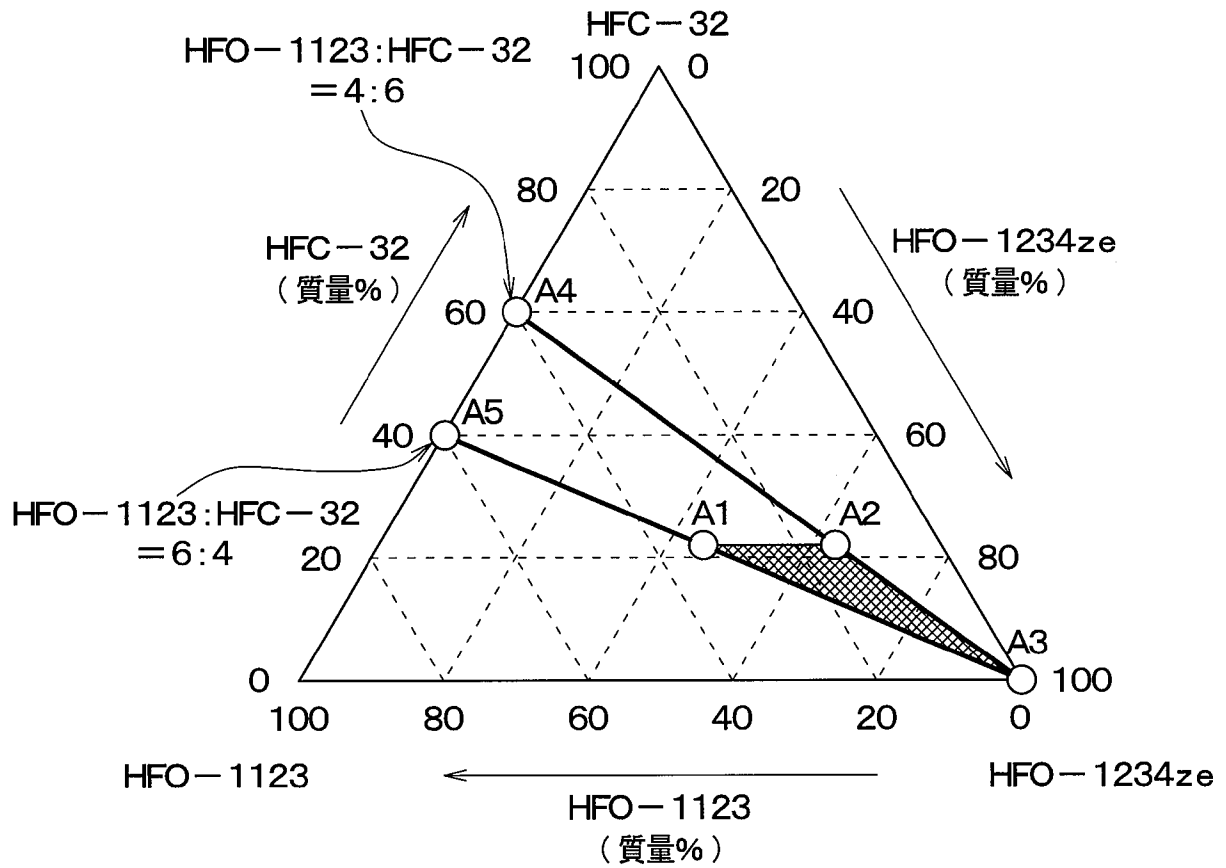
[図3]



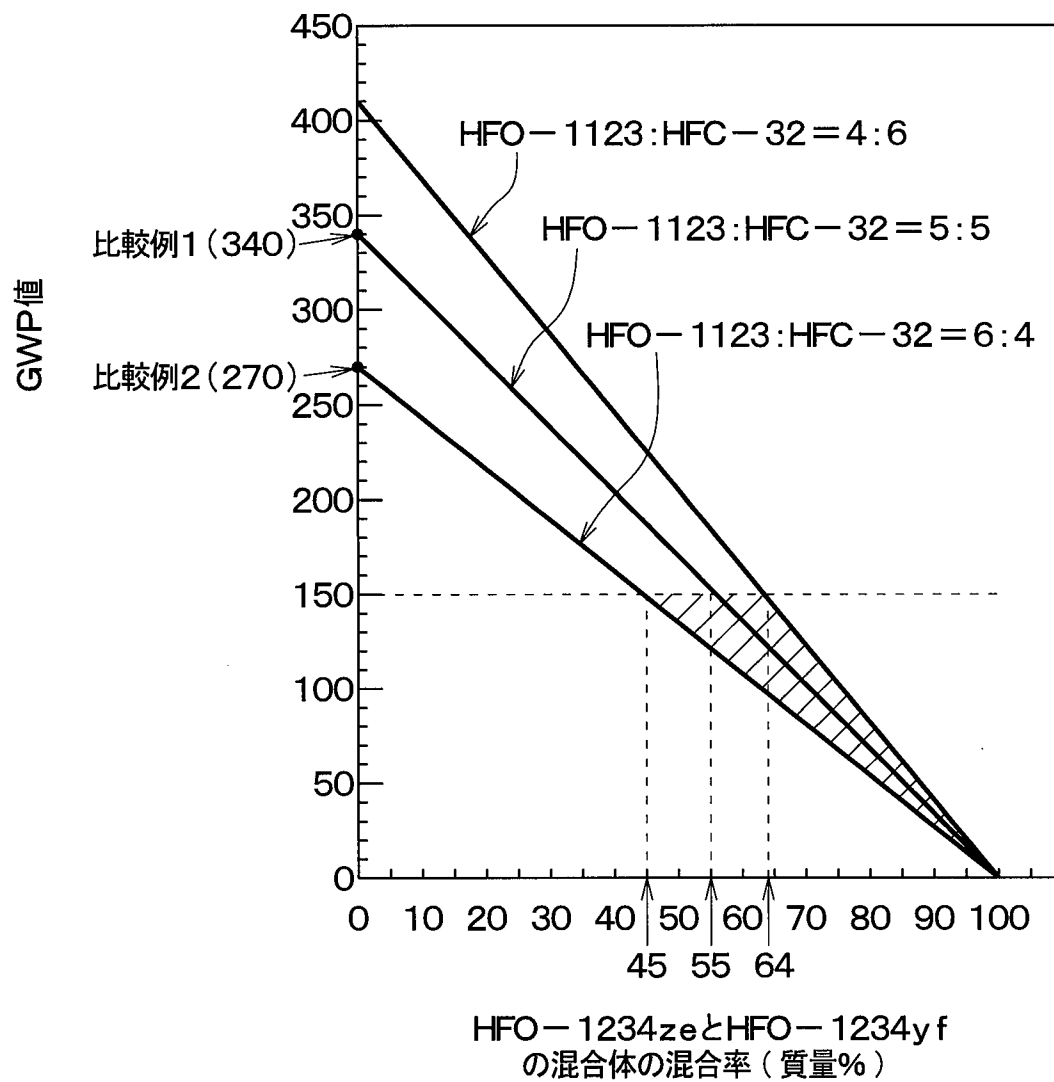
[図4]



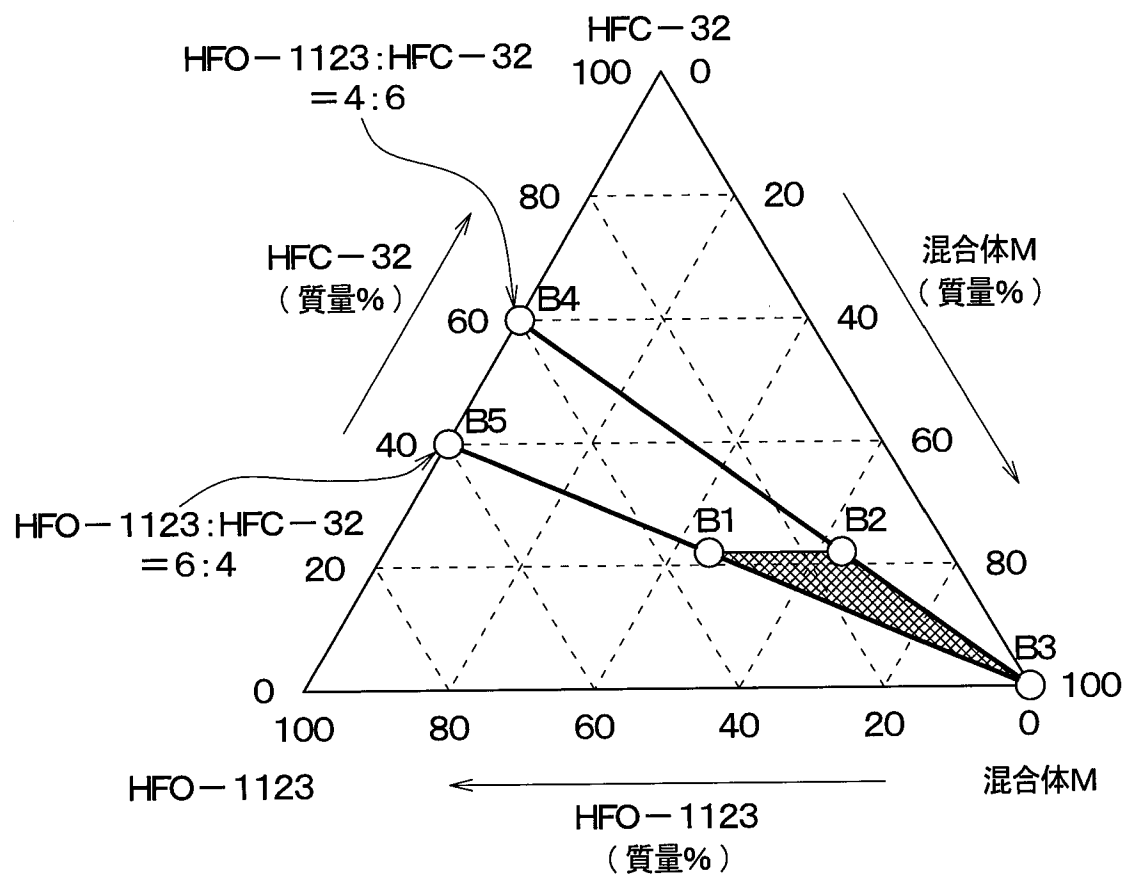
[図5]



[図6]



[図7]



点 B1 (HFO-1123:HFC-32:混合体M) = ( 33 : 22.0 : 45.0 )  
 点 B2 (HFO-1123:HFC-32:混合体M) = ( 14.5 : 21.8 : 63.8 )  
 点 B3 (HFO-1123:HFC-32:混合体M) = ( 0 : 0 : 100 )  
 点 B4 (HFO-1123:HFC-32:混合体M) = ( 40 : 60 : 0 )  
 点 B5 (HFO-1123:HFC-32:混合体M) = ( 60 : 40 : 0 )

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050389

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K5/04(2006.01) i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K5/04

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

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

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*    | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A            | WO 2012/157764 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>22 November 2012 (22.11.2012),<br>claims 1 to 13; examples<br>& US 2014/0070132 A1<br>claims 1 to 13; examples<br>& JP 2014-98166 A & JP 2015-7257 A<br>& EP 2711405 A1 & CN 103562338 A<br>& RU 2013156380 A | 1-12                  |
| P, X<br>P, A | WO 2015/141677 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>24 September 2015 (24.09.2015),<br>tables 3 to 4<br>(Family: none)                                                                                                                                            | 1-2, 5-6<br>3-4, 7-12 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 March 2016 (16.03.16)

Date of mailing of the international search report  
29 March 2016 (29.03.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K5/04 (2006.01) i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                         | 関連する<br>請求項の番号        |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A               | WO 2012/157764 A1（旭硝子株式会社）2012. 11. 22,<br>請求項 1-13、実施例<br>& US 2014/0070132 A1, 請求項 1-13、実施例<br>& JP 2014-98166 A & JP 2015-7257 A<br>& EP 2711405 A1 & CN 103562338 A & RU 2013156380 A | 1-12                  |
| P X<br>P A      | WO 2015/141677 A1（旭硝子株式会社）2015. 09. 24,<br>表 3 - 表 4<br>(ファミリーなし)                                                                                                                         | 1-2, 5-6<br>3-4, 7-12 |

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 03. 2016

国際調査報告の発送日

29. 03. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中野 孝一

4 V

9153

電話番号 03-3581-1101 内線 3483