

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7323036号
(P7323036)

(45)発行日 令和5年8月8日(2023.8.8)

(24)登録日 令和5年7月31日(2023.7.31)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 9 K	5/04 (2006.01)	C 0 9 K	5/04	F Z A B
F 2 5 B	1/00 (2006.01)	C 0 9 K	5/04	E
		F 2 5 B	1/00	3 9 6 Z

請求項の数 21 (全33頁)

(21)出願番号	特願2022-170890(P2022-170890)	(73)特許権者	000000044
(22)出願日	令和4年10月25日(2022.10.25)		A G C 株式会社
(62)分割の表示	特願2021-156085(P2021-156085)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
)の分割	(74)代理人	110001519
原出願日	平成27年1月20日(2015.1.20)		弁理士法人太陽国際特許事務所
(65)公開番号	特開2023-1167(P2023-1167A)	(72)発明者	福島 正人
(43)公開日	令和5年1月4日(2023.1.4)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
審査請求日	令和4年10月25日(2022.10.25)	(72)発明者	A G C 株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2014-17031(P2014-17031)	(72)発明者	光岡 宏明
(32)優先日	平成26年1月31日(2014.1.31)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	A G C 株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2014-17967(P2014-17967)	(72)発明者	田坂 真維
(32)優先日	平成26年1月31日(2014.1.31)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(33)優先権主張国・地域又は機関		(72)発明者	A G C 株式会社内
	最終頁に続く	(72)発明者	河口 聡史
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱サイクル用作動媒体、熱サイクルシステム用組成物および熱サイクルシステム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

1, 2 - ジフルオロエチレンを含む作動媒体であって、
前記作動媒体全体を100質量%としたとき、前記1, 2 - ジフルオロエチレンの含有率が40質量%以下であり、

下記(A-1)~(E-1)の特性を備える熱サイクル用作動媒体。

(A-1) 気候変動に関する政府間パネル(IPCC)第4次報告による地球温暖化係数(100年)が300未満である。

(B-1) 下記式(X)で算出される相対冷凍能力(RQR410A)と下記式(Y)で算出される相対成績係数(RCOPR410A)の積が0.820以上である。

【数1】

$$\text{相対冷凍能力}(RQ_{R410A}) = \frac{\text{検体の冷凍能力}(Q_{\text{検体}})}{R410A\text{の冷凍能力}(Q_{R410A})} \dots(X)$$

$$\text{相対成績係数}(RCOP_{R410A}) = \frac{\text{検体の成績係数}(COP_{\text{検体}})}{R410A\text{の成績係数}(COP_{R410A})} \dots(Y)$$

10

(式(X)および式(Y)中、R410Aは、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの質量比1:1の混合物を示し、検体は相対評価されるべき作動媒体を示す。検体およびR410Aの冷凍能力は、検体およびR410Aを用いて、下記温度条件(T)で基準冷凍サイクルを運転した際の出力(kW)である。検体およびR410Aの成績係数は、検体およびR410Aの前記出力(kW)を、それぞれ前記運転に要した消費動力(kW)で除した値である。

[温度条件(T)]

蒸発温度が0 (ただし、非共沸混合物の場合は、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度)、凝縮温度が40 (ただし、非共沸混合物の場合は、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度)、過冷却度(SC)が5、および過熱度(SH)が5である。

20

(C-1)下記式(Z)で算出される相対圧力(RDP_{R410A})が1.100以下である。

【数2】

$$\text{相対圧力}(RDP_{R410A}) = \frac{\text{検体の圧縮機吐出ガス圧力}(DP_{\text{検体}})}{R410A\text{の圧縮機吐出ガス圧力}(DP_{R410A})} \dots(Z)$$

(式(Z)中、R410Aは、R410Aは、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの質量比1:1の混合物を示し、検体は相対評価されるべき作動媒体を示す。検体およびR410Aの圧縮機吐出ガス圧力は、検体およびR410Aを用いて、前記温度条件(T)で基準冷凍サイクルを運転した際の圧縮機吐出ガス圧力である。

30

(D-1) 高圧ガス保安法におけるA法に準拠して測定される燃焼範囲の下限が5体積%以上である。

(E-1) 高圧ガス保安法における燃焼範囲測定のためのA法に準拠する設備による0.98MPaG、250の条件下での燃焼試験において、圧力が2.00MPaGを超えることがない。

【請求項2】

前記地球温暖化係数が250以下である、請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項3】

前記地球温暖化係数が200以下である、請求項1又は2に記載の熱サイクル用作動媒体。

40

【請求項4】

前記地球温暖化係数が150以下である、請求項1~3のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項5】

前記1,2-ジフルオロエチレンが、トランス-1,2-ジフルオロエチレンを含む、請求項1~4のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項6】

ジフルオロメタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、

50

ペンタフルオロエタン、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、及びヘプタフルオロシクロペンタンからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含む、請求項5に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項7】

ジフルオロメタン、1,1-ジフルオロエタン、1,1,2,2-テトラフルオロエタン、及び1,1,1,2-テトラフルオロエタンからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含む、請求項5に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項8】

ジフルオロメタンをさらに含む、請求項5に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項9】

トランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、シス-1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン、及び2,3,3,3-テトラフルオロプロペンからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含む、請求項5に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項10】

2,3,3,3-テトラフルオロプロペンをさらに含む、請求項5に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項11】

前記トランス-1,2-ジフルオロエチレンと前記2,3,3,3-テトラフルオロプロペンとの合計量を100質量%としたとき、前記トランス-1,2-ジフルオロエチレンの含有率が $(20/60) \times 100 \sim (40/60) \times 100$ 質量%であり、前記2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの含有率が $(20/60) \times 100 \sim (40/60) \times 100$ 質量%である、請求項9又は請求項10に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項12】

2,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びジフルオロメタンをさらに含む、請求項5に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項13】

前記作動媒体全体を100質量%としたとき、前記トランス-1,2-ジフルオロエチレンの含有率が20~40質量%である、請求項5に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項14】

前記トランス-1,2-ジフルオロエチレンと前記2,3,3,3-テトラフルオロプロペンと前記ジフルオロメタンとの合計量を100質量%としたとき、前記トランス-1,2-ジフルオロエチレンの含有率が20~40質量%であり、前記ジフルオロメタンの含有率が20~40質量%である、請求項12に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項15】

前記相対成績係数($RCOP_{R410A}$)と相対冷凍能力(RQR_{410A})の積が0.900以上である、請求項1~14のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項16】

前記相対成績係数($RCOP_{R410A}$)と相対冷凍能力(RQR_{410A})の積が0.950以上である、請求項15に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項17】

前記相対圧力(RDP_{R410A})が1.000以下である、請求項1~16のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項18】

前記作動媒体が燃焼範囲を有しない、請求項1~17のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動媒体。

【請求項19】

請求項1~18のいずれか1項に記載の熱サイクル用作動媒体と、冷凍機油とを含む、熱サイクルシステム用組成物。

【請求項20】

請求項19に記載の熱サイクルシステム用組成物を用いた、熱サイクルシステム。

10

20

30

40

50

【請求項 2 1】

前記熱サイクルシステムが冷凍・冷蔵機器、空調機器、発電システム、熱輸送装置または二次冷却機である、請求項 2 0 に記載の熱サイクルシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱サイクル用作動媒体およびこれを含む熱サイクルシステム用組成物、並びに該組成物を用いた熱サイクルシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

本明細書において、ハロゲン化炭化水素については、化合物名の後の括弧内にその化合物の略称を記すが、本明細書では必要に応じて化合物名に代えてその略称を用いる。

従来、冷凍機用冷媒、空調機器用冷媒、発電システム（廃熱回収発電等）用作動媒体、潜熱輸送装置（ヒートパイプ等）用作動媒体、二次冷却媒体等の熱サイクルシステム用の作動媒体としては、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン（CFC）、クロロジフルオロメタン等のヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）が用いられてきた。しかし、CFCおよびHCFCは、成層圏のオゾン層への影響が指摘され、現在、規制の対象となっている。

【0003】

このような経緯から、熱サイクルシステム用作動媒体としては、CFCやHCFCに代えて、オゾン層への影響が少ない、ジフルオロメタン（HFC-32）、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン（HFC-125）等のヒドロフルオロカーボン（HFC）が用いられるようになった。例えば、R410A（HFC-32とHFC-125の質量比1：1の擬似共沸混合冷媒）等は従来から広く使用されてきた冷媒である。しかし、HFCは、地球温暖化の原因となる可能性が指摘されている。

【0004】

R410Aは、冷凍能力の高さからいわゆるパッケージエアコンやルームエアコンと言われる通常の空調機器等に広く用いられてきた。しかし、地球温暖化係数（GWP）が2088と高く、そのため低GWP作動媒体の開発が求められている。この際、R410Aを単に置き換えて、これまで用いられてきた機器をそのまま使用し続けることを前提にした作動媒体の開発が求められている。

【0005】

最近、炭素-炭素二重結合を有しその結合が大気中のOHラジカルによって分解されやすいことから、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が少ない作動媒体である、ヒドロフルオロオレフィン（HFO）、すなわち炭素-炭素二重結合を有するHFCに期待が集まっている。本明細書においては、特に断りのない限り飽和のHFCをHFCといい、HFOとは区別して用いる。また、HFCを飽和のヒドロフルオロカーボンのように明記する場合もある。

【0006】

HFOを用いた作動媒体として、例えば、特許文献1には上記特性を有するとともに、優れたサイクル性能が得られる1,1,2-トリフルオロエチレン（HFO-1123）を用いた作動媒体に係る技術が開示されている。特許文献1においては、さらに、該作動媒体の不燃性、サイクル性能等を高める目的で、HFO-1123に、各種HFCやHFOを組み合わせて作動媒体とする試みもされている。また、同様に、特許文献2には、1,2-ジフルオロエチレン（HFO-1132）を用いた作動媒体に係る技術が開示されている。

【0007】

しかしながら、特許文献1や特許文献2には、R410Aの代替候補として、R410Aと同等の能力や効率等のサイクル性能が得られ、運転時の温度、圧力等の装置への負荷が増大せず、さらには、特別な措置を施さなくとも継続した安定使用ができる等の要求を

10

20

30

40

50

総合的に勘案して実用に供せられる作動媒体を得る観点から、HFO-1123やHFO-1132とHFCや他のHFOを組み合わせる作動媒体とする知見や示唆は示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】国際公開第2012/157764号

国際公開第2012/157765号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、熱サイクルシステムに用いる作動媒体において、地球温暖化への影響を十分に抑えながら、R410Aと代替が可能なサイクル性能を有するとともに、R410Aを使用した場合に比べて装置への負荷が大きく増加せず、さらに特別な措置を施さなくとも継続した安定使用が可能な作動媒体およびこれを含む熱サイクルシステム用組成物、ならびに該組成物を用いた熱サイクルシステムの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、以下の[1]～[10]に記載の構成を有する熱サイクル用作動媒体、熱サイクルシステム用組成物、および熱サイクルシステムを提供する。

【0011】

[1]トリフルオロエチレンと、1,3,3,3-テトラフルオロプロペンと、を含む熱サイクル用作動媒体であって、下記(A-1)～(E-1)の特性を備える熱サイクル用作動媒体。

(A-1) 気候変動に関する政府間パネル(IPCC)第4次報告による地球温暖化係数(100年)が300未満である。

(B-1) 下記式(X)で算出される相対冷凍能力(RQ_{R410A})と下記式(Y)で算出される相対成績係数($RCOP_{R410A}$)の積が0.820以上である。

【数1】

$$\text{相対冷凍能力}(RQ_{R410A}) = \frac{\text{検体の冷凍能力}(Q_{\text{検体}})}{R410A\text{の冷凍能力}(Q_{R410A})} \quad \dots(X)$$

$$\text{相対成績係数}(RCOP_{R410A}) = \frac{\text{検体の成績係数}(COP_{\text{検体}})}{R410A\text{の成績係数}(COP_{R410A})} \quad \dots(Y)$$

(式(X)および式(Y)中、R410Aは、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの質量比1:1の混合物を示し、検体は相対評価されるべき作動媒体を示す。検体およびR410Aの冷凍能力は、検体およびR410Aを用いて、下記温度条件(T)で基準冷凍サイクルを運転した際の出力(kW)である。検体およびR410Aの成績係数は、検体およびR410Aの前記出力(kW)を、それぞれ前記運転に要した消費動力(kW)で除した値である。

[温度条件(T)]

蒸発温度が0 (ただし、非共沸混合物の場合は、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度)、凝縮温度が40 (ただし、非共沸混合物の場合は、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度)、過冷却度(SC)が5、および過熱度(SH)が5である。

(C-1) 下記式(Z)で算出される相対圧力(RDP_{R410A})が1.100以下で

ある。

【数 2】

$$\text{相対圧力(RDP}_{R410A}) = \frac{\text{検体の圧縮機吐出ガス圧力(DP}_{\text{検体}})}{\text{R410Aの圧縮機吐出ガス圧力(DP}_{R410A})} \dots(Z)$$

(式(Z)中、R410Aは、R410Aは、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの質量比1:1の混合物を示し、検体は相対評価されるべき作動媒体を示す。検体およびR410Aの圧縮機吐出ガス圧力は、検体およびR410Aを用いて、前記温度条件(T)で基準冷凍サイクルを運転した際の圧縮機吐出ガス圧力である。

(D-1) 高圧ガス保安法におけるA法に準拠して測定される燃焼範囲の下限が5体積%以上である。

(E-1) 高圧ガス保安法における燃焼範囲測定のためのA法に準拠する設備による0.98MPaG、250の条件下での燃焼試験において、圧力が2.00MPaGを超えることがない。

【0012】

[2] 前記地球温暖化係数が250以下である、[1]の作動媒体。

[3] 前記地球温暖化係数が200以下である、[1]又は[2]の作動媒体。

[4] 前記相対成績係数(RCOP_{R410A})と相対冷凍能力(RQR_{R410A})の積が0.900以上である、[1]~[3]のいずれかの作動媒体。

[5] 前記相対成績係数(RCOP_{R410A})と相対冷凍能力(RQR_{R410A})の積が0.950以上である、[4]の作動媒体。

[6] 前記相対圧力(RDPR_{R410A})が1.000以下である、[1]~[5]のいずれかの作動媒体。

[7] 作動媒体が燃焼範囲を有しない、[1]~[6]のいずれかの作動媒体。

[8] [1]~[7]のいずれかの熱サイクル用作動媒体と、冷凍機油とを含む、熱サイクルシステム用組成物。

[9] [8]の熱サイクルシステム用組成物を用いた、熱サイクルシステム。

[10] 前記熱サイクルシステムが冷凍・冷蔵機器、空調機器、発電システム、熱輸送装置または二次冷却機である、[9]の熱サイクルシステム。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、熱サイクルシステムに用いる作動媒体において、地球温暖化への影響を十分に抑えながら、R410Aと代替が可能なサイクル性能を有するとともに、R410Aを使用した場合に比べて装置への負荷が大きく増加せず、さらに特別な措置を施さなくとも継続した安定使用が可能な作動媒体およびこれを含む熱サイクルシステム用組成物が提供できる。

本発明の熱サイクルシステムは、装置に特別な措置を施すことなく、R410Aと代替可能であり、かつ地球温暖化への影響が少ない熱サイクルシステム用組成物が適用された熱サイクルシステムである。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の熱サイクルシステムを評価する基準冷凍サイクルシステムの一例を示す概略構成図である。

【図2】図1の冷凍サイクルシステムにおける作動媒体の状態変化を圧力-エンタルピ線図上に記載したサイクル図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

10

20

30

40

50

以下、本発明の実施の形態について説明する。

[作動媒体]

本発明の熱サイクル用作動媒体（以下、単に「作動媒体」ともいう。）は、下記（A - 1）～（E - 1）の特性を備える。

【 0 0 1 6 】

（A - 1）気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第4次報告による地球温暖化係数（100年）が300未満である。以下の説明において、上記地球温暖化係数を「GWP」ともいう。

（B - 1）上記式（X）で算出される相対冷凍能力（ RQR_{410A} ）と上記式（Y）で算出される相対成績係数（ $RCOP_{R410A}$ ）の積が0.820以上である。以下の説明において、上記積を「相対サイクル性能（対R410A）」または単に「相対サイクル性能」ともいう。

10

【 0 0 1 7 】

（C - 1）上記式（Z）で算出される相対圧力（ RDP_{R410A} ）が1.100以下である。

（D - 1）高圧ガス保安法におけるA法に準拠して測定される燃焼範囲の下限が5体積%以上である。以下、上記燃焼範囲の下限を「燃焼下限」ともいう。

（E - 1）高圧ガス保安法における燃焼範囲測定のためのA法に準拠する設備による0.98MPaG、250の条件下での燃焼試験において、圧力が2.00MPaGを超えることがない。なお、圧力単位MPaの後ろの「G」はゲージ圧を示す。以下、上記燃焼試験において圧力が2.00MPaGを超える性質を「自己分解性」という。

20

【 0 0 1 8 】

本発明においては、上記のとおり（A）GWP、（B）相対サイクル性能（対R410A）、（C）相対圧力（ RDP_{R410A} ）、（D）燃焼下限、（E）自己分解性の物性を指標とし、（A）～（E）のそれぞれについて上記（A - 1）～（E - 1）に示す条件を満足することを作動媒体の必須条件とした。以下に、（A）～（E）について説明する。

【 0 0 1 9 】

（A）GWP

GWPは、作動媒体の地球温暖化への影響をはかる指標である。本明細書において、混合物におけるGWPは、組成質量による加重平均とする。本発明の実施形態の作動媒体が、代替を目指すR410AのGWPは2088であり地球環境への影響が大きい。一方、本発明の実施形態の作動媒体のGWPは、（A - 1）で規定したとおり300未満である。

30

【 0 0 2 0 】

本発明の実施形態の作動媒体は、後述のとおりR410Aが有するサイクル性能とほぼ同等のサイクル性能を有しながら、上記のとおりGWPについては極めて低く、地球温暖化への影響を小さく抑えた作動媒体である。実施形態の作動媒体のGWPは、250以下が好ましく、200以下がより好ましく、150以下が特に好ましい。

【 0 0 2 1 】

（B）相対サイクル性能（対R410A）

相対サイクル性能（対R410A）は、作動媒体のサイクル性能を、代替の対象としてのR410Aのサイクル性能との相対比較により示す指標である。相対サイクル性能（対R410A）は、具体的には、以下に説明する相対冷凍能力（ RQR_{410A} ）と相対成績係数（ $RCOP_{R410A}$ ）の積として与えられる。相対冷凍能力（ RQR_{410A} ）と相対成績係数（ $RCOP_{R410A}$ ）の積を指標とすることで、一つの指標で作動媒体における能力と効率をバランスよく評価することが可能となる。

40

【 0 0 2 2 】

本発明の実施形態の作動媒体は、（B - 1）で示されるとおり、相対サイクル性能（対R410A）が0.820以上である。上記（A - 1）の条件と、該（B - 1）の条件を共に満足することで、R410Aとサイクル性能がほぼ同等以上でありながら、地球温暖化への影響が大きく低減された作動媒体とすることができる。実施形態の作動媒体の相対

50

サイクル性能（対 R 4 1 0 A）は、好ましくは 0 . 9 0 0 以上であり、より好ましくは 0 . 9 5 0 以上であり、特に好ましくは 1 . 0 0 0 以上である。

【 0 0 2 3 】

なお、実施形態の作動媒体における相対サイクル性能（対 R 4 1 0 A）の上限については、特に制限されない。

【 0 0 2 4 】

ここで、サイクル性能は作動媒体を熱サイクルに適用する際に必要とされる性能であり、成績係数および能力で評価される。熱サイクルシステムが冷凍サイクルシステムの場合、能力は冷凍能力である。冷凍能力（本明細書において、「Q」ともいう。）は、冷凍サイクルシステムにおける出力である。成績係数（本明細書において、「COP」ともいう。）は、出力（kW）を得るのに消費された動力（kW）で該出力（kW）を除いた値であり、エネルギー消費効率に相当する。成績係数の値が高いほど、少ない入力により大きな出力を得ることができる。

10

【 0 0 2 5 】

本発明では、上記相対サイクル性能（対 R 4 1 0 A）を指標とするにあたって、以下の温度条件（T）の基準冷凍サイクルを用いた。この条件下での、作動媒体の R 4 1 0 A に対する相対冷凍能力が、以下の式（X）で求められる相対冷凍能力（ RQ_{R410A} ）である。同様に、この条件下での、作動媒体の R 4 1 0 A に対する相対成績係数が、以下の式（Y）で求められる相対成績係数（ $RCOP_{R410A}$ ）である。なお、式（X）、（Y）において、検体は相対評価されるべき作動媒体を示す。

20

【 0 0 2 6 】

[温度条件（T）]

蒸発温度； 0 （ただし、非共沸混合物の場合は、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度）

凝縮温度； 4 0 （ただし、非共沸混合物の場合は、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度）

過冷却度（SC）； 5

過熱度（SH）； 5

【 0 0 2 7 】

【数 3】

30

$$\text{相対冷凍能力}(RQ_{R410A}) = \frac{\text{検体の冷凍能力}(Q_{\text{検体}})}{R410A\text{の冷凍能力}(Q_{R410A})} \dots (X)$$

$$\text{相対成績係数}(RCOP_{R410A}) = \frac{\text{検体の成績係数}(COP_{\text{検体}})}{R410A\text{の成績係数}(COP_{R410A})} \dots (Y)$$

40

【 0 0 2 8 】

上記評価に用いる基準冷凍サイクルシステムとしては、例えば、図 1 に概略構成図が示される冷凍サイクルシステムが挙げられる。以下、図 1 に示す冷凍サイクルシステムを用いて、所定の作動媒体の冷凍能力および成績係数を求める方法について説明する。

【 0 0 2 9 】

図 1 に示す冷凍サイクルシステム 1 0 は、作動媒体蒸気 A を圧縮して高温高压の作動媒体蒸気 B とする圧縮機 1 1 と、圧縮機 1 1 から排出された作動媒体蒸気 B を冷却し、液化して低温高压の作動媒体 C とする凝縮器 1 2 と、凝縮器 1 2 から排出された作動媒体 C を膨張させて低温低压の作動媒体 D とする膨張弁 1 3 と、膨張弁 1 3 から排出された作動媒体 D を加熱して高温低压の作動媒体蒸気 A とする蒸発器 1 4 と、蒸発器 1 4 に負荷流体 E

50

を供給するポンプ 15 と、凝縮器 12 に流体 F を供給するポンプ 16 とを具備して概略構成されるシステムである。

【0030】

冷凍サイクルシステム 10 においては、以下の (i) ~ (iv) のサイクルが繰り返される。

(i) 蒸発器 14 から排出された作動媒体蒸気 A を圧縮機 11 にて圧縮して高温高压の作動媒体蒸気 B とする (以下、「AB 過程」という。)

(ii) 圧縮機 11 から排出された作動媒体蒸気 B を凝縮器 12 にて流体 F によって冷却し、液化して低温高压の作動媒体 C とする。この際、流体 F は加熱されて流体 F' となり、凝縮器 12 から排出される (以下、「BC 過程」という。)

【0031】

(iii) 凝縮器 12 から排出された作動媒体 C を膨張弁 13 にて膨張させて低温低压の作動媒体 D とする (以下、「CD 過程」という。)

(iv) 膨張弁 13 から排出された作動媒体 D を蒸発器 14 にて負荷流体 E によって加熱して高温低压の作動媒体蒸気 A とする。この際、負荷流体 E は冷却されて負荷流体 E' となり、蒸発器 14 から排出される (以下、「DA 過程」という。)

【0032】

冷凍サイクルシステム 10 は、断熱・等エントロピ変化、等エンタルピ変化および等圧変化からなるサイクルシステムである。作動媒体の状態変化を、図 2 に示される圧力 - エンタルピ線 (曲線) 図上に記載すると、A、B、C、D を頂点とする台形として表すことができる。

【0033】

AB 過程は、圧縮機 11 で断熱圧縮を行い、高温低压の作動媒体蒸気 A を高温高压の作動媒体蒸気 B とする過程であり、図 2 において AB 線で示される。後述のとおり、作動媒体蒸気 A は過熱状態で圧縮機 11 に導入され、得られる作動媒体蒸気 B も過熱状態の蒸気である。後述の (C) 相对圧力 (RDP_{R410A}) の算出に用いる圧縮機吐出ガス圧力 (吐出圧力) は、図 2 において B の状態の圧力 (DP) であり、冷凍サイクルにおける最高圧力である。なお、図 2 において B の状態の温度は、圧縮機吐出ガス温度 (吐出温度) であり、冷凍サイクルにおける最高温度である。

【0034】

BC 過程は、凝縮器 12 で等圧冷却を行い、高温高压の作動媒体蒸気 B を低温高压の作動媒体 C とする過程であり、図 2 において BC 線で示される。この際の圧力が凝縮圧である。圧力 - エンタルピ線と BC 線の交点のうち高エンタルピ側の交点 T_1 が凝縮温度であり、低エンタルピ側の交点 T_2 が凝縮沸点温度である。

【0035】

CD 過程は、膨張弁 13 で等エンタルピ膨張を行い、低温高压の作動媒体 C を低温低压の作動媒体 D とする過程であり、図 2 において CD 線で示される。なお、低温高压の作動媒体 C における温度を T_3 で示せば、 $T_2 - T_3$ が (i) ~ (iv) のサイクルにおける作動媒体の過冷却度 (SC) となる。

【0036】

DA 過程は、蒸発器 14 で等圧加熱を行い、低温低压の作動媒体 D を高温低压の作動媒体蒸気 A に戻す過程であり、図 2 において DA 線で示される。この際の圧力が蒸発圧である。圧力 - エンタルピ線と DA 線の交点のうち高エンタルピ側の交点 T_6 は蒸発温度である。作動媒体蒸気 A の温度を T_7 で示せば、 $T_7 - T_6$ が (i) ~ (iv) のサイクルにおける作動媒体の過熱度 (SH) となる。なお、 T_4 は作動媒体 D の温度を示す。

【0037】

作動媒体の Q と COP は、作動媒体の A (蒸発後、高温低压)、B (圧縮後、高温高压)、C (凝縮後、低温高压)、D (膨張後、低温低压) の各状態における各エンタルピ、 h_A 、 h_B 、 h_C 、 h_D を用いると、下式 (11)、(12) からそれぞれ求められる。

機器効率による損失、および配管、熱交換器における圧力損失はないものとする。

10

20

30

40

50

【0038】

作動媒体のサイクル性能の算出に必要な熱力学性質は、対応状態原理に基づく一般化状態方程式 (Soave-Redlich-Kwong式)、および熱力学諸関係式に基づき算出できる。特性値が入手できない場合は、原子団寄与法に基づく推算手法を用い算出を行う。

【0039】

$$Q = h_A - h_D \quad \dots (11)$$

$$COP = Q / \text{圧縮仕事} = (h_A - h_D) / (h_B - h_A) \quad \dots (12)$$

【0040】

上記 (h_A - h_D) で示される Q が冷凍サイクルの出力 (kW) に相当し、(h_B - h_A) で示される圧縮仕事、例えば、圧縮機を運転するために必要とされる電力量が、消費された動力 (kW) に相当する。また、Q は負荷流体を冷凍する能力を意味しており、Q が高いほど同一の熱サイクルシステムにおいて、多くの仕事ができることを意味している。言い換えると、大きな Q を有する場合は、少量の作動媒体で目的とする性能が得られることを表しており、熱サイクルシステムの小型化が可能となる。

10

【0041】

また、実施形態の作動媒体における相対冷凍能力 (RQR_{410A}) および相対成績係数 (RCOP_{R410A}) は、上記 (B-1) の条件を満たした上で、相対冷凍能力 (RQR_{410A}) については、0.820 以上が好ましく、相対成績係数 (RCOP_{R410A}) については、0.960 以上が好ましい。より好ましくは、相対冷凍能力 (RQR_{410A}) については、0.950 以上であり、相対成績係数 (RCOP_{R410A}) については、0.980 以上である。

20

【0042】

(C) 相対圧力 (RDP_{R410A})

相対圧力 (RDP_{R410A}) は、作動媒体の装置に対する負荷を、代替の対象としての R410A の装置への負荷との相対比較により示す指標である。相対圧力 (RDP_{R410A}) は、下記式 (Z) に示されるとおり、上記温度条件 (T) の基準冷凍サイクルを、作動媒体 (検体) を用いて運転した場合の圧縮機吐出ガス圧力 (DP_{検体}) の、R410A で運転した場合の圧縮機吐出ガス圧力 (DP_{R410A}) に対する比の値で示される。

30

【0043】

【数4】

$$\text{相対圧力}(RDP_{R410A}) = \frac{\text{検体の圧縮機吐出ガス圧力}(DP_{\text{検体}})}{R410A\text{の圧縮機吐出ガス圧力}(DP_{R410A})} \quad \dots (Z)$$

【0044】

上に説明したとおり圧縮機吐出ガス圧力は、上記温度条件 (T) の基準冷凍サイクルにおける最高圧力を示し、この値をもとに、作動媒体を用いて実際に冷凍・冷蔵機器や空調機器等の熱サイクルシステムを稼働させたときの装置への圧力負荷の程度が想定できる。

40

【0045】

本発明の実施形態の作動媒体は、(C-1) で示されるとおり、相対圧力 (RDP_{R410A}) が 1.100 以下である。実施形態の作動媒体の相対圧力 (RDP_{R410A}) が 1.100 以下であれば、該作動媒体を使用して所定の条件下、所定の装置を用いて熱サイクルシステムを稼働させた場合に、R410A を用いて同条件で同装置により熱サイクルシステムを稼働させた場合と比べて、装置への圧力負荷が増加することはほとんどない。すなわち、(C-1) の条件を満たすことで、作動媒体として R410A を使用している装置に対して、特に設計変更なしに実施形態の作動媒体を使用することが概ね可能である。

【0046】

実施形態の作動媒体の相対圧力 (RDP_{R410A}) は、好ましくは 1.000 以下であ

50

る。実施形態の作動媒体における相対圧力（ RDP_{R410A} ）の下限については、特に制限されない。

【0047】

(D) 燃焼下限

燃焼下限とは、作動媒体が空気と混合した際に、所定の条件で燃焼可能となる、作動媒体と空気の全量に対する作動媒体の体積濃度（％）の範囲、すなわち燃焼範囲の下限値である。本発明において燃焼範囲は高圧ガス保安法におけるA法に準拠して測定される燃焼範囲とする。

【0048】

高圧ガス保安法におけるA法に準拠して測定するとは、高圧ガス保安法におけるA法により測定されることを含み、該方法以外の方法、例えば、該方法に代替することが認められる範囲に変更された測定方法により測定されることを含む。

10

【0049】

作動媒体が単一の化合物からなる場合、燃焼下限は上記例示した測定方法による文献値を引用してもよい。また、作動媒体が混合物である場合、上記例示した測定方法により実測してもよく、該作動媒体を構成する個々の化合物の燃焼下限を用いて、それらのモル組成による加重平均として算出してもよい。

【0050】

本発明の実施形態の作動媒体は、(D-1)で示されるとおり、燃焼下限が5体積％以上である。実施形態の作動媒体の燃焼下限が5体積％以上、すなわち、(D-1)の条件を満たすことで、例えば、冷凍・冷蔵機器や空調機器から作動媒体の漏えいが生じた場合等にも、通常的环境において、プロパン、ブタン、イソブタンといった炭化水素冷媒のような強燃性を有することなく、所定の措置で対応することができる。

20

【0051】

実施形態の作動媒体の燃焼下限は、好ましくは7％以上であり、10％以上がより好ましい。特に実施形態の作動媒体は燃焼範囲を有しないことが好ましい。実施形態の作動媒体が燃焼範囲を有する場合の上限については、特に制限されない。ただし、高圧ガス保安法の可燃性ガスとならない点を考慮すると、燃焼下限が10％以上、かつ、燃焼範囲の上限と下限の差が20％以上であることが好ましい。

【0052】

(E) 自己分解性

本発明の実施形態の作動媒体は、自己分解性を有しない。すなわち、実施形態の作動媒体は、(E-1)に示すとおり、高圧ガス保安法における燃焼範囲測定のためのA法に準拠する設備による0.98MPaG、250の条件下での燃焼試験において、圧力が2.00MPaGを超えることがない。すなわち、この燃焼試験において、実質的に温度および圧力に変化を与えない特性を有する。

実施形態の作動媒体は(E-1)の条件を満たすことにより、冷凍・冷蔵機器や空調機器等の熱サイクルシステムにおいて、特別な措置を施さなくとも長期稼働における安定運転状態の確保等、継続した安定使用が可能である。

30

【0053】

本発明における作動媒体の(E)自己分解性の評価は、具体的には、高圧ガス保安法における個別通達においてハロゲンを含むガスを混合したガスにおける燃焼範囲を測定する設備として推奨されているA法に準拠した設備を用い以下の方法で行う。

40

【0054】

外部より所定の温度(250)に制御された内容積650cm³の球形耐圧容器内に検体(作動媒体)を所定圧力(ゲージ圧で0.98MPa)まで封入した後、内部に設置された白金線を溶断することにより約30Jのエネルギーを印加する。印加後に発生する耐圧容器内の温度と圧力変化を測定することにより自己分解反応の有無を確認する。

【0055】

上記印加の前に比べて印加後に、著しい圧力上昇および温度上昇が認められた場合に自

50

己分解反応あり、すなわち、検体（作動媒体）は自己分解性を有すると判断する。反対に、上記印加の前後で、著しい圧力および温度の上昇が認められない場合に自己分解反応なし、すなわち、検体（作動媒体）は自己分解性を有しないと判断する。

【0056】

なお、本発明において、初期圧力の0.98MPaGに著しい圧力上昇がないとは、印加後の圧力が0.98MPaG~2.00MPaの範囲内にある場合をいう。また、初期温度の250に上昇がないとは、印加後の温度が250~260の範囲にある場合をいう。

【0057】

以上説明した本発明の実施形態の作動媒体の特性を以下の表1にまとめる。表1において、行は特性を評価する物性の項目（A）~（E）であり、列は物性値（1）~（4）である。表1において、各（A）~（E）の物性において、それぞれ（1）が必須の要件、（2）が好ましい範囲、（3）がより好ましい範囲、（4）が特に好ましい範囲を示す。表1において、（A）行（GWP）の（1）列の範囲（300未満）が上記（A-1）の要件に相当する。同様に、表1の（B）~（E）行と（1）列の範囲が（B-1）~（E-1）に相当する。

10

【0058】

【表1】

物性/条件	(1)	(2)	(3)	(4)
(A)GWP	<300	≤250	≤200	≤150
(B)相対サイクル性能(対R410A)	≥0.820	≥0.900	≥0.950	≥1.000
(C)相対圧力(RDP _{R410A})	≤1.100	≤1.000	≤0.900	≤0.820
(D)燃焼下限[vol%]	≥5	≥7	≥10	燃焼範囲なし
(E)自己分解性	なし			

20

【0059】

本発明の実施形態の作動媒体は、表1における（A）-（1）、（B）-（1）、（C）-（1）、（D）-（1）および（E）-（1）の条件を満足することが必須である。それ以外は、各項目（A）~（E）における各レベル（2）から（4）での組合せに特に制限はない。なお、最も好ましいのは（A）-（4）、（B）-（4）、（C）-（2）、（D）-（4）、（E）-（1）の全ての条件を満足する作動媒体である。

30

【0060】

本発明の熱サイクル用作動媒体が適用される熱サイクルシステムとしては、凝縮器や蒸発器等の熱交換器による熱サイクルシステムが特に制限なく用いられる。熱サイクルシステム、例えば、冷凍サイクルにおいては、気体の作動媒体を圧縮機で圧縮し、凝縮器で冷却して圧力が高い液体をつくり、膨張弁で圧力を下げ、蒸発器で低温気化させて気化熱で熱を奪う機構を有する。

40

【0061】

<作動媒体の組成>

上記の本発明の熱サイクル用作動媒体は、上記（A-1）~（E-1）の全ての条件を満足する作動媒体であれば、組成は特に限定されない。作動媒体は単一の化合物からなってもよく、混合物であってもよい。ただし、一般に知られる化合物で、単独で上記（A-1）~（E-1）の全ての条件を満足する化合物は知られていない。そこで、上記（A-1）~（E-1）の全ての条件を満足する実施形態の作動媒体を得る方法としては、例えば、以下のようにして作動媒体を構成する化合物の組み合わせを選択し、選択された各化合物の含有量を（A-1）~（E-1）の条件を満足するように調整する方法が挙げられ

50

る。

【0062】

本発明に係る作動媒体を構成しうる化合物の組み合わせとしては、(A-1)の条件を満足させるために、本質的にGWPが低く、単独で(A-1)の条件を満足するHFO(炭素-炭素二重結合を有するHFC)の少なくとも1種を含む化合物の組み合わせが好ましい。

【0063】

HFOとしては、例えば、HFO-1123、HFO-1132のシス体であるHFO-1132(Z)およびトランス体であるHFO-1132(E)、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)、2-フルオロプロペン(HFO-1261yf)、1,1,2-トリフルオロプロペン(HFO-1243yc)、トランス-1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(HFO-1225ye(E))、シス-1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(HFO-1225ye(Z))、トランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze(E))、シス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze(Z))、3,3,3-トリフルオロプロペン(HFO-1243zf)等が挙げられる。

【0064】

好ましくは、これらのHFOのなかから相対サイクル性能が高い化合物、例えば、(B-1)の条件を満足する、または他の化合物との組み合わせにより(B-1)の条件を満足しうる化合物を選択する。このような化合物としては、例えば、HFO-1123、HFO-1132(Z)、HFO-1132(E)等が挙げられる。

【0065】

なお、HFO-1123のGWPはIPCC第4次評価報告書に準じて測定された値として0.3である。また、HFO-1132(Z)、HFO-1132(E)のGWPはIPCC第4次評価報告書に記載がなく、他のHFOのGWP、例えば、HFO-1234ze(E)、HFO-1234ze(Z)の6、HFO-1234yfの4等からそのGWPは10以下と想定できる。

【0066】

表2に、HFO-1123、HFO-1132(Z)およびHFO-1132(E)の(A)~(E)の物性値を実施形態の作動媒体が満足すべき条件の(A-1)~(E-1)と共に示す。また、実施形態の作動媒体が代替の対象とするR410Aの(A)~(E)の物性値を併せて示す。

【0067】

【表2】

化合物	GWP	相対サイクル性能 (対R410A)	相対圧力 (RDP_{R410A})	燃焼下限 (体積%)	自己分解性
作動媒体	<300	≥ 0.820	≤ 1.100	≥ 5	なし
R410A	2088	1.000	1.000	燃焼範囲なし	なし
HFO-1123	0.3	1.056	1.242	6.3 ¹⁾	あり
HFO-1132(E)	≤ 10	0.917	0.834	4 ¹⁾	あり
HFO-1132(Z)	≤ 10	0.515	0.409	4 ¹⁾	あり

【0068】

表2から、HFO-1123、HFO-1132(Z)およびHFO-1132(E)において、実施形態の作動媒体として満足すべき値に達成していない物性がある。これらの物性値を考慮に入れて、HFO-1123、HFO-1132(Z)およびHFO-1132(E)において、すでに満足している物性については、実施形態の作動媒体の範

圏外とならないように保持しながら、実施形態の作動媒体として満足すべき値に達成していない物性を補うことが可能な化合物との組み合わせを行う。このような化合物としては、例えば、HFO - 1 1 2 3、HFO - 1 1 3 2 (Z)、HFO - 1 1 3 2 (E) 以外のHFOおよびHFC等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

HFO - 1 1 2 3、HFO - 1 1 3 2 (Z) およびHFO - 1 1 3 2 (E) 等と組み合わせるHFOとしては、相対サイクル性能が一定以上のレベルにあり、相対圧力 (R D P _{R 4 1 0 A}) が低く、自己分解性を有しないHFOが好ましい。具体的には、HFO - 1 2 3 4 z e (E)、HFO - 1 2 3 4 z e (Z)、HFO - 1 2 3 4 y f 等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

HFCとしては、上記HFOとの混合物としての作動媒体として、特にGWPを (A - 1) の範囲にとどめる観点、および、相対サイクル性能を (B - 1) の範囲とする観点から、適宜選択されることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

HFCとしては、HFC - 3 2、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン (HFC - 1 2 5)、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、ヘプタフルオロシクロペンタン等が挙げられる。上記観点からHFC - 3 2、1, 1 - ジフルオロエタン (HFC - 1 5 2 a)、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン (HFC - 1 3 4)、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (HFC - 1 3 4 a) が好ましい。

【 0 0 7 2 】

上記HFO - 1 1 2 3、HFO - 1 1 3 2 (Z) およびHFO - 1 1 3 2 (E) 等と組み合わせるHFCとしては、GWPが比較的 low、例えば1500以下であり、相対サイクル性能が高いおよび/または相対圧力 (R D P _{R 4 1 0 A}) が低く、自己分解性を有しないHFCが好ましい。具体的には、HFC - 3 2、HFC - 1 3 4 a 等が挙げられ、特にHFC - 3 2 が好ましい。

【 0 0 7 3 】

表3に、HFO - 1 2 3 4 z e (E)、HFO - 1 2 3 4 y f、HFC - 3 2 およびHFC - 1 3 4 a の (A) ~ (E) の物性値を、実施形態の作動媒体が満足すべき条件の (A - 1) ~ (E - 1) と共に示す。また、実施形態の作動媒体が代替の対象とするR410Aの (A) ~ (E) の物性値を併せて示す。

【 0 0 7 4 】

【表3】

化合物	GWP	相対サイクル性能 (対R410A)	相対圧力 (RDP _{R410A})	燃焼下限 (体積%)	自己分解性
作動媒体	<300	≥0.820	≤1.100	≥5	なし
R410A	2088	1.000	1.000	燃焼範囲なし	なし
HFO-1234yf	4	0.441	0.427	6.3 ²⁾	なし
HFO-1234ze(E)	6	0.364	0.327	7.0 ²⁾	なし
HFC-32	675	1.118	1.047	13.4 ¹⁾	なし
HFC-134a	1430	0.481	0.427	燃焼範囲なし	なし

【 0 0 7 5 】

なお、表2、3において、燃焼下限における、1) は高圧ガス保安法におけるA法により測定された実測値、2) は高圧ガス保安法におけるA法により測定された文献値である。

【 0 0 7 6 】

HFO - 1 1 2 3、HFO - 1 1 3 2 (Z) およびHFO - 1 1 3 2 (E) は、それぞ

れ単体で用いると自己分解性を有することから、作動媒体全量に対するHFO-1123、HFO-1132(Z)またはHFO-1132(E)の割合は、それぞれの化合物において少なくとも自己分解性を有しない割合とする。

【0077】

(A-1)～(E-1)を満足する実施形態の作動媒体において、HFO-1123を用いる場合の好ましい化合物の組み合わせとしては、以下の組み合わせが挙げられる。なお、以下の説明における質量%は、作動媒体全体を100質量%とした時の質量%である。

【0078】

(i-1) HFO-1123の55～62質量%とHFO-1234yfの38～45質量%

10

(i-2) HFO-1123の10～70質量%とHFO-1234yfの10～50質量%とHFC-32の10～40質量%

(i-3) HFO-1123の20～50質量%とHFO-1234ze(E)の20～40質量%とHFC-32の10～40質量%

【0079】

なお、(A-1)～(E-1)を満足するかぎり、HFO-1123と、HFO-1234yfと、HFO-1234ze(E)と、HFC-32とを所定の割合で組み合わせて本発明の作動媒体とすることも可能である。さらに、(A-1)～(E-1)を満足するかぎり、HFO-1123と、上記(i-1)～(i-3)で組み合わせた以外のHFOやHFCを組み合わせて本発明の作動媒体とすることも可能である。

20

【0080】

(A-1)～(E-1)を満足する実施形態の作動媒体において、HFO-1132(Z)を用いる場合の好ましい化合物の組み合わせとしては、以下の組み合わせが挙げられる。なお、以下の説明における質量%は、作動媒体全体を100質量%とした時の質量%である。

【0081】

(ii-1) HFO-1132(Z)の60～70質量%とHFC-32の30～40質量%

(ii-2) HFO-1132(Z)の20～40質量%とHFO-1234yfの20～40質量%とHFC-32の40～44質量%

【0082】

30

(A-1)～(E-1)を満足するかぎり、HFO-1132(Z)と上記(ii-1)、(ii-2)で組み合わせた以外の、HFOやHFCとを組み合わせて本発明の作動媒体とすることも可能である。

【0083】

(A-1)～(E-1)を満足する実施形態の作動媒体において、HFO-1132(E)を用いる場合の好ましい化合物の組み合わせとしては、以下の組み合わせが挙げられる。なお、以下の説明における質量%は、作動媒体全体を100質量%とした時の質量%である。

【0084】

(iii-1) HFO-1132(E)の60～70質量%とHFC-32の30～40質量%

40

(iii-2) HFO-1132(E)の20～70質量%とHFO-1234yfの10～40質量%とHFC-32の20～40質量%

【0085】

なお、(A-1)～(E-1)を満足するかぎり、HFO-1132(E)と、上記(iii-1)～(iii-3)で組み合わせた以外のHFOやHFCを組み合わせて本発明の作動媒体とすることも可能である。

【0086】

また、(A-1)～(E-1)を満足するかぎり、上に例示したHFO-1123、HFO-1132(Z)およびHFO-1132(E)とそれ以外のHFOやHFCの組み

50

合わせた混合物に、さらに別のHFOやHFCを添加してもよい。

【0087】

(その他の成分)

実施形態の作動媒体においては、(A-1)~(E-1)を満足するかぎり、必要に応じてHFOやHFC以外の、HFOやHFCとともに気化、液化する他の成分等を共に用いてもよい。

【0088】

このようなHFOやHFC以外の成分(以下、その他成分という。)としては、二酸化炭素、炭化水素、クロロフルオロオレフィン(CFO)、ヒドロクロロフルオロオレフィン(HCFO)等が挙げられる。その他成分としては、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が小さい成分が好ましい。

10

【0089】

炭化水素としては、プロパン、プロピレン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン等が挙げられる。炭化水素は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0090】

上記作動媒体が炭化水素を含有する場合、その含有量は作動媒体の100質量%に対して10質量%未満であり、1~5質量%が好ましく、3~5質量%がさらに好ましい。炭化水素が下限値以上であれば、作動媒体への鉱物系冷凍機油の溶解性がより良好になる。

【0091】

CFOとしては、クロロフルオロプロペン、クロロフルオロエチレン等が挙げられる。作動媒体のサイクル性能を大きく低下させることなく作動媒体の燃焼性を抑えやすい点から、CFOとしては、1,1-ジクロロ-2,3,3-テトラフルオロプロペン(CFO-1214ya)、1,3-ジクロロ-1,2,3,3-テトラフルオロプロペン(CFO-1214yb)、1,2-ジクロロ-1,2-ジフルオロエチレン(CFO-1112)が好ましい。CFOは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0092】

作動媒体がCFOを含有する場合、その含有量は作動媒体の100質量%に対して10質量%未満であり、1~8質量%が好ましく、2~5質量%がさらに好ましい。CFOの含有量が下限値以上であれば、作動媒体の燃焼性を抑制しやすい。CFOの含有量が上限値以下であれば、良好なサイクル性能が得られやすい。

30

【0093】

HCFOとしては、ヒドロクロロフルオロプロペン、ヒドロクロロフルオロエチレン等が挙げられる。作動媒体のサイクル性能を大きく低下させることなく作動媒体の燃焼性を抑えやすい点から、HCFOとしては、1-クロロ-2,3,3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224yd)、1-クロロ-1,2-ジフルオロエチレン(HCFO-1122)が好ましい。HCFOは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0094】

上記作動媒体がHCFOを含む場合、作動媒体100質量%中のHCFOの含有量は、10質量%未満であり、1~8質量%が好ましく、2~5質量%がさらに好ましい。HCFOの含有量が下限値以上であれば、作動媒体の燃焼性を抑制しやすい。HCFOの含有量が上限値以下であれば、良好なサイクル性能が得られやすい。

40

【0095】

本発明の熱サイクルシステム用組成物に用いる作動媒体が上記のようなその他成分を含有する場合、作動媒体におけるその他成分の合計含有量は、作動媒体100質量%に対して10質量%未満であり、8質量%以下が好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。

【0096】

[熱サイクルシステム用組成物]

50

本発明の作動媒体は、熱サイクルシステムへの適用に際して、通常、冷凍機油と混合して本発明の熱サイクルシステム用組成物として使用することができる。本発明の作動媒体と冷凍機油を含む本発明の熱サイクルシステム用組成物は、これら以外にさらに、安定剤、漏れ検出物質等の公知の添加剤を含有してもよい。

【0097】

<冷凍機油>

冷凍機油としては、従来からハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステム用組成物に用いられる公知の冷凍機油が特に制限なく採用できる。冷凍機油として具体的には、含酸素系合成油（エステル系冷凍機油、エーテル系冷凍機油等）、フッ素系冷凍機油、鉱物系冷凍機油、炭化水素系合成油等が挙げられる。

10

【0098】

エステル系冷凍機油としては、二塩基酸エステル油、ポリオールエステル油、コンプレックスエステル油、ポリオール炭酸エステル油等が挙げられる。

【0099】

二塩基酸エステル油としては、炭素数5～10の二塩基酸（グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等）と、直鎖または分枝アルキル基を有する炭素数1～15の一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール等）とのエステルが好ましい。具体的には、グルタル酸ジトリデシル、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジトリデシル、セバシン酸ジ（3-エチルヘキシル）等が挙げられる。

20

【0100】

ポリオールエステル油としては、ジオール（エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1,7-ヘプタンジオール、1,12-ドデカンジオール等）または水酸基を3～20個有するポリオール（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、ペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物等）と、炭素数6～20の脂肪酸（ヘキサ酸、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、エイコサン酸、オレイン酸等の直鎖または分枝の脂肪酸、もしくは炭素原子が4級であるいわゆるネオ酸等）とのエステルが好ましい。

30

なお、これらのポリオールエステル油は、遊離の水酸基を有していてもよい。

【0101】

ポリオールエステル油としては、ヒンダードアルコール（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、ペンタエリスリトール等）のエステル（トリメチロールプロパントリペラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート等）が好ましい。

【0102】

コンプレックスエステル油とは、脂肪酸および二塩基酸と、一価アルコールおよびポリオールとのエステルである。脂肪酸、二塩基酸、一価アルコール、ポリオールとしては、上述と同様のものを用いることができる。

40

【0103】

ポリオール炭酸エステル油とは、炭酸とポリオールとのエステルである。

ポリオールとしては、上述と同様のジオールや上述と同様のポリオールが挙げられる。また、ポリオール炭酸エステル油としては、環状アルキレンカーボネートの開環重合体であってもよい。

【0104】

エーテル系冷凍機油としては、ポリビニルエーテル油やポリオキシアルキレン油が挙げ

50

られる。

【0105】

ポリビニルエーテル油としては、アルキルビニルエーテルなどのビニルエーテルモノマーを重合して得られたもの、ビニルエーテルモノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合して得られた共重合体がある。

ビニルエーテルモノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0106】

オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとしては、エチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、各種アルキル置換スチレン等が挙げられる。オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0107】

ポリビニルエーテル共重合体は、ブロックまたはランダム共重合体のいずれであってもよい。ポリビニルエーテル油は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0108】

ポリオキシアルキレン油としては、ポリオキシアルキレンモノオール、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールのアルキルエーテル化物、ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールのエステル化物等が挙げられる。

20

【0109】

ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールは、水酸化アルカリなどの触媒の存在下、水や水酸基含有化合物などの開始剤に炭素数2~4のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド等)を開環付加重合させる方法等により得られたものが挙げられる。また、ポリアルキレン鎖中のオキシアルキレン単位は、1分子中において同一であってもよく、2種以上のオキシアルキレン単位が含まれていてもよい。1分子中に少なくともオキシプロピレン単位が含まれることが好ましい。

【0110】

反応に用いる開始剤としては、水、メタノールやブタノール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタエリスリトール、グリセロール等の多価アルコールが挙げられる。

30

【0111】

ポリオキシアルキレン油としては、ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールの、アルキルエーテル化物やエステル化物が好ましい。また、ポリオキシアルキレンポリオールとしては、ポリオキシアルキレングリコールが好ましい。特に、ポリグリコール油と呼ばれる、ポリオキシアルキレングリコールの末端水酸基がメチル基等のアルキル基でキャップされた、ポリオキシアルキレングリコールのアルキルエーテル化物が好ましい。

40

【0112】

フッ素系冷凍機油としては、合成油(後述する鉱物油、ポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等。)の水素原子をフッ素原子に置換した化合物、ペルフルオロポリエーテル油、フッ素化シリコン油等が挙げられる。

【0113】

鉱物系冷凍機油としては、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られた冷凍機油留分を、精製処理(溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、白土処理等)を適宜組み合わせる精製したパラフィン系鉱物油、ナフテン系鉱物油等が挙げられる。

【0114】

50

炭化水素系合成油としては、ポリ - オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等が挙げられる。

【0115】

冷凍機油は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

冷凍機油としては、作動媒体との相溶性の点から、ポリオールエステル油、ポリビニルエーテル油およびポリグリコール油から選ばれる1種以上が好ましい。

【0116】

熱サイクルシステム用組成物における、冷凍機油の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体100質量部に対して、10～100質量部が好ましく、20～50質量部がより好ましい。

10

【0117】

<その他任意成分>

熱サイクルシステム用組成物が任意に含有する安定剤は、熱および酸化に対する作動媒体の安定性を向上させる成分である。安定剤としては、従来からハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステムに用いられる公知の安定剤、例えば、耐酸化性向上剤、耐熱性向上剤、金属不活性剤等が特に制限なく採用できる。

【0118】

耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤としては、N, N' - ジフェニルフェニレンジアミン、p - オクチルジフェニルアミン、p, p' - ジオクチルジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、N - (p - ドデシル) フェニル - 2 - ナフチルアミン、ジ - 1 - ナフチルアミン、ジ - 2 - ナフチルアミン、N - アルキルフェノチアジン、6 - (t - ブチル) フェノール、2, 6 - ジ - (t - ブチル) フェノール、4 - メチル - 2, 6 - ジ - (t - ブチル) フェノール、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)等が挙げられる。耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0119】

金属不活性剤としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2 -メルカプトベンズチアゾール、2, 5 -ジメチルカプトチアジアゾール、サリシリジン - プロピレンジアミン、ピラゾール、ベンゾトリアゾール、トルトリアゾール、2 -メチルベンズアミダゾール、3, 5 -ジメチルピラゾール、メチレンビス - ベンゾトリアゾール、有機酸またはそれらのエステル、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、有機酸または無機酸のアミン塩、複素環式窒素含有化合物、アルキル酸ホスフェートのアミン塩またはそれらの誘導体等が挙げられる。

30

【0120】

熱サイクルシステム用組成物における、安定剤の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体100質量部に対して、5質量部以下が好ましく、1質量部以下がより好ましい。

【0121】

熱サイクルシステム用組成物が任意に含有する漏れ検出物質としては、紫外線蛍光染料、臭気ガスや臭いマスキング剤等が挙げられる。

40

紫外線蛍光染料としては、米国特許第4249412号明細書、特表平10 - 502737号公報、特表2007 - 511645号公報、特表2008 - 500437号公報、特表2008 - 531836号公報に記載されたもの等、従来、ハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステムに用いられる公知の紫外線蛍光染料が挙げられる。

【0122】

臭いマスキング剤としては、特表2008 - 500437号公報、特表2008 - 531836号公報に記載されたもの等、従来からハロゲン化炭化水素からなる作動媒体とともに、熱サイクルシステムに用いられる公知の香料が挙げられる。

【0123】

50

漏れ検出物質を用いる場合には、作動媒体への漏れ検出物質の溶解性を向上させる可溶化剤を用いてもよい。

【0124】

可溶化剤としては、特表2007-511645号公報、特表2008-500437号公報、特表2008-531836号公報に記載されたもの等が挙げられる。

【0125】

熱サイクルシステム用組成物における、漏れ検出物質の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体100質量部に対して、2質量部以下が好ましく、0.5質量部以下がより好ましい。

【0126】

[熱サイクルシステム]

本発明の熱サイクルシステムは、本発明の熱サイクルシステム用組成物を用いたシステムである。本発明の熱サイクルシステムは、凝縮器で得られる温熱を利用するヒートポンプシステムであってもよく、蒸発器で得られる冷熱を利用する冷凍サイクルシステムであってもよい。

【0127】

本発明の熱サイクルシステムとして、具体的には、冷凍・冷蔵機器、空調機器、発電システム、熱輸送装置および二次冷却機等が挙げられる。なかでも、本発明の熱サイクルシステムは、より高温の作動環境でも安定してかつ安全に熱サイクル性能を発揮できるため、屋外等に設置されることが多い空調機器として用いられることが好ましい。また、本発明の熱サイクルシステムは、冷凍・冷蔵機器として用いられることも好ましい。

【0128】

空調機器として、具体的には、ルームエアコン、パッケージエアコン（店舗用パッケージエアコン、ビル用パッケージエアコン、設備用パッケージエアコン等）、ガスエンジンヒートポンプ、列車空調装置、自動車用空調装置等が挙げられる。

【0129】

冷凍・冷蔵機器として、具体的には、ショーケース（内蔵型ショーケース、別置型ショーケース等）、業務用冷凍・冷蔵庫、自動販売機、製氷機等が挙げられる。

【0130】

発電システムとしては、ランキンサイクルシステムによる発電システムが好ましい。

発電システムとして、具体的には、蒸発器において地熱エネルギー、太陽熱、50～200程度の中～高温域廃熱等により作動媒体を加熱し、高温高压状態の蒸気となった作動媒体を膨張機にて断熱膨張させ、該断熱膨張によって発生する仕事によって発電機を駆動させ、発電を行うシステムが例示される。

【0131】

また、本発明の熱サイクルシステムは、熱輸送装置であってもよい。熱輸送装置としては、潜熱輸送装置が好ましい。

【0132】

潜熱輸送装置としては、装置内に封入された作動媒体の蒸発、沸騰、凝縮等の現象を利用して潜熱輸送を行うヒートパイプおよび二相密閉型熱サイフォン装置が挙げられる。ヒートパイプは、半導体素子や電子機器の発熱部の冷却装置等、比較的小型の冷却装置に適用される。二相密閉型熱サイフォンは、ウィッグを必要とせず構造が簡単であることから、ガス-ガス型熱交換器、道路の融雪促進および凍結防止等に広く利用される。

【0133】

なお、熱サイクルシステムの稼働に際しては、水分の混入や、酸素等の不凝縮性気体の混入による不具合の発生を避けるために、これらの混入を抑制する手段を設けることが好ましい。

【0134】

熱サイクルシステム内に水分が混入すると、特に低温で使用される際に問題が生じる場合がある。例えば、キャピラリーチューブ内の氷結、作動媒体や冷凍機油の加水分解、

10

20

30

40

50

サイクル内で発生した酸成分による材料劣化、コンタミナツの発生等の問題が発生する。特に、冷凍機油がポリグリコール油、ポリオールエステル油等である場合は、吸湿性が極めて高く、また、加水分解反応を生じやすく、冷凍機油としての特性が低下し、圧縮機の長期信頼性を損なう大きな原因となる。したがって、冷凍機油の加水分解を抑えるためには、熱サイクルシステム内の水分濃度を制御する必要がある。

【 0 1 3 5 】

熱サイクルシステム内の水分濃度を制御する方法としては、乾燥剤（シリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト等）等の水分除去手段を用いる方法が挙げられる。乾燥剤は、液状の熱サイクルシステム用組成物と接触させることが、脱水効率の点で好ましい。例えば、凝縮器 1 2 の出口、または蒸発器 1 4 の入口に乾燥剤を配置して、熱サイクルシステム用組成物と接触させることが好ましい。

10

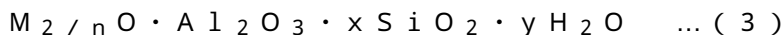
【 0 1 3 6 】

乾燥剤としては、乾燥剤と熱サイクルシステム用組成物との化学反応性、乾燥剤の吸湿能力の点から、ゼオライト系乾燥剤が好ましい。

【 0 1 3 7 】

ゼオライト系乾燥剤としては、従来の鉱物系冷凍機油に比べて吸湿量の高い冷凍機油を用いる場合には、吸湿能力に優れる点から、下式（ 3 ）で表される化合物を主成分とするゼオライト系乾燥剤が好ましい。

【 0 1 3 8 】



20

ただし、M は、Na、K 等の 1 族の元素または Ca 等の 2 族の元素であり、n は、M の原子価であり、x、y は、結晶構造にて定まる値である。M を変化させることにより細孔径を調整できる。

【 0 1 3 9 】

乾燥剤の選定においては、細孔径および破壊強度が重要である。

熱サイクルシステム用組成物が含有する作動媒体の分子径よりも大きい細孔径を有する乾燥剤を用いた場合、作動媒体が乾燥剤中に吸着され、その結果、作動媒体と乾燥剤との化学反応が生じ、不凝縮性気体の生成、乾燥剤の強度の低下、吸着能力の低下等の好ましくない現象を生じることとなる。

【 0 1 4 0 】

30

したがって、乾燥剤としては、細孔径の小さいゼオライト系乾燥剤を用いることが好ましい。特に、細孔径が 3 . 5 オングストローム以下である、ナトリウム・カリウム A 型の合成ゼオライトが好ましい。作動媒体の分子径よりも小さい細孔径を有するナトリウム・カリウム A 型合成ゼオライトを適用することによって、作動媒体を吸着することなく、熱サイクルシステム内の水分のみを選択的に吸着除去できる。言い換えると、作動媒体の乾燥剤への吸着が起こりにくいことから、熱分解が起こりにくくなり、その結果、熱サイクルシステムを構成する材料の劣化やコンタミナツの発生を抑制できる。

【 0 1 4 1 】

ゼオライト系乾燥剤の大きさは、小さすぎると熱サイクルシステムの弁や配管細部への詰まりの原因となり、大きすぎると乾燥能力が低下するため、約 0 . 5 ~ 5 mm が好ましい。形状としては、粒状または円筒状が好ましい。

40

【 0 1 4 2 】

ゼオライト系乾燥剤は、粉末状のゼオライトを結合剤（ベントナイト等。）で固めることにより任意の形状とすることができる。ゼオライト系乾燥剤を主体とするかぎり、他の乾燥剤（シリカゲル、活性アルミナ等。）を併用してもよい。

熱サイクルシステム用組成物に対するゼオライト系乾燥剤の使用割合は、特に限定されない。

【 0 1 4 3 】

さらに、熱サイクルシステム内に不凝縮性気体が混入すると、凝縮器や蒸発器における熱伝達の不良、作動圧力の上昇という悪影響をおよぼすため、極力混入を抑制する必要がある。

50

ある。特に、不凝縮性気体の一つである酸素は、作動媒体や冷凍機油と反応し、分解を促進する。

【0144】

不凝縮性気体濃度は、作動媒体の気相部において、作動媒体に対する容積割合で1.5体積%以下が好ましく、0.5体積%以下が特に好ましい。

【0145】

以上説明した本発明の熱サイクルシステムにあつては、本発明の作動媒体を用いることで、安全性が高く、地球温暖化への影響を抑えつつ、実用上十分なサイクル性能が得られるとともに、温度勾配に係る問題も殆どない。

【実施例1】

【0146】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

なお、以下の実施例および比較例において、GWPおよび燃焼下限はそれぞれ上記の方法にしたがって各化合物単体の値を用いて計算により求めた。各化合物単体の値としては、上記表2、表3および下記表4に示す値を用いた。

【0147】

【表4】

化合物	GWP	燃焼範囲	
		燃焼下限 (体積%)	引用元
HFO-1243zf	9	4.7	A法公知値
HCFO-1122	<10	13	A法実測値
HCFO-1224yd	<10	燃焼範囲なし	A法実測値
プロパン	3	2.1	A法公知値
ブタン	8.4	1.8	A法公知値
イソブタン	8.4	1.8	A法公知値

【0148】

[実施例1~22]

実施例1~22において、HFO-1123と、HFO-1234yf、HFC-32およびHFO-1234ze(E)の少なくとも1種と、を表5~7に示す割合で混合した作動媒体を作製し、上記の方法で、(A)GWP、(B)相対サイクル性能(対R410A)、(C)相対圧力(RDPR410A)、(D)燃焼下限、(E)自己分解性を測定、算出、判定した。結果を表5~7に示す。

【0149】

10

20

30

40

50

【表 5】

実施例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1123	HFO-1234yf	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
1	60	40	2	0.845	0.934	6.3	無

【 0 1 5 0 】

【表 6】

実施例	作動媒体組成[質量%]			特性				
	HFO-1123	HFO-1234yf	HFC-32	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
2	60	30	10	69	0.924	1.018	6.9	無
3	50	40	10	69	0.870	0.933	6.9	無
4	70	10	20	136	1.056	1.178	7.4	無
5	50	30	20	136	0.944	1.010	7.5	無
6	40	40	20	137	0.889	0.925	7.6	無
7	30	50	20	137	0.832	0.841	7.6	無
8	40	30	30	204	0.959	0.996	8.2	無
9	30	40	30	204	0.902	0.912	8.2	無
10	20	50	30	205	0.842	0.829	8.3	無
11	40	20	40	271	1.025	1.061	8.8	無
12	30	30	40	271	0.968	0.978	8.9	無
13	20	40	40	272	0.909	0.894	9.0	無
14	10	50	40	272	0.846	0.812	9.1	無

【 0 1 5 1 】

【表 7】

実施例	作動媒体組成[質量%]			特性				
	HFO-1123	HFO-1234ze (E)	HFC-32	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
15	50	40	10	70	0.832	0.842	7.1	無
16	50	30	20	137	0.909	0.940	7.7	無
17	40	40	20	138	0.849	0.845	7.8	無
18	40	30	30	204	0.923	0.934	8.4	無
19	30	40	30	205	0.861	0.840	8.6	無
20	40	20	40	271	0.996	1.020	9.0	無
21	30	30	40	272	0.931	0.923	9.1	無
22	20	40	40	272	0.867	0.831	9.3	無

10

20

30

40

50

【 0 1 5 2 】

[実施例 2 3 ~ 2 6]

実施例 2 3 ~ 2 6 において、H F O - 1 1 3 2 (Z) と、H F O - 1 2 3 4 y f および H F C - 3 2 の少なくとも 1 種と、を表 8、9 に示す割合で混合した作動媒体を作製し、上記の方法で、(A) G W P、(B) 相対サイクル性能 (対 R 4 1 0 A)、(C) 相対圧力 (R D P R 4 1 0 A)、(D) 燃焼下限、(E) 自己分解性を測定、算出、判定した。結果を表 8、9 に示す。

【 0 1 5 3 】

【 表 8 】

実施例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1132(Z)	HFC-32	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
23	70	30	210	1.041	1.010	5.3	無
24	60	40	276	1.072	1.048	5.8	無

10

【 0 1 5 4 】

【 表 9 】

実施例	作動媒体組成[質量%]			特性				
	HFO-1132(Z)	HFC-32	HFO-1234yf	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
25	20	40	40	274	0.820	0.869	7.5	無
26	40	40	20	275	0.827	0.976	6.5	無

20

【 0 1 5 5 】

[実施例 2 7 ~ 3 4]

実施例 2 7 ~ 3 4 において、H F O - 1 1 3 2 (E) と、H F O - 1 2 3 4 y f および H F C - 3 2 の少なくとも 1 種と、を表 1 0、1 1 に示す割合で混合した作動媒体を作製し、上記の方法で、(A) G W P、(B) 相対サイクル性能 (対 R 4 1 0 A)、(C) 相対圧力 (R D P R 4 1 0 A)、(D) 燃焼下限、(E) 自己分解性を測定、算出、判定した。結果を表 1 0、1 1 に示す。

30

【 0 1 5 6 】

【 表 1 0 】

実施例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1132(E)	HFC-32	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
27	70	30	210	1.041	0.633	5.3	無
28	60	40	276	1.072	0.703	5.8	無

40

【 0 1 5 7 】

50

【表 1 1】

実施例	作動媒体組成[質量%]			特性				
	HFO-1132(E)	HFC-32	HFO-1234yf	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限(vol%)	自己分解性
29	20	40	40	274	0.896	0.753	7.5	無
30	40	20	40	141	0.858	0.620	5.7	無
31	40	40	20	275	0.992	0.738	6.5	無
32	60	20	20	142	0.945	0.595	5.1	無
33	60	30	10	209	1.011	0.651	5.5	無
34	70	20	10	142	0.979	0.579	5.0	無

10

【0158】

[比較例1～54]

比較例1～54において、HFOの少なくとも1種と、それ以外のHFO、HFC、炭化水素およびHCF Oの少なくとも1種と、を表12～20に示す割合で混合した作動媒体を作製し、上記の方法で、(A)GWP、(B)相対サイクル性能(対R410A)、(C)相対圧力(RDP_{R410A})、(D)燃焼下限、(E)自己分解性を測定、算出、判定した。結果を表12～20に示す。

20

【0159】

【表 1 2】

比較例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1123	HFC-32	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限(vol%)	自己分解性
1	90	10	68	1.085	1.256	6.8	有
2	80	20	135	1.109	1.256	7.4	有
3	70	30	203	1.128	1.246	8.0	無
4	60	40	270	1.141	1.227	8.6	無
5	50	50	338	1.148	1.204	9.3	無
6	40	60	405	1.150	1.176	10.0	無
7	30	70	473	1.147	1.146	10.8	無
8	20	80	540	1.141	1.114	11.6	無
9	10	90	608	1.131	1.081	12.5	無

30

40

【0160】

50

【表 1 3】

比較例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1123	HFO-1234ze(E)	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
10	90	10	1	0.992	1.138	6.3	有
11	80	20	1	0.927	1.033	6.4	有
12	70	30	2	0.866	0.93	6.5	有
13	60	40	3	0.808	0.832	6.5	無
14	50	50	3	0.750	0.739	6.6	無
15	40	60	4	0.685	0.653	6.6	無
16	30	70	4	0.611	0.570	6.7	無
17	20	80	5	0.529	0.490	6.8	無
18	10	90	5	0.443	0.410	6.9	無
19	8	92	6	0.427	0.394	6.9	無
20	6	94	6	0.410	0.377	6.9	無
21	4	96	6	0.394	0.361	7.0	無
22	2	98	6	0.379	0.344	7.0	無

【 0 1 6 1】

【表 1 4】

比較例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1234yf	HFC-32	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
23	90	10	71	0.538	0.513	6.8	無
24	80	20	138	0.628	0.591	7.4	無
25	70	30	205	0.708	0.663	8.0	無
26	60	40	272	0.780	0.730	8.6	無
27	50	50	340	0.846	0.792	9.3	無
28	40	60	407	0.907	0.851	10.0	無
29	30	70	474	0.965	0.905	10.8	無
30	20	80	541	1.020	0.956	11.6	無
31	10	90	608	1.071	1.003	12.5	無

【 0 1 6 2】

10

20

30

40

50

【表 1 5】

比較例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1234ze(E)	HFC-32	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限(vol%)	自己分解性
32	98	2	19	0.384	0.347	7.1	無
33	96	4	33	0.406	0.366	7.3	無
34	94	6	46	0.427	0.385	7.4	無
35	92	8	60	0.448	0.403	7.6	無
36	90	10	73	0.469	0.421	7.7	無
37	80	20	140	0.568	0.506	8.4	無
38	70	30	207	0.655	0.585	9.1	無
39	60	40	274	0.732	0.660	9.8	無
40	50	50	341	0.801	0.732	10.4	無
41	40	60	407	0.867	0.801	11.0	無
42	30	70	474	0.931	0.868	11.7	無
43	20	80	541	0.995	0.931	12.3	無
44	10	90	608	1.059	0.991	12.8	無

【0 1 6 3】

【表 1 6】

比較例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1123	プロパン	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限(vol%)	自己分解性
45	90	10	0	0.854	1.154	5.58	有
46	80	20	0	0.824	1.059	4.97	無

【0 1 6 4】

【表 1 7】

比較例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1123	ブタン	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限(vol%)	自己分解性
47	80	20	0	0.648	0.749	5.12	有
48	60	40	0	0.462	0.510	4.12	無

【0 1 6 5】

10

20

30

40

50

【表 18】

比較例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1123	イソブタン	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
49	80	20	0	0.696	0.846	5.12	有
50	60	40	0	0.572	0.599	4.12	無

【0166】

10

【表 19】

比較例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1123	HFO-1243zf	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
51	80	20	0	0.696	1.097	6.02	有
52	60	40	0	0.729	0.921	5.72	無

【0167】

20

【表 20】

比較例	作動媒体組成[質量%]		特性				
	HFO-1123	HFO-1122	GWP	相対サイクル性能	相対圧力	燃焼下限 (vol%)	自己分解性
53	60	20	0	0.639	0.744	7.7	有
54	40	40	0	0.525	0.561	8.8	無

【産業上の利用可能性】

30

【0168】

本発明の熱サイクルシステム用組成物および該組成物を用いた熱サイクルシステムは、冷凍・冷蔵機器（内蔵型ショーケース、別置型ショーケース、業務用冷凍・冷蔵庫、自動販売機、製氷機等）、空調機器（ルームエアコン、店舗用パッケージエアコン、ビル用パッケージエアコン、設備用パッケージエアコン、ガスエンジンヒートポンプ、列車用空調装置、自動車用空調装置等）、発電システム（廃熱回収発電等）、熱輸送装置（ヒートパイプ等）に利用できる。

なお、

日本特許出願 2014 - 017031号（2014年1月31日出願）、
 日本特許出願 2014 - 017967号（2014年1月31日出願）、
 日本特許出願 2014 - 030856号（2014年2月20日出願）、
 日本特許出願 2014 - 030857号（2014年2月20日出願）、
 日本特許出願 2014 - 033345号（2014年2月24日出願）、
 日本特許出願 2014 - 053765号（2014年3月17日出願）、
 日本特許出願 2014 - 055603号（2014年3月18日出願）、
 日本特許出願 2014 - 118163号（2014年6月6日出願）、
 日本特許出願 2014 - 118164号（2014年6月6日出願）、
 日本特許出願 2014 - 118165号（2014年6月6日出願）、
 日本特許出願 2014 - 118166号（2014年6月6日出願）、
 日本特許出願 2014 - 118167号（2014年6月6日出願）、

40

50

日本特許出願 2014 - 127744 号 (2014 年 6 月 20 日出願)、
日本特許出願 2014 - 127745 号 (2014 年 6 月 20 日出願)、
日本特許出願 2014 - 148347 号 (2014 年 7 月 18 日出願)、
日本特許出願 2014 - 148348 号 (2014 年 7 月 18 日出願)、
日本特許出願 2014 - 148350 号 (2014 年 7 月 18 日出願)、
日本特許出願 2014 - 187002 号 (2014 年 9 月 12 日出願)、
日本特許出願 2014 - 187003 号 (2014 年 9 月 12 日出願)、
日本特許出願 2014 - 187004 号 (2014 年 9 月 12 日出願)、
日本特許出願 2014 - 187005 号 (2014 年 9 月 12 日出願)、および、
日本特許出願 2014 - 187006 号 (2014 年 9 月 12 日出願)
の明細書、特許請求の範囲、要約書および図面の全内容をここに引用し、本発明の明細書
の開示として、取り入れるものである。

10

【符号の説明】

【0169】

10 ... 冷凍サイクルシステム、11 ... 圧縮機、12 ... 凝縮器、13 ... 膨張弁、14 ... 蒸
発器、15, 16 ... ポンプ。

20

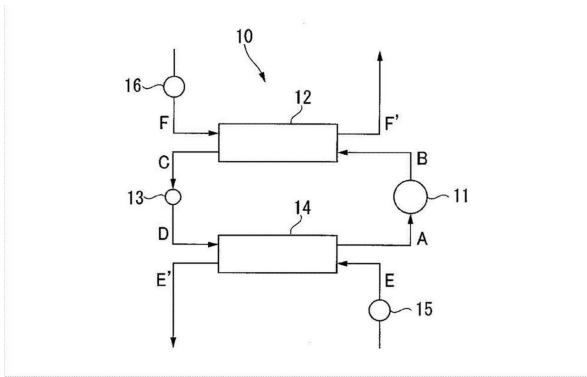
30

40

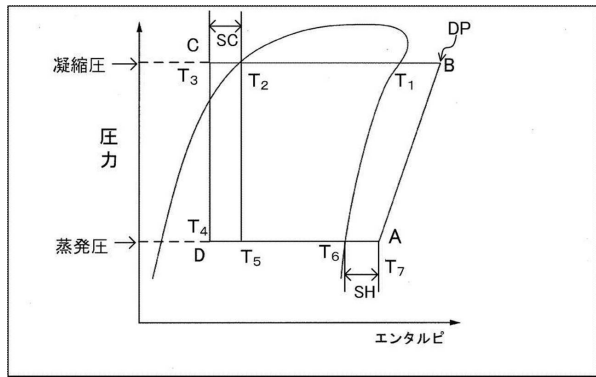
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-30856(P2014-30856)

(32)優先日 平成26年2月20日(2014.2.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-30857(P2014-30857)

(32)優先日 平成26年2月20日(2014.2.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-33345(P2014-33345)

(32)優先日 平成26年2月24日(2014.2.24)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-53765(P2014-53765)

(32)優先日 平成26年3月17日(2014.3.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-55603(P2014-55603)

(32)優先日 平成26年3月18日(2014.3.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-118163(P2014-118163)

(32)優先日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-118164(P2014-118164)

(32)優先日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-118165(P2014-118165)

(32)優先日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-118166(P2014-118166)

(32)優先日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-118167(P2014-118167)

(32)優先日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-127744(P2014-127744)

(32)優先日 平成26年6月20日(2014.6.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-127745(P2014-127745)

(32)優先日 平成26年6月20日(2014.6.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-148347(P2014-148347)

(32)優先日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-148348(P2014-148348)

(32)優先日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-148350(P2014-148350)

(32)優先日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-187002(P2014-187002)

(32)優先日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-187003(P2014-187003)

(32)優先日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-187004(P2014-187004)

(32)優先日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-187005(P2014-187005)

(32)優先日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2014-187006(P2014-187006)

(32)優先日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 上野 勝也

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 田中 俊幸

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 岡本 秀一

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 大塚 哲央

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 門脇 宣伸

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 野上 達弘

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 白川 大祐

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

(72)発明者 高木 洋一

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

-
- (72)発明者 荒井 豪明
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 AGC株式会社内
審査官 中野 孝一
- (56)参考文献 国際公開第2012/157765(WO, A1)
国際公開第2012/157764(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09K5/04