



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월23일  
(11) 등록번호 10-2720494  
(24) 등록일자 2024년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 5/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 5/045 (2013.01)  
C09K 2205/106 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2024-7011785(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2018년05월17일  
심사청구일자 2024년05월08일  
(85) 번역문제출일자 2024년04월09일  
(65) 공개번호 10-2024-0052864  
(43) 공개일자 2024년04월23일  
(62) 원출원 특허 10-2019-7033119  
원출원일자(국제) 2018년05월17일  
심사청구일자 2021년04월16일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2018/051344  
(87) 국제공개번호 WO 2018/211283  
국제공개일자 2018년11월22일  
(30) 우선권주장  
1707909.6 2017년05월17일 영국(GB)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2016531177 A  
WO2016120645 A1  
US20130153817 A1

(73) 특허권자  
멕시코 플루어 소시에다드 아노니마 데 카피탈 바  
리아블레  
멕시코 산 루이스 포토시 코디고 포스탈 78395 산  
루이스 포토시 소나 인두스트리알 에헤 106 (신  
누메로)  
(72) 발명자  
로우 로버트  
영국 체셔 더블유에이7 4큐엑스 린콘 더 히스 비  
지니스 & 테크니컬 파크 멕시캠 유케이 리미티드  
(74) 대리인  
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 47 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 **조성물**

(57) 요약

(i) 1,1-디플루오로에텐(비닐리덴 플루오라이드, R-1132a); (ii) 이산화탄소(CO<sub>2</sub>, R-744); (iii) 펜타플루오로에탄(R-125); 및 (iv) 트리플루오로메탄(R-23) 및 헥사플루오로에탄(R-116) 중 하나 이상을 포함하는 조성물.

(52) CPC특허분류

*C09K 2205/122* (2013.01)

*C09K 2205/126* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

조성물로서,

- (i) 15 내지 40 중량%의 1,1-디플루오로에텐(비닐리덴 플루오라이드, R-1132a);
- (ii) 5 내지 70 중량%의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>, R-744);
- (iii) 1 내지 50 중량%의 펜타플루오로에탄(R-125); 및
- (iv) 1 내지 50 중량%의 트리플루오로메탄(R-23);을 포함하는, 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 20 내지 40 중량%의 R-1132a를 포함하는, 조성물.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 25 내지 35 중량%의 R-1132a를 포함하는, 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 10 내지 60 중량%의 이산화탄소를 포함하는, 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 25 내지 60 중량%의 이산화탄소를 포함하는, 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 5 내지 45 중량%의 R-125를 포함하는, 조성물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 5 내지 30 중량%의 R-125를 포함하는, 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 10 내지 25 중량%의 R-125를 포함하는, 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 20 내지 40 중량%의 R-1132a, 30 내지 60 중량%의 이산화탄소, 1 내지 20 중량%의 R-23 및 1 내지 35 중량%의 R-125를 포함하는, 조성물.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 25 내지 35 중량%의 R-1132a, 35 내지 50 중량%의 이산화탄소, 5 내지 15 중량%의 R-23 및 5 내지 30 중량%의 R-125를 포함하는, 조성물.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 25 내지 30 중량%의 R-1132a, 35 내지 50 중량%의 이산화탄소, 10 내지 25 중량%의 R-125 및 5 내지 20 중량%의 R-23을 포함하는, 조성물.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 언급된 구성성분들 이외의 성분을 0.5 중량% 이하로 포함하는, 조성물.

**청구항 13**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 공비(azeotropic) 또는 근공비(near azeotropic)인, 조성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 R-1132a 단독과 비교하여,

- a. 더 높은 가연성 한계(flammable limit);
- b. 더 높은 점화 에너지(ignition energy); 및/또는
- c. 더 낮은 불꽃 속도(flame velocity)

를 갖는, 조성물.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 조성물이 불연성인, 조성물.

**청구항 16**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 증발기 또는 응축기 내에서 10 K 미만의 온도 활주(temperature glide)를 갖는, 조성물.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 증발기 또는 응축기 내에서 7 K 미만의 온도 활주를 갖는, 조성물.

**청구항 18**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 0℃ 초과와 임계 온도를 갖는, 조성물.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 10℃ 초과와 임계 온도를 갖는, 조성물.

**청구항 20**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 부피 냉장 용량(volumetric refrigeration capacity)이 유사한 사이클 조건에서 R-23의 부피 냉장 용량의 적어도 90%인, 조성물.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 상기 조성물의 부피 냉장 용량이 유사한 사이클 조건에서 R-23의 부피 냉장 용량의 적어도 95%인, 조성물.

**청구항 22**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 사이클 효율(성능 계수, COP)이, 상기 조성물이 대체하는 기존의 냉매 유체의 사이클 효율의 적어도 95%인, 조성물.

**청구항 23**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 사이클 효율(성능 계수, COP)이, 상기 조성물이 대체하는 기존의 냉매 유체의 사이클 효율의 5% 이내인, 조성물.

**청구항 24**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 압축기 배출 온도가 유사한 사이클 조건에서 R-23의 압축기 배출 온도의 15 K 이내인, 조성물.

**청구항 25**

윤활제 및 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 조성물로서, 상기 윤활제가 미네랄 오일, 실리콘 오일, 폴리알킬 벤젠(PAB), 폴리올 에스테르(POE), 폴리알킬렌 글리콜(PAG), 폴리알킬렌 글리콜 에스테르(PAG 에스테르), 폴리비닐 에테르(PVE), 폴리(알파-올레핀) 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 조성물.

**청구항 26**

제25항에 있어서, 상기 윤활제가 PAG 또는 POE로부터 선택되는, 조성물.

**청구항 27**

제26항에 있어서, 상기 조성물이 펜탄을 추가로 포함하는, 조성물.

**청구항 28**

안정화제 및 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 조성물로서, 상기 안정화제가 디엔계 화합물, 포스페이트, 페놀 화합물, 에폭사이드 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 조성물.

**청구항 29**

난연제 및 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 조성물로서, 상기 난연제가 트리-(2-클로로에틸)-포스페이트, (클로로프로필) 포스페이트, 트리-(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리-(1,3-디클로로프로필)-포스페이트, 디암모늄 포스페이트, 다양한 할로겐화된 방향족 화합물, 안티몬 옥사이드, 알루미늄 트리하이드라이드, 폴리비닐 클로라이드, 플루오르화된 요오도카본, 플루오르화된 브로모카본, 트리플루오로 요오도메탄, 퍼플루오로알킬 아민, 브로모-플루오로알킬 아민 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 조성물.

**청구항 30**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물을 함유하는 열 전달 장치.

**청구항 31**

제30항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 냉장 장치인, 열 전달 장치.

**청구항 32**

제30항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 초저온 냉장 시스템을 포함하는, 열 전달 장치.

**청구항 33**

제32항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 급속 냉동기인, 열 전달 장치.

**청구항 34**

제30항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 캐스케이드 시스템을 포함하는, 열 전달 장치.

**청구항 35**

물품을 냉각시키는 방법으로서, 상기 방법은 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 조성물을 응축시키는 단계, 및 이후에 상기 조성물을 냉각될 물품 부근에서 증발시키는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 36**

물품을 가열하는 방법으로서, 상기 방법은 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물을 가열될 물품 부근에서 응축시키는 단계, 및 이후에 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 37**

열 전달 장치를 개조하는(retrofitting) 방법으로서, 상기 방법은 기존의 열 전달 조성물을 제거하는 단계, 및 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물을 도입하는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 38**

제37항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 냉장 장치인, 방법.

**청구항 39**

제37항에 있어서, 상기 열 전달 장치가 초저온 냉장 시스템인, 방법.

**청구항 40**

제39항에 있어서, 상기 냉장 시스템이 구획을 -60℃ 미만까지 냉각시키는, 방법.

**청구항 41**

제40항에 있어서, 상기 냉장 시스템이 구획을 -70℃ 미만까지 냉각시키는, 방법.

**청구항 42**

기존의 화합물 또는 조성물을 포함하는 제품의 작동으로부터 발생하는 환경 영향(environmental impact)을 감소시키는 방법으로서, 상기 방법은 적어도 부분적으로 기존의 화합물 또는 조성물을 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 조성물로 대체하는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 43**

제42항에 있어서, 에어-컨디셔닝, 냉장(refrigeration), 열 전달, 기체 유전체(gaseous dielectrics), 화재 진압(flame suppression), 용매, 클리너(cleaner), 국소 마취제, 및 확대 적용(expansion application) 분야의 제품 상에서 수행되는, 방법.

**청구항 44**

제42항에 있어서, 상기 제품이 열 전달 장치인, 방법.

**청구항 45**

제44항에 있어서, 상기 제품이 초저온 냉장 시스템인, 방법.

**청구항 46**

제42항에 있어서, 상기 기존의 화합물 또는 조성물이 열 전달 조성물인, 방법.

**청구항 47**

제46항에 있어서, 상기 열 전달 조성물이 R-508A, R-508B, R-23 및 R-13B1로부터 선택되는 냉매인, 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 기존의 냉매, 예컨대 R-23, R-13B1, R-508A 또는 R-508B에 대한 대체재로서 적합할 수 있는 조성물, 바람직하게는 열 전달 조성물, 특히 초저온 열 전달 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 선행-공개된 문헌 또는 명세서 내의 임의의 배경기술의 목록 또는 고찰은 본질적으로, 문헌 또는 배경기술이 당 업계의 일부이거나 보편적인 일반 지식이라는 인정으로서 간주되어서는 안 된다.

[0003] 기계적 냉장 시스템 및 관련 열 전달 장치, 예컨대 열 펌프 및 에어-컨디셔닝 시스템이 잘 공지되어 있다. 이러한 시스템에서, 냉매 액체는 저압에서 주위의 구역으로부터 열을 흡수하여 증발한다. 그 후에, 생성된 증기는 압축되고 응축기로 통과되어, 이 응축기에서 상기 증기는 응축되고 제2 구역으로 열을 발산하며, 응축물은 팽창 밸브를 통해 증발기로 되돌아가고, 이에 따라 사이클을 완료한다. 증기를 압축하고 액체를 펌핑하는 데 필요한 기계적 에너지는 예를 들어, 전동기 또는 내연 기관에 의해 제공된다.

- [0004] "송풍 냉동기" 장비는 밀폐된 구획 내부에서 냉동될 제품(product)을 재순환식 저온 공기와 접촉시킴으로써 식품 또는 약품의 급속 냉동에 사용된다.
- [0005] 식품에 대한 종래의 송풍 냉동은 단일 단계 냉장 시스템을 사용하여, 약 -18℃ 내지 약 -30℃의 온도까지 급속 냉장을 발생시킨다. 이에 사용되는 전형적인 냉매는 R-404A(44 중량% 펜타플루오로에탄(R-125), 52 중량% 1,1,1-트리플루오로에탄(R-143a) 및 4 중량% 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(R-134a))일 것이다.
- [0006] 더 낮은 냉각 온도는 고가의 해산물(예를 들어 성게, 황새치, 참치)을 원거리에 걸쳐 해양 수송할 수 있게 하는 것으로 확인되었다. 몇몇 운송 회사는 약 -60℃의 온도를 유지시킬 수 있는 냉장 수송 용기 시스템('냉장선(reefer)')을 제공한다. 이들 캐스케이드 시스템에서, 트리플루오로메탄(R-23)을 사용한 저온 냉장 루프는 용기 공기를 -60℃까지 냉각시키고, 그 후에 이의 열을 두번째로 높은 온도의 냉장 루프(R-134a 또는 R-404A를 사용함)로 버린다(reject). 고온 단계는 열을 주위 공기로 버린다. 이들 시스템은 양호하게 작동하지만, R-23의 GWP는 14,800으로 매우 높다. 따라서, 이 출원의, R-23을 대체할 수 있는 더 낮은 GWP의 저(low)-가연성 또는 불연성(non-flammable) 유체를 갖는 것이 바람직할 것이다.
- [0007] 제약 산업은 또한, 참조 논문["Freeze-Drying/Lyophilization of Pharmaceutical and Biological Products, Third Edition" edited by Louis Rey published by CRC Press, 19 Apr 2016]에서 고찰된 바와 같이 활성 성분 및 다른 생물학적 유래 물질을 냉동시키고 보존하기 위해 저온에서 송풍 냉동을 사용하며, 상기 논문은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 구체적인 예는 인슐린, 백신 및 조직 시료를 포함하나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 시스템에 사용되는 전형적인 냉매는 브로모트리플루오로메탄(R-13B1), R-23, R-508A(39% R-23, 61% R-116) 및 R-508B(46% R-23, 56% R-116)를 포함하며, 여기서, 작동 온도(operating temperature)는 약 -60℃ 내지 약 -90℃의 범위이다.
- [0008] R-23(및 캐스케이드 시스템에서 사용되는 다른 저온 냉매)에 대한 실현 가능한 대안을 개발하는 데 있어서 고려되어야 하는 몇 가지 냉매 및 적용 특징이 존재하며, 이들은:
  - [0009] · 저 가연성
  - [0010] · 적합한 작동 온도
  - [0011] · R-23의 작동 압력(operating pressure)과 유사한 작동 압력
  - [0012] · 냉매로서의 성능(예를 들어 냉각 용량(cooling capacity) 및 에너지 효율)
  - [0013] · 냉매의 최소의 온도 활주(temperature glide)
  - [0014] · 낮은 지구 온난화 지수(GWP; Global Warming Potential)를 포함한다.
- [0015] 따라서, 적합한 냉매의 설계는 실현 가능한 대안에 도달하기 위해 조성물 및 구성성분의 다수의 정보에 입각한 선택(informed selection)을 하는 단계를 수반한다.
- [0016] 불연성을 평가하는 하나의 방식은 ASHRAE 표준 34:2016에 의해 규정된 가연성 분석 방법을 적용하는 것이며, 이는 잠재적으로 가연성인 최악의 경우의 조성물을 식별하기 위해 냉매 배합물에 적용되어야 하는 누출 시나리오의 범위를 규정한다.
- [0017] 유체가 기존의 장비에서 개조(retrofit) 또는 전환 유체로서 또는 새로운 장비에 대한 "드랍-인(drop-in)"으로서 사용된다면(예를 들어 본질적으로 변하지 않은 R-23 시스템 설계를 사용하여), 기존의 설계는 불연성 유체의 사용을 기초로 한 것이었을 것이므로, 불연성이 고도로 요망된다. 특히, 더 큰 시스템 및 해양 수송(냉장선) 적용을 위해, 모든 상황(누출 포함)에서 불연성이 고도로 바람직하다.
- [0018] 유체의 특징으로서 허용 가능하게 낮은 독성을 갖는 것이 또한, 유리하다.
- [0019] 부피 용량(volumetric capacity)(주어진 크기의 압축기에 의해 달성 가능한 냉각력의 측정치) 및 에너지 효율은 열 전달 특성을 갖는 임의의 조성물에 대해 중요한 고려사항이다. 이는 특히 캐스케이드 작동에서도 그러한데, 저온 단계에서 임의의 비효율성이 또한 캐스케이드의 상부 단계에서 압축기의 전력 소모를 증가시키기 때문이다.
- [0020] R-170(에탄)은 매우 낮은 GWP, 허용 가능한 냉장 성능 및 낮은 독성을 가지나, 이의 높은 가연성이 이의 적용을 제한한다. 예를 들어, 안전성 규제는 기기(appliance)에서 냉매의 최대 충전량을 제약할 수 있다.

- [0021] R-744(이산화탄소)는 불연성이지만, 저온 캐스케이드 시스템의 하부 단계에서는 단독으로 사용될 수 없는데, 왜냐하면 작동 온도가,  $-56.7^{\circ}\text{C}$ 인 R-744의 삼중점보다 낮기 때문이다. 이는, 고체 이산화탄소(드라이-아이스)가 시스템의 저압 구획에서 형성하여, 폐색, 불량한 조절 및 비효율적인 작동을 초래할 수 있을 것임을 의미한다.
- [0022] R-1132a(1,1-디플루오로에텐으로서, 비닐리덴 플루오라이드로도 공지되어 있음) 또한 낮은 GWP 및 허용 가능한 독성을 가진다. R-1132a의 가연성은 에탄과 비교하여 작지만, 이는 여전히 ASHRAE 가연성 등급 2("중간 정도로 가연성")에 해당한다. 순수한 R-1132a의 열역학적 에너지 효율은 R-508의 것과 근접하고 R-23의 것보다 양호하지만, 이의 냉장 능력은 R-508 및 R-23과 비교하여 작다.
- [0023] 따라서, 개선된 특성, 예컨대 낮은 GWP를 가지며 또한 허용 가능한 냉장 성능, 가연성 특징 및 독성을 보유하는 대체 냉매를 제공하는 필요성이 존재한다. 또한, 기존의 장치, 예컨대 변형이 거의 없거나 전혀 없는 냉장 장치에서 사용될 수 있는 대체 냉매를 제공하는 필요성이 존재한다.

**발명의 내용**

- [0024] 본 발명은 1,1-디플루오로에텐(비닐리덴 플루오라이드, R-1132a); 이산화탄소( $\text{CO}_2$ , R-744); 펜타플루오로에탄(R-125); 및 트리플루오로메탄(R-23)과 헥사플루오로에탄(R-116) 중 하나 이상을 포함하는 조성물의 제공에 의해 상기 및 다른 결함을 해결한다.
- [0025] 본 발명은 또한, 송풍 냉동 장비에서 사용하기에 적합한 냉매, 바람직하게는 저온 냉매로서 본 발명의 조성물의 용도를 제공한다. 본 발명의 조성물을 냉매로서 사용함으로써 도달되는 온도는  $-60^{\circ}\text{C}$  이하, 예컨대  $-70^{\circ}\text{C}$  이하, 바람직하게는  $-80^{\circ}\text{C}$  이하, 또는 심지어  $-90^{\circ}\text{C}$  이하일 수 있다.
- [0026] 놀랍게도, 본 발명의 조성물이 적합한 가연성 특성, R-23과 유사한 작동 압력, R-23과 유사하거나 우수한 냉장 성능, 바람직한 온도 활주 및 낮은 GWP의 조합을 나타내는 것으로 확인되었다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 본 발명의 조성물은 약 1 내지 약 90 중량%, 예컨대 약 1 내지 약 80 중량%, 약 1 내지 약 70 중량%, 또는 약 1 내지 약 60 중량%의 R-1132a를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 조성물은 약 1 내지 약 50 중량%, 예컨대 약 5 내지 약 45 중량%, 약 10 내지 약 45 중량%, 약 15 내지 약 40 중량%의 R-1132a를 포함한다. 유리하게는, 상기 조성물은 약 20 내지 약 40 중량%의 R-1132a, 바람직하게는 약 25 내지 약 35 중량%의 R-1132a를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 조성물은 약 1 내지 약 90 중량%, 예컨대 약 1 내지 약 80 중량%, 약 5 내지 약 70 중량%, 또는 약 10 내지 약 60 중량%의 이산화탄소를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 조성물은 약 25 내지 약 60 중량%, 예컨대 약 30 내지 약 55 중량%, 보다 더 바람직하게는 약 35 내지 약 50 중량%의 이산화탄소를 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 조성물은 놀랍게도, 시스템에서 드라이아이스의 형성 없이  $-56.7^{\circ}\text{C}$ (이산화탄소의 삼중점) 미만에서 작동할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 조성물은 약 1 내지 약 90 중량%, 예컨대 약 1 내지 약 80 중량%, 약 1 내지 약 70 중량%, 또는 약 1 내지 약 60 중량%의 R-125를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 조성물은 약 1 내지 약 50 중량%, 예컨대 약 5 내지 약 45 중량%, 약 5 내지 약 30 중량%, 또는 심지어 약 10 내지 약 25 중량%를 포함한다.
- [0031] 본 발명의 조성물은 약 1 내지 약 90 중량%, 예컨대 약 1 내지 약 80 중량%, 약 1 내지 약 70 중량%, 또는 약 1 내지 약 60 중량%의 제4 구성성분을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 약 1 내지 약 50 중량%의 제4 구성성분을 포함할 수 있다.
- [0032] 일 실시형태에서, 제4 구성성분은 R-23을 포함하거나 R-23이다. 따라서, 본 발명의 바람직한 조성물은 R-1132a,  $\text{CO}_2$ , R-125 및 R-23을 포함한다.
- [0033] 바람직한 실시형태에서, 약 20 내지 약 40 중량%의 R-1132a, 약 30 내지 약 60 중량%의 이산화탄소, 약 1 내지 약 20 중량%의 R-23 및 약 1 내지 약 35 중량%의 R-125를 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0034] 유리하게는, 약 25 내지 약 35 중량%의 R-1132a, 약 35 내지 약 50 중량%의 이산화탄소, 약 5 내지 약 15 중량%의 R-23 및 약 5 내지 약 30 중량%의 R-125를 포함하는 조성물이 제공된다.

- [0035] 바람직한 실시형태에서, 약 25 내지 약 30 중량%의 R-1132a, 약 35 내지 약 50 중량%의 이산화탄소, 약 10 내지 약 25 중량%의 R-125 및 약 5 내지 약 20 중량%의 R-23을 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0036] 대안적인 실시형태에서, 제4 구성성분은 R-116을 포함하거나 R-116이다. 따라서, 본 발명의 바람직한 조성물은 R-1132a, CO<sub>2</sub>, R-125 및 R-116을 포함한다.
- [0037] 바람직한 실시형태에서, 약 30 내지 약 60 중량%의 이산화탄소, 약 10 내지 약 40 중량%의 R-1132a, 약 5 내지 약 30 중량%의 R-125 및 약 1 내지 약 20 중량%의 R-116을 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 조성물은 약 35 내지 약 55 중량%의 이산화탄소, 약 15 내지 약 35 중량%의 R-1132a, 약 10 내지 약 30 중량%의 R-125 및 약 1 내지 약 15 중량%의 R-116을 포함한다.
- [0039] 유리하게는, 약 25 내지 약 35 중량%의 R-1132a(예를 들어 약 30%), 약 40 내지 약 50 중량%의 이산화탄소(예를 들어 약 45%), 약 15 내지 약 25 중량%의 R-125(예를 들어 약 20%) 및 약 1 내지 약 15 중량%의 R-116(예를 들어 약 5%)을 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0040] 바람직하게는, R-1132a는 50 몰% 미만의 양으로 존재한다. 상기 지칭된 ASHRAE 분별 분석은 실린더로부터 증기 누출 동안 액체 및 증기 조성물의 평가를 필요로 하고, 2개 수준의 냉매 충전(최대 충전량의 15% 및 90%) 동안 및 -40°C 내지 +60°C의 온도 범위에 걸쳐 수행되어야 한다. 50 몰% 미만, 바람직하게는 30 몰% 미만의 R-1132a를 포함하는 조성물은 분별 분석 하에 약하게 가연성, 또는 바람직하게는 불연성 조성물을 초래할 것이다.
- [0041] ASHRAE 분별 분석은 성질상 보존적(conservative)이다. R-23과 같은 본 발명의 배합물은 전형적으로, 주위 온도에 근접한 임계 온도를 가질 것이다. 이는, 시스템이 동작적이지 않고 주위 온도까지 가온된다면, 배합물이 이의 임계 온도보다 높을 수 있는 것이 가능함을 의미한다. 이러한 경우, 이는 균질한 초임계 유체로서 존재할 것이다. 따라서, 누출은 벌크 조성물에서 일 것이며, 분별 증기에서는 아닐 것이다. 따라서, 벌크 유체가 불연성인 경우, 조성물은 가연성 분위기를 발생시키는 중대한 위험 없이 다양한 적용에 사용될 수 있을 것이다.
- [0042] 일 실시형태에서, 조성물은 본질적으로, 언급된 구성성분들로 구성될 수 있다.
- [0043] "본질적으로 구성되다"라는 용어란, 본 발명자들은, 본 발명의 조성물이 실질적으로 다른 구성성분을 함유하지 않음, 특히 열 전달 조성물에 사용되는 것으로 공지된 (하이드로)(플루오로)화합물(예를 들어 (하이드로)(플루오로)알칸 또는 (하이드로)(플루오로)알켄)을 추가로 함유하지 않음을 의미한다. 용어 "구성되다"는 "본질적으로 구성되다"의 의미 내에 포함된다.
- [0044] 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물에는 열 전달 특성을 갖는 임의의 구성성분(명시된 구성성분 이외의 구성성분)이 실질적으로 없다. 예를 들어, 본 발명의 조성물에는 임의의 다른 하이드로플루오로카본 화합물이 실질적으로 없을 수 있다.
- [0045] "실질적으로 아니며" 및 "실질적으로 없는"이란, 본 발명자들은, 본 발명의 조성물이 언급된 구성성분을 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하로 함유함을 의미한다.
- [0046] 본 발명의 조성물은 공비(azeotropic) 또는 근공비(near azeotropic), 바람직하게는 공비일 수 있다.
- [0047] 공비 조성물이란, 본 발명자들은, 증기-액체 평형이 2개 상 모두에서 동일한 조성을 갖고 이의 비점이 순수한 구성성분의 비점보다 낮은 조성물의 의미를 포함한다. 본 발명의 모든 공비 조성물은 이상(ideality)으로부터 양의 편차(positive deviation)를 나타내는 것으로 확인되었다. 근공비 조성물이란, 본 발명자들은, 평형 온도에서 측정되었을 때 더 낮은 비점과 더불어 증기압이 순수한 구성성분의 증기압보다 높지만 평형 증기 조성물이 액체 조성물로부터 상이할 수 있는 액체 조성물의 의미를 포함한다.
- [0048] 본원에서 모든 화학물질은 상업적으로 입수 가능하다. 예를 들어, 플루오로화합물은 Apollo Scientific(UK)사로부터 취득될 수 있고, 이산화탄소는 액화 가스 공급업체, 예컨대 Linde AG사로부터 취득될 수 있다.
- [0049] 본원에 사용된 바와 같이, 청구항을 포함하여 본원에서 조성물에서 언급된 모든 퍼센트 양은 다르게 언급되지 않는 한, 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의한 것이다.
- [0050] 중량%로 표현된 구성성분의 양의 수치와 관련하여 사용된 바와 같이 용어 "약"이란, 본 발명자들은 ± 0.5 중량%, 예를 들어, ± 0.2 중량% 또는 ± 0.1 중량%의 의미를 포함한다.
- [0051] 의심의 여지를 없애기 위해, 본원에서 기재된 본 발명의 조성물에서 구성성분의 양의 범위에 대한 언급된 상한 값 및 하한값은 임의의 방식으로 상호교환적일 수 있되, 단, 생성된 범위는 본 발명의 가장 넓은 범위 내에 포

합되는 것으로 이해된다.

- [0052] 본 발명의 조성물은 제로(zero) 오존 파괴능(ozone depletion potential)을 가진다.
- [0053] GWP는 가연성, 성능 및 동작 온도 범위에 대한 다른 제약을 고려하면서 가능한 한 낮은 것이 요망된다.
- [0054] 상기 조성물은 7400 미만, 예컨대 5000 미만, 4000 미만 또는 바람직하게는 3700 미만의 GWP를 가진다. 상기 조성물은 유리하게는 3000 미만, 2500 미만, 2000 미만, 1500 미만 또는 심지어 1000 미만의 GWP를 가진다.
- [0055] 전형적으로, 본 발명의 조성물은 R-1132a와 비교했을 때 감소된 가연성 유해성(hazard)을 가진다.
- [0056] 가연성은 2004년도 Addendum 34p에 따라 시험 방법과 함께 ASTM 표준 E-681을 통합하는 ASHRAE 표준 34:2016에 따라 결정될 수 있으며, 상기 문헌의 전체 내용은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0057] 일부 실시형태에서, 본 조성물은 R-1132a 단독과 비교하여 (a) 더 높거나 더 낮은 가연성 한계; (b) 더 높은 점화 에너지(이따금 자기 점화 에너지 또는 열분해로 지칭됨); 또는 (c) 더 낮은 불꽃 속도(flame velocity) 중 하나 이상을 가진다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 하기 측면 중 하나 이상에서 R-1132a과 비교하여 덜 가연성이다: 23℃에서 더 낮은 가연성 한계; 60℃에서 더 낮은 가연성 한계; 23℃ 또는 60℃에서 가연성 범위의 폭; 자기 점화 온도(열적 분해 온도); 건조 공기에서의 최소 점화 에너지 또는 불꽃 속도(flame speed). 가연성 한계는 ASHRAE 표준 34:2016에 명시된 방법에 따라 결정되고, 자기 점화 온도는 ASTM E659-78의 방법에 의해 500 ml 유리 플라스크 내에서 결정된다.
- [0058] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 조성물은 불연성이다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 ASHRAE 방법을 사용하여 60℃의 시험 온도에서 불연성이다. 유리하게는, -40℃ 내지 60℃ 사이의 임의의 온도에서 본 발명의 조성물과 평형으로 존재하는 증기들의 혼합물 또한, 불연성이다.
- [0059] 일부 적용에서, 제제가 ASHRAE 방법에 의해 불연성인 것으로 분류되는 것이 필요하지 않을 수 있으며; 예를 들어, 냉장 장비 충전물을 주위로 누출시킴으로써 가연성 혼합물을 만드는 것이 물리적으로 가능하지 않다면, 가연성 한계가 적용에서 사용하기에 안전하게 만들 정도로 공기 중에서 충분히 감소될 유체를 개발하는 것이 가능하다.
- [0060] 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물은 ASHRAE 분류 방법에 따라 1 또는 2L로서 분류 가능한 가연성을 가지며, 이는 불연성(등급 1) 또는 10 cm/s보다 낮은 불꽃 속도를 갖는 약하게 가연성인 유체(등급 2L)를 가리킨다.
- [0061] 온도 활주는 시스템 내에서 관리될 수 있고, 약 10 K 미만의 활주는 성능에 단지 미미한 효과를 가지면서 허용 가능하다. 약 10 K 초과 활주는, 열 교환기가 활주 효과를 수용하도록 설계되지 않는 한 예상된 성능에서 약간의 저하(degradation)를 유발할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 증발기 또는 응축기 내에서 약 10 K 미만, 보다 더 바람직하게는 약 7 K 미만, 예컨대 약 5 K 미만(예를 들어 3 K 미만)의 온도 활주를 가진다. "온도 활주"는 비-공비 냉매 혼합물의 증발 또는 응축 동안 겪는 온도 변화에 주어진 용어이다.
- [0063] 열 전달 조성물의 임계 온도는 최대 예상된 응축기 온도보다 높아야 한다. 이는, 임계 온도에 접근하게 됨에 따라, 사이클 효율이 전형적으로 하강하기 때문이다. 이것이 발생함에 따라, 냉매의 잠열은 감소되고, 기체 냉매를 냉각시킴으로써 응축기 내에서 더 많은 방열(heat rejection)이 발생하고; 이는 전달되는 단위 열 당 더 많은 면적을 필요로 한다. R-508B의 임계 온도는 약 11℃이고, R-23의 임계 온도는 약 26℃이다.
- [0064] 일 양태에서, 본 발명의 조성물은 약 0℃ 초과, 바람직하게는 약 10℃ 초과, 보다 바람직하게는 약 25℃ 초과 임계 온도를 가진다.
- [0065] 본 발명의 조성물은 전형적으로, 유사한 사이클 조건에서 R-23의 부피 냉장 용량의 적어도 85%인 부피 냉장 용량을 가진다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 R-23의 부피 냉장 용량의 적어도 90%, 예를 들어 R-23의 부피 냉장 용량의 95% 내지 약 120%(예를 들어 약 96% 내지 약 115%)인 부피 냉장 용량을 가진다.
- [0066] 냉매로서 사용되는 본 발명의 조성물은 전형적으로, 대기압보다 높은 증발 압력을 유지하면서, -60℃ 이하, 바람직하게는 -70℃ 이하, 예를 들어 -80℃ 이하의 온도에 도달할 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에서, 본 발명의 조성물의 사이클 효율(성능 계수, COP)은, 상기 조성물이 대체하는 기존의 냉매 유체(예를 들어 R-23)의 적어도 95% 및/또는 약 5% 이내이다.
- [0068] 알맞게는, 본 발명의 조성물의 압축기 배출 온도는, 상기 조성물이 대체하는 기존의 냉매 유체의 약 15 K 이내,

바람직하게는 약 10 K 또는 심지어 약 5 K 이내이다.

- [0069] 본 발명의 조성물은 전형적으로 기존의 설계의 장비, 예를 들어 저온 냉장 장비에 사용하기에 적합하고, 구축된 HFC 냉매와 함께 현재 사용되는 모든 등급의 윤활제와 상용적이다. 이들은 선택적으로, 적절한 첨가제의 사용에 의해 안정화되거나 미네랄 오일과 상용적으로 될 수 있다.
- [0070] 바람직하게는, 열 전달 장비에 사용될 때, 본 발명의 조성물은 윤활제와 조합된다.
- [0071] 알맞게는, 윤활제는 미네랄 오일, 실리콘 오일, 폴리알킬 벤젠(PAB), 폴리올 에스테르(POE), 폴리알킬렌 글리콜(PAG), 폴리알킬렌 글리콜 에스테르(PAG 에스테르), 폴리비닐 에테르(PVE), 폴리(알파-올레핀) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. PAG 및 POE(특히 POE)는 본 발명의 조성물에 대해 현재 바람직한 윤활제이다.
- [0072] 유리하게는, 윤활제는 안정화제를 추가로 포함한다. 윤활제는 바람직하게는 펜탄(예를 들어 n-펜탄 또는 이소-펜탄)을 추가로 포함한다. 펜탄은 냉매 충전물(예를 들어 펜탄, 윤활제 및 열 전달 조성물을 함유하는 조성물)의 약 1 내지 약 10 중량%, 예컨대 약 2 내지 약 6 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0073] 바람직하게는, 안정화제는 디엔계 화합물, 포스페이트, 페놀 화합물 및 에폭사이드 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0074] 알맞게는, 본 발명의 조성물은 난연제와 조합될 수 있다.
- [0075] 유리하게는, 난연제는 트리-(2-클로로에틸)-포스페이트, (클로로프로필) 포스페이트, 트리-(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리-(1,3-디클로로프로필)-포스페이트, 디암모늄 포스페이트, 다양한 할로겐화된 방향족 화합물, 안티몬 옥사이드, 알루미늄 트리하이드레이트, 폴리비닐 클로라이드, 플루오르화된 요오도카본, 플루오르화된 브로모카본, 트리플루오로 요오도메탄, 퍼플루오로알킬 아민, 브로모-플루오로알킬 아민 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0076] 일 실시형태에서, 본 발명은 본 발명의 조성물을 포함하는 열 전달 장치를 제공한다.
- [0077] 바람직하게는, 열 전달 장치는 냉장 장치이다.
- [0078] 알맞게는, 열 전달 장치는 초저온 냉장 시스템, 예컨대 송풍 냉동기이다.
- [0079] 유리하게는, 열 전달 장치는 캐스케이드 시스템을 함유한다.
- [0080] 본 발명은 또한, 본원에 기재된 바와 같은 열 전달 장치에서 본 발명의 조성물의 용도를 제공한다.
- [0081] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 물품을 냉각시키는 방법이 제공되며, 상기 방법은 본 발명의 조성물을 응축시키는 단계, 및 이후에 상기 조성물을 냉각될 물품 부근에서 증발시키는 단계를 포함한다.
- [0082] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 물품을 가열하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 본 발명의 조성물을 가열될 물품 부근에서 응축시키는 단계, 및 이후에 상기 조성물을 증발시키는 단계를 포함한다.
- [0083] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 바이오매스로부터 물질을 추출하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 상기 바이오매스를 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계, 및 상기 물질을 상기 용매로부터 분리하는 단계를 포함한다.
- [0084] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 물품을 세척하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 상기 물품을 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0085] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 물질을 수용액으로부터 추출하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 상기 수용액을 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계, 및 물질을 상기 용매로부터 분리하는 단계를 포함한다.
- [0086] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 물질을 미립자 고체 매트릭스로부터 추출하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 상기 미립자 고체 매트릭스를 본 발명의 조성물을 포함하는 용매와 접촉시키는 단계, 및 물질을 상기 용매로부터 분리하는 단계를 포함한다.
- [0087] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 열 전달 장치를 개조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 기존의 열 전달 유체를 제거하는 단계, 및 본 발명의 조성물을 도입하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 열 전달 장치는 냉장 장치이며, 보다 더 바람직하게는 상기 장치는 초저온 냉장 시스템, 예컨대 송풍 냉동기이다. 바람직하게는, 냉장

시스템은 구획을 약 -55℃ 미만, 바람직하게는 약 -60℃ 미만, 보다 바람직하게는 약 -85℃ 미만, 또는 심지어 -90℃ 미만까지 냉각시킨다.

- [0088] 유리하게는, 상기 방법은 온실 가스(예를 들어 이산화탄소) 배출권(emission credit)의 할당량을 수득하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0089] 상기 기재된 개조 방법에 따르면, 기존의 열 전달 유체는 본 발명의 조성을 도입하기 전에 열 전달 장치로부터 완전히 제거될 수 있다. 기존의 열 전달 유체는 열 전달 장치로부터 부분적으로 제거되고, 뒤이어 본 발명의 조성을 도입할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 조성물은 또한, 단순히, R-1132a, 이산화탄소, R-125 및 제4 구성성분(및 추가의 구성성분, 예컨대 윤활제, 안정화제 또는 부가적인 난연제)을 요망되는 비율로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 그 후에, 상기 조성물은 열 전달 장치에 첨가될 수 있다(또는 본원에 정의된 바와 같이 임의의 다른 방식으로 사용될 수 있음).
- [0091] 본 발명의 추가의 양태에서, 기존의 화합물 또는 조성을 포함하는 제품의 작동으로부터 발생하는 환경 영향을 감소시키는 방법이 제공되며, 상기 방법은 적어도 부분적으로 기존의 화합물 또는 조성을 본 발명의 조성물로 대체하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 방법은 온실 가스 배출권의 할당량을 수득하는 단계를 포함한다.
- [0092] 환경 영향이란, 본 발명자들은 제품의 작동을 통한 온실 가온 가스(greenhouse warming gas)의 발생 및 배출을 포함한다.
- [0093] 상기 언급된 바와 같이, 이러한 환경 영향은 누출 또는 다른 손실로부터 유의한 환경 영향을 갖는 화합물 또는 조성물의 배출을 포함할 뿐만 아니라, 이의 가용 시간(working life)에 걸쳐 장치에 의해 소모되는 에너지로부터 발생하는 이산화탄소의 배출을 포함하는 것으로 여겨질 수 있다. 이러한 환경 영향은 총 등가 온난화 영향(TEWI; Total Equivalent Warming Impact)으로서 공지된 측정에 의해 정량화될 수 있다. 이러한 측정은 예를 들어, 슈퍼마켓 냉장 시스템을 포함하여 소정의 정지식 냉장 및 에어 컨디셔닝 장비의 환경 영향의 정량화에 사용되어 왔다(예를 들어, [http://en.wikipedia.org/wiki/Total\\_equivalent\\_warming\\_impact](http://en.wikipedia.org/wiki/Total_equivalent_warming_impact) 참조).
- [0094] 나아가, 이러한 환경 영향은 화합물 또는 조성물의 합성 및 제조로부터 발생하는 온실 가스의 배출을 포함하는 것으로 여겨질 수 있다. 이러한 경우, 제조 배출은 에너지 소모 및 직접적인 손실 효과에 더해져서, 생활 주기 탄소 생성으로 공지된 측정을 산출한다(LCCP; Life-Cycle Carbon Production, 예를 들어, <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasavva.pdf> 참조). LCCP의 용도는 차량 에어 컨디셔닝 시스템의 환경 영향을 평가하는 데 있어서 보편적이다.
- [0095] 배출권(들)은 지구 온난화에 기여하는 오염원 배출을 감소시키는 것에 대해 수여되며(awarded), 예를 들어 예금되거나(banked), 거래되거나(traded) 판매될(sold) 수 있다. 이들은 통상적으로, 이산화탄소의 동등량(equivalent amount)으로 표현된다. 따라서, 1 kg의 R-23의 배출이 피해된다면, 1x14800 = 14800 kg CO<sub>2</sub> 등가(equivalent)의 배출권이 수여될 수 있다.
- [0096] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 온실 가스 배출권(들)을 발생시키는 방법이 제공되며, 상기 방법은 (i) 기존의 화합물 또는 조성을 본 발명의 조성물로 대체하는 단계로서, 여기서, 본 발명의 조성물은 기존의 화합물 또는 조성물보다 낮은 GWP를 갖는 단계; 및 (ii) 상기 대체 단계에 대한 온실 가스 배출권을 수득하는 단계를 포함한다.
- [0097] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 조성물의 사용은 기존의 화합물 또는 조성물의 사용에 의해 달성되는 것보다 더 낮은 총 등가 온난화 영향, 및/또는 더 낮은 생활 주기 탄소 생성을 갖는 장비를 초래한다.
- [0098] 이들 방법은 예를 들어 에어-컨디셔닝, 냉장(예를 들어 저온 및 중온(medium temperature) 냉장), 열 전달, 기체 유전체(gaseous dielectrics), 화재 진압(flame suppression), 용매(예를 들어 폼기제 및 향료용 담체), 클리너(cleaner), 국소 마취제, 및 확대 적용(expansion application) 분야에서 임의의 적합한 제품 상에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 분야는 초저온 냉장이다.
- [0099] 적합한 제품의 예는 열 전달 장치, 용매 및 기계적 발전 장치를 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 이러한 제품은 열 전달 장치, 예컨대 냉장 장치 또는 초저온 냉장 시스템이다.
- [0100] 기존의 화합물 또는 조성물은, GWP 및/또는 TEWI 및/또는 LCCP에 의해 측정된 바와 같이, 이것을 대체하는 본 발명의 조성물보다 높은 환경 영향을 가진다. 기존의 화합물 또는 조성물은 플루오로카본 화합물, 예컨대 퍼플

루오로-, 하이드로플루오로-, 클로로플루오로- 또는 하이드로클로로플루오로-카본 화합물을 포함할 수 있거나, 이는 플루오르화된 올레핀을 포함할 수 있다.

- [0101] 바람직하게는, 기존의 화합물 또는 조성물은 열 전달 화합물 또는 조성물, 예컨대 냉매이다. 대체될 수 있는 냉매의 예는 ULT 냉매, 예컨대 R-508A, R-508B, R-23 및 R-13B1을 포함한다.
- [0102] 임의의 양의 기존의 화합물 또는 조성물이 대체되어, 환경 영향을 감소시킬 수 있다. 이는 대체되는 기존의 화합물 또는 조성물의 환경 영향 및 본 발명의 조성물의 대체의 환경 영향에 의존할 수 있다. 바람직하게는, 제품 내의 기존의 화합물 또는 조성물은 본 발명의 조성물에 의해 완전히 대체된다.
- [0103] 본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 예시된다.
- [0104] **실시예**
- [0105] *R-1132a, R-744, R-125 및 R-23의 조성물*
- [0106] 본 발명의 4기(quaternary) 조성물의 성능을 모델링하였으며, 그 결과를 하기 표에 제공한다. 이러한 표는 R-23에 비한 GWP, 응축기 및 증발기 활주, 용량 및 COP, 배출 온도 및 응축기 압력에서의 차이를 열거한다. 상기 표는 다르게 명시되지 않는 한 함량을 중량 퍼센트로서 제공한다.
- [0107] 모델링에 사용된 사이클 조건은 표 1에서와 같다.

표 1

표 1

**모델링에 대한 사이클 조건**

사이클 계산을 위한 참조 유체는 R-23 이다.

응축 온도	°C	-20
증발 온도	°C	-70
흡인 가스 온도	°C	-50
등엔트로피 효율(isentropic efficiency)		0.65
차냉각(subcooling)	K	5
증발기 과열	K	5
냉각 부하(cooling duty)	kW	1
청소율(clearance ratio)		0.03
PD 계산을 위한 흡인 라인 직경	mm	22

**사이클 계산 결과**

R-23 참조

압력비		7.20
부피 효율		89.3%
응축기 활주	K	0.0
증발기 활주	K	0.0
증발기 투입구 온도	°C	-70.0
응축기 출구 온도	°C	-25.0
응축기 압력	bar	13.95
증발기 압력	bar	1.94
냉장 효과	kJ/kg	174.1
성능 계수		1.90
배출 온도	°C	86.4
질량 유속(mass flow rate)	kg/hr	20.7
부피 유속	m <sup>3</sup> /hr	2.72
부피 용량	kJ/m <sup>3</sup>	1322
흡인 라인 압력 강하	kPa/m	8.75
흡인 라인 밀도	kg/m <sup>3</sup>	7.59
응축기 투입구 밀도	kg/m <sup>3</sup>	58.94
R-23 에 비한 용량		100.0%
R-23 에 비한 COP		100.0%
배출 온도 차이	K	0.0
응축기 압력 차이	bar	0.00
R-23 에 비한 압력비		100.0%

[0108]

[0109] 혼합물 계산에 사용된 열역학적 모델은 증기상을 모델링하기 위해 상태의 3차 방정식을 사용하고, 구성성분 증

기압의 액체상 및 온도 상관관계를 모델링하기 위해 깁스 자유 에너지(윌슨 방정식(Wilson equation))를 사용한다. 유체에 대한 2원 상호작용 매개변수를 이용 가능하다면 측정된 상 평형 데이터와 상관관계지었다.

[0110] R-23의 부피 용량보다 유의하게 더 높은 부피 용량을 갖고 유체 특성을 이용하는 새로운 시스템 설계에 더 양호하게 맞춰질 수 있는 많은 조성물이 식별되었다.

표 2	R744	60	60	55	55	50	50	50	50	50
지구 온난화 지수 (AR4 기초)		916	1656	1656	1831	916	1656	1091	2396	
사이클 계산 결과										
응축기 활주	K	2.5	2.4	2.6	4.3	2.9	2.7	4.7	2.6	
증발기 활주	K	2.8	2.8	2.8	4.8	2.9	2.8	5.1	2.7	
R-23 에 제한 용량		126.4%	124.6%	123.2%	115.9%	122.8%	121.5%	115.6%	120.2%	
R-23 에 제한 COP		97.2%	96.1%	96.5%	96.4%	98.0%	97.0%	97.8%	96.0%	
배출 온도 차이	K	18.1	21.1	17.0	18.1	10.5	13.1	11.5	15.8	
응축기 압력 차이	bar	3.78	3.85	3.59	2.86	3.20	3.30	2.48	3.39	

표 2

50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50			
1831	2571	2006	1441	1656	2396	1831	1266	2571	2006	1667	1441	2746	2181
4.5	4.3	6.1	7.8	2.9	2.7	4.6	6.5	4.4	6.3	7.3	8.0	6.0	7.8
4.8	4.6	6.5	8.4	2.8	2.7	4.8	6.9	4.6	6.6	7.7	8.4	6.2	8.0
114.4%	113.1%	108.0%	103.4%	119.7%	118.6%	112.7%	107.4%	111.6%	106.4%	103.6%	101.8%	105.4%	100.7%
96.9%	95.9%	96.9%	98.1%	97.4%	96.5%	97.4%	98.4%	96.5%	97.4%	98.1%	98.6%	96.5%	97.6%
14.1	16.7	14.6	12.3	9.3	11.8	10.1	8.2	12.6	10.6	9.3	8.4	13.1	10.9
2.58	2.66	1.91	1.18	2.98	3.08	2.28	1.51	2.37	1.61	1.17	0.89	1.70	0.98
45	43	43	43	43	43	43	40	40	40	40	40	40	40

25	35	30	30	27	25	35	35	30	30	35	30	30	25
5	7	10	7	8	10	15	10	5	20	5	15	10	15
25	15	17	20	22	22	10	15	20	10	20	15	20	20
1616	1562	2076	1737	1955	2251	2571	2006	1441	3311	2746	2181	2921	
9.4	6.4	6.9	8.0	8.5	8.4	4.6	6.4	8.1	4.4	6.2	7.9	7.7	
9.7	6.8	7.2	8.3	8.7	8.6	4.6	6.6	8.5	4.4	6.3	8.1	7.7	
96.6%	106.3%	103.5%	100.7%	98.4%	98.0%	110.0%	104.7%	99.9%	109.1%	103.9%	99.1%	98.2%	
98.9%	98.2%	97.7%	98.4%	98.3%	97.9%	97.0%	98.0%	99.1%	96.2%	97.1%	98.2%	97.3%	
8.3	7.6	9.2	7.8	8.3	9.3	8.6	6.7	4.6	10.9	9.0	6.9	9.2	
0.29	1.43	1.23	0.80	0.58	0.62	2.05	1.29	0.57	2.13	1.39	0.67	0.76	
40	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
25	50	45	40	45	40	35	30	40	35	30	25	25	25
10	5	5	5	10	10	10	10	15	15	15	15	15	15
25	10	15	20	10	15	20	25	10	15	20	25	25	25
2356	1091	1266	1441	1831	2006	2181	2356	2571	2746	2921	3096		
9.3	5.0	6.6	8.1	4.8	6.4	7.9	9.3	4.7	6.3	7.7	9.1		
9.3	5.1	6.9	8.5	4.9	6.6	8.1	9.4	4.6	6.3	7.7	8.9		
93.9%	109.2%	103.3%	97.9%	108.7%	102.8%	97.3%	92.3%	108.2%	102.2%	96.7%	91.5%		
98.5%	99.2%	99.3%	99.6%	98.4%	98.5%	98.8%	99.1%	97.6%	97.8%	98.0%	98.3%		
6.8	0.5	0.8	0.8	2.6	2.9	3.0	2.8	4.7	5.0	5.1	5.0		
0.08	1.45	0.83	0.23	1.59	0.95	0.34	-0.25	1.70	1.05	0.44	-0.16		

[0112]

[0113]

R-1132a, R-744, R-125 및 R-116의 조성물

[0114] 본 발명의 4기 조성물의 성능을 모델링하였으며, 그 결과를 하기 표에 제공한다. 이러한 표는 R-23에 비한 GWP, 응축기 및 증발기 활주, 용량 및 COP, 배출 온도 및 응축기 압력에서의 차이, 증기 및 액체에서의 최대 VDF, R-1132a의 몰 퍼센트를 열거한다. 상기 표는 다르게 명시되지 않는 한 함량을 중량 퍼센트로서 제공한다.

[0115] 모델링에 사용된 사이클 조건은 표 1에서와 같다.



43	43	43	40	40	40	40	40	40	35	35	35	35	35
2339	2165	1991	2181	1746	1311	2791	2356	1921	961	1136	1311	1486	1571
8.4	9.0	9.6	5.6	7.3	8.7	5.6	7.4	9.0	5.4	7.1	8.7	10.2	5.6
9.8	10.3	10.7	6.6	8.3	9.5	6.9	8.7	10.1	5.8	7.7	9.4	10.9	6.2
110.0%	106.9%	104.0%	119.0%	110.4%	102.8%	121.1%	112.5%	104.8%	111.7%	105.8%	100.4%	95.5%	113.9%
100.7%	100.8%	100.8%	100.6%	100.5%	100.5%	100.8%	100.8%	100.9%	100.3%	100.5%	100.9%	101.4%	100.7%
-2.0	-1.1	-0.2	-5.0	-2.3	0.0	-7.3	-4.6	-2.3	-3.8	-3.5	-3.6	-3.9	-6.1
1.71	1.33	0.97	2.61	1.64	0.73	2.93	1.93	1.01	1.60	0.97	0.36	-0.22	1.89

35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
1746	1921	2096	2181	2356	2531	2706	2706	2706	2706	2706	2706	2706	2706
7.3	9.0	10.6	5.7	7.5	9.2	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
8.2	10.0	11.6	6.5	8.7	10.5	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
107.8%	102.3%	97.4%	116.1%	109.8%	104.2%	99.1%	99.1%	99.1%	99.1%	99.1%	99.1%	99.1%	99.1%
100.9%	101.4%	102.0%	101.0%	101.3%	101.8%	102.4%	102.4%	102.4%	102.4%	102.4%	102.4%	102.4%	102.4%
-5.8	-5.9	-6.2	-8.4	-8.1	-8.3	-8.6	-8.6	-8.6	-8.6	-8.6	-8.6	-8.6	-8.6
1.24	0.63	0.04	2.19	1.52	0.89	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28

[0117]

[0118]

요약하자면, 본 발명의 조성물은 유리한 특성, 예컨대 (i) 저-가연성 또는 불연성, (ii) 기존의 초저온 냉매(예를 들어 R-23)와 비교하여 낮은 GWP, 및 (iii) 예를 들어 낮은 활주 및/또는 냉각 용량 및/또는 에너지 효율의

측면에서 기존의 초저온 냉매(예를 들어 R-23)와 비교하여 적합한 작동 온도 및 압력에서 유사하거나 개선된 냉장 성능의 예상외의 조합을 나타낸다.

[0119] 본 발명의 주어진 양태, 특징 또는 매개변수에 대한 선호 및 옵션은 문맥상 다르게 지시하지 않는 한, 본 발명의 모든 다른 양태, 특징 및 매개변수에 대한 임의의 및 모든 선호 및 옵션과 조합하여 개시되어 있는 것으로 간주되어야 한다.

[0120] 본 발명은 하기 청구항에 의해 정의된다.