(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/157765 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 5/04 (2006.01) *F25B 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062844

(22) 国際出願日: 2012 年 5 月 18 日(18.05.2012)

(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 2011-112416 2011 年 5 月 19 日(19.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福島 正人 (FUKUSHIMA, Masato) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地 ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

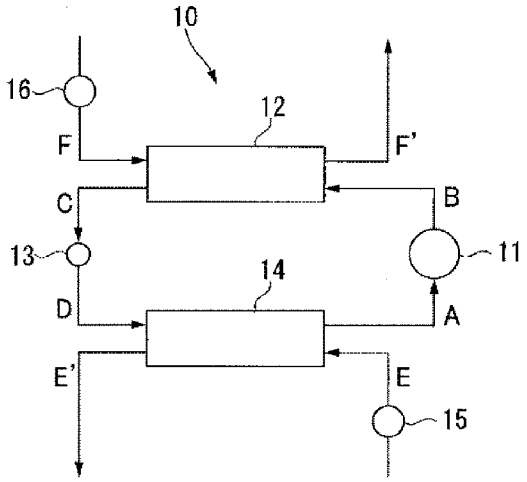
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 AND HEAT-CYCLE SYSTEM

(54) 発明の名称 : 作動媒体および熱サイクルシステム

[図1]



(57) **Abstract**: The present invention provides the following: a working medium for use in a heat cycle, said working medium allowing a heat-cycle system with excellent cycle performance (efficiency and capacity) and having little impact on the ozone layer and global warming; and a heat-cycle system with excellent cycle performance (efficiency and capacity). A working medium containing 1,2-difluoroethylene is used in a heat-cycle system (a Rankine-cycle system, a heat-pump cycle system, a refrigeration cycle system (10), a heat-transport system, or the like).

(57) 要約: オゾン層への影響が少なく、地球温暖化への影響が少なく、かつサイクル性能（効率および能力）に優れる熱サイクルシステムを与える熱サイクル用作動媒体、およびサイクル性能（効率および能力）に優れる熱サイクルシステムを提供する。 １，２－ジフルオロエチレンを含む熱サイクル用作動媒体を、熱サイクルシステム（ランキンサイクルシステム、ヒートポンプサイクルシステム、冷凍サイクルシステム

１０、熱輸送システム等）に用いる。

WO 2012/157765 A1

明　細　書

発明の名称 ： 作動媒体および熱サイクルシステム

技術分野

[0001] 本発明は、作動媒体および該作動媒体を用いた熱サイクルシステムに関する。

背景技術

[0002] 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）用作動流体、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用作動媒体としては、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）、または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、規制対象となっている。

[0003] そこで、熱サイクル用作動媒体としては、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等のヒドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）が用いられている。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。そのため、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化係数の小さい熱サイクル用作動媒体の開発が急務となっている。

[0004] たとえば、自動車空調機器用冷媒として用いられている１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）は、地球温暖化係数が１４３０（１００年値）と大きい。しかも、自動車空調機器においては、接続ホース、軸受け部等から冷媒が大気中へ漏洩する確率が高い。

[0005] ＨＦＣ－１３４ａに代わる冷媒としては、二酸化炭素、およびＨＦＣ－１３４ａに比べて地球温暖化係数が１２４（１００年値）と小さい１，１－ジフルオロエタン（ＨＦＣ－１５２ａ）が検討されている。

しかし、二酸化炭素は、ＨＦＣ－１３４ａに比べて機器圧力が極めて高く

なるため、全ての自動車へ適用するためには、多くの解決すべき課題を有する。ＨＦＣ－１５２ａは、燃焼範囲を有しており、安全性を確保するための課題を有する。

[0006] 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熱サイクル用作動媒体としては、大気中のＯＨラジカルによって分解されやすい炭素－炭素二重結合を有するヒドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）が考えられる。

ＨＦＯの熱サイクル用作動媒体としては、たとえば、下記のものが知られている。

（１）３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２４３ｚｆ）、１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ）、２－フルオロプロペン（ＨＦＯ－１２６１ｙｆ）、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）、１，１，２－トリフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２４３ｙｃ）（特許文献１）。

（２）１、２、３、３、３－ペンタフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２２５ｙｅ）、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））、ＨＦＯ－１２３４ｙｆ（特許文献２）。

[0007] しかし、（１）のＨＦＯは、いずれもサイクル性能（能力）が不充分である。

（２）のＨＦＯも、いずれもサイクル性能（能力）が不充分である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本特開平０４－１１０３８８号公報

特許文献2：日本特表２００６－５１２４２６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、オゾン層への影響が少なく、地球温暖化への影響が少なく、か

つサイクル性能（効率および能力）に優れる熱サイクルシステムを与える熱サイクル用作動媒体、およびサイクル性能（効率および能力）に優れる熱サイクルシステムを提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、熱サイクル用作動媒体（以下、作動媒体とも記す。）として、１，２－ジフルオロエチレン（以下、ＨＦＯ－１１３２とも記す。）を含むことを特徴とする。

本発明の作動媒体は、炭化水素をさらに含むのが好ましい。

本発明の作動媒体は、ＨＦＣをさらに含むのが好ましい。

本発明の作動媒体は、ヒドロクロロフルオロオレフィン（ＨＣＦＯ）またはクロロフルオロオレフィン（ＣＦＯ）をさらに含むのが好ましい。

本発明の熱サイクルシステムは、本発明の作動媒体を用いたものであることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の作動媒体は、大気中のＯＨラジカルによって分解されやすい炭素－炭素二重結合を有するＨＦＯ－１１３２を含むため、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。

本発明の熱サイクルシステムは、ＨＦＯ－１１３２を含むため、熱力学性質に優れる本発明の作動媒体を用いているため、サイクル性能（効率および能力）に優れる。また、効率が優れていることから、消費電力の低減が図れるともに、能力が優れていることから、システムを小型化できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]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]冷凍サイクルシステムにおける作動媒体の状態変化を温度－エントロピ線図上に記載したサイクル図である。

[図3]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

[0013] ＜作動媒体＞

本発明の作動媒体は、１，２－ジフルオロエチレンを含むものである。

本発明の作動媒体は、必要に応じて、炭化水素、ＨＦＣ、ＨＣＦＯ、ＣＦＯ、他のＨＦＯなどの、ＣＦＯ１１３２とともに気化、液化する他の作動媒体を含んでもよい。また、本発明の作動媒体は、作動媒体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（以下、作動媒体と作動媒体以外の成分を含む組成物を作動媒体含有組成物という）。作動媒体以外の成分としては、潤滑油、安定剤、漏れ検出物質、乾燥剤、その他の添加剤等が挙げられる。

[0014] （ＨＦＯ－１１３２）

ＨＦＯ－１１３２としては、トランス－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２（Ｅ））、シス－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２（Ｚ））の２種類の立体異性体が存在する。本発明においては、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）を単独で用いてもよく、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）を単独で用いてもよく、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）およびＨＦＯ－１１３２（Ｚ）の混合物を用いてもよい。

ＨＦＯ－１１３２の含有量は、作動媒体（１００質量％）中、６０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、８０質量％以上がさらに好ましく、１００質量％が特に好ましい。

[0015] （炭化水素）

炭化水素は、鉱物系潤滑油に対する作動媒体の溶解性を向上させる作動媒体成分である。

炭化水素としては、炭素数が３～５であるのが好ましく、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。

炭化水素としては、具体的には、プロパン、プロピレン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタンおよびイソペンタンが好ましい。

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て用いて

もよい。

[0016] 炭化水素の含有量は、作動媒体（１００質量％）中、１～３０質量％が好ましく、２～３０質量％がより好ましい。炭化水素が１質量％以上であれば、作動媒体への潤滑油の溶解性が充分に向上する。

[0017] （ＨＦＣ）

ＨＦＣは、熱サイクルシステムのサイクル性能（能力）を向上させる作動媒体成分である。

ＨＦＣ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ＨＦＣが好ましい。

[0018] ＨＦＣとしては、炭素数が１～５であるのが好ましく、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。

ＨＦＣとしては、具体的には、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、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、ヘプタフルオロシクロペンタン等が挙げられる。なかでも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点から、ジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）、１，１－ジフルオロエタン（ＨＦＣ－１５２ａ）、１，１，２，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４）、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）およびペンタフルオロエタン（ＨＦＣ－１２５）が特に好ましい。

ＨＦＣ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。

[0019] 作動媒体（１００質量％）中のＨＦＣの含有量は、１～９９質量％が好ましく、１～６０質量％がより好ましい。たとえば、ＨＦＣがＨＦＣ－１２５の場合、１～６０質量％の範囲で成績係数の低下を抑え、冷凍能力の大幅な改善が可能である。ＨＦＣ－１３４ａの場合、１～４０質量％の範囲で成績係数の低下を生じることなく、冷凍能力の改善が可能である。また、ＨＦＣ－３２の場合、１～９９質量％の範囲で成績係数の低下を抑え、大幅な冷凍

能力の改善が可能となる。作動媒体の要求特性に応じて改善することができる。

[0020] （ＨＣＦＯ、ＣＦＯ）

ＨＣＦＯおよびＣＦＯは、作動媒体の燃焼性を抑える作動媒体成分である。また、作動媒体への潤滑油の溶解性を向上させる成分である。

ＨＣＦＯ、ＣＦＯ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ＨＣＦＯが好ましい。

[0021] ＨＣＦＯとしては、炭素数が２～５であるのが好ましく、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。

ＨＣＦＯとしては、具体的には、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。なかでも熱サイクルシステムのサイクル性能（能力）を大きく低下させることなく、作動媒体の燃焼性を充分に抑える点から、１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ）および１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＣＦＯ－１１２２）が特に好ましい。

ＨＣＦＯは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0022] ＣＦＯとしては、炭素数が２～５であるのが好ましく、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。

ＣＦＯとしては、具体的には、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。なかでも熱サイクルシステムのサイクル性能（能力）を大きく低下させることなく、作動媒体の燃焼性を充分に抑える点から、１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）および１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレン（ＣＦＯ－１１１２）が特に好ましい。

[0023] ＨＣＦＯとＣＦＯの合計の含有量は、作動媒体（１００質量％）中、１～６０質量％が好ましく、１～４０質量％がより好ましい。ＨＣＦＯとＣＦＯの合計の含有量が１～４０質量％であれば、熱サイクルシステムのサイクル

性能（能力）を大きく低下させることなく、作動媒体の燃焼性を充分に抑えることができる。

[0024]（他のＨＦＯ）

他のＨＦＯ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ＨＦＯが好ましい。

[0025] 他のＨＦＯとしては、ＨＦＯ－１２２４ｙｅ、ＨＦＯ－１２３４ｚｅ、ＨＦＯ－１２４３ｚｆ等が挙げられる。

[0026]（潤滑油）

作動媒体含有組成物に使用される潤滑油としては、熱サイクルシステムに用いられる公知の潤滑油が用いられる。

潤滑油としては、含酸素系合成油（エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等）、フッ素系潤滑油、鉱物油、炭化水素系合成油等が挙げられる。

[0027] エステル系潤滑油としては、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。

[0028] 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。

[0029] 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（ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、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α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。

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。

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、ペンタエリスルトール等）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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] エーテル系潤滑油としては、ポリビニルエーテル油やポリオキシアルキレン系潤滑油が挙げられる。

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。

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。

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は、１種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。

[0033] ポリオキシアルキレン系潤滑油としては、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。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。

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、エチレンギリコール、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。

[0034] ポリオキシアルキレン系潤滑油としては、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。

[0035] フッ素系潤滑油としては、合成油（後述する鉱物油、ポリαーオレフィン、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、フッ素化シリコーン油等が挙げられる。

[0036] 鉱物油としては、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、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）を適宜組み合わせて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。

[0037] 炭化水素系合成油としては、ポリαーオレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等が挙げられる。

[0038] 潤滑油は、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。

潤滑油としては、作動媒体との相溶性の点から、ポリオールエステル油および／またはポリグリコール油が好ましく、安定化剤によって顕著な酸化防止効果が得られる点から、ポリアルキレングリコール油が特に好ましい。

[0039] 潤滑油の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、用途、圧縮機の形式等によっても異なるが、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。

[0040] （安定剤）

作動媒体含有組成物に使用される安定剤は、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、耐酸化性向上剤、耐熱性向上剤、金属不活性剤等が挙げられる。

[0041] 耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤としては、Ｎ，Ｎ’ージフェニルフェ

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て用いてもよい。

[0042] 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－イメチルピラゾール、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。

[0043] 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、作動媒体含有組成物（１００質量％）中、５質量％以下が好ましく、１質量％以下がより好ましい。

[0044]（漏れ検出物質）

作動媒体含有組成物に使用され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。

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、公知の紫外線蛍光染料が挙げられる。

臭いマスキング剤としては、特表２００８－５００４３７号公報、特表２

００８－５３１８３６号公報に記載されたもの等、公知の香料が挙げられる。

[0045] 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。

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。

[0046] 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、作動媒体含有組成物（１００質量％）中、２質量％以下が好ましく、０．５質量％以下がより好ましい。

[0047] （他の化合物）

本発明の作動媒体や作動媒体含有組成物は、炭素数１～４のアルコール、または、従来の作動媒体、冷媒、熱伝達媒体として用いられている化合物（以下、該アルコールおよび化合物をまとめて、他の化合物と記す。）を含んでいてもよい。

[0048] 他の化合物としては、下記の化合物が挙げられる。

含フッ素エーテル：ペルフルオロプロピルメチルエーテル（$C_3F_7OCH_3$）、ペルフルオロブチルメチルエーテル（$C_4F_9OCH_3$）、ペルフルオロブチルエチルエーテル（$C_4F_9OC_2H_5$）、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル（$CF_2HCF_2OCH_2CF_3$、旭硝子社製、ＡＥ－３０００）等。

[0049] 他の化合物の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体含有組成物（１００質量％）中、３０質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１５質量％以下が特に好ましい。

[0050] ＜熱サイクルシステム＞

本発明の熱サイクルシステムは、本発明の作動媒体を用いたシステムである。

熱サイクルシステムとしては、ランキンサイクルシステム、ヒートポンプ

サイクルシステム、冷凍サイクルシステム、熱輸送システム等が挙げられる。

[0051] （冷凍サイクルシステム）

熱サイクルシステムの一例として、冷凍サイクルシステムについて説明する。

冷凍サイクルシステムとは、蒸発器において作動媒体が負荷流体より熱エネルギーを除去することにより、負荷流体を冷却し、より低い温度に冷却するシステムである。

[0052] 図１は、本発明の冷凍サイクルシステムの一例を示す概略構成図である。冷凍サイクルシステム１０は、作動媒体蒸気Ａを圧縮して高温高圧の作動媒体蒸気Ｂとする圧縮機１１と、圧縮機１１から排出された作動媒体蒸気Ｂを冷却し、液化して低温高圧の作動媒体Ｃとする凝縮器１２と、凝縮器１２から排出された作動媒体Ｃを膨張させて低温低圧の作動媒体Ｄとする膨張弁１３と、膨張弁１３から排出された作動媒体Ｄを加熱して高温低圧の作動媒体蒸気Ａとする蒸発器１４と、蒸発器１４に負荷流体Ｅ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。

[0053] 冷凍サイクルシステム１０においては、以下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圧の作動媒体蒸気Ｂとする。

（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、液化して低温高圧の作動媒体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。

（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圧の作動媒体Ｄとする。

（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圧の作動媒体蒸気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。

[0054] 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であり、作動媒体の状態変化を温度－エントロピ線図上に記載すると図２のように表すことができる。

図２中、ＡＢ過程は、圧縮機１１で断熱圧縮を行い、高温低圧の作動媒体蒸気Ａを高温高圧の作動媒体蒸気Ｂとする過程である。ＢＣ過程は、凝縮器１２で等圧冷却を行い、高温高圧の作動媒体蒸気Ｂを低温高圧の作動媒体Ｃとする過程である。ＣＤ過程は、膨張弁１３で等エンタルピ膨張を行い、低温高圧の作動媒体Ｃを低温低圧の作動媒体Ｄとする過程である。ＤＡ過程は、蒸発器１４で等圧加熱を行い、低温低圧の作動媒体Ｄを高温低圧の作動媒体蒸気Ａに戻す過程である。

[0055] 同様に、作動媒体の状態変化を圧力－エンタルピ線図上に記載すると図３のように表すことができる。

[0056] （水分濃度）

熱サイクルシステム内に水分が混入する問題がある。水分の混入は、キャピラリーチューブ内での氷結、作動媒体や潤滑油の加水分解、熱サイクル内で発生した酸成分による材料劣化、コンタミナンツの発生等の原因となる。特に、上述したエーテル系潤滑油、エステル系潤滑油等は、吸湿性が極めて高く、また、加水分解反応を生じやすく、水分の混入は、潤滑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。また、自動車空調機器においては、振動を吸収する目的で使用されている冷媒ホースや圧縮機の軸受け部から水分が混入しやすい傾向にある。したがって、潤滑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抑制する必要がある。熱サイクルシステム内の作動媒体の水分濃度は、１００ｐｐｍ以下が好ましく、２０ｐｐｍ以下がより好ましい。

[0057] 熱サイクルシステム内の水分濃度を抑制する方法としては、乾燥剤（シリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト等）を用いる方法が挙げられる。乾燥剤としては、乾燥剤と作動媒体との化学反応性、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。

[0058] ゼオライト系乾燥剤としては、従来の鉱物系潤滑油に比べて吸湿量の高い潤滑油を用いる場合には、吸湿能力に優れる点から、下式（１）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。

$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ ・・・（１）。

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。

[0059] 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。

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。

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３．５Å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ンツの発生を抑制できる。

[0060] 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０．５～５ｍｍが好ましい。形状としては、粒状または円筒状が好ましい。

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。

作動媒体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。

[0061] （塩素濃度）

熱サイクルシステム内に塩素が存在すると、金属との反応による堆積物の生成、軸受け部の磨耗、作動媒体や潤滑油の分解等、好ましくない影響をおよぼす。

熱サイクルシステム内の塩素濃度は、作動媒体に対する質量割合で１００ｐｐｍ以下が好ましく、５０ｐｐｍ以下が特に好ましい。

[0062] （不凝縮性気体濃度）

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

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。

実施例

[0063] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0064] （冷凍サイクル性能の評価）

図１の冷凍サイクルシステム１０に、作動媒体を適用した場合のサイクル性能（能力および効率）として冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度、蒸発器１４における作動媒体の過熱度をそれぞれ設定し、実施した。また、機器効率および配管、熱交換器における圧力損失はないものとした。

[0065] 冷凍能力Ｑおよび成績係数η は、各状態のエンタルピｈ（ただし、ｈの添え字は作動媒体の状態を表す。）を用いると、下式（２）、（３）から求められる。

$Q = h_A - h_D$ ・・・（２）。

η＝冷凍能力／圧縮仕事

$= (h_A - h_D) / (h_B - h_A)$ ・・・（３）。

[0066] なお、成績係数は、冷凍サイクルシステムにおける効率を意味しており、成績係数の値が高いほど少ない入力（圧縮機を運転するために必要とされる電力量）により大きな出力（冷凍能力）を得ることができることを表している。

[0067] 一方、冷凍能力は、負荷流体を冷却する能力を意味しており、冷凍能力が高いほど、同一のシステムにおいて、多くの仕事ができることを意味している。言い換えると、大きな冷凍能力を有する場合は、少ない作動媒体の量で目的とする性能を得ることができることを表しており、システムを小型化できる。

[0068] 冷凍サイクル性能の算出に必要となる熱力学性質は、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した。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った。

[0069] 〔例１〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、作動媒体としてＨＦＯ－１１３２（Ｚ）およびＨＦＯ－１１３２（Ｅ）を表１に示す割合で適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度を０℃、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度を５０℃、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における作動媒体の過熱度を５℃として実施した。

[0070] 例２のＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表１に示す。

[0071] [表1]

HFO-1132(Z)	HFO-1132(E)	相対性能(HFC-134a基準) [-]	
[質量%]	[質量%]	冷凍能力	成績係数
0	100	1.022	1.358
20	80	1.022	1.368
40	60	1.022	1.376
60	40	1.021	1.383
80	20	1.020	1.389
100	0	1.020	1.393

[0072] 表１の結果から、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）およびＨＦＯ－１１３２（Ｅ）を単独で用いた場合と併用した場合とでは、サイクル性能が大きく変化しないことが確認された。

[0073] 〔例２〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）と表２に示すＨＦＣとからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度を０℃、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度を５０℃、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における作動媒体の過熱度を５℃として実施した。

[0074] ＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表２に示す。

[0075]

[表2]

HFO-1132(Z)	HFC-125	相対性能（HFC-134a基準）[—]		HFO-1132(Z)	HFC-134a	相対性能（HFC-134a基準）[—]		HFO-1132(Z)	HFC-32	相対性能（HFC-134a基準）[—]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	0.795	1.517	0	100	1.000	1.000	0	100	0.918	2.518
20	80	0.864	1.635	20	80	0.992	1.186	20	80	0.920	2.422
40	60	0.924	1.641	40	60	0.994	1.310	40	60	0.932	2.243
60	40	0.968	1.583	60	40	1.004	1.381	60	40	0.954	2.003
80	20	0.998	1.495	80	20	1.012	1.404	80	20	0.989	1.732
100	0	1.020	1.393	100	0	1.020	1.393	100	0	1.020	1.393

[0076] 表２の結果から、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）に、ＨＦＣ－１２５またはＨＦＣ－３２を添加することによって、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）の冷凍能力を改

善できることが確認された。また、ＨＦＣ－１３４ａの添加では、成績係数の大幅低下なしに、冷凍能力を維持できた。

[0077] 〔例３〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）と表３に示すＨＦＣとからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度を０℃、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度を５０℃、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における作動媒体の過熱度を５℃として実施した。

[0078] 例２のＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表３に示す。

[0079]

[表3]

HFO-1132(E)	HFC-125	相対性能（HFC-134a基準）[-]		HFO-1132(E)	HFC-134a	相対性能（HFC-134a基準）[-]		HFO-1132(E)	HFC-32	相対性能（HFC-134a基準）[-]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	0.795	1.517	0	100	1.000	1.000	0	100	0.918	2.518
20	80	0.859	1.616	20	80	0.989	1.177	20	80	0.921	2.410
40	60	0.918	1.613	40	60	0.991	1.293	40	60	0.934	2.220
60	40	0.964	1.550	60	40	1.001	1.356	60	40	0.958	1.974
80	20	0.997	1.460	80	20	1.012	1.372	80	20	0.988	1.689
100	0	1.022	1.358	100	0	1.022	1.358	100	0	1.022	1.358

[0080] 表３の結果から、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）に、ＨＦＣ－１２５またはＨＦＣ－３２を添加することによって、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）の冷凍能力を改

善できることが確認された。また、ＨＦＣ－１３４ａの添加では、成績係数の大幅低下なしに、冷凍能力を維持できた。

[0081] 〔例４〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）と表４または表５に示すＨＦＯとからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度を０℃、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度を５０℃、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における作動媒体の過熱度を５℃として実施した。

[0082] 例２のＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表４および表５に示す。

[0083]

[表4]

HFO-1132(Z)	HFO-1225ye(E)	相対性能(HFC-134a基準) [—]		HFO-1132(Z)	HFO-1225ye(Z)	相対性能(HFC-134a基準) [—]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	1.024	0.663	0	100	1.005	0.767
20	80	1.019	0.921	20	80	1.004	1.014
40	60	1.014	1.109	40	60	1.005	1.183
60	40	1.016	1.248	60	40	1.012	1.297
80	20	1.019	1.340	80	20	1.017	1.362
100	0	1.020	1.393	100	0	1.020	1.393

[0084]

[表5]

HFO-1132(Z)	HFO-1234ze(E)	相対性能(HFC-134a基準) [—]		HFO-1132(Z)	HFO-1243zf	相対性能(HFC-134a基準) [—]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	0.996	0.752	0	100	0.995	0.978
20	80	0.995	0.986	20	80	0.997	1.135
40	60	0.998	1.161	40	60	1.002	1.252
60	40	1.007	1.288	60	40	1.009	1.333
80	20	1.015	1.362	80	20	1.015	1.377
100	0	1.020	1.393	100	0	1.020	1.393

[0085] 表４および表５の結果から、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）は、従来のＨＦＯに比べ、冷凍能力が高いことが確認された。また、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）と

ＨＦＯ－１２２５ｙｅ（Ｅ）やＨＦＯ－１２２５ｙｅ（Ｚ）との組み合わせでは、冷凍能力の大幅低下なしに、成績係数を維持できた。

[0086] 〔例５〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）と表６または表７に示すＨＦＯとからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度を０℃、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度を５０℃、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における作動媒体の過熱度を５℃として実施した。

[0087] 例２のＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表６および表７に示す。

[0088]

[表6]

HFO-1132(E)	HFO-1225ye(E)	相対性能(HFC-134a基準) [—]		HFO-1132(E)	HFO-1225ye(Z)	相対性能(HFC-134a基準) [—]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	1.024	0.663	0	100	1.005	0.767
20	80	1.016	0.914	20	80	1.000	1.005
40	60	1.010	1.093	40	60	1.000	1.166
60	40	1.012	1.224	60	40	1.008	1.271
80	20	1.018	1.309	80	20	1.016	1.330
100	0	1.022	1.358	100	0	1.022	1.358

[0089]

[表7]

HFO-1132(E)	HFO-1234ze(E)	相対性能(HFC-134a基準) [-]		HFO-1132(E)	HFO-1243zf	相対性能(HFC-134a基準) [-]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	0.996	0.752	0	100	0.995	0.978
20	80	0.992	0.978	20	80	0.994	1.126
40	60	0.993	1.145	40	60	0.998	1.235
60	40	1.002	1.263	60	40	1.005	1.308
80	20	1.013	1.331	80	20	1.013	1.347
100	0	1.022	1.358	100	0	1.022	1.358

[0090] 表６および表７の結果から、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）は、従来のＨＦＯに比べ、冷凍能力が高いことが確認された。また、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）と

ＨＦＯ－１２２５ｙｅ（Ｅ）やＨＦＯ－１２２５ｙｅ（Ｚ）との組み合わせでは、冷凍能力の大幅低下なしに、成績係数を維持できた。

[0091] 〔例６〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）と表８に示す炭化水素とからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度を０℃、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度を５０℃、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における作動媒体の過熱度を５℃として実施した。

[0092] 例２のＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表８に示す。

[0093]

[表8]

HFO-1132(E)	イソブタン	相対性能（HFC-134a基準）[—]		HFO-1132(E)	ブタン	相対性能（HFC-134a基準）[—]		HFO-1132(E)	プロパン	相対性能（HFC-134a基準）[—]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	1.038	0.540	0	100	1.065	0.393	0	100	0.977	1.340
20	80	1.039	0.670	20	80	1.063	0.516	20	80	0.977	1.391
40	60	1.040	0.816	40	60	1.067	0.666	40	60	0.980	1.432
60	40	1.034	0.979	60	40	1.055	0.841	60	40	0.987	1.453
80	20	1.026	1.165	80	20	1.034	1.060	80	20	1.001	1.436
90	10	1.025	1.265	90	10	1.027	1.201	90	10	1.010	1.407
92	8	1.024	1.284	92	8	1.026	1.232	92	8	1.012	1.399
94	6	1.024	1.303	94	6	1.026	1.263	94	6	1.015	1.390
96	4	1.023	1.322	96	4	1.025	1.294	96	4	1.017	1.380
98	2	1.023	1.340	98	2	1.024	1.326	98	2	1.020	1.370
100	0	1.022	1.358	100	0	1.022	1.358	100	0	1.022	1.358

[0094] 表８の結果から、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）に、プロパンを添加することによって、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）の冷凍能力を改善できることが確認された

。また、イソブタンおよびブタンの添加では、成績係数が改善され、添加量が２０質量%程度までであれば冷凍能力の低下も少なく抑えられることが確認された。

[0095] 〔例７〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）と表９に示す炭化水素とからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度を０℃、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度を５０℃、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における作動媒体の過熱度を５℃として実施した。

[0096] 例２のＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表９に示す。

[0097]

[表9]

HFO-1132(Z)	イソブタン	相対性能（HFC-134a基準）[－]		HFO-1132(Z)	ブタン	相対性能（HFC-134a基準）[－]		HFO-1132(Z)	プロパン	相対性能（HFC-134a基準）[－]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	1.038	0.540	0	100	1.065	0.393	0	100	0.977	1.340
20	80	1.042	0.673	20	80	1.065	0.518	20	80	0.979	1.397
40	60	1.044	0.824	40	60	1.070	0.672	40	60	0.984	1.446
60	40	1.038	0.992	60	40	1.058	0.851	60	40	0.991	1.475
80	20	1.029	1.188	80	20	1.035	1.079	80	20	1.003	1.466
90	10	1.026	1.293	90	10	1.027	1.226	90	10	1.011	1.440
92	8	1.025	1.314	92	8	1.026	1.259	92	8	1.012	1.432
94	6	1.024	1.334	94	6	1.025	1.292	94	6	1.014	1.424
96	4	1.022	1.354	96	4	1.023	1.325	96	4	1.016	1.415
98	2	1.021	1.374	98	2	1.021	1.359	98	2	1.018	1.404
100	0	1.020	1.393	100	0	1.020	1.393	100	0	1.020	1.393

[0098] 表９の結果から、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）に、プロパンを添加することによって、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）の冷凍能力を改善できることが確認された

。また、イソブタンおよびブタンの添加では、成績係数が改善され、添加量が２０質量％程度までであれば冷凍能力の低下も少なく抑えられることが確認された。

[0099] 〔例８〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）と表１０に示すＨＣＦＯとからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度を０℃、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度を５０℃、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における作動媒体の過熱度を５℃として実施した。

[0100] 例２のＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表１０に示す。

[0101]

[表10]

HFO-1132(Z)	HCFO-1224yd	相対性能(HFC-134a基準)[-]		HFO-1132(Z)	HCFO-1122	相対性能(HFC-134a基準)[-]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	1.061	0.357	0	100	1.099	0.526
20	80	1.061	0.638	20	80	1.078	0.729
40	60	1.043	0.863	40	60	1.058	0.909
60	40	1.022	1.056	60	40	1.038	1.077
80	20	1.020	1.242	80	20	1.027	1.242
90	10	1.021	1.324	90	10	1.023	1.321
92	8	1.021	1.338	92	8	1.022	1.336
94	6	1.021	1.353	94	6	1.022	1.350
96	4	1.020	1.367	96	4	1.021	1.365
98	2	1.020	1.380	98	2	1.020	1.379
100	0	1.020	1.393	100	0	1.020	1.393

[0102] 表１０の結果から、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）に、ＨＣＦＯを添加することによって、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）の冷凍能力が極端に低下することなく成

績係数が増加することが確認された。

[0103] 〔例９〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）と表１１に示すＨＣＦＯとからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器１４における作動媒体の平均蒸発温度を０℃、凝縮器１２における作動媒体の平均凝縮温度を５０℃、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度を５℃、蒸発器１４における作動媒体の過熱度を５℃として実施した。

[0104] 例２のＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表１１に示す。

[0105]

[表11]

HFO-1132(E)	HCFO-1224yd	相対性能(HFC-134a基準) [—]		HFO-1132(E)	HCFO-1122	相対性能(HFC-134a基準) [—]	
[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力	[質量%]	[質量%]	成績係数	冷凍能力
0	100	1.061	0.357	0	100	1.099	0.526
20	80	1.058	0.633	20	80	1.078	0.724
40	60	1.040	0.852	40	60	1.059	0.899
60	40	1.021	1.038	60	40	1.040	1.061
80	20	1.020	1.215	80	20	1.029	1.217
90	10	1.022	1.293	90	10	1.026	1.291
92	8	1.022	1.307	92	8	1.025	1.305
94	6	1.022	1.320	94	6	1.025	1.318
96	4	1.023	1.333	96	4	1.024	1.332
98	2	1.022	1.346	98	2	1.023	1.345
100	0	1.022	1.358	100	0	1.022	1.358

[0106] 表１１の結果から、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）に、ＨＣＦＯを添加することによって、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）の冷凍能力が極端に低下することなく成

績係数が増加することが確認された。

[0107] 〔例１０〕

図１の冷凍サイクルシステム１０に、作動媒体としてＨＦＯ－１１３２（Ｅ）、ＨＦＯ－１１３２（Ｚ）、または１，１－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２ａ）を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

蒸発器１４における作動媒体の蒸発温度、凝縮器１２における作動媒体の凝縮温度、凝縮器１２における作動媒体の過冷却度、蒸発器１４における作動媒体の過熱度は、表１２に示す温度とした。

[0108] 例２のＨＦＣ－１３４ａの冷凍サイクル性能を基準にし、ＨＦＣ－１３４ａに対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／ＨＦＣ－１３４ａ）を求めた。作動媒体ごとに表１２に示す。

[0109]

[表12]

蒸発温度 [℃]	凝縮温度 [℃]	過熱度 [℃]	過冷却度 [℃]	相対性能(HFC-134a基準) [-]					
				HFO-1132(Z)		HFO-1132(E)		HFO-1132a	
				成績係数	冷凍能力	成績係数	冷凍能力	成績係数	冷凍能力
-40	10	5	5	0.987	1.619	1.001	1.582	0.800	7.271
-30	20	5	5	0.995	1.543	1.006	1.507	-	-
-20	30	5	5	1.004	1.481	1.012	1.446	-	-
-10	40	5	5	1.012	1.432	1.017	1.397	-	-
0	50	5	5	1.020	1.393	1.022	1.358	-	-
10	60	5	5	1.029	1.364	1.029	1.328	-	-
20	70	5	5	1.040	1.346	1.039	1.308	-	-
30	80	5	5	1.057	1.340	1.053	1.300	-	-
40	90	5	5	1.087	1.355	1.079	1.310	-	-

[0110] 表１２の結果から、ＨＦＯ－１１３２は、ＨＦＯ－１１３２ａに比べ成績係数が高いことが確認された。なお、ＨＦＯ－１１３２ａは臨界温度が低す

ぎるため、凝縮温度：２０℃以上では超臨界サイクルを形成することから評価を実施しなかった。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明の作動媒体は、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）用作動流体、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用作動媒体として有用である。

なお、２０１１年５月１９日に出願された日本特許出願２０１１－１１２４１６号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書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。

符号の説明

[0112] １０ 冷凍サイクルシステム

請求の範囲

[請求項1] １，２－ジフルオロエチレンを含むことを特徴とする熱サイクル用作動媒体。

[請求項2] 炭化水素をさらに含む、請求項１に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項3] ヒドロフルオロカーボンをさらに含む、請求項１または２に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項4] ヒドロクロロフルオロオレフィンまたはクロロフルオロオレフィンをさらに含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項5] １，２－ジフルオロエチレンを、熱サイクル用作動媒体（１００質量％）中、６０質量％以上含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項6] 炭化水素を、熱サイクル用作動媒体（１００質量％）中、１～３０質量％含む、請求項２～５のいずれかに記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項7] ヒドロフルオロカーボンを、熱サイクル用作動媒体（１００質量％）中、１～９９質量％含む、請求項３～６のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項8] ヒドロクロロフルオロオレフィンおよびクロロフルオロオレフィンの合計の含有量が、熱サイクル用作動媒体（１００質量％）中、１～６０質量％である、請求項４～７のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項9] 炭化水素が、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、またはイソペンタンである、請求項２～８のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。

[請求項10] ヒドロフルオロカーボンが、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、１，１，１，２－テトラフルオロエタンまたはペンタフルオロエタンである、請求項

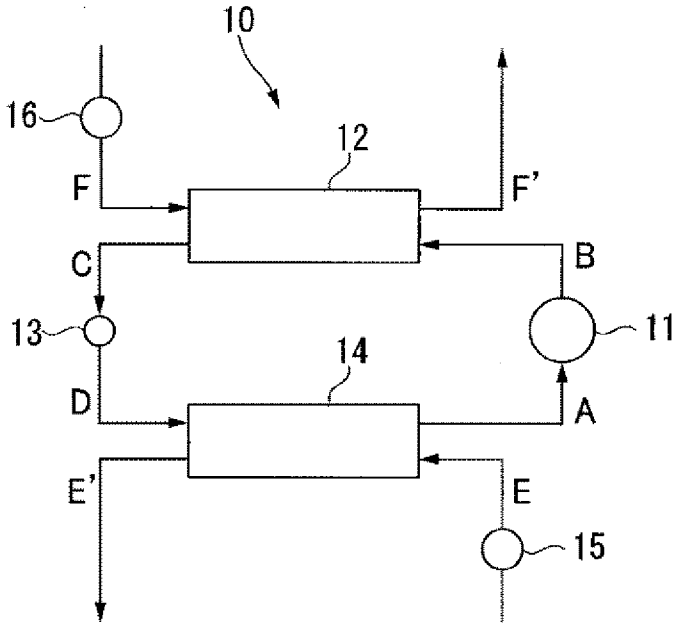
３～９のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。

［請求項11］ ヒドロクロロフルオロオレフィンが、１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、または１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレンである、請求項４～１０のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。

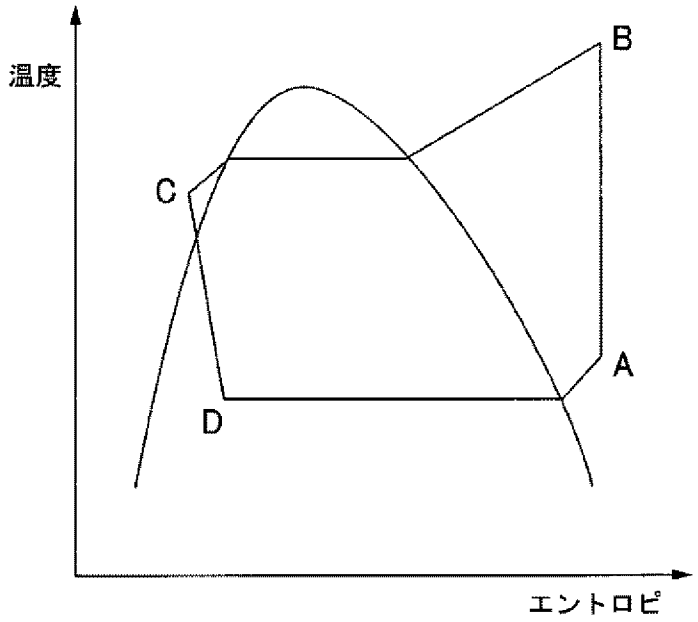
［請求項12］ クロロフルオロオレフィンが、１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン、または１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレンである、請求項４～１０のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。

［請求項13］ 請求項１～１２のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体を用いた、熱サイクルシステム。

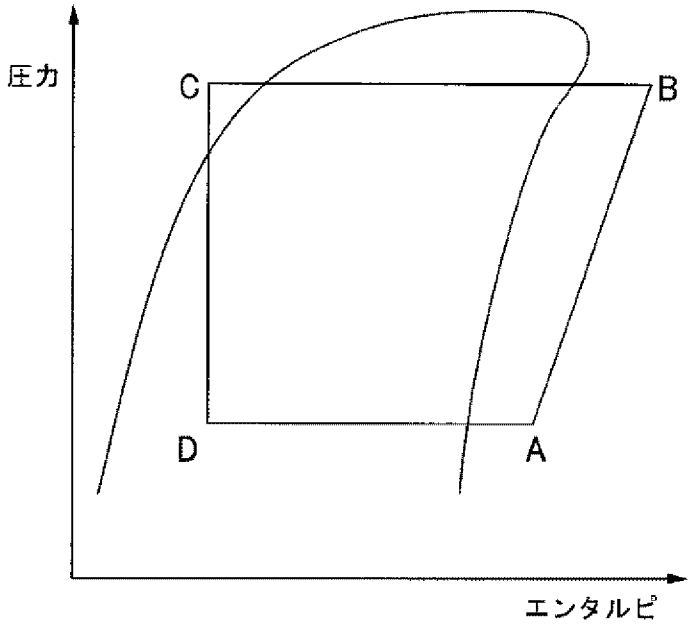
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/062844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K5/04(2006.01)i, *F25B1/00*(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, F25B1/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/062888 A2 (E.I.DU PONT DE NEMOURS & CO.), 03 June 2010 (03.06.2010), Background; Refrigerants; claims 1 to 14 & JP 2012/510042 A & EP 2350540 A2 & US 2011/219811 A1 & KR 2011/102364 A	1-4,6-13 5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 June, 2012 (08.06.12)	19 June, 2012 (19.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６２８４４

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, F25B1/00(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, F25B1/00

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	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	関連する請求項の番号
X A	WO 2010/062888 A2 (E.I.DU PONT DE NEMOURS & CO.) 2010.06.03, Background; Refrigerants; Claims 1-14 & JP 2012/510042 A & EP 2350540 A2 & US 2011/219811 A1 & KR 2011/102364 A	1-4, 6-13 5

☐　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 ０８．０６．２０１２	国際調査報告の発送日 １９．０６．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｖ　９１５３ 中野　孝一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３