

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5663005号
(P5663005)

(45) 発行日 平成27年2月4日(2015.2.4)

(24) 登録日 平成26年12月12日(2014.12.12)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 5/04 (2006.01)

C O 9 K 5/04

F 2 5 B 1/00 (2006.01)

F 2 5 B 1/00 3 9 6 A

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-510028 (P2012-510028)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成22年5月7日 (2010.5.7)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2012-526182 (P2012-526182A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245
(43) 公表日	平成24年10月25日 (2012.10.25)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/034120	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02010/129920		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成22年11月11日 (2010.11.11)	(74) 代理人	100075270
審査請求日	平成25年5月1日 (2013.5.1)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	61/176,773	(74) 代理人	100080137
(32) 優先日	平成21年5月8日 (2009.5.8)		弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100096013
(31) 優先権主張番号	12/511,954		弁理士 富田 博行
(32) 優先日	平成21年7月29日 (2009.7.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝達組成物および熱伝達方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 10重量%～35重量%のHFC-32; (b) 10重量%～35重量%のHFC-125; (c) 16重量%～50重量%のHFO-1234zeおよび0重量%～34重量%のHFO-1234yf; ならびに (d) 15重量%～35重量%のHFC-134a; を含み、ここで該重量%が組成物中の成分(a)～(d)の総重量を基準としている、低温冷却用および/または空調用の熱伝達組成物。

【請求項 2】

(a) 10重量%～30重量%のHFC-32; および (b) 10重量%～30重量%のHFC-125; を含む、請求項1に記載の熱伝達組成物。

10

【請求項 3】

前記HFO-1234zeがtrans-HFO-1234zeを含む、請求項1に記載の熱伝達組成物。

【請求項 4】

HFC-32:HFC-125の重量比が0.9:1.2～1.2:0.9である、請求項1に記載の熱伝達組成物。

【請求項 5】

HFO-1234ze:HFO-1234yfの重量比が5:1～3:1である、請求項1に記載の熱伝達組成物。

【請求項 6】

20

低温冷却用および／または空調用の熱伝達システム中に含まれている現行の熱伝達流体を置き換える方法であって、該現行の熱伝達流体の少なくとも一部を該システムから取り除くこと、ここで該現行の熱伝達流体が $\text{HFC} - 404\text{A}$ である；および (a) 10重量％～35重量％の $\text{HFC} - 32$ 、(b) 10重量％～35重量％の $\text{HFC} - 125$ 、(c) 16重量％～50重量％の $\text{HFO} - 1234ze$ および 0重量％～34重量％の $\text{HFO} - 1234yf$ 、ならびに (d) 15重量％～35重量％の $\text{HFC} - 134a$ 、を含む熱伝達組成物を該システム中に導入することによって、該現行の熱伝達流体の少なくとも一部を置き換えること；を含み、ここで該重量％が組成物中の成分 (a) ～ (d) の総重量を基準としている、上記方法。

【請求項 7】

10

前記熱伝達組成物が、(a) 10重量％～30重量％の $\text{HFC} - 32$ ；および (b) 10重量％～30重量％の $\text{HFC} - 125$ ；を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

低温冷却用および／または空調用の熱伝達システムであって、流体連通状態にある圧縮機と凝縮器と蒸発器、および該システム中の熱伝達組成物を含み、該熱伝達組成物が、(a) 10重量％～35重量％の $\text{HFC} - 32$ ；(b) 10重量％～35重量％の $\text{HFC} - 125$ ；(c) 16重量％～50重量％の $\text{HFO} - 1234ze$ および 0重量％～34重量％の $\text{HFO} - 1234yf$ ；ならびに (d) 15重量％～35重量％の $\text{HFC} - 134a$ ；を含み、ここで該重量％が組成物中の成分 (a) ～ (d) の総重量を基準としており、該凝縮器が 35 ～ 45 の作動温度を有する、上記熱伝達システム。

20

【請求項 9】

前記蒸発器が - 25 ～ - 35 の作動温度を有する、請求項 8 に記載の熱伝達システム。

【請求項 10】

$\text{HFC} - 404\text{A}$ の効率と同等かまたはより高い効率を有する請求項 1 に記載の熱伝達組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は、2009年5月8日付願の米国仮特許出願第 61 / 176, 773 号、2009年9月9日付願の米国仮特許出願第 61 / 240, 786 号、2009年10月1日付願の米国仮特許出願第 61 / 247, 816 号、2010年4月30日付願の米国仮特許出願第 61 / 329, 955 号、および 2009年7月29日付願の米国特許出願第 12 / 511, 954 号（これら特許出願のそれぞれの全開示内容を参照により本明細書に含める）のそれぞれに関連し、それぞれの優先権利益を請求する。

30

【0002】

本発明は、特に、低温冷却用途において有用性を有する組成物、方法、およびシステム；具体的な態様としては、加熱・冷却用途向け冷媒 $\text{HFC} - 404\text{A}$ の代替品用の冷媒組成物；および改良低温冷媒システム（ $\text{HFC} - 404\text{A}$ を使用するように設計されたシステムを含む）；に関する。

40

【背景技術】

【0003】

機械的冷却システムとそれに関連した熱伝達デバイス（例えば、冷媒液を使用するヒートポンプと空調装置）は、工業的用途、商業的用途、および家庭的用途向けとして、当業界によく知られている。フルオロカーボン系の流体は、空調システム、ヒートポンプシステム、および冷却システム等のシステムにおける作動流体としての用途を含めて、多くの住宅用途、商業的用途、および工業的用途において広く使用されている。従来よりこれらの用途に利用されている組成物の幾つかの使用に伴う比較的高い地球温暖化係数などの、懸念されている特定の環境問題のために、オゾン層破壊と地峡温暖化係数の低い（さらにはゼロの）流体（例えばハイドロフルオロカーボン（“ HFC ”））を使用することが益

50

々望まれるようになってきている。例えば、多くの政府が、地球環境を保護するための京都議定書に署名し、CO₂排出（地球温暖化）の削減を表明した。したがって、地球温暖化係数の高い特定のHFCに置き換えるための、低可燃性もしくは不燃性で非毒性の代替品が求められている。

【0004】

冷却システムの1つの重要なタイプが“低温冷却システム”として知られている。このようなシステムは、消費者に届く食品を新鮮で食用に適した状態におくことを保証する上で極めて重要な役割を果たすという点で、食品製造業、食品流通業、および食品小売業にとって特に重要である。このような低温冷却システムにおいて、一般的に使用されている冷媒液はHFC-404A（HFC-125：HFC-143a：HFC-134aの約44：52：4重量比での組み合わせ物を、当業界ではHFC-404AまたはR-404Aと呼ぶ）である。R-404Aは、3922という高い推定地球温暖化係数（GWP）を有する。

10

【0005】

したがって、新たなフルオロカーボン化合物とハイドロフルオロカーボン化合物、およびこれらの用途や他の用途において従来使用されている組成物に替わる魅力ある代替品となる新たな組成物が益々求められている。例えば、塩素含有冷媒を、オゾン層を激減させない塩素非含有冷媒化合物〔例えば、ハイドロフルオロカーボン（HFC）〕で置き換えることによって塩素含有冷媒システムを改良することが望ましくなっている。産業界（特に熱伝達業界）は一般に、CFCやHCFCの代替品となるような、そして環境面でもより安全な、CFCやHCFCの代替品と見なされるような、新たなフルオロカーボンベースの混合物を絶えず求めている。しかしながら一般的には（少なくとも熱伝達流体に関して）、任意の有望な代替品は、最も広く使用されている流体の多くに存在する特性（例えば、優れた熱伝達性、化学的安定性、低毒性もしくは無毒性、不燃性、及び/又は、潤滑油との相容性など）を有していなければならないということが重要であると考えられている。

20

【0006】

使用時の効率に関して、冷媒の熱力学的性能またはエネルギー効率の低下が、電気エネルギーに対する需要増大から生じる化石燃料使用量の増大によって二次的な環境影響をもたらすことがある、という点に留意することが重要である。

30

【0007】

さらに、望ましいことに、CFC冷媒代替品は、CFC冷媒と共に現在使用されている従来の蒸気圧縮技術を大きく技術的な変更を加えなくても有効である、と一般的には考えられている。

【0008】

燃焼性が、多くの用途に対するもう一つの重要な特性である。すなわち、不燃性の組成物を使用することが、特に熱伝達用途を含めた多くの用途において重要もしくは必須であると考えられる。したがって、このような組成物においては、不燃性である化合物を使用するのが有益であることが多い。本明細書で使用している“不燃性”という用語は、2002年のASTM基準E-681（参照により本明細書に含める）に従って不燃性であると決定される化合物または組成物を表わしている。残念なことに、冷媒組成物中に使用するのが望ましい多くのHFCは、不燃性ではない。例えば、フルオロアルカンであるジフルオロエタン（HFC-152a）とフルオロアルケンである1,1,1-トリフルオロプロペン（HFO-1243zf）はいずれも可燃性であり、したがって多くの用途に使用するのには実行不可能である。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって出願者らは、システムを加熱・冷却する上で極めて有利である組成物（特に熱伝達組成物）、ならびに、HFC-404Aと共に使用されるシステム、及び/又は、

50

H F C - 4 0 4 A を使用するように設計されたシステムを含むシステム（より具体的には特に低温冷媒システム）を加熱・冷却する方法（特に蒸気圧縮）が求められているとの理解に達した。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記のニーズおよびその他のニーズは、組成物中の成分（a）～（e）の総重量を基準として、（a）約 1 0 重量％～約 3 5 重量％のジフルオロメタン（H F C - 3 2）；（b）約 1 0 重量％～約 3 5 重量％のペンタフルオロエタン（H F C - 1 2 5）；（c）約 2 0 重量％～約 5 0 重量％の H F O - 1 2 3 4 z e、H F O - 1 2 3 4 y f、およびこれらの組み合わせ物；（d）約 1 5 重量％～約 3 5 重量％の 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロエタン（H F C - 1 3 4 a）；および必要に応じて（e）最大約 1 0 重量％までの C F ₃ I と最大約 5 重量％までの H F C O - 1 2 3 3 z e；で構成される多成分混合物を含む組成物、および該多成分混合物を使用する方法とシステムによって満足させることができる、ということを出願者らは見出した。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

特定の好ましい実施態様では、組成物は、組成物中の成分（a）～（e）の総重量を基準して、（a）約 1 5 重量％～約 2 5 重量％の H F C - 3 2；（b）約 1 0 重量％～約 3 0 重量％の H F C - 1 2 5；（c）約 2 0 重量％～約 5 0 重量％の H F O - 1 2 3 4 z e、H F O - 1 2 3 4 y f、およびこれらの組み合わせ物；（d）約 1 5 重量％～約 3 5 重量％の H F C - 1 3 4 a；および必要に応じて（e）最大約 5 重量％までの C F ₃ I と最大約 5 重量％までの H F C O - 1 2 3 3 z e；で構成される多成分混合物を含む。

20

【 0 0 1 2 】

本発明はさらに、熱伝達のための、そして現行の熱伝達システムを改良するための方法とシステムを含む、本発明の組成物を使用する方法とシステムを提供する。本発明の特定の好ましい方法態様は、比較的低温の冷却（例えば、低温冷却システムの場合）を提供する方法に関する。本発明の方法の別の態様は、R - 4 0 4 A 冷媒を含有するように設計された現行の低温冷却システム、及び／又は、R - 4 0 4 A 冷媒を含有している現行の低温冷却システムを改良する方法を提供する。該方法は、本発明の組成物を、該現行冷却システムの実質的な技術変更なしにシステム中に導入することを含む。

30

【 0 0 1 3 】

“H F O - 1 2 3 4 z e”という用語は、ここでは 1 , 1 , 1 , 3 - テトラフルオロプロペンを総称的に表わすのに使用される（c i s 体または t r a n s 体に関係なく）。“c i s H F O - 1 2 3 4 z e”および“t r a n s H F O - 1 2 3 4 z e”という用語は、ここでは 1 , 1 , 1 , 3 - テトラフルオロプロペンのそれぞれ c i s 体と t r a n s 体を表わすのに使用される。したがって“H F O - 1 2 3 4 z e”という用語は、その範囲内に、c i s H F O - 1 2 3 4 z e、t r a n s H F O - 1 2 3 4 z e、ならびにこれらの全ての組み合わせ物と混合物を含む。

【 0 0 1 4 】

“H F O - 1 2 3 3”という用語は、ここでは全てのトリフルオロモノクロロプロペンを表わすのに使用される。トリフルオロモノクロロプロペンには、1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - クロロプロペン（H F C O - 1 2 3 3 x f）、ならびに c i s - および t r a n s - 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 3 - クロロプロペン（H F C O - 1 2 3 3 z d）が含まれる。“H F C O - 1 2 3 3 z d”という用語は、ここでは c i s 体または t r a n s 体にかかわらず 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 3 - クロロプロペンを総称的に表わすのに使用される。“c i s H F C O - 1 2 3 3 z d”および“t r a n s H F C O - 1 2 3 3 z d”という用語は、ここではそれぞれ 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 3 - クロロプロペンの c i s 体と t r a n s 体を表わすのに使用される。したがって“H F C O - 1 2 3 3 z d”という用語は、その範囲内に、c i s H F C O - 1 2 3 3 z d、t r a n s H F C O - 1 2 3 3 z d、ならびにこれらの全ての組み合わせ物と混合物を含む。

40

50

【0015】

低温冷却システムは多くの用途（例えば、食品製造業、食品流通業、および食品小売業）において重要である。このようなシステムは、消費者に届く食品を新鮮で食用に適した状態におくことを保証する上で極めて重要な役割を果たす。このような低温冷却システムにおいて、一般的に使用されている冷媒液の1つがHFC-404Aであり、これは3922という高い推定地球温暖化係数（GWP）を有する。本発明の組成物は、より低いGWP値を示し、同時に冷却容量及び／又は効率の点でこうしたシステムでのHFC-404Aとほぼ同等の、実質的に不燃性で無毒性の流体を提供する、という上記用途における冷媒（具体的にはそして好ましくはHFC-404A）に対する代替品及び／又は代用品のニーズを、非常に優れたやり方で且つ予想外のやり方で満足させることを出願者らは見出した。

10

【0016】

熱伝達組成物

本発明の組成物は、一般的には、熱伝達用途に（すなわち、加熱及び／又は冷却媒体として）使用することができるが、上記のように、これまでHFC-404Aを使用してきた低温冷却システム、及び／又は、これまでR-22を使用してきたシステムでの使用に対して特によく適合している。

【0017】

本発明の成分を、本明細書に記載の広汎且つ好適な範囲内において使用することが、現行組成物によって示されている特性の有利であるが達成困難な組み合わせを、特に、好ましいシステムおよび方法において実現するために重要であること、そして同一の成分ではあるが、これらを該特定範囲の実質的に外側で使用すると、本発明の組成物、システム、または方法の重要な特性の1つ以上に悪影響を及ぼすことがある、ということを出願者らは見出した。極めて好ましい特性組み合わせは、HFC-32：HFC-125の重量比が約0.9：1.2～約1.2：0.9である組成物にて達成され、特定の実施態様では約1：1の比が好ましい。極めて好ましい特性組み合わせはさらに、HFO-1234ze：HFO-1234yfの重量比が約5：1～約3：1である組成物によって達成され、特定の実施態様では約4：1の比が好ましい、ということを出願者らは見出した。

20

【0018】

便宜上、HFO-1234zeとHFO-1234yfとの組み合わせ物を、ここでは“テトラフルオロプロペン成分”または“TFC”と称するが、特定の実施態様においては、極めて好ましい特性組み合わせは、HFC-134a：TFCの重量比が約5：7～約1：1である組成物によって達成することができ、特定の実施態様では約4：6の比が好ましい。

30

【0019】

HFO-1234zeのどちらの異性体も、本発明の特定の態様において役立つように使用することができると考えられているが、HFO-1234zeがtransHFO-1234zeを含み、好ましくはtransHFO-1234zeを過半量にて含み、そして特定の実施態様では実質的にtransHFO-1234zeからなることが好ましい、ということを出願者らは見出した。

40

【0020】

上記のとおり、本発明の組成物は、達成困難な特性の組み合わせ（特に低GWPを含む）を達成することができる、ということを出願者らは見出した。非限定的な例として、下記の表Aは、HFC-404AのGWP（3922というGWPを有する）と比べて、本発明の特定の組成物によって示されるGWPが実質的に改善されたことを示す。

【0021】

【表 1】

表 A

本発明の組成物 (特定された成分を基準とする重量分率)	名称	GWP	R404A の GWP の百分率として の GWP
R125/R134a/R143a(0.44/0.04/0.52)	R404A	3922	
R32/R125/R134a/1234yf(0.25/0.25/0.2/0.3)	A1	1331	34%
R32/R125/R134a/1234ze(0.325/0.325/0.147/0.203)	A2	1568	40%
R32/R125/R134a/1234ze/1234yf(0.3/0.3/0.168/0.16/0.072)	A3	1494	38%
R32/R125/R134a/1234yf(0.13/0.13/0.3/0.44)	A4	974	25%
R32/R125/R134a/1234ze(0.125/0.125/0.315/0.435)	A5	975	25%
R32/R125/R134a/1234ze/1234yf(0.125/0.125/0.315/0.3/0.135)	A6	975	25%

【 0 0 2 2 】

本発明の組成物は、組成物の特定の機能を高めるために、あるいは組成物に特定の機能を付与するために、あるいは場合によっては、組成物のコストを低減させるために、他の成分を含んでよい。例えば、本発明による冷媒組成物（特に、蒸気圧縮システムにおいて使用される冷媒組成物）は、潤滑剤（lubricant）を、一般的には組成物の約 30 重量％～約 50 重量％の量、場合によっては約 50 重量％を超える量で、そして別の場合には約 5 重量％という少量で含む。本発明の組成物はさらに、潤滑剤の相溶性及び／又は溶解性を高めるために、プロパン等の相溶化剤を含んでよい。プロパン、ブタン、およびペンタンを含めたこのような相溶化剤は、組成物の約 0.5 重量％～約 5 重量％の量で存在することが好ましい。米国特許第 6,516,837 号明細書（該特許文献の開示内容を参照より本明細書に含める）に開示されているように、界面活性剤と可溶化剤との組み合わせ物を本発明の組成物に加えて、油溶性を高めることもできる。一般的に使用されている冷却潤滑剤〔例えば、ハイドロフルオロカーボン（HFC）冷媒と共に冷却機械装置において使用されるポリオールエステル（POE）、ポリアルキレングリコール（PAG）、PAG 油、シリコン油、鉱油、アルキルベンゼ（AB）、およびポリ（ α -オレフィン）（PAO）等〕を本発明の冷媒組成物と共に使用することができる。商業的に入手可能な鉱油としては、Witco 社から商業的に入手可能である Witco LP250（登録商標）、Shrieve Chemical 社から市販の Zerol 300（登録商標）、Witco 社から市販の Sunisco 3GS、および Calumet 社から市販の Calumet R015 などがある。商業的に入手可能なエステルとしては、ネオペンチルグリコールジペラルゴネート〔Emery 2917（登録商標）として入手可能〕や Hatcol 2370（登録商標）などがある。他の有用なエステルとしては、リン酸エステル、二塩基酸エステル、およびフルオロエステルなどがある。幾つかのケースでは、炭化水素油は、ヨードカーボンで構成される冷媒に対して十分な溶解性を有し、ヨードカーボンと炭化水素油との組み合わせ物は、他のタイプの潤滑油より安定であると思われる。したがって、このような組み合わせ物が有利である場合がある。好ましい潤滑油としては、ポリアルキレングリコールとエステルがある。ポリアルキレングリコールは、可動性の空調等の特定の用途に現在使用されているので、特定の実施態様において特に好ましい。当然ながら、異なるタイプの潤滑剤の種々の混合物を使用することができる。

【 0 0 2 3 】

本明細書に記載の開示内容を考慮して、当業者によっては、本発明の新規で基本的な特徴を逸脱せずに、本明細書に記載されていない他の添加剤も含めることができる。

熱伝達方法と熱伝達システム

したがって、本発明の方法、システム、および組成物は、さまざまな一般的な熱伝達システムおよび特定の冷却システム〔例えば、空調システム（固定空調システムとモバイル空調システムを含む）、冷却システム、およびヒートポンプシステム等〕と接続して使用するように調整することができる。特定の好ましい実施態様では、本発明の組成物は、H

10

20

30

40

50

F C 冷媒（例えば R - 4 0 4）と共に使用するように最初に設計された冷却システムにおいて使用される。本発明の好ましい組成物は、R - 4 0 4 A の望ましい特性の多くを示す傾向があるが、R - 4 0 4 A の G W P より実質的に低い G W P を有すると共に、R - 4 0 4 A と実質的に同等であるか、あるいは R - 4 0 4 A に匹敵する容量及び / 又は効率、そして好ましくは R - 4 0 4 A より高い容量及び / 又は効率を有する。特に、本発明の組成物の特定の好ましい実施態様は、比較的低い地球温暖化係数（G W P）を示す傾向があり、好ましくは約 2 5 0 0 未満であり、さらに好ましくは約 2 4 0 0 未満であり、さらに好ましくは約 2 3 0 0 以下である、ということを出願者らは認めた。特定の実施態様では、本発明の組成物は、約 1 5 0 0 以下の G W P を有し、約 1 0 0 0 未満の G W P を有するのがさらに好ましい。

10

【0024】

他の特定の実施態様では、本発明の組成物は、R - 4 0 4 A が組み込まれている冷却システム、及び / 又は、最初から R - 4 0 4 A と共に使用するように設計されている冷却システムにおいて使用される。本発明の好ましい冷却組成物は、従来 R - 4 0 4 A と共に使用されている潤滑剤（例えば、鉱油、ポリアルキルベンゼン油、およびポリアルキレングリコール油等）を含む冷却システムにおいて使用することもできるし、あるいは、従来 H F C 冷媒と共に使用されている他の潤滑剤と共に使用することもできる。本明細書で使用されている「冷却システム」という用語は、一般的には、冷却を実現するために冷媒を使用する任意のシステムもしくは装置、またはこのようなシステムもしくは装置の任意の部位もしくは部分を表わす。このような冷却システムとしては、例えば、空調装置、電気冷蔵庫、および冷却装置（遠心圧縮機を使用する冷却装置を含む）などがある。

20

【0025】

前述したように、本発明は、低温冷却システムとして知られているシステムと接続すると、ひときわ優れた利点を達成する。本明細書で使用されている「低温冷却システム」という用語は、1 つ以上の圧縮機と約 3 5 ~ 約 4 5 の凝縮器温度を使用する蒸気圧縮冷却システムを表わす。このようなシステムの好ましい実施態様では、システムは、約 - 2 5 ~ 約 - 3 5 の蒸発器温度を有し、好ましい蒸発器温度は約 - 3 2 である。さらに、このようなシステムの好ましい実施態様では、システムは、蒸発器出口において約 0 ~ 約 1 0 の過熱度（a degree of superheat）を有し、蒸発器出口での好ましい過熱度は約 4 ~ 約 6 である。さらに、このようなシステムの好ましい実施態様では、システムは、吸引ラインにおいて約 1 5 ~ 約 2 5 の過熱度を有し、吸引ラインにおける好ましい過熱度は約 2 0 ~ 約 2 5 である。

30

【実施例】

【0026】

下記の実施例は、本発明を例証するために挙げてあり、これらの実施例によって本発明の範囲が限定されることはない。

実施例 1：性能パラメーター

性能係数（C O P）は、冷媒性能の広く受け入れられている尺度であり、冷媒の蒸発と凝縮を含む特定の加熱・冷却サイクルにおける冷媒の相対的熱力学効率を表わす際に特に有用である。冷却工学においては、この用語は、有用な冷却と、蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられるエネルギーとの比を表わす。冷媒の容量（capacity）は、蒸気を冷却または加熱する量を表わし、冷媒の所定の体積流量に対する熱量をポンプ移送するための圧縮機の能力の尺度を提供する。言い換えると、ある特定の圧縮機が与えられたときに、より高い容量を有する冷媒は、より高い冷却もしくは加熱能力を供給する。特定の作動条件での冷媒の C O P を見積もる 1 つの方法は、標準的な冷却サイクル分析法を使用して冷媒の熱力学的特性を求めるという方法である（例えば、R . C . D o w n i n g , F L U O R O C A R B O N R E F R I G E R A N T S H A N D B O O K , C h a p t e r 3 , P r e n t i c e - H a l l , 1 9 8 8 を参照）。

40

【0027】

低温冷却システムが提供される。本実施例に示すようなシステムの場合は、凝縮器温度

50

を 40.55 (一般には、約 35 の出口温度に相当する) に設定する。膨張装置入口の過冷却度を 5.55 に設定する。蒸発温度を -31.6 (約 -26 のボックス温度に相当する) に設定する。蒸発器出口での過熱度を 5.55 に設定する。吸引ラインにおける過熱度を 13.88 に設定し、圧縮機効率を 65% に設定する。接続ラインに (吸引ラインと液体ライン) おける圧力降下と熱伝達はおくわずかであると考えられ、圧縮機シェルを介しての熱放散は無視する。上記表 A に記載の本発明による組成物 A1 ~ A6 について幾つかの作動パラメーターを決定し、これらの作動パラメーターを、100% の COP 値、100% の容量値、および 97.6 の排出温度を有する HFC-404A を基準にして下記の表 1 に示す。

【0028】

【表 2】

表 1

名称	GWP	蒸発器グライド (°C)	容量 (%)	COP(%)
R404A	3922	0.5	100%	100%
A1	1331	3.3	105%	108%
A2	1568	4.7	107%	108%
A3	1494	4.2	106%	108%
A4	974	2.8	82%	109%
A5	975	4.2	68%	110%
A6	975	3.6	73%	109%

【0029】

表 1 からわかるように、本発明の組成物は、R-404A に対するパラメーターに近い重要な冷却システム性能パラメーター、そして特にこのような組成物を、低温冷却システムでの R-404A に代わる一時的な代替品として使用することを可能にするぐらいの十分に近い、及び/又は、このような現行システムにおいてほんのわずかなシステム変更を伴って使用することを可能にするぐらいの十分に近い前記パラメータの多くを直ちに達成することができる、ということを出願者らは見出した。例えば、組成物 A1 ~ A3 は、この低温冷却システムにおいては、R-404A の容量の約 8% 以内 (さらに好ましくは約 6% 以内) の容量と効率 (COP) を、そして好ましくはこのような限度内ではあるが R-404A の容量より高い容量と効率 (COP) を示す。特に、組成物 A1 ~ A3 の GWP が改善されていることを考慮すると、本発明のこれら組成物は、最初から R-404A を含む低温冷却システム、及び/又は、R-404A を含むように設計された低温冷却システムのための一時的な代替品としての優れた候補材料である。他方、組成物 A4 ~ A6 は、より低い容量 (68% ~ 82%) と優れた効率 (9% ~ 10% 高い) を有すると同時に、GWP の実質的な改善を示す (約 1000 未満の GWP を有し、全環境影響をできるだけ小さくするので好ましい)。本発明の組成物 A3 ~ A6 は、最初から R-404A を含む低温冷却システム、及び/又は、R-404A を含むように設計された低温冷却システムを改良する [但し、システムのほんのわずかな調整 (例えば、圧縮機や膨張弁等の特定のシステム成分の幾らかの規模調整) を伴う] ための優れた候補材料である。

【0030】

現行の低温冷却システムの多くは、R-404A 用に、あるいは R-404A と類似の特性を有する他の冷媒用に設計されているので、当業者は、R-404A の代替品として使用できる、低い GWP と優れた効率を有する冷媒、あるいはシステムに対する変更が比較的わずかで済むような類似冷媒の実質的な有利な点を理解することができるであろう。さらに、当業者であれば、本発明の組成物が、新たな冷却システムもしくは新たに設計さ

10

20

30

40

50

れる冷却システム（好ましくは低温冷却システムを含む）に使用する上で実質的な利点を提供することができる、ということが理解するであろう。

【0031】

実施例2：改造パラメーター（retrofit parameter）

本発明は、特定の実施態様において、好ましくはシステムを実質的に変更せずに、そしてさらに好ましくは主要なシステム構成部品（例えば、圧縮機、凝縮器、蒸発器、および膨張弁等）を全く変えずに現行冷媒の少なくとも一部をシステムから取り除くこと、及び取り除かれた冷媒の少なくとも一部を本発明の組成物で置き換えることを含む改良方法を提供するものと考えられている。低温冷却システム（特に、R-404A冷媒を含むか、またはR-404A冷媒を含むように設計された低温冷却システムを含めて）の特定の特性により、特定の実施態様においては、このようなシステムが、一時的な冷媒を使用して信頼性のあるシステム作動パラメーターを示すことができる、ということが重要である。このような作動パラメーターとしては、以下のものがある：

・R-404Aを使用するシステムの高サイド圧力（high side pressure）の約105%以内、さらに好ましくは約103%以内の高サイド圧力。このパラメーターは、このような実施態様において重要である。なぜなら、このパラメーターにより、現行の圧力構成部品の使用が可能となるからである。

【0032】

・適切な大きさのR-404A膨張弁を使用するときに約0より高い蒸発器過熱。これにより、現行の弁を置き換える必要なく本発明の組成物の使用が可能となる（これによって改造のコストと影響が最小限に抑えられる）。

【0033】

・好ましくは約130未満の、そしてさらに好ましくは約125未満の排出温度。このような特性の有利な点は、こうした特性により、システム（圧縮機構成部品を保護するように設計されているのが好ましい）の熱保護状況（thermal protection aspects）を活性化することなく現行装置の使用が可能になる、ということである。このパラメーターは、このパラメーターを使用することで、コストのかかる制御機器（例えば、排出温度を下げるための液体注入機器）の使用が避けられる、という点において有利である。

【0034】

本発明の前記表Aに記載の組成物A1～A6に対して、上記の作動パラメーターおよび他の作動パラメーターを決定し、これらの作動パラメーターを下記の表2に示す。

【0035】

【表3】

表2

名称	排出圧力 (%)	排出温度 (°C)	吸引圧力 (%)	質量流量 (%)	TXV入口 での液体 密度(%)	過熱(°C)
R404A	100%	91.9	100%	100%	100.0%	5.55
HDR-21	100%	113.1	89%	79%	108.6%	1.19
HDR-31	100%	123.5	89%	73%	100.1%	0.25
HDR-34	100%	120.2	88%	74%	102.4%	0.41
HDR-23	81%	101.8	69%	67%	110.3%	-3.51
HDR-33	69%	106.5	54%	52%	105.1%	-9.01
HDR-36	74%	104.5	59%	57%	106.4%	-6.92

【0036】

特定の好ましい実施態様では、システムの実質的な再設計または変更を必要としない、

そして本発明の冷媒を収容するのに装置の主要なアイテムを交換する必要がない、という意味において代用工程は一時的な代替である。このことは組成物 A 1 ~ A 3 の場合にあっては、組成物 A 1 ~ A 3 は、一般的には、主要構成部品を全く変えることなく、ほとんどの改造処理手順において使用することができる。組成物 A 1 ~ A 3 の全てにおいて、排出圧力と排出温度は限度未満であり、膨張弁は、蒸発器の出口において十分な過熱をもたらす。

【 0 0 3 7 】

組成物 A 4 ~ A 6 は、比較的良好な代替品性能をもたらすが、このような組成物を、多くの低温システムにおいて R - 4 0 4 A の代替品として使用するには、少なくとも新たな膨張弁を必要とする。したがってこれらの組成物は、膨張弁及び / 又は他の装置の変更が可能である場合に利益をもたらすであろう。当然ながら、組成物 A 1 ~ A 6 の全てが、新たな装置で使用する場合に素晴らしい優位性をもたらす。

【 0 0 3 8 】

好ましい実施態様に関して本発明を説明してきたが、当業者には周知のように、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更を行ってよく、また本発明の要素を等価物で置き換えてよい。さらに、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、本発明の開示内容に従って特定の状況または材料に適合するよう多くの改良を加えることができる。したがって、本発明は、開示されている特定の実施態様に限定されず、添付のクレームまたは後で加えられる任意のクレームの範囲内に含まれる全ての実施態様を含む、ということが意図されている。

本発明は以下の態様を含む。

[1]

(a) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 5 重量 % の H F C - 3 2 ; (b) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 5 重量 % の H F C - 1 2 5 ; (c) 約 2 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 % の H F O - 1 2 3 4 z e 、 H F O - 1 2 3 4 y f 、およびこれらの組み合わせ物 ; ならびに (d) 約 1 5 重量 % ~ 約 3 5 重量 % の H F C - 1 3 4 a ; を含み、ここで該重量 % が組成物中の成分 (a) ~ (c) の総重量を基準としている、熱伝達組成物。

[2]

(a) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の H F C - 3 2 ; および (b) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の H F C - 1 2 5 ; を含み、 [1] に記載の熱伝達組成物。

[3]

前記 H F O - 1 2 3 4 z e が t r a n s - H F O - 1 2 3 4 z e を含み、 [1] に記載の熱伝達組成物。

[4]

H F C - 3 2 : H F C - 1 2 5 の重量比が約 0 . 9 : 1 . 2 ~ 約 1 . 2 : 0 . 9 である、 [1] に記載の熱伝達組成物。

[5]

H F O - 1 2 3 4 z e と H F O - 1 2 3 4 y f を含み、 [1] に記載の熱伝達組成物。

[6]

H F O - 1 2 3 4 z e : H F O - 1 2 3 4 y f の重量比が約 5 : 1 ~ 約 3 : 1 である、 [5] に記載の熱伝達組成物。

[7]

熱伝達システム中に含まれている現行の熱伝達流体を置き換える方法であって、該現行の熱伝達流体の少なくとも一部を該システムから取り除くこと、ここで該現行の熱伝達流体が H F C - 4 0 4 A である ; および (a) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の H F C - 3 2 、 (b) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の H F C - 1 2 5 、 (c) 約 2 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 % の H F O - 1 2 3 4 z e 、 H F O - 1 2 3 4 y f 、およびこれらの組み合わせ物、ならびに (d) 約 1 5 重量 % ~ 約 3 5 重量 % の H F C - 1 3 4 a 、を含む熱伝達組成物を該システム中に導入することによって、該現行の熱伝達流体の少なくとも一部を置き換えること ; を含み、ここで該重量 % が組成物中の成分 (a) ~ (c) の総重量を基準としてい

10

20

30

40

50

る、上記方法。

[8]

前記熱伝達組成物が、(a) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の H F C - 3 2 ; および (b) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の H F C - 1 2 5 ; を含む、[7] に記載の方法。

[9]

熱伝達システムであって、流体連通状態にある圧縮機と凝縮器と蒸発器、および該システム中の熱伝達組成物を含み、該熱伝達組成物が、(a) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の H F C - 3 2 ; (b) 約 1 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の H F C - 1 2 5 ; (c) 約 2 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 % の H F O - 1 2 3 4 z e、H F O - 1 2 3 4 y f、およびこれらの組み合わせ物 ; ならびに (d) 約 1 5 重量 % ~ 約 3 5 重量 % の H F C - 1 3 4 a ; を含み、ここで該重量 % が組成物中の成分 (a) ~ (c) の総重量を基準としており、該凝縮器が約 3 5 ~ 約 4 5 の作動温度を有する、上記熱伝達システム。

[1 0]

前記蒸発器が約 - 2 5 ~ 約 - 3 5 の作動温度を有する、[9] に記載の熱伝達システム。

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 61/240,786
(32)優先日 平成21年9月9日(2009.9.9)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 61/247,816
(32)優先日 平成21年10月1日(2009.10.1)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 61/329,955
(32)優先日 平成22年4月30日(2010.4.30)
(33)優先権主張国 米国(US)

- (74)代理人 100139642
弁理士 相馬 貴昌
(72)発明者 ヤナ モッタ, サミュエル・エフ
アメリカ合衆国ニューヨーク州14051, フィールド・ブルック・ドライブ 5710
(72)発明者 スパッツ, マーク・ダブリュー
アメリカ合衆国ニューヨーク州14051, イースト・アムハースト, ブリタニア・ドライブ 56
(72)発明者 フォグル, ロナルド・ピー
アメリカ合衆国ニューヨーク州14141, スプリングヴィル, ボルトン・ロード 11399
(72)発明者 ヴェラ ベセラ, エリザベト デル カーメン
アメリカ合衆国ニューヨーク州14221, ウィリアムズヴィル, コヴェントリー・グリーン・サークル 4233

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 特表2008-544072(JP, A)
特表2012-509390(JP, A)
特表2012-526179(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 5/04
F25B 1/00
C10M 107/34
C10N 40/30