

(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
2023年3月9日(09.03.2023)



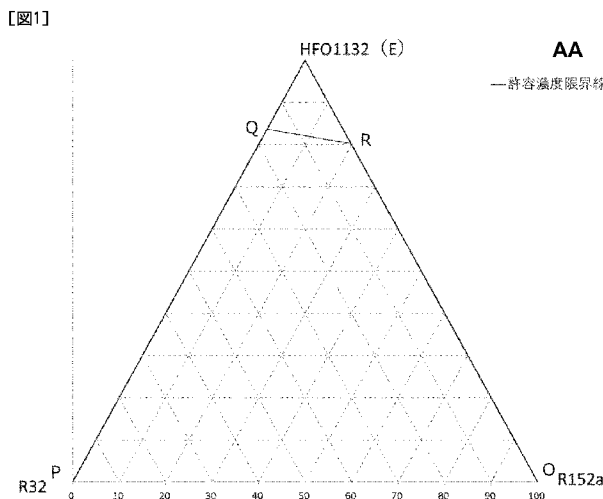
(10) 国際公開番号

WO 2023/033122 A1

- (51) 国際特許分類:
F25B 1/00 (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/033020
- (22) 国際出願日: 2022年9月1日(01.09.2022)
- (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 2021-143459 2021年9月2日(02.09.2021) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 板野 充司(ITANO, Mitsushi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 後藤 智行(GOTOU, Tomoyuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 吉村 崇(YOSHIMURA, Takashi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 臼井 隆(USUI, Takashi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 仲上 翼(NAKAUE, Tsubasa); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 徳野 敏

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING REFRIGERANT, USE OF SAME, REFRIGERATOR HAVING SAME, AND METHOD FOR OPERATING SAID REFRIGERATOR

(54) 発明の名称: 冷媒を含む組成物、その使用、並びにそれを有する冷凍機及びその冷凍機の運転方法



AA Allowable concentration limit line

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a novel low-GWP mixed refrigerant. As a solution, provided is a composition containing a refrigerant, wherein the refrigerant contains 1,1-difluoroethane (R152a), difluoromethane (R32), and/or X in a total amount of 99.5 mass% or more with respect to the entire refrigerant, and X is trans-1,2-difluoroethylene (HFO-1132(E)) and/or trifluoroethylene (HFO-1123).



WO 2023/033122 A1

(TOKUNO, Satoshi); 〒5308323 大阪府大阪市
北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所
(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府
大阪府中央区道修町1-7-1 北浜
コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE,
KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 新規な低GWP混合冷媒を提供することを課題とする。冷媒を含む組成物であって、前記冷媒が、1,1-ジフルオロエタン (R152a) と、ジフルオロメタン (R32) 及び/又はXとを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、Xが、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132(E)) 及び/又はトリフルオロエチレン (HFO-1123) である、組成物をその解決手段として提供する。

明 細 書

発明の名称：

冷媒を含む組成物、その使用、並びにそれを有する冷凍機及びその冷凍機の運転方法

技術分野

[0001] 本開示は、冷媒を含む組成物、その使用、並びにそれを有する冷凍機及びその冷凍機の運転方法に関する。

背景技術

[0002] R410Aに代替可能な熱サイクル用作用媒体として、トリフルオロエチレン（HF0-1123）と1，2-ジフルオロエチレン（HF0-1132）とを含む熱サイクル用作用媒体が提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015/141678号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、新規な低GWP混合冷媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 項1.

冷媒を含む組成物であって、前記冷媒が、1,1-ジフルオロエタン（R152a）と、ジフルオロメタン（R32）及び／又はXとを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、Xが、トランス-1，2-ジフルオロエチレン（HF0-1132(E)）及び／又はトリフルオロエチレン（HF0-1123）である、組成物。

項2.

冷媒を含む組成物であって、前記冷媒が、1,1-ジフルオロエタン（R152a）と、トランス-1，2-ジフルオロエチレン（HF0-1132(E)）及び／又はジフ

ルオロメタン (R32) とを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含む、項1に記載の組成物。

項3.

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとするとき、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点Q (83.7, 16.3, 0.0)、

点R (80.2, 0.0, 19.8)

点O (0.0, 0.0, 100.0)及び

点P (0.0, 100.0, 0.0)

の4点をそれぞれ結ぶ直線QR、RO、OP及びPQで囲まれる図形の範囲内又は前記直線QR、RO、及びOP上にある（ただし、点Q、O、P、及び直線PQ除く）、項2に記載の組成物。

項4.

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとするとき、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点C (54.0, 46.0, 0.0)、

点D (38.0, 0.0, 62.0)、

点O (0.0, 0.0, 100.0)

点B (0.0, 50.0, 50.0)及び

点A (40.8, 59.2, 0.0)

の5点をそれぞれ結ぶ直線CD、DO、OB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記直線CD、DO、OB及びBA上にある（ただし、点C、O、及びAは除く）、項2に記載の組成物。

項5.

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とするとき、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点C (54.0, 46.0, 0.0)、
点D (38.0, 0.0, 62.0)、
点E (14.0, 0.0, 86.0)
点E' (7.0, 7.0, 86.0)
点F (0.0, 14.4, 85.6)
点B (0.0, 50.0, 50.0)及び
点A (40.8, 59.2, 0.0)

の7点をそれぞれ結ぶ線分CD、DE、EE'、E'F、FB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記線分CD、DE、EE'、E'F、FB及びBA上にあり（ただし、点C、Aを除く）、線分CD、DE、FB、BA及びACが直線であり、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0041x^2 - 1.0857x + 14.4, -0.0041x^2 + 0.0857x + 85.6)$ 、で表わされる、

項2に記載の組成物。

項6.

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とするとき、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点C (54.0, 46.0, 0.0)、
点G (40.8, 8.1, 51.1)、
点G' (26.5, 20.7, 52.8)
点H' (12.2, 34.7, 53.1)
点H (0.0, 47.6, 52.4)
点B (0.0, 50.0, 50.0)及び

点A (40.8, 59.2, 0.0)

の7点をそれぞれ結ぶ線分CG、GG'、G'H'、H'H、HB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記線分CG、GG'、G'H'、H'H、HB及びBA上にあり（ただし、点C、及びAは除く）、線分CG、H'H、HB、BA及びACが直線であり、

前記線分GG'及びG'H'上の点の座標(x, y, z)が、 $(x, 0.0034x^2 - 1.1115x + 47.751, -0.0034x^2 + 0.1115x + 52.249)$ で表わされる、

項2に記載の組成物。

項7.

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が、

点C' (53.4, 43.8, 2.8)、

点D (38.0, 0.0, 62.0)、

点E (14.0, 0.0, 86.0)

点E' (7.0, 7.0, 86.0)

点F (0.0, 14.4, 85.6)及び

点B' (0.0, 32.0, 68.0)

の6点をそれぞれ結ぶ線分C'D、DE、EE'、E'F、FB'及びB'C'で囲まれる図形の範囲内又は前記線分C'D、EE'、E'F、FB'及びB'C'上にあり、線分C'D、DE、FB'及びB'C'が直線であり、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標(x, y, z)が、 $(x, 0.0041x^2 - 1.0857x + 4.4, -0.0041x^2 + 0.0857x + 85.6)$ で表わされる、

項2に記載の組成物。

項8.

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152a

の総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点C' (53.4, 43.8, 2.8)

点G (40.8, 8.1, 51.1)、

点G' (26.5, 20.7, 52.8)

点H' (12.2, 34.7, 53.1)

の4点をそれぞれ結ぶ線分C' G、GG'、G' H'及びH' C'で囲まれる図形の範囲内又は前記線分C' G、GG'、G' H'及びH' C'上にあり、線分C' G、及びH' C'が直線であり、前記線分GG'及びG' H'上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0034x^2 - 1.1115x + 47.751, -0.0034x^2 + 0.1115x + 52.249)$ で表わされる、

項2に記載の組成物。

項9.

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とするとき、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点D' (43.0, 14.3, 42.7)、

点D (38.0, 0.0, 62.0)、

点J (28.3, 0.0, 71.7)

点K (19.3, 9.0, 71.7)

の4点をそれぞれ結ぶ直線D' D、DJ、JK及びKD'で囲まれる図形の範囲内又は前記直線D' D、DJ、JK及びKD'上にある、

項2に記載の組成物。

項10.

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とするとき、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点D' (43.0, 14.3, 42.7)

点D (38.0, 0.0, 62.0)

点L (22.6, 0.0, 77.4)

点M (14.0, 7.8, 78.2)

の4点をそれぞれ結ぶ直線D' D、DL、LM及びMD' で囲まれる図形の範囲内又は前記直線D' D、DL、LM及びMD' 上にある、

項2に記載の組成物。

項11.

前記冷媒がさらにHF0-1123を含む、項4～10のいずれか一項に記載の組成物。

項12.

項1～11のいずれか1項に記載の組成物を用いて冷凍サイクルを運転する工程を含む冷凍方法。

項13.

項1～11のいずれか1項に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍装置。

項14.

車載用空調機器を運転するために用いられる、項8に記載の組成物。

項15.

項8に記載の組成物を用いて冷凍装置を運転する工程を含む冷凍方法であって、

前記冷凍装置が、ガソリン車用、ハイブリッド自動車用、電気自動車用又は水素自動車用の空調装置である、冷凍方法。

項16.

項8に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍装置であって、

前記冷凍装置が、ガソリン車用、ハイブリッド自動車用、電気自動車用又は水素自動車用の空調装置である、冷凍装置。

項17.

R410A、R134a、R1234yf又はR404Aの代替用冷媒である、項1～11のいずれか1項に記載の組成物。

発明の効果

[0006] 本開示の冷媒は、低GWPである。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本開示の冷媒の組成を示す三角図である。

[図2]本開示の冷媒の組成を示す三角図である。

[図3]本開示の冷媒の組成を示す三角図である。

[図4]本開示の冷媒の組成を示す三角図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を行った結果、以下に説明する各種の混合冷媒が、上記特性を有することを見出した。

[0009] 本開示は、かかる知見に基づきさらに研究を重ねた結果完成されたものである。本開示は、以下の実施形態を含む。

<用語の定義>

本明細書において用語「冷媒」には、ISO817（国際標準化機構）で定められた、冷媒の種類を表すRで始まる冷媒番号（ASHRAE番号）が付された化合物が少なくとも含まれ、さらに冷媒番号が未だ付されていないとしても、それらと同等の冷媒としての特性を有するものが含まれる。冷媒は、化合物の構造の面で、「フルオロカーボン系化合物」と「非フルオロカーボン系化合物」とに大別される。「フルオロカーボン系化合物」には、クロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）及びハイドロフルオロカーボン（HFC）が含まれる。

[0010] 本明細書において、用語「冷媒を含む組成物」には、（1）冷媒そのもの（冷媒の混合物を含む）と、（2）その他の成分をさらに含み、少なくとも冷凍機油と混合することにより冷凍機用作動流体を得るために用いることのできる組成物と、（3）冷凍機油を含有する冷凍機用作動流体とが少なくとも含まれる。本明細書においては、これら三態様のうち、（2）の組成物の

ことを、冷媒そのもの（冷媒の混合物を含む）と区別して「冷媒組成物」と表記する。また、（３）の冷凍機用作動流体のことを「冷媒組成物」と区別して「冷凍機油含有作動流体」と表記する。

- [0011] 本明細書において、用語「代替」は、第一の冷媒を第二の冷媒で「代替」という文脈で用いられる場合、第一の類型として、第一の冷媒を使用して運転するために設計された機器において、必要に応じてわずかな部品（冷凍機油、ガスケット、パッキン、膨張弁、ドライヤその他の部品のうち少なくとも一種）の変更及び機器調整のみを経るだけで、第二の冷媒を使用して、最適条件下で運転することができることを意味する。すなわち、この類型は、同一の機器を、冷媒を「代替」して運転することを指す。この類型の「代替」の態様としては、第二の冷媒への置き換えの際に必要とされる変更乃至調整の度合いが小さい順に、「ドロップイン（drop in）代替」、「ニアリー・ドロップイン（nealy drop in）代替」及び「レトロフィット（retrofit）」があり得る。
- [0012] 第二の類型として、第二の冷媒を用いて運転するために設計された機器を、第一の冷媒の既存用途と同一の用途のために、第二の冷媒を搭載して用いることも、用語「代替」に含まれる。この類型は、同一の用途を、冷媒を「代替」して提供することを指す。
- [0013] 本明細書において用語「冷凍機」とは、物あるいは空間の熱を奪い去ることにより、周囲の外気よりも低い温度にし、かつこの低温を維持する装置全般のことをいう。言い換えれば、冷凍機は温度の低い方から高い方へ熱を移動させるために、外部からエネルギーを得て仕事を行いエネルギー変換する変換装置のことをいう。
- [0014] 本明細書において、「車載用空調機器」とは、ガソリン車、ハイブリッド自動車、電気自動車、水素自動車などの自動車で用いられる冷凍装置の一種である。車載用空調機器とは、蒸発器にて液体の冷媒に熱交換を行わせ、蒸発した冷媒ガスを圧縮機が吸い込み、断熱圧縮された冷媒ガスを凝縮器で冷却して液化させ、さらに膨張弁を通過させて断熱膨張させた後、蒸発機に再

び液体の冷媒として供給する冷凍サイクルからなる冷凍装置を指す。

[0015] 本明細書において冷媒が「毒性区分A」であるとは、米国ANSI/ASHRAE34-2019規格に従い混合冷媒の許容濃度（Occupational Exposure Limits(OEL)）が、400ppm以上であることを意味する。また、「毒性区分B」であるとは、米国ANSI/ASHRAE34-2019規格に従い混合冷媒の許容濃度が、400ppm未満であることを意味する

[0016] 本発明において、混合冷媒の許容濃度（Occupational Exposure Limits (OEL)）は、特に断りのない限り、中心組成で評価した値を指す。ただし、各冷媒のOELは以下の通りとして算出する。

R32 : 1000ppm

R152a : 1000ppm

HF0-1132 (E) : 350ppmpm

[0017] 混合冷媒の中心組成におけるOELは、以下の式により算出する。

[0018] [数1]

$$OEL = \frac{1}{\frac{mf_1}{a_1} + \frac{mf_2}{a_2} + \dots + \frac{mf_n}{a_n}}$$

ただし、 a_n は、各冷媒化合物のOELを、 mf_n は、各冷媒化合物のモル分率を、それぞれ示す。

[0019] 本明細書において記載される圧力は、断りの無い場合は、単位を絶対圧とするものである。

[0020] 1. 冷媒

本開示の冷媒は、1,1-ジフルオロエタン（R152a）と、ジフルオロメタン（R32）及び／又はトランス-1, 2-ジフルオロエチレン（HF0-1132(E)）とを含む。本開示の冷媒に含まれるR152a、R32及びHF0-1132(E)のうち、冷媒全体に対して0.5質量%以上含まれるものを、「必須冷媒」と呼ぶことがある。実施例に示される通り、本開示の冷媒は、さらにHF0-1123を含んでいてもよいし、HF0-1132(E)に替えてトリフルオロエチレン（HF0-1123）を含んでいても

よい。

[0021] 本開示の冷媒は、低GWP混合冷媒である。

[0022] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、許容濃度が400ppm以上となり、ASHRAE毒性区分は「A」となる。

<要件>

点Q (83.7, 16.3, 0.0)、
点R (80.2, 0.0, 19.8)
点O (0.0, 0.0, 100.0)及び
点P (0.0, 100.0, 0.0)

の4点をそれぞれ結ぶ直線QR、RO、OP及びPQで囲まれる図形の範囲内又は前記直線QR、RO、及びOP上にある(ただし、点Q、O、P、及び直線PQ除く)。

[0023] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、かつGWPが400以下となる。

<要件>

点C (54.0, 46.0, 0.0)、
点D (38.0, 0.0, 62.0)、
点O (0.0, 0.0, 100.0)
点B (0.0, 50.0, 50.0)及び
点A (40.8, 59.2, 0.0)

の5点をそれぞれ結ぶ直線CD、DO、OB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記直線CD及びBA上にある(ただし、点C、O、及びAは除く)。

[0024] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基

準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、GWPが400以下となり、かつ対R410Aで冷凍能力比が50%以上となる。

<要件>

- 点C (54.0, 46.0, 0.0)、
- 点D (38.0, 0.0, 62.0)、
- 点E (14.0, 0.0, 86.0)
- 点E' (7.0, 7.0, 86.0)
- 点F (0.0, 14.4, 85.6)
- 点B (0.0, 50.0, 50.0)及び
- 点A (40.8, 59.2, 0.0)

の7点をそれぞれ結ぶ線分CD、DE、EE'、E'F、FB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記線分CD、EE'、E'F及びBA上にあり（ただし、点C、及びAは除く）、線分CD、DE、FB、BA及びACが直線であり、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0041x^2 - 1.0857x + 14.4, -0.0041x^2 + 0.0857x + 85.6)$ で表わされる。

[0025] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、GWPが400以下となり、かつ対R410Aで冷凍能力比が70%以上となる。

<要件>

- 点C (54.0, 46.0, 0.0)、
- 点G (38.0, 0.0, 62.0)、
- 点G' (16.3, 0.0, 83.7)
- 点H' (8.2, 6.9, 84.9)
- 点H (0.0, 14.4, 85.6)

点B (0.0, 50.0, 50.0)及び

点A (40.8, 59.2, 0.0)

の7点をそれぞれ結ぶ線分CG、GG'、G'H'、H'H、HB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記線分CG、GG'、G'H'、H'H及びBA上にあり（ただし、点C、及びAは除く）、線分CG、H'H、HB、BA及びACが直線であり、

前記線分GG'及びG'H'上の点の座標(x, y, z)が、 $(x, 0.0034x^2 - 1.1115x + 47.751, -0.0034x^2 + 0.1115x + 52.249)$ で表わされる。

- [0026] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、GWPが300以下となり、かつ対R410Aで冷凍能力比が50%以上となる。

<要件>

点C' (54.0, 46.0, 0.0)、

点D (38.0, 0.0, 62.0)、

点E (14.0, 0.0, 86.0)

点E' (7.0, 7.0, 86.0)

点F (0.0, 14.4, 85.6)及び

点B' (0.0, 32.0, 68.0)

の6点をそれぞれ結ぶ線分C'D、DE、EE'、E'F、FB'及びB'C'で囲まれる図形の範囲内又は前記線分C'D、EE'、E'F及びB'C'上にあり、線分C'D、DE、FB'及びB'C'が直線であり、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標(x, y, z)が、 $(x, 0.0041x^2 - 1.0857x + 4.4, -0.0041x^2 + 0.0857x + 85.6)$ で表わされる。

- [0027] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、GWPが300以下と

なり、かつ対R410Aで冷凍能力比が70%以上となる。

<要件>

点C' (54.0, 46.0, 0.0)、

点G (38.0, 0.0, 62.0)、

点G' (16.3, 0.0, 83.7)

点H' (8.2, 6.9, 84.9)

の4点をそれぞれ結ぶ線分C' G、GG'、G' H'及びH' C'で囲まれる図形の範囲内又は前記線分C' G、GG'、G' H'及びH' C'上にあり、線分C' G、及びH' C'が直線であり、

前記線分GG'及びG' H'上の点の座標(x, y, z)が、 $(x, 0.0034x^2 - 1.1115x + 47.751, -0.0034x^2 + 0.1115x + 52.249)$ で表わされる。

[0028] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、GWPが150以下となり、かつ沸点が-40℃以下となる。

<要件>

点D' (43.0, 14.3, 42.7)、

点D (38.0, 0.0, 62.0)、

点J (28.3, 0.0, 71.7)

点K (19.3, 9.0, 71.7)

の4点をそれぞれ結ぶ直線D' D、DJ、JK及びKD'で囲まれる図形の範囲内又は前記直線D' D、JK及びKD'上にある。

[0029] 本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、GWPが150以下となり、かつ対R404Aで冷凍能力比が70%以上となる。

<要件>

点D' (43.0, 14.3, 42.7)

点D (38.0, 0.0, 62.0)

点L (22.6, 0.0, 77.4)

点M (14.0, 7.8, 78.2)

の4点をそれぞれ結ぶ直線D' D、DL、LM及びMD' で囲まれる図形の範囲内又は前記直線D' D、LM及びMD' 上にある。

本開示の冷媒は、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となり、HF0-1132(E)が100質量%となる点を上の頂点とする3成分組成図において、座標(x, y, z)が上記直線QR上にあるか、又は直線QRよりも下側に位置するとき、許容濃度が400ppm以上となり、ASHRAE毒性区分が「A」となる。

[0030] 本開示の冷媒は、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となり、HF0-1132(E)が100質量%となる点を上の頂点とする3成分組成図において、座標(x, y, z)が上記直線CD上にあるか、又は直線CDよりも下側に位置するとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらない。この場合、冷凍サイクルが、局所的に冷媒の圧力が3MPa、かつ冷媒の温度が150℃となっても、不均化反応を抑制することができる。

[0031] また、本開示の冷媒は、沸点が-40.0℃以下である場合、ヒートポンプによる暖房において使用しやすいという利点がある。例えば、上記本開示の冷媒は、車載用空調機器の冷凍サイクルを運転するために用いることにより、電気ヒーターに比べて消費電力の少ないヒートポンプによる暖房が可能になるという利点がある。車載用空調機器としては、ガソリン車用、ハイブリッド自動車用、電気自動車用又は水素自動車用等が挙げられる。

[0032] 本開示の冷媒は、冷媒全体に対してHF0-1132(E)を、10質量%以上含んでもよく、20質量%以上含んでもよく、30質量%以上含んでもよく、40質量%以上含んでもよく、50質量%以上含んでもよく、60質量%以上含んでもよく、70質量%以上含んでもよく、80質量%以上含んでもよく、

もよく、90質量%以上含んでいてもよい。本開示の冷媒は、冷媒全体に対してR32を、10質量%以上含んでいてもよく、20質量%以上含んでいてもよく、30質量%以上含んでいてもよく、40質量%以上含んでいてもよく、50質量%以上含んでいてもよく、60質量%以上含んでいてもよく、70質量%以上含んでいてもよく、80質量%以上含んでいてもよく、90質量%以上含んでいてもよい。本開示の冷媒は、冷媒全体に対してR152aを、10質量%以上含んでいてもよく、20質量%以上含んでいてもよく、30質量%以上含んでいてもよく、40質量%以上含んでいてもよく、50質量%以上含んでいてもよく、60質量%以上含んでいてもよく、70質量%以上含んでいてもよく、80質量%以上含んでいてもよく、90質量%以上含んでいてもよい。

- [0033] 本開示の冷媒は、上記の特性や効果を損なわない範囲内で、必須冷媒に加えて、さらに追加的な冷媒を含有していてもよい。この点で、ある態様においては、本開示の冷媒が、必須冷媒の合計を、冷媒全体に対して99.5質量%以上含むことが好ましく、99.75質量%以上含むことがより好ましく、99.9質量%以上含むことがさらに好ましく、99.999質量%含むことがさらにより好ましく、99.9999質量%以上含むことが最も好ましい。本開示の冷媒は、必須冷媒のみから実質的になるものであってもよく、この場合、本開示の冷媒は、必須冷媒及び不可避免的不純物のみからなるものであってもよい
- また、本開示の冷媒は、必須冷媒のみからなるものであってもよい。

- [0034] 追加的な冷媒としては、特に限定されず、幅広く選択できる。混合冷媒は、追加的な冷媒として、一種を単独で含んでいてもよいし、二種以上を含んでいてもよい。追加的な冷媒としては、アセチレン、メチルアミン、HF0-1132a、HF0-1141、HF0-1123、HFC-143a、HFC-134a、Z-HF0-1132、HF0-1243zf、HFC-245cb、HCFC-1122、HCFC-124、CFC-1113、3, 3, 3-トリフルオロプロピン等が挙げられる。

[0035] 2. 冷媒組成物

本開示の冷媒組成物は、本開示の冷媒を少なくとも含み、本開示の冷媒と同じ用途のために使用することができる。また、本開示の冷媒組成物は、さ

らに少なくとも冷凍機油と混合することにより冷凍機用作動流体を得るために用いることができる。

本開示の冷媒組成物は、本開示の冷媒に加え、さらに少なくとも一種のその他の成分を含有する。本開示の冷媒組成物は、必要に応じて、以下のその他の成分のうち少なくとも一種を含有していてもよい。上述の通り、本開示の冷媒組成物を、冷凍機における作動流体として使用するに際しては、通常、少なくとも冷凍機油と混合して用いられる。したがって、本開示の冷媒組成物は、好ましくは冷凍機油を実質的に含まない。具体的には、本開示の冷媒組成物は、冷媒組成物全体に対する冷凍機油の含有量が好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以下である。

[0036] 2. 1 水

本開示の冷媒組成物は微量の水を含んでもよい。冷媒組成物における含水割合は、冷媒全体に対して、0.1質量%以下とすることが好ましい。冷媒組成物が微量の水分を含むことにより、冷媒中に含まれ得る不飽和のフルオロカーボン系化合物の分子内二重結合が安定化され、また、不飽和のフルオロカーボン系化合物の酸化も起こりにくくなるため、冷媒組成物の安定性が向上する。

[0037] 2. 2 トレーサー

トレーサーは、本開示の冷媒組成物が希釈、汚染、その他何らかの変更があった場合、その変更を追跡できるように検出可能な濃度で本開示の冷媒組成物に添加される。

[0038] 本開示の冷媒組成物は、トレーサーとして、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0039] トレーサーとしては、特に限定されず、一般に用いられるトレーサーの中から適宜選択することができる。

[0040] トレーサーとしては、例えば、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロカーボン、フルオロカーボン、重水素化炭化水素、重水素化ハイドロフルオロカーボン

、パーフルオロカーボン、フルオロエーテル、臭素化合物、ヨウ素化合物、アルコール、アルデヒド、ケトン、亜酸化窒素 (N₂O) 等が挙げられる。トレーサーとしては、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロカーボン、フルオロカーボン及びフルオロエーテルが特に好ましい。

[0041] トレーサーとしては、以下の化合物が好ましい。

FC-14 (テトラフルオロメタン、CF₄)

HCC-40 (クロロメタン、CH₃Cl)

HFC-23 (トリフルオロメタン、CHF₃)

HFC-41 (フルオロメタン、CH₃F)

HFC-125 (ペンタフルオロエタン、CF₃CHF₂)

HFC-134a (1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、CF₃CH₂F)

HFC-134 (1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、CHF₂CHF₂)

HFC-143a (1, 1, 1-トリフルオロエタン、CF₃CH₃)

HFC-143 (1, 1, 2-トリフルオロエタン、CHF₂CH₂F)

HFC-152a (1, 1-ジフルオロエタン、CHF₂CH₃)

HFC-152 (1, 2-ジフルオロエタン、CH₂FCH₂F)

HFC-161 (フルオロエタン、CH₃CH₂F)

HFC-245fa (1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、CF₃CH₂CHF₂)

HFC-236fa (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、CF₃CH₂CF₃)

HFC-236ea (1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、CF₃CHFCHF₂)
)

HFC-227ea (1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、CF₃CHFCF₃)
)

HCFC-22 (クロロジフルオロメタン、CHClF₂)

HCFC-31 (クロロフルオロメタン、CH₂ClF)

CFC-1113 (クロロトリフルオロエチレン、CF₂=CClF)

HFE-125 (トリフルオロメチル-ジフルオロメチルエーテル、CF₃OCHF₂)

HFE-134a (トリフルオロメチルフルオロメチルエーテル、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{F}$)

HFE-143a (トリフルオロメチルメチルエーテル、 CF_3OCH_3)

HFE-227ea (トリフルオロメチルテトラフルオロエチルエーテル、 $\text{CF}_3\text{OCHFCF}_3$)

HFE-236fa (トリフルオロメチルトリフルオロエチルエーテル、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$)

[0042] 本開示の冷媒組成物は、トレーサーを合計で、冷媒組成物全体に対して、約10重量百万分率(ppm)以上含んでいてもよい。また、本開示の冷媒組成物は、トレーサーを合計で、冷媒組成物全体に対して、約1000ppm以下含んでいてもよい。本開示の冷媒組成物は、トレーサーを合計で、冷媒組成物全体に対して、好ましくは約30ppm以上、より好ましくは約50ppm以上含んでいてもよい。本開示の冷媒組成物は、トレーサーを合計で、冷媒組成物全体に対して、好ましくは約500ppm以下含んでいてもよく、約300ppm以下含んでいてもよい。

[0043] 2.3 紫外線蛍光染料

本開示の冷媒組成物は、紫外線蛍光染料として、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0044] 紫外線蛍光染料としては、特に限定されず、一般に用いられる紫外線蛍光染料の中から適宜選択することができる。

[0045] 紫外線蛍光染料としては、例えば、ナフタルイミド、クマリン、アントラセン、フェナントレン、キサントン、チオキサントン、ナフトキサントン及びフルオレセイン、並びにこれらの誘導体が挙げられる。紫外線蛍光染料としては、ナフタルイミド及びクマリンのいずれか又は両方が特に好ましい。

[0046] 2.4 安定剤

本開示の冷媒組成物は、安定剤として、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0047] 安定剤としては、特に限定されず、一般に用いられる安定剤の中から適宜選択することができる。

[0048] 安定剤としては、例えば、ニトロ化合物、エーテル類及びアミン類等が挙げられる。

[0049] ニトロ化合物としては、例えば、ニトロメタン及びニトロエタン等の脂肪族ニトロ化合物、並びにニトロベンゼン及びニトロスチレン等の芳香族ニトロ化合物等が挙げられる。

[0050] エーテル類としては、例えば、1,4-ジオキサン等が挙げられる。

[0051] アミン類としては、例えば、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルアミン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

[0052] その他にも、ブチルヒドロキシキシレン、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0053] 安定剤の含有割合は、冷媒全体に対して、0.01質量%以上とすることが好ましく、0.05質量%以上とすることがより好ましい。安定剤の含有割合は、冷媒全体に対して、5質量%以下とすることが好ましく、2質量%以下とすることがより好ましい。

[0054] 2. 5 重合禁止剤

本開示の冷媒組成物は、重合禁止剤として、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0055] 重合禁止剤としては、特に限定されず、一般に用いられる重合禁止剤の中から適宜選択することができる。

[0056] 重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシ-1-ナフトール、ヒドロキノン、ヒドロキノンメチルエーテル、ジメチル-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0057] 重合禁止剤の含有割合は、冷媒全体に対して、0.01質量%以上とすることが好ましく、0.05質量%以上とすることがより好ましい。重合禁止剤の含有割合は、冷媒全体に対して、5質量%以下とすることが好ましく、2質量%以下とすることがより好ましい。

[0058] 3. 冷凍機油含有作動流体

本開示の冷凍機油含有作動流体は、本開示の冷媒又は冷媒組成物と、冷凍

機油とを少なくとも含み、冷凍機における作動流体として用いられる。具体的には、本開示の冷凍機油含有作動流体は、冷凍機の圧縮機において使用される冷凍機油と、冷媒又は冷媒組成物とが互いに混じり合うことにより得られる。冷凍機油含有作動流体には冷凍機油は一般に10質量%以上含まれる。冷凍機油含有作動流体には冷凍機油は一般に50質量%以下含まれる。

[0059] 3. 1 冷凍機油

本開示の組成物は、冷凍機油として、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0060] 冷凍機油としては、特に限定されず、一般に用いられる冷凍機油の中から適宜選択することができる。その際には、必要に応じて、前記混合物との相溶性 (miscibility) 及び前記混合物の安定性等を向上する作用等の点でより優れている冷凍機油を適宜選択することができる。

[0061] 冷凍機油の基油としては、例えば、ポリアルキレングリコール (PAG)、ポリオールエステル (POE) 及びポリビニルエーテル (PVE) からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

[0062] 冷凍機油は、基油に加えて、さらに添加剤を含んでもよい。添加剤は、酸化防止剤、極圧剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、銅不活性化剤、防錆剤、油性剤及び消泡剤からなる群より選択される少なくとも一種であってもよい。

[0063] 冷凍機油として、40℃における動粘度が5cSt以上であるものが、潤滑の点で好ましい。また、冷凍機油として、40℃における動粘度が400cSt以下であるものが、潤滑の点で好ましい。

[0064] 本開示の冷凍機油含有作動流体は、必要に応じて、さらに少なくとも一種の添加剤を含んでもよい。添加剤としては例えば以下の相溶化剤等が挙げられる。

[0065] 3. 2 相溶化剤

本開示の冷凍機油含有作動流体は、相溶化剤として、一種を単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

[0066] 相溶化剤としては、特に限定されず、一般に用いられる相溶化剤の中から

適宜選択することができる。

[0067] 相溶化剤としては、例えば、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、アミド、ニトリル、ケトン、クロロカーボン、エステル、ラクトン、アリーールエーテル、フルオロエーテルおよび1,1,1-トリフルオロアルカン等が挙げられる。相溶化剤としては、ポリオキシアルキレングリコールエーテルが特に好ましい。

[0068] 4. 冷凍機の運転方法

本開示の冷凍機の運転方法は、本開示の冷媒を用いて冷凍機を運転する方法である。

[0069] 具体的には、本開示の冷凍機の運転方法は、本開示の冷媒を冷凍機において循環させる工程を含む。

[0070] ASHRAE毒性区分Aでの使用

本開示は、ASHRAE毒性区分Aでの使用方法を含み、HF0-1132(E)は毒性区分Bであるが、R152a、及びまたはR32と混合することで従来のR32、R410Aと同様にASHRAE毒性区分Aで混合冷媒を扱えるという効果が得られる。

[0071] 5. 不均化反応の抑制方法

本開示の不均化反応の抑制方法は、本開示の冷媒を用いて冷凍サイクルを運転する工程を含む、HF0-1132(E)の不均化反応の抑制方法である。

[0072] 本開示の不均化反応の抑制方法においては、特に、冷媒の圧力が3.0MPaのときに、かつ冷媒の温度が150℃となっても、HF0-1132(E)の不均化反応が起こらないという効果が得られる。

[0073] 本開示の不均化反応の抑制方法により、特に不均化反応の抑制手段を設けていない冷凍機においても不均化反応を抑制して冷凍サイクルを運転することが可能となる。

[0074] 6. 不均化反応の抑制のための使用

本開示の使用は、R32及び／又はR152aの、HF0-1132(E)の不均化反応を抑制するための使用であって、前記不均化反応の抑制は、HF0-1132(E)と、R32及び／又はR152aとを、本開示の冷媒の混合比率となるように混合することによ

り行われる。

[0075] 本開示の不均化反応の抑制のための使用においては、特に、冷媒の圧力が3.0MPaのときに、かつ冷媒の温度が150℃となっても、HF0-1132(E)の不均化反応が起こらないという効果が得られる。

[0076] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

[0077] 以下に、実施例を挙げてさらに詳細に説明する。ただし、本開示は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0078] HF0-1132(E)、R32及びR152aを、これらの総和を基準として、表1にそれぞれ示した質量%で混合した混合冷媒を調製した。

[0079] これらの各混合冷媒について、それぞれの許容濃度（OEL値）を調べた。

[表1]

項目	単位	比較例0-1	比較例0-2	比較例0-3	実施例0-1	実施例0-2	実施例0-3	実施例0-4
		W	O	P	Q	R		
HF0-1132(E)	質量%	100.0	0.0	0.0	83.7	80.2	30.0	30.0
R32	質量%	0.0	0.0	100.0	16.3	0.0	0.0	10.0
R152a	質量%	0.0	100.0	0.0	0.0	19.8	70.0	60.0
許容濃度	ppm	350	1000	1000	400	400	637	643
ASHRAE毒性区分	-	B	A	A	A	A	A	A

表1の結果から、本開示の冷媒は図1に示す三角図において示される領域内では、許容濃度が400ppm以上であり、ASHRAE毒性区分は「A」であることが分かる。

[0080] HF0-1132(E)、R32及びR152aを、これらの総和を基準として、表21にそれぞれ示した質量%で混合した混合冷媒を調製した。

[0081] これらの各混合冷媒について、次の試験方法及び試験条件において、不均化反応の有無を調べた。

試験方法

試験容器に、試験する冷媒組成物を移充填し、150℃まで加熱した後、容器内のPt線に電圧を印可して溶断させることで、冷媒組成物に30Jのエネルギーを与えた。不均化反応の有無は装置内の急激な圧力上昇及び温度上昇によ

て判定した。

試験条件

試験容器：38cc SUS製容器

試験温度：150℃

圧力：3 MPa

判定基準

「不爆」：Pt線溶断後の温度又は圧力が2倍未満であり、急激な不均化反応が起こっていない。

「爆発」：Pt線溶断後の温度又は圧力が2倍以上に達し、急激な不均化反応が起こった。

[0082] [表2]

項目	単位	実験系列1			実験系列2				実験系列3			
		比較例1-1	実施例1-1	実施例1-2	比較例1-2	比較例1-3	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5	比較例1-4	実施例1-6	実施例1-7
HFO-1132 (E)	質量%	56.0	54.0	52.0	49.0	49.0	47.0	45.0	45.0	40.0	38.0	36.0
R32	質量%	44.0	46.0	48.0	23.0	25.0	25.0	27.0	25.0	0.0	0.0	0.0
R152a	質量%	0.0	0.0	0.0	28.0	26.0	28.0	28.0	30.0	60.0	62.0	64.0
不均化反応(3Mpa)	-	爆発	不爆	不爆	爆発	爆発	不爆	不爆	不爆	爆発	不爆	不爆

[0083] 表2の結果から、本開示の冷媒は図21に示す三角図において示される領域内では、不均化が起こらないことが判る。

[0084] HFO-1132 (E) のGWPは1とし、R32及びR152aのGWPは、IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 第4次報告書の値に基づいて、混合冷媒のGWPを評価した。また、混合冷媒のCOP、冷凍能力、吐出温度及び沸点は、National Institute of Science and Technology (NIST) Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (Refprop 10.0) を使い、下記条件で混合冷媒の冷凍サイクル理論計算を実施することにより求めた。なお、冷凍サイクル理論計算に用いるHFO-1132 (E) の物性データは実測により求め、Refprop.10.0に追加した。

<対R410A比>

蒸発温度 5℃

凝縮温度 45℃

過熱温度 5K

過冷却温度 5 K

圧縮機効率 70%

<対R1234yf比>

蒸発温度 -30℃

凝縮温度 30℃

過熱温度 5 K

過冷却温度 5 K

圧縮機効率 70%

<対R404A比>

蒸発温度 -40℃

凝縮温度 40℃

過熱温度 20 K

過冷却温度 0 K

圧縮機効率 70%

[0085] 以下の表中、「COP比」及び「冷凍能力比」とは、R410A、R404A又はR1234yfに対する割合（%）を示す。表中、「沸点（℃）」とは、混合冷媒の液相が大気圧（101.33kPa）となる温度を示す。

[0086] 成績係数（COP）は、次式により求めた。

$$\text{COP} = (\text{冷凍能力又は暖房能力}) / \text{消費電力量}$$

[0087] 以下の表中、「動力の消費電力量（%）」とは、電気自動車が行走するために使用した電気エネルギーを示し、冷媒をHF0-1234yfとしたとき消費電力量との比で表す。表中、「暖房の消費電力量（%）」とは、電気自動車が行房を運転するために使用した電気エネルギーを示し、冷媒をHF0-1234yfとしたとき消費電力量との比で表す。

[0088] 以下の表中、「走行可能距離（あり）」とは、一定の電気容量の二次電池を搭載した電気自動車において、暖房せずに（暖房の消費電力が0）走行した場合の走行可能距離（なし）を100%とした場合の暖房ありで走行した場合の走行可能距離を相対割合（%）で表したものである。

[0089] 暖房方法は、沸点が -40°C を超える冷媒では暖房に電気ヒーター方式を用い、沸点が -40°C 以下の冷媒には暖房にヒートポンプ方式を用いた。

[0090] 暖房使用時の消費電力量は、次式により求めた。なお、暖房COPとは「暖房効率」を意味する。

$$\text{暖房使用時の消費電力量} = \text{暖房能力} / \text{暖房COP}$$

[0091] 暖房効率について、電気ヒーターの場合は暖房COP=1であり、動力と同等の電極を暖房に消費する。つまり、暖房の消費電力は $E = E / (1 + \text{COP})$ となる。

[0092] 走行可能距離は、次式により求めた。

$$\text{走行可能距離} = (\text{電池容量}) / (\text{動力の消費電力量} + \text{暖房での消費電力量})$$

[0093] これらの値を、各混合冷媒についてのGWPと合わせて以下の表に示す。

[0094] [表3]

項目	単位	比較例2-1	比較例2-2	実施例2-1	比較例2-3	実施例2-2	比較例2-4	実施例2-3	比較例2-5
			A	B	A'	B'	C	C'	O
E-HFO-1132	質量%	R410A	40.8	0.0	55.7	0.0	54.0	53.4	0.0
R32	質量%		59.2	50.0	44.3	32.0	46.0	43.8	0.0
R152a	質量%		0.0	50.0	0.0	68.0	0.0	2.8	100.0
GWP	-	2088	400	400	300	300	311	300	124
COP比	%(対R410A)	100	101	107	101	109	101	101	111
冷凍能力比	%(対R410A)	100	111	72	110	60	110	108	42

項目	単位	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	実施例2-8	実施例2-9	実施例2-10	実施例2-11
		D	E	E'	F	G	G'	H'	H
E-HFO-1132	質量%	38.0	14.0	7.0	0.0	40.8	26.5	12.2	0.0
R32	質量%	0.0	0.0	7.0	14.4	8.1	20.7	34.7	47.6
R152a	質量%	62.0	86.0	86.0	85.6	51.1	52.8	53.1	52.4
GWP	-	77	107	154	203	118	205	300	386
COP比	%(対R410A)	107	110	110	110	106	107	107	107
冷凍能力比	%(対R410A)	63	50	50	50	70	70	70	70

[0095] 線分E-E' -F、及びG-G' -H' 上の座標は、以下のようにして最小二乗法に基づき求めた。

[0096] [表4]

項目	E	E'	F	G	G'	H'
E-HFO-1132	14.0	7.0	0.0	40.8	26.5	12.2
R32	0.0	7.0	14.4	8.1	20.7	34.7
R152a	86.0	86.0	85.6	51.1	52.8	53.1
$x = \text{E-HFO-1132}$	x			x		
R32の近似式	$0.0041x^2 - 1.0857x + 14.4$			$0.0034x^2 - 1.1115x + 47.751$		
R152aの近似式	$-0.0041x^2 + 0.0857x + 85.6$			$-0.0034x^2 + 0.1115x + 52.249$		

[0097]

[表5]

項目	単位	比較例2-6	実施例2-12	実施例2-13	実施例2-14	実施例2-15	比較例2-7	実施例2-16	実施例2-17	実施例2-18	実施例2-19
E-HFO-1132	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	15.0	15.0	15.0	15.0
R32	質量%	5.0	15.0	25.0	35.0	45.0	55.0	5.0	15.0	25.0	35.0
R152a	質量%	90.0	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	80.0	70.0	60.0	50.0
GWP	-	145	201	256	311	366	421	133	188	243	298
COP比	%(対R410A)	110	110	109	108	107	106	109	109	108	107
冷凍能力比	%(対R410A)	48	53	59	65	72	78	54	60	66	72

項目	単位	実施例2-20	比較例2-8	実施例2-21	実施例2-22	実施例2-23	実施例2-24	実施例2-25	実施例2-26	比較例2-9	実施例2-27
E-HFO-1132	質量%	15.0	15.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	35.0
R32	質量%	45.0	60.0	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	0.0
R152a	質量%	40.0	25.0	75.0	65.0	55.0	45.0	35.0	25.0	15.0	65.0
GWP	-	354	436	93	148	203	259	314	369	424	81
COP比	%(対R410A)	106	104	109	108	107	106	105	104	103	108
冷凍能力比	%(対R410A)	79	90	56	62	69	75	82	90	98	62

項目	単位	実施例2-28	実施例2-29	実施例2-30	実施例2-31	実施例2-32	比較例2-10	比較例2-11	比較例2-12	実施例2-33	実施例2-34
E-HFO-1132	質量%	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	45.0	45.0	45.0	45.0
R32	質量%	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	0.0	10.0	30.0	40.0
R152a	質量%	55.0	45.0	35.0	25.0	15.0	5.0	55.0	45.0	25.0	15.0
GWP	-	136	191	246	301	356	412	69	124	234	289
COP比	%(対R410A)	107	106	105	103	103	102	107	105	103	102
冷凍能力比	%(対R410A)	68	75	82	89	98	107	67	74	89	97

[0098] [表6]

項目	単位	実施例2-35	比較例2-13	比較例2-14	比較例2-15	比較例2-16	比較例2-17	比較例2-18	実施例2-36	実施例2-37	実施例2-38
E-HFO-1132	質量%	45.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	0.0	0.0	0.0	0.0
R32	質量%	50.0	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	10.0	20.0	30.0	40.0
R152a	質量%	5.0	45.0	35.0	25.0	15.0	5.0	90.0	80.0	70.0	60.0
GWP	-	344	56	111	167	222	277	179	234	289	344
COP比	%(対R410A)	101	105	104	103	102	101	110	110	109	108
冷凍能力比	%(対R410A)	106	72	80	88	96	105	48	53	59	65

項目	単位	実施例2-39	比較例2-19
E-HFO-1132	質量%	0.0	0.0
R32	質量%	50.0	60.0
R152a	質量%	50.0	40.0
GWP	-	400	455
COP比	%(対R410A)	107	106
冷凍能力比	%(対R410A)	72	78

[0099] [表7]

項目	単位	実施例2-40	実施例2-41	実施例2-42	実施例2-43	実施例2-44	実施例2-45
E-HFO-1132	質量%	30.0	15.0	0.0	30.0	15.0	0.0
HFO-1123	質量%	0.0	15.0	30.0	0.0	15.0	30.0
R32	質量%	0.0	0.0	0.0	11.0	11.0	11.0
R152a	質量%	70.0	70.0	70.0	59.0	59.0	59.0
GWP	-	87	87	87	148	148	148
COP比	%(対R410A)	108	108	108	107	107	107
冷凍能力比	%(対R410A)	59	59	59	66	67	67

[0100] これらの結果から、本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x,

y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、かつGWPが400以下となることが判る（図21）。

<要件>

点C (54.0, 46.0, 0.0)、
 点D (38.0, 0.0, 62.0)、
 点O (0.0, 0.0, 100.0)
 点B (0.0, 50.0, 50.0)及び
 点A (40.8, 59.2, 0.0)

の5点をそれぞれ結ぶ直線CD、DO、OB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記直線CD及びBA上にある。

[0101] これらの結果から、本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、GWPが400以下となり、かつ対R410Aで冷凍能力比が50%以上となることが判る（図2）。

<要件>

点C (54.0, 46.0, 0.0)、
 点D (38.0, 0.0, 62.0)、
 点E (14.0, 0.0, 86.0)
 点E' (7.0, 7.0, 86.0)
 点F (0.0, 14.4, 85.6)
 点B (0.0, 50.0, 50.0)及び
 点A (40.8, 59.2, 0.0)

の7点をそれぞれ結ぶ線分CD、DE、EE'、E'F、FB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記線分CD、EE'、E'F及びBA上にあり、線分CD、DE、FB、BA及びACが直線であり、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0041x^2 - 1.0857x + 1$

4.4, $-0.0041x^2+0.0857x+85.6$)で表わされる。

[0102] これらの結果から、本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、GWPが400以下となり、かつ対R410Aで冷凍能力比が70%以上となることが判る(図2)。

<要件>

点C (54.0, 46.0, 0.0)、
 点G (38.0, 0.0, 62.0)、
 点G' (16.3, 0.0, 83.7)
 点H' (8.2, 6.9, 84.9)
 点H (0.0, 14.4, 85.6)
 点B (0.0, 50.0, 50.0)及び
 点A (40.8, 59.2, 0.0)

の7点をそれぞれ結ぶ線分CG、GG'、G'H'、H'H、HB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記線分CG、GG'、G'H'、H'H及びBA上にあり、線分CG、H'H、HB、BA及びACが直線であり、

前記線分GG'及びG'H'上の点の座標(x, y, z)が、 $(x, 0.0034x^2-1.1115x+47.751, -0.0034x^2+0.1115x+52.249)$ で表わされる。

[0103] これらの結果から、本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、GWPが300以下となり、かつ対R410Aで冷凍能力比が50%以上となることが判る(図2)。

<要件>

点C' (54.0, 46.0, 0.0)、

点D (38.0, 0.0, 62.0)、
 点E (14.0, 0.0, 86.0)
 点E' (7.0, 7.0, 86.0)
 点F (0.0, 14.4, 85.6)及び
 点B' (0.0, 32.0, 68.0)

の6点をそれぞれ結ぶ線分C' D、DE、EE'、E' F、FB' 及びB' C' で囲まれる図形の範囲内又は前記線分C' D、EE'、E' F及びB' C' 上にあり、線分C' D、DE、FB' 及びB' C' が直線であり、

前記線分EE' 及びE' F上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0041x^2 - 1.0857x + 14.4, -0.0041x^2 + 0.0857x + 85.6)$ で表わされる。

[0104] これらの結果から、本開示の冷媒において、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、GWPが300以下となり、かつ対R410Aで冷凍能力比が70%以上となることが判る (図2)。

<要件>

点C' (54.0, 46.0, 0.0)、
 点G (38.0, 0.0, 62.0)、
 点G' (16.3, 0.0, 83.7)
 点H' (8.2, 6.9, 84.9)

の4点をそれぞれ結ぶ線分C' G、GG'、G' H' 及びH' C' で囲まれる図形の範囲内又は前記線分C' G、GG'、G' H' 及びH' C' 上にあり、線分C' G、及びH' C' が直線であり、前記線分GG' 及びG' H' 上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0034x^2 - 1.1115x + 47.751, -0.0034x^2 + 0.1115x + 52.249)$ で表わされる。

[0105]

[表8]

項目	単位	参考例1	比較例3-1	比較例3-2		実施例3-1		実施例3-2		実施例3-3		実施例3-4	
				A'	B'	J	K	C	D	D			
組成割合	E-HFO-1132	質量%	R134e	R1234yf	77.9	0.0	28.3	19.3	54.0	43.0	38.0		
	R32	質量%			22.1	4.7	0.0	9.0	46.0	14.3	0.0		
	R152a	質量%			0.0	95.3	71.7	71.7	0.0	42.7	62.0		
GWP(AR4)	-	1430	4	150	150	89	150	311	150	77			
COP比(対R1234yf)	%	105	100	100	108	106	101	101	103	105			
冷凍能力比(対R1234yf)	%	99	100	301	103	140	313	313	194	155			
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
暖房の消費電力量	%	95	95	33	95	33	33	33	33	33			
走行可能距離(暖房なし)	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
走行可能距離(暖房あり)	%	50	50	84	50	84	84	84	84	84			
沸点	°C	-26.1	-29.5	-54.2	-27.1	-40.0	-40.0	-54.2	-47.3	-42.6			
暖房方法	方式	電気ヒーター	電気ヒーター	ヒートポンプ	電気ヒーター	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ			

[0106] [表9]

項目	単位	比較例3-5	実施例3-5	実施例3-6	比較例3-6	実施例3-7	実施例3-8	実施例3-9	実施例3-10	実施例3-11	実施例3-12	
組成割合	E-HFO-1132	質量%	25.0	25.0	25.0	25.0	30.0	15.0	0.0	30.0	30.0	15.0
	HFO-1123	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.0	39.0	0.0	0.0	15.0
	R32	質量%	0.0	5.0	10.0	15.0	0.0	0.0	0.0	5.0	10.0	10.0
	R152a	質量%	75.0	70.0	65.0	60.0	70.0	70.0	79.0	65.0	60.0	60.0
GWP(AR4)	-	97	121	148	176	87	57	87	115	142	142	
COP比(対R1234yf)	%	104	106	105	105	106	105	105	105	106	105	
冷凍能力比(対R1234yf)	%	127	143	152	162	143	144	143	152	161	163	
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
暖房の消費電力量	%	95	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
走行可能距離(暖房なし)	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
走行可能距離(暖房あり)	%	50	84	84	84	84	84	84	84	84	84	
沸点	°C	-36.8	-50.7	-42.1	-43.4	-40.5	-43.4	-45.2	-42.1	-43.5	-46.0	
暖房方法	方式	電気ヒーター	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	

項目	単位	実施例3-13	比較例3-7	実施例3-14	実施例3-15	実施例3-16	比較例3-8	実施例3-17	比較例3-9
組成割合	E-HFO-1132	質量%	0.0	30.0	35.0	35.0	35.0	40.0	40.0
	HFO-1123	質量%	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	R32	質量%	10.0	15.0	0.0	5.0	10.0	15.0	10.0
	R152a	質量%	60.0	55.0	65.0	60.0	55.0	50.0	45.0
GWP(AR4)	-	142	170	81	109	136	164	130	157
COP比(対R1234yf)	%	104	105	105	106	105	105	105	104
冷凍能力比(対R1234yf)	%	163	171	151	156	166	177	175	186
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	33	33	33	33	33	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)	%	100	100	100	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	84	84	84	84	84	84	84	84
沸点	°C	-47.7	-44.7	-41.8	-42.5	-44.2	-45.7	-45.5	-46.9
暖房方法	方式	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ	ヒートポンプ

[0107] また、表8及び9の結果から、本開示の冷媒において、HFO-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HFO-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150°Cにおいて不均化反応が起こらず、GWPが150以下となり、かつ沸点が-40°C以下となることが判る(図3)。

<要件>

- 点D' (43.0, 14.3, 42.7)、
- 点D (38.0, 0.0, 62.0)、
- 点J (28.3, 0.0, 71.7)

点K (19.3, 9.0, 71.7)

の4点をそれぞれ結ぶ直線D'、DJ、JK及びKD'で囲まれる図形の範囲内又は前記直線D'、JK及びKD'上にある。

[0108] [表10]

項目	単位	比較例4-1	比較例4-2	比較例4-3	実施例4-1	実施例4-2	比較例4-4	実施例4-3	実施例4-4
			A"	B"	L	M	C	D'	D
E-HFO-1132	質量%	R404A	77.9	0.0	22.6	14.0	54.0	43.0	38.0
R32	質量%		22.1	4.7	0.0	7.8	46.0	14.3	0.0
R152a	質量%		0.0	95.3	77.4	78.2	0.0	42.7	62.0
GWP	-	3922	150	150	96	150	311	150	77
COP比	%(対R404A)	100	107	121	117	118	108	113	115
冷凍能力比	%(対R404A)	100	170	57	70	70	178	106	84

[0109] [表11]

項目	単位	比較例4-5	比較例4-6	比較例4-7	実施例4-5	実施例4-6	実施例4-7	比較例4-8	実施例4-8	実施例4-9	実施例4-10
E-HFO-1132	質量%	15.0	15.0	15.0	25.0	25.0	25.0	25.0	30.0	15.0	0.0
HFO-1123	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.0	30.0
R32	質量%	0.0	5.0	10.0	0.0	5.0	10.0	15.0	0.0	0.0	0.0
R152a	質量%	85.0	80.0	75.0	75.0	70.0	65.0	60.0	70.0	70.0	70.0
GWP	-	106	133	161	93	121	148	176	87	87	87
COP比	%(対R404A)	118	118	117	117	116	116	115	116	115	114
冷凍能力比	%(対R404A)	64	68	73	72	77	82	88	76	76	74

項目	単位	実施例4-11	実施例4-12	実施例4-13	実施例4-14	実施例4-15	実施例4-16	比較例4-9	実施例4-17	比較例4-10
E-HFO-1132	質量%	30.0	15.0	0.0	35.0	35.0	35.0	35.0	40.0	40.0
HFO-1123	質量%	15.0	15.0	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
R32	質量%	10.0	10.0	10.0	0.0	5.0	10.0	15.0	10.0	15.0
R152a	質量%	90.0	90.0	60.0	65.0	60.0	55.0	50.0	50.0	45.0
GWP	-	142	142	142	81	109	136	164	130	157
COP比	%(対R404A)	115	114	113	115	115	114	114	114	113
冷凍能力比	%(対R404A)	87	87	86	81	86	92	98	97	103

[0110] さらに、表10及び11の結果から、本開示の冷媒において、HFO-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HFO-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が以下の要件を満たすとき、3MPa、150℃において不均化反応が起こらず、GWPが150以下となり、かつ対R404Aで冷凍能力比が70%以上となることが判る(図3)。

<要件>

点D' (43.0, 14.3, 42.7)

点D (38.0, 0.0, 62.0)

点L (22.6, 0.0, 77.4)

点M (14.0, 7.8, 78.2)

の4点をそれぞれ結ぶ直線D'、DL、LM及びMD'で囲まれる図形の範囲内又は前記直線D'、LM及びMD'上にある。

さらに、表7、表9、表11の結果から、本開示の冷媒において、1,1-ジフルオロエタン (R152a) と、ジフルオロメタン (R32) 及びXとを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、Xが、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(E)) 及び／又はトリフルオロエチレン (HF0-1123) であってもよいことが判る。

請求の範囲

[請求項1] 冷媒を含む組成物であって、前記冷媒が、1,1-ジフルオロエタン（R152a）と、ジフルオロメタン（R32）及び／又はXとを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、Xが、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン（HF0-1132(E)）及び／又はトリフルオロエチレン（HF0-123）である、組成物。

[請求項2] 冷媒を含む組成物であって、前記冷媒が、1,1-ジフルオロエタン（R152a）と、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン（HF0-1132(E)）及び／又はジフルオロメタン（R32）とを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含む、請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標（x, y, z）が、

点Q（83.7, 16.3, 0.0）、

点R（80.2, 0.0, 19.8）

点O（0.0, 0.0, 100.0）及び

点P（0.0, 100.0, 0.0）

の4点をそれぞれ結ぶ直線QR、RO、OP及びPQで囲まれる図形の範囲内又は前記直線QR、RO、及びOP上にある（ただし、点Q、O、P、及び直線PQ除く）、

請求項2に記載の組成物。

[請求項4] 前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標（x, y, z）が、

点C (54.0, 46.0, 0.0)、
 点D (38.0, 0.0, 62.0)、
 点O (0.0, 0.0, 100.0)
 点B (0.0, 50.0, 50.0)及び
 点A (40.8, 59.2, 0.0)

の5点をそれぞれ結ぶ直線CD、DO、OB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記直線CD、DO、OB及びBA上にある（ただし、点C、O、及びAは除く）、

請求項2に記載の組成物。

[請求項5]

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が、

点C (54.0, 46.0, 0.0)、
 点D (38.0, 0.0, 62.0)、
 点E (14.0, 0.0, 86.0)
 点E' (7.0, 7.0, 86.0)
 点F (0.0, 14.4, 85.6)
 点B (0.0, 50.0, 50.0)及び
 点A (40.8, 59.2, 0.0)

の7点をそれぞれ結ぶ線分CD、DE、EE'、E'F、FB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記線分CD、DE、EE'、E'F、FB及びBA上にあり（ただし、点C、Aを除く）、線分CD、DE、FB、BA及びACが直線であり、

前記線分EE'及びE'F上の点の座標(x, y, z)が、 $(x, 0.0041x^2 - 1.0857x + 14.4, -0.0041x^2 + 0.0857x + 85.6)$ で表わされる、

請求項2に記載の組成物。

[請求項6]

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とするとき、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点C (54.0, 46.0, 0.0)、

点G (40.8, 8.1, 51.1)、

点G' (26.5, 20.7, 52.8)

点H' (12.2, 34.7, 53.1)

点H (0.0, 47.6, 52.4)

点B (0.0, 50.0, 50.0)及び

点A (40.8, 59.2, 0.0)

の7点をそれぞれ結ぶ線分CG、GG'、G'H'、H'H、HB、BA及びACで囲まれる図形の範囲内又は前記線分CG、GG'、G'H'、H'H、HB及びBA上にあり（ただし、点C、及びAは除く）、線分CG、H'H、HB、BA及びACが直線であり、

前記線分GG'及びG'H'上の点の座標 (x, y, z) が、 $(x, 0.0034x^2 - 1.1115x + 47.751, -0.0034x^2 + 0.1115x + 52.249)$ で表わされる、請求項2に記載の組成物。

[請求項7]

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれ x 、 y 及び z とするとき、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点C' (53.4, 43.8, 2.8)、

点D (38.0, 0.0, 62.0)、

点E (14.0, 0.0, 86.0)

点E' (7.0, 7.0, 86.0)

点F (0.0, 14.4, 85.6)及び

点B' (0.0, 32.0, 68.0)

の6点をそれぞれ結ぶ線分C' D、DE、EE'、E' F、FB'及びB' C'で囲まれる図形の範囲内又は前記線分C' D、EE'、E' F、FB'及びB' C'上にあり)、線分C' D、DE、FB'及びB' C'が直線であり、

前記線分EE'及びE' F上の点の座標(x, y, z)が、 $(x, 0.0041x^2 - 1.0857x + 14.4, -0.0041x^2 + 0.0857x + 85.6)$ で表わされる、

請求項2に記載の組成物。

[請求項8]

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が、

点C' (53.4, 43.8, 2.8)

点G (40.8, 8.1, 51.1)、

点G' (26.5, 20.7, 52.8)

点H' (12.2, 34.7, 53.1)

の4点をそれぞれ結ぶ線分C' G、GG'、G' H'及びH' C'で囲まれる図形の範囲内又は前記線分C' G、GG'、G' H'及びH' C'上にあり、線分C' G、及びH' C'が直線であり、前記線分GG'及びG' H'上の点の座標(x, y, z)が、 $(x, 0.0034x^2 - 1.1115x + 47.751, -0.0034x^2 + 0.1115x + 52.249)$ で表わされる、

請求項2に記載の組成物。

[請求項9]

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとすると、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が、

点D' (43.0, 14.3, 42.7)、

点D (38.0, 0.0, 62.0)、

点J (28.3, 0.0, 71.7)

点K (19.3, 9.0, 71.7)

の4点をそれぞれ結ぶ直線D' D、DJ、JK及びKD' で囲まれる図形の範囲内又は前記直線D' D、DJ、JK及びKD' 上にある、

請求項2に記載の組成物。

[請求項10]

前記冷媒において、R152a、R32及びHF0-1132(E)が、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含まれ、HF0-1132(E)、R32及びR152aの、これらの総和を基準とする質量%をそれぞれx、y及びzとするとき、HF0-1132(E)、R32及びR152aの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標(x, y, z)が、

点D' (43.0, 14.3, 42.7)

点D (38.0, 0.0, 62.0)

点L (22.6, 0.0, 77.4)

点M (14.0, 7.8, 78.2)

の4点をそれぞれ結ぶ直線D' D、DL、LM及びMD' で囲まれる図形の範囲内又は前記直線D' D、DL、LM及びMD' 上にある、

請求項2に記載の組成物。

[請求項11]

前記冷媒がさらにHF0-1123を含む、請求項4～10のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項12]

請求項1～11のいずれか1項に記載の組成物を用いて冷凍サイクルを運転する工程を含む冷凍方法。

[請求項13]

請求項1～11のいずれか1項に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍装置。

[請求項14]

車載用空調機器を運転するために用いられる、請求項8に記載の組成物。

[請求項15]

請求項8に記載の組成物を用いて冷凍装置を運転する工程を含む冷

凍方法であって、

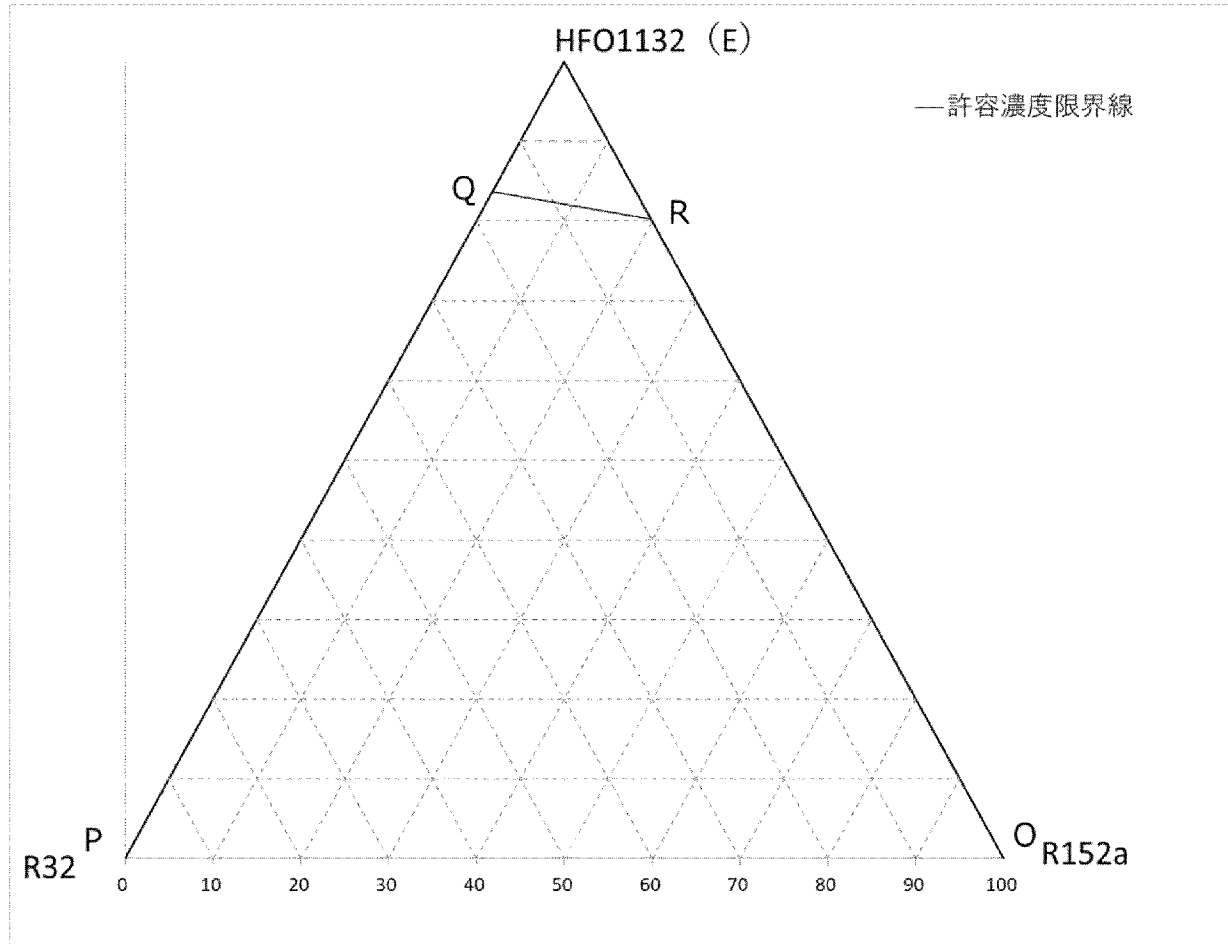
前記冷凍装置が、ガソリン車用、ハイブリッド自動車用、電気自動車用又は水素自動車用の空調装置である、冷凍方法。

[請求項16] 請求項8に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍装置であって、

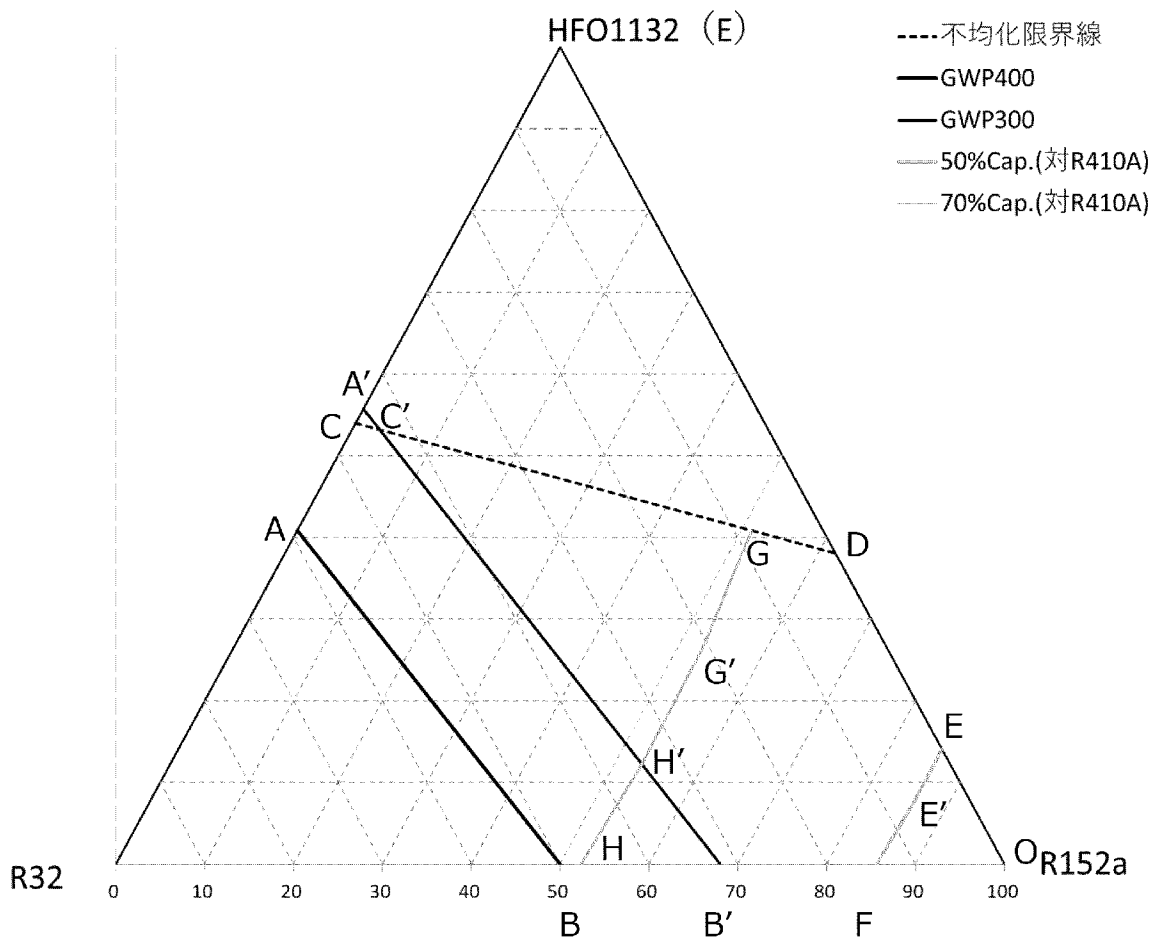
前記冷凍装置が、ガソリン車用、ハイブリッド自動車用、電気自動車用又は水素自動車用の空調装置である、冷凍装置。

[請求項17] R410A、R134a、R1234yf又はR404Aの代替用冷媒である、請求項1～11のいずれか1項に記載の組成物。

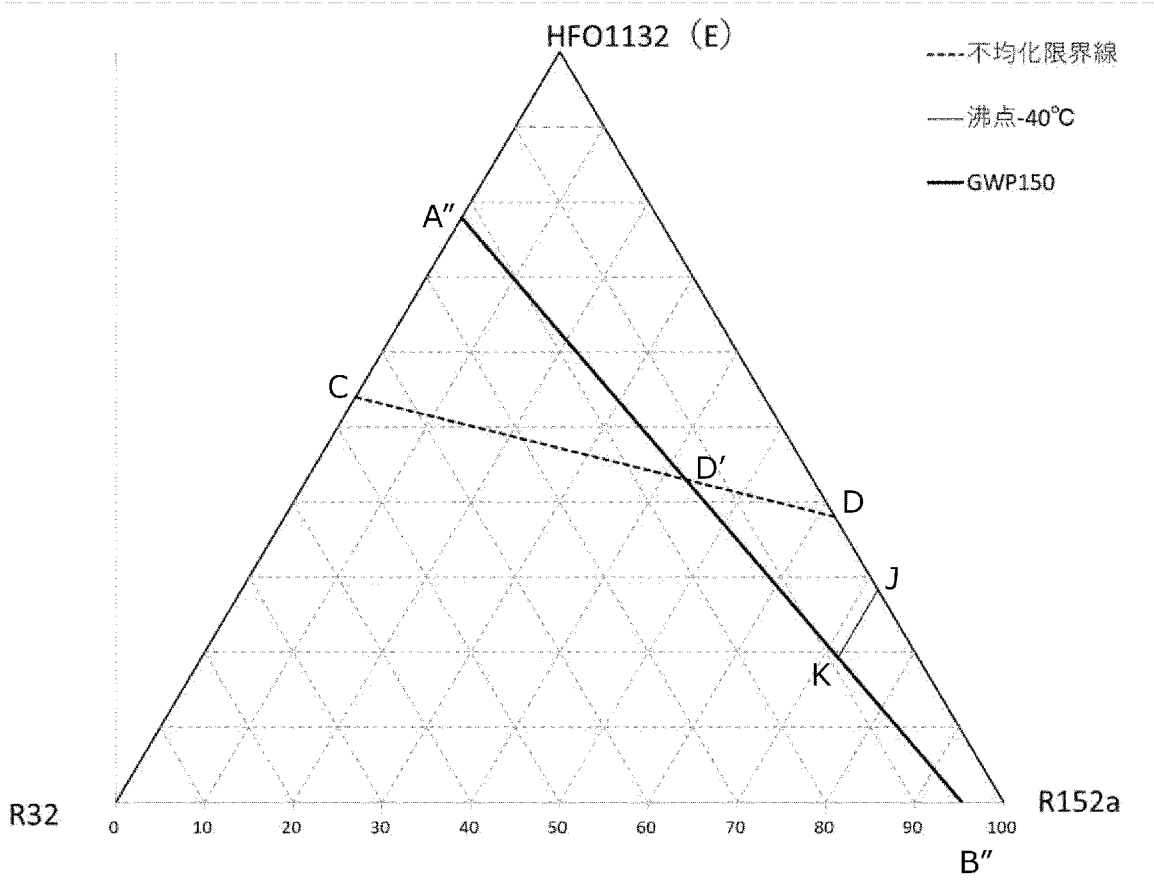
[図1]



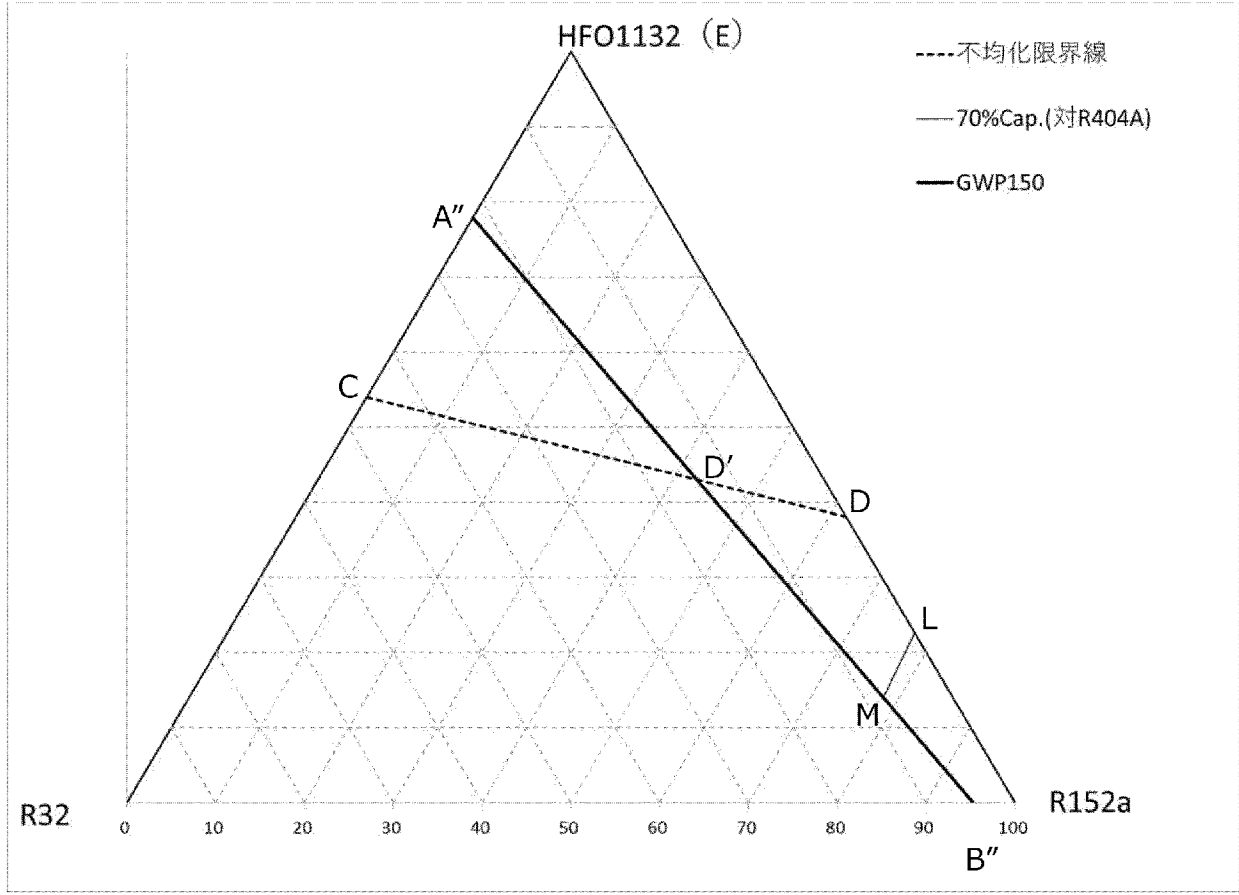
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>F25B 1/00</i> (2006.01)i; <i>C09K 5/04</i> (2006.01)j FI: C09K5/04 E; C09K5/04 F; F25B1/00 396Z		
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) F25B1/00; C09K5/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAPUS/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	WO 2015/186670 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 10 December 2015 (2015-12-10) claims, paragraphs [0030]-[0039], [0130]-[0179], table 2, working fluid 20, etc.	1-17
X	WO 2015/186671 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 10 December 2015 (2015-12-10) claims, paragraphs [0030]-[0039], [0116]-[0160], table 2, working fluid 20, etc.	1-17
X	WO 2020/145375 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 16 July 2020 (2020-07-16) claims, paragraphs [0023]-[0051], tables 1-2, etc.	1-2, 12-13, 17
X	WO 2015/125881 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 27 August 2015 (2015-08-27) claims, paragraphs [0206]-[0245], working fluid 10, etc.	1-17
X	WO 2015/125883 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 27 August 2015 (2015-08-27) claims, paragraphs [0205]-[0230], working fluid 10, etc.	1-17
X	WO 2015/125884 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 27 August 2015 (2015-08-27) claims, paragraphs [0209]-[0244], working fluid 10, etc.	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 November 2022		Date of mailing of the international search report 22 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033020

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113150745 A (GREE ELECTRIC APPLIANCES, INC. OF ZHUHAI) 23 July 2021 (2021-07-23) claims, paragraphs [0016]-[0070], examples 1-7, etc.	1, 12-13, 17
X	WO 2015/141678 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 24 September 2015 (2015-09-24) claims, paragraphs [0037], [0114]-[0140], examples, etc.	1-17
A	WO 2019/124402 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 27 June 2019 (2019-06-27) claims, examples, etc.	1-17
A	WO 2019/123805 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 27 June 2019 (2019-06-27) claims, examples, etc.	1-17
A	WO 2019/124404 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 27 June 2019 (2019-06-27) claims, examples, etc.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/033020

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2015/186670 A1	10 December 2015	US 2017/0058174 A1 claims, paragraphs [0031]- [0041], [0180]-[0199], table 2, working fluid 20, etc. EP 3153561 A1 CN 106414653 A	
WO 2015/186671 A1	10 December 2015	US 2017/0058172 A1 claims, paragraphs [0031]- [0041], [0162]-[0193], table 2, working fluid 20, etc. EP 3153567 A1 CN 106414682 A	
WO 2020/145375 A1	16 July 2020	US 2021/0332279 A1 claims, paragraphs [0031]- [0093], tables 1-2, etc. EP 3910041 A1 CN 113348222 A	
WO 2015/125881 A1	27 August 2015	US 2016/0333241 A1 claims, paragraphs [0279]- [0329], working fluid 10, etc. EP 3109301 A1 CN 106029853 A	
WO 2015/125883 A1	27 August 2015	US 2016/0355717 A1 claims, paragraphs [0278]- [0319], working fluid 10, etc. EP 3109304 A1 CN 106029854 A	
WO 2015/125884 A1	27 August 2015	US 2016/0355719 A1 claims, paragraphs [0275]- [0327], working fluid 10, etc. EP 3109302 A1 CN 106062159 A	
CN 113150745 A	23 July 2021	(Family: none)	
WO 2015/141678 A1	24 September 2015	US 2017/0002245 A1 claims, paragraphs [0046]- [0047], [0141]-[0162], examples, etc. EP 3121242 A1 CN 106133110 A	
WO 2019/124402 A1	27 June 2019	US 2021/0171815 A1 claims, examples, etc. EP 3730586 A1 CN 111511875 A	
WO 2019/123805 A1	27 June 2019	US 2020/0309411 A1 claims, examples, etc. EP 3730569 A1 CN 111465672 A	
WO 2019/124404 A1	27 June 2019	US 2020/0385621 A1 claims, examples, etc. EP 3730581 A1 CN 111479896 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） F25B 1/00(2006.01)i; C09K 5/04(2006.01)i FI: C09K5/04 E; C09K5/04 F; F25B1/00 396Z		
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）） F25B1/00; C09K5/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/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	WO 2015/186670 A1 (旭硝子株式会社) 10.12.2015 (2015 - 12 - 10) 請求の範囲, [0030]-[0039], [0130]-[0179], 表2, 作動媒体20等	1-17
X	WO 2015/186671 A1 (旭硝子株式会社) 10.12.2015 (2015 - 12 - 10) 請求の範囲, [0030]-[0039], [0116]-[0160], 表2, 作動媒体20等	1-17
X	WO 2020/145375 A1 (ダイキン工業株式会社) 16.07.2020 (2020 - 07 - 16) 請求の範囲, [0023]-[0051], 表1-2等	1-2, 12-13, 17
X	WO 2015/125881 A1 (旭硝子株式会社) 27.08.2015 (2015 - 08 - 27) 請求の範囲, [0206]-[0245], 作動媒体10等	1-17
X	WO 2015/125883 A1 (旭硝子株式会社) 27.08.2015 (2015 - 08 - 27) 請求の範囲, [0205]-[0230], 作動媒体10等	1-17
X	WO 2015/125884 A1 (旭硝子株式会社) 27.08.2015 (2015 - 08 - 27) 請求の範囲, [0209]-[0244], 作動媒体10等	1-17
X	CN 113150745 A (GREE ELECTRIC APPLIANCES, INC. OF ZHUHAI) 23.07.2021 (2021 - 07 - 23) 特許請求の範囲, [0016]-[0070], 実施例1-7等	1, 12-13, 17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
10.11.2022	22.11.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 林 建二 4V 6119 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2015/141678 A1 (旭硝子株式会社) 24.09.2015 (2015 - 09 - 24) 請求の範囲, [0037], [0114]-[0140], 実施例等	1-17
A	WO 2019/124402 A1 (ダイキン工業株式会社) 27.06.2019 (2019 - 06 - 27) 請求の範囲, 実施例等	1-17
A	WO 2019/123805 A1 (ダイキン工業株式会社) 27.06.2019 (2019 - 06 - 27) 請求の範囲, 実施例等	1-17
A	WO 2019/124404 A1 (ダイキン工業株式会社) 27.06.2019 (2019 - 06 - 27) 請求の範囲, 実施例等	1-17

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/033020

引用文献	公表日	特許請求の範囲	特許請求の範囲
WO 2015/186670 A1	10.12.2015	US 2017/0058174 A1 特許請求の範囲, [0031]- [0041], [0180]-[0199], 表2, 作動媒体20等	EP 3153561 A1 CN 106414653 A
WO 2015/186671 A1	10.12.2015	US 2017/0058172 A1 特許請求の範囲, [0031]- [0041], [0162]-[0193], 表2, 作動媒体20等	EP 3153567 A1 CN 106414682 A
WO 2020/145375 A1	16.07.2020	US 2021/0332279 A1 特許請求の範囲, [0031]- [0093], 表1-2等	EP 3910041 A1 CN 113348222 A
WO 2015/125881 A1	27.08.2015	US 2016/0333241 A1 特許請求の範囲, [0279]- [0329], 作動媒体10等	EP 3109301 A1 CN 106029853 A
WO 2015/125883 A1	27.08.2015	US 2016/0355717 A1 特許請求の範囲, [0278]- [0319], 作動媒体10等	EP 3109304 A1 CN 106029854 A
WO 2015/125884 A1	27.08.2015	US 2016/0355719 A1 特許請求の範囲, [0275]- [0327], 作動媒体10等	EP 3109302 A1 CN 106062159 A
CN 113150745 A	23.07.2021	(ファミリーなし)	
WO 2015/141678 A1	24.09.2015	US 2017/0002245 A1 特許請求の範囲, [0046]- [0047], [0141]-[0162], 実施 例等	EP 3121242 A1 CN 106133110 A
WO 2019/124402 A1	27.06.2019	US 2021/0171815 A1 特許請求の範囲, 実施例等	EP 3730586 A1 CN 111511875 A
WO 2019/123805 A1	27.06.2019	US 2020/0309411 A1 特許請求の範囲, 実施例等	EP 3730569 A1 CN 111465672 A
WO 2019/124404 A1	27.06.2019	US 2020/0385621 A1 特許請求の範囲, 実施例等	EP 3730581 A1 CN 111479896 A