

(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4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

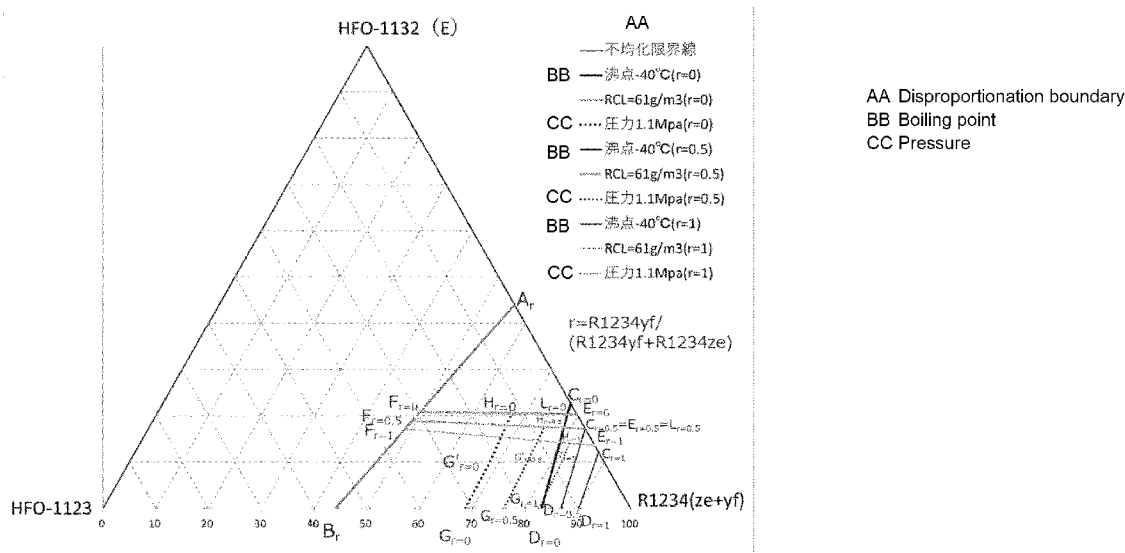
WO 2023/053706 A1

- (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/JP2022/029366
- (22) 国際出願日: 2022年7月29日(29.07.2022)
- (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 2021-161922 2021年9月30日(30.09.2021) 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). 徳野 敏(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). 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

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

[図2]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of suppressing disproportionation in a refrigerant including HFO-1132(E) when the refrigerant pressure is 3.0 MPa. The present invention is a refrigerant-containing composition wherein the refrigerant includes at least 99.5 mass% in total of trans-1, 2-difluoroethylene (HFO-1132(E)), trifluoroethylene (HFO-1123), and tetrafluoropropene relative to the total mass of the refrigerant. When the mass% of each of the HFO-1132(E), HFO-1123, and tetrafluoropropene relative to the sum thereof is x, y, and z respectively in a ternary com-

WO 2023/053706 A1

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))

position diagram in which the sum of HFO-1132(E), HFO-1123, and tetrafluoropropene is 100% by mass, the coordinates (x, y, z) are within a range indicated by a figure bounded by straight lines AB, BO, and OA connecting three points, point A (44.0, 0.0, 56.0), point B (0.0, 56.0, 44.0), and point O (0.0, 0.0, 100.0), or are on the straight line AB (excluding point A and point B).

(57) 要約: HFO-1132(E)を含む冷媒において、冷媒の圧力が3.0MPaのときに不均化を抑制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、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132(E))、トリフルオロエチレン (HFO-1123) 及びテトラフルオロプロペンを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、HFO-1132(E)、HFO-1123及びテトラフルオロプロペンの、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、HFO-1132(E)、HFO-1123及びテトラフルオロプロペンの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x,y,z) が、点A(44.0, 0.0, 56.0)、点B(0.0, 56.0, 44.0)及び点O(0.0, 0.0, 100.0)の3点をそれぞれ結ぶ直線AB、BO及びOAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB上にある (ただし、点A及び点Bは除く)、組成物。

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] 1, 2-ジフルオロエチレン (HF0-1132) を含む作動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2012/157765号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示はHF0-1132(E)を含む冷媒において、冷媒の圧力が3.0MPa以下、温度が150℃以下のときに、不均化を抑制することを課題とする。

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、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(E))、トリフルオロエチレン (HF0-1123) 及びテトラフルオロプロペンを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、

HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンの、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)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (

x, y, z) が、

点A(44.0, 0.0, 56.0)、

点B(0.0, 56.0, 44.0)及び

点O(0.0, 0.0, 100.0)

の3点をそれぞれ結ぶ直線AB、BO及びOAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB上にある(ただし、点A及び点Bは除く)、組成物。

項2.

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(R1234yf)を合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含む組成物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って、

HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yf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)、HF0-1123及びR1234yf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A(44.0, 0.0, 56.0)、

点B(0.0, 56.0, 44.0)、

点D(0.0, 9.8, 90.2)及び

点C(12.2, 0.0, 87.8)

の4点をそれぞれ結ぶ直線AB、BD、DC及びCAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB及びDC上にある(ただし、点A、点B、点D及び点Cは除く)、方法。

項3.

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yfを合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含む、

HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yf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)、HF0-1123及びR1234yf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G(0.0, 26.4, 73.6)、
点G' (7.5, 19.4, 73.1)、
点H(14.9, 12.7, 72.4)、
点E(13.6, 0.0, 86.4)、
点C(12.2, 0.0, 87.8)及び
点D(0.0, 9.8, 90.2)

の6点をそれぞれ結ぶ直線GG'、G' H、HE、EC、CD及びDGで囲まれる図形の範囲内又は前記直線GG'、G' H、HE及びCD上にある(ただし、点G、点E、点C及び点Dは除く)、組成物。

項4.

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yfを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、

HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yf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)、HF0-1123及びR1234yf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G(0.0, 26.4, 73.6)、
点G' (7.5, 19.4, 73.1)、
点H' (12.3, 14.5, 73.2)、
点K' (10.9, 10.4, 78.7)及び
点D(0.0, 9.8, 90.2)

の5点をそれぞれ結ぶ直線GG'、G' H'、H' K'、K' D及びDGで囲まれる図形の範囲内又は前記直線GG'、G' H'、H' K'及びK' D上にある(ただし、点G及び点Dは除く)、組成物。

項5.

前記冷媒において、座標(x, y, z)が、

点D(0.0, 9.8, 90.2)、
点I' (6.1, 12.7, 81.2)、

点J' (12.2, 13.8, 74.0)及び

点K' (10.9, 10.4, 78.7)

の4点をそれぞれ結ぶ直線DI'、I'J'、J'K'及びK'Dで囲まれる図形の範囲内又は前記直線DI'、I'J'、J'K'及びK'D上にある(ただし、点G及び点Dは除く)、項4に記載の組成物。

項6.

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含む組成物

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って、

テトラフルオロプロペンが1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(R1234ze)及びR1234yfを含み、

HF0-1132(E)の質量%をx、HF0-1123の質量%をy、並びにR1234ze及びR1234yfの合計の質量%をz、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比をrとすると、HF0-1132(E)、HF0-1123、並びにR1234ze及びR1234yf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A_r(44.0, 0.0, 56.0)、

点B_r(0.0, 56.0, 44.0)、

点D_r(0.0, 0.6r²-7.7r+16.9, -0.6r²+7.7r+83.1)及び

点C_r(r²-11.5r+22.7, 0.0, -r²+11.5r+77.3)の4点をそれぞれ結ぶ直線A_rB_r、

B_rD_r、D_rC_r及びC_rA_rで囲まれる図形の範囲内又は前記直線A_rB_r及びD_rC_r上にある(ただし、点A_r、点B_r、点D_r及び点C_rは除く)、方法。

項7.

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含む、

HF0-1132(E)の質量%をx、HF0-1123の質量%をy、並びにR1234ze及びR1234yfの

合計の質量%を z 、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比を r とすると、HF0-1132(E)、HF0-11233、並びにR1234ze及びR1234yf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、

$0 \leq r < 0.5$ のとき、

点 $L_r(-6.2r+20.3, -3.6r+1.8, 9.8r+77.9)$ 、

点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 、

点 $G_r(0.0, 1.4r^2-15.5r+31.4, -1.4r^2+15.5r+68.6)$ 、

点 $G'_r(10.0, 1.2r^2-14.8r+21.7, -1.2r^2+14.8r+68.3)$ 及び

点 $H_r(-1.4r^2-5.1r+20.5, 3.8r^2-11.5r+12.3, -2.4r^2+16.6r+67.2)$ の5点を

それぞれ結ぶ直線 L_rD_r 、 D_rG_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rL_r で囲まれる図形の範囲内又は前記直線 L_rD_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rL_r 上にあり（ただし、点 D_r 及び点 G_r は除く）、

$0.5 \leq r < 1$ のとき、

点 $C_r(r^2-11.5r+22.7, 0.0, -r^2+11.5r+77.3)$ 、

点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 、

点 $G_r(0.0, 1.4r^2-15.5r+31.4, -1.4r^2+15.5r+68.6)$ 、

点 $G'_r(10.0, 1.2r^2-14.8r+21.7, -1.2r^2+14.8r+68.3)$ 及び

点 $H_r(-1.4r^2-5.1r+20.5, 3.8r^2-11.5r+12.3, -2.4r^2+16.6r+67.2)$ の5点を

それぞれ結ぶ直線 C_rD_r 、 D_rG_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rC_r で囲まれる図形の範囲内又は前記直線 C_rD_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rC_r 上にある（ただし、点 C_r 、点 D_r 及び点 G_r は除く）、組成物。

項 8.

項 1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物の、HF0-1132(E)の不均化反応を抑制するための使用。

項 9.

さらに、冷凍機油を含有し、冷凍機用作動流体として用いられる、項 1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物。

項 10.

R32及び／又はR410Aの代替冷媒として用いられる、項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物。

項11.

項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物の、R32及び／又はR410Aの代替冷媒としての使用。

項12.

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234yf) を合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、

HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yf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)、HF0-1123及びR1234yf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A(44.0, 0.0, 56.0)、

点B(0.0, 56.0, 44.0)、

点D(0.0, 9.8, 90.2)及び

点C(12.2, 0.0, 87.8)

の4点をそれぞれ結ぶ直線AB、BD、DC及びCAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB及びDC上にある（ただし、点A、点B、点D及び点Cは除く）、組成物の、

R32及び／又はR410Aの代替冷媒としての使用。

項13.

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、

テトラフルオロプロペンがR1234ze及びR1234yfを含み、

HF0-1132(E)の質量%をx、HF0-1123の質量%をy、並びにR1234ze及びR1234yfの合計の質量%をz、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比をrとすると、HF0-1132(E)、HF0-11233、並びにR1234ze及びR1234yf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 $A_r(44.0, 0.0, 56.0)$ 、

点 $B_r(0.0, 56.0, 44.0)$ 、

点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 及び

点 $C_r(r^2-11.5r+22.7, 0.0, -r^2+11.5r+77.3)$ の4点をそれぞれ結ぶ直線 A_rB_r

、 B_rD_r 、 D_rC_r 及び C_rA_r で囲まれる図形の範囲内又は前記直線 A_rB_r 及び D_rC_r 上にある

(ただし、点 A_r 、点 B_r 、点 D_r 及び点 C_r は除く)、組成物の、R32及び／又はR410

Aの代替冷媒としての使用。

項14.

項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍機。

項15.

冷凍機の運転方法であって、

項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物を作動流体として冷凍機において循環させる工程を含む、方法。

発明の効果

[0006] 本開示により、HF0-1132(E)を含む冷媒において、冷媒の圧力が3.0MPa以下、温度が150℃以下のときに、不均化を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本開示の組成物の組成を示す三角図である。

[図2]本開示の組成物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] HF0-1132(E)は不飽和結合を有するため化学的に不安定であり不均化のリスクがある可能性がある。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、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンを特定の混合割合で含む混合冷媒においては、混合冷媒の圧力が3.0MPa以下、温度が150℃以下の冷凍サイクルにおいて局所的に起こる可能性のある最高圧、最高温度のときにも、HF0-1132(E)の不均化が抑制されることを見出した。

[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 (refrigerator)」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] 本明細書において冷媒について「RCLがx%以上」というときは、かかる冷媒についての、米国ANSI/ASHRAE34-2013規格に従い算出される冷媒濃度限界 (Refrigerant Concentration Limit; RCL) がx%以上であることを意味する。RCLとは、安全係数を考慮した空気中における濃度限界であり、人間が存在する密閉空間において、急性毒性、窒息及び可燃性の危険度を低減することを目的とした指標である。RCLは上記規格に従って決定される。具体的には、上記規格7.1.1、7.1.2及び7.1.3に従いそれぞれ算出される、急性毒性曝露限界 (Acute-Toxicity Exposure Limit; ATEL)、酸欠濃度限界 (Oxygen Deprivation Limit; ODL) 及び可燃濃度限界 (Flammable Concentration Limit; FCL) のうち、最も低い濃度がRCLとなる。

[0015] 本明細書において、圧力は特に断りのない限り絶対圧を指す。

[0016] 1. 冷媒

1. 1 冷媒成分

本開示の冷媒は、HF0-1132(E)、トリフルオロエチレン (HF0-1123) 及びテトラフルオロプロペンを含む混合冷媒である。

[0017] 本開示において、テトラフルオロプロペンは、好ましくは1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234ze) 及び/又は2, 3, 3, 3-テトラフ

ルオロプロペン (R1234yf) である。

[0018] 本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が3.0MPa、温度が150°Cのときにも、HF0-1132(E)の不均化が抑制されている。HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンの、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)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点A(44.0, 0.0, 56.0)、
点B(0.0, 56.0, 44.0)及び
点O(0.0, 0.0, 100.0)

の3点をそれぞれ結ぶ直線AB、BO及びOAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB上にある(ただし、点A及び点Bは除く)。

[0019] 本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の沸点が-40°C以下となり、かつ冷媒の圧力が3.0MPa、温度が150°Cのときにも、HF0-1132(E)の不均化がより抑制されている。

HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yf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)、HF0-1123及びR1234yf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A(44.0, 0.0, 56.0)、
点B(0.0, 56.0, 44.0)、
点D(0.0, 9.8, 90.2)及び
点C(12.2, 0.0, 87.8)

の4点をそれぞれ結ぶ直線AB、BD、DC及びCAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB及びDC上にある(ただし、点A、点B、点D及び点Cは除く)。

[0020] 本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が3.0MPa、温度が150°Cのときにも、HF0-1132(E)の不均化が抑制されているだけでなく、冷媒の沸点が-40°C以下となり、RCLが61g/m³以上となり、かつ圧力が1.25MPa以下となる。

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点G(0.0, 26.4, 73.6)、
点G' (7.5, 19.4, 73.1)、
点H(14.9, 12.7, 81.2)、
点E(13.6, 0.0, 86.4)、
点C(12.2, 0.0, 87.8)及び
点D(0.0, 9.8, 90.2)

の6点をそれぞれ結ぶ直線GG'、G' H、HE、EC、CD及びDGで囲まれる図形の範囲内又は前記直線GG'、G' H、HE及びCD上にある（ただし、点G、点E、点C及び点Dは除く）。

[0021] 本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が3.0MPa、温度が150℃のときにも、HF0-1132(E)の不均化が抑制されているだけでなく、冷媒の沸点が-40℃以下となり、RCLが63g/m³以上となり、かつ圧力が1.25MPa以下となる。

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点G(0.0, 26.4, 73.6)、
点G' (7.5, 19.4, 73.1)、
点H' (12.3, 14.5, 73.2)、
点K' (10.9, 10.4, 78.7)及び
点D(0.0, 9.8, 90.2)

の5点をそれぞれ結ぶ直線GG'、G' H'、H' K'、K' D及びDGで囲まれる図形の範囲内又は前記直線GG'、G' H'、H' K'及びK' D上にある。

[0022] 本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が3.0MPaのときに、温度が150℃のときにも、HF0-1132(E)の不均化が抑制されているだけでなく、冷媒の沸点が-40℃以下となり、RCLが63g/m³以上となり、かつ対R1234yfCOP比が99%以上となる。前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点D(0.0, 9.8, 90.2)、
点I' (6.1, 12.7, 81.2)、

点J' (12.2, 13.8, 74.0)及び

点K' (10.9, 10.4, 78.7)

の4点をそれぞれ結ぶ直線DI'、I' J'、J' K'及びK' Dで囲まれる図形の範囲内又は前記直線DI'、I' J'、J' K'及びK' D上にある(ただし、点G及び点Dは除く)、項1に記載の方法。

[0023] 本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が3.0MPa、温度が150°Cのときにも、のときに、HF0-1132(E)の不均化が抑制されているだけでなく、冷媒の沸点が-40°C以下となる。

テトラフルオロプロペンが1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(R1234ze)及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(R1234yf)を含み、HF0-1132(E)の質量%をx、HF0-1123の質量%をy、並びにR1234ze及びR1234yfの合計の質量%をz、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比をrとすると、HF0-1132(E)、HF0-1123、並びにR1234ze及びR1234yf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A_r(44.0, 0.0, 56.0)、

点B_r(0.0, 56.0, 44.0)、

点D_r(0.0, 0.6r²-7.7r+16.9, -0.6r²+7.7r+83.1)及び

点C_r(r²-11.5r+22.7, 0.0, -r²+11.5r+77.3)の4点をそれぞれ結ぶ直線A_rB_r、B_rD_r、D_rC_r及びC_rA_rで囲まれる図形の範囲内又は前記直線A_rB_r及びD_rC_r上にある(ただし、点A_r、点B_r、点D_r及び点C_rは除く)。

[0024] テトラフルオロプロペンがR1234ze及びR1234yfを含み、HF0-1132(E)の質量%をx、HF0-1123の質量%をy、並びにR1234ze及びR1234yfの合計の質量%をz、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比をrとすると、本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が3.0MPa、温度が150°Cのときにも、HF0-1132(E)の不均化が抑制されているだけでなく、冷媒の沸点が-40°C以下となり、RCLが61g/m³以上となり、かつ圧力が1.1MPa以下となる。前記冷媒において、座標(x, y, z)が、

$0 \leq r < 0.5$ のとき、

点 $L_r(-6.2r+20.3, -3.6r+1.8, 9.8r+77.9)$ 、
 点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 、
 点 $G_r(0.0, 1.4r^2-15.5r+31.4, -1.4r^2+15.5r+68.6)$ 、
 点 $G'_r(10.0, 1.2r^2-14.8r+21.7, -1.2r^2+14.8r+68.3)$ 及び
 点 $H_r(-1.4r^2-5.1r+20.5, 3.8r^2-11.5r+12.3, -2.4r^2+16.6r+67.2)$ の5点を
 それぞれ結ぶ直線 L_rD_r 、 D_rG_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rL_r で囲まれる図形の範囲内又は
 前記直線 L_rD_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rL_r 上にあり（ただし、点 D_r 及び点 G_r は除く
 ）。

$0.5 \leq r < 1$ のとき、

点 $C_r(r^2-11.5r+22.7, 0.0, -r^2+11.5r+77.3)$ 、
 点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 、
 点 $G_r(0.0, 1.4r^2-15.5r+31.4, -1.4r^2+15.5r+68.6)$ 、
 点 $G'_r(10.0, 1.2r^2-14.8r+21.7, -1.2r^2+14.8r+68.3)$ 及び
 点 $H_r(-1.4r^2-5.1r+20.5, 3.8r^2-11.5r+12.3, -2.4r^2+16.6r+67.2)$ の5点を
 それぞれ結ぶ直線 C_rD_r 、 D_rG_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rC_r で囲まれる図形の範囲内又は
 前記直線 C_rD_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rC_r 上にある（ただし、点 C_r 、点 D_r 及び点 G_r
 は除く）。

[0025] 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い。本開示の冷媒は、冷媒全体に対してHF0-1123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。

[0026] 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、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンに加えて、さらに他の追加的な冷媒を

含有していてもよい。この点で、本開示の冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンの合計を、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、99.99質量%以上含むことがさらにより好ましく、99.999質量%以上含むことが最も好ましい。本開示の冷媒は、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンのみから実質的になるものであってもよく、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンのみからなるものであってもよい。本開示の冷媒は、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンのみから実質的になるものである場合HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンに加えて、これらの製造過程で不可避免的に混入する不純物を含んでいてもよい。

[0027] なお、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、HF0-1132a、HF0-1141、HF0-1123、HFC-143a、HFC-134a、Z-HF0-1132、HF0-1243zf、HFC-245cb、CFC-1113、HFC-227ea、HFC-236fa、及びHFC-236ea等が挙げられる。

追加的な冷媒の合計量は、冷媒全体に対して、0.5質量%以下であることが好ましく、0.25質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましく、0.01質量%以下であることが最も好ましい。

[0028] 1. 2 用途

本開示の冷媒は、冷凍機における作動流体として好ましく使用することができる。

[0029] 本開示の組成物は、R410Aの代替冷媒としての使用に適している。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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、臭素化化合物、ヨウ素化化合物

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。

[0036] 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、CF₃OCH₂F)

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、 CF_3OCHF_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、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$)

[0037] 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く、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以上含み、より好ましくは約50ppm以上含む。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以下含み、より好ましくは約300ppm以下含む。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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、キサントレン、チオキサントレン、ナフトキサントレ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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

- [0044] 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。
- [0045] 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。
- [0046] 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。
- [0047] 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。
- [0048] 安定剤の含有割合は、特に限定されず、冷媒全体に対して、通常、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、通常、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。
- [0049] 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。
- [0050] 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。
- [0051] 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。
- [0052] 重合禁止剤の含有割合は、特に限定されず、冷媒全体に対して、通常、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、通常、5質量%以下とすることが好ましく、質量%以下とすることがより好ましい。
- [0053] 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、かつ50質量%以下含まれる。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。冷凍機油として、40℃における動粘度が400 cSt以下であるものが、潤滑の点で好ましい。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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、温度150℃のときに、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。

[0067] 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冷凍サイクルを運転することが可能となる。

[0068] 7. 不均化反応の抑制のための使用

本開示の使用は、HF0-1123及び／又はテトラフルオロプロペンの、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)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンを、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。

[0069] 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、温度が150℃のときに、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。

[0070] 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

[0071] 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。

[0072] HFO-1132(E)、HFO-1123及びテトラフルオロプロペンを、これらの総和を基準として、表1～3にそれぞれ示した質量%で混合した混合冷媒を調製した。

[0073] 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。結果を表1に示す。

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って判定した。

試験条件

試験容器：38cc SUS製容器

試験温度：150℃

圧力：3.0MPa（絶対圧力）

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。

[0074] [表1]

項目	単位	実験系列1-1			実験系列2-1			実験系列3-1		
E-HFO-1132	質量%	0.0	0.0	0.0	24.0	20.0	22.0	46.0	44.0	42.0
HFO-1123	質量%	58.0	56.0	54.0	28.0	28.0	28.0	0.0	0.0	0.0
R1234yf	質量%	42.0	44.0	46.0	48.0	52.0	50.0	54.0	56.0	58.0
不均化実験		爆発	不爆	不爆	爆発	不爆	不爆	爆発	不爆	不爆
項目	単位	実験系列1-2			実験系列2-2			実験系列3-2		
E-HFO-1132	質量%	0.0	0.0	0.0	24.0	20.0	22.0	46.0	44.0	42.0
HFO-1123	質量%	58.0	56.0	54.0	28.0	28.0	28.0	0.0	0.0	0.0
R1234ze	質量%	42.0	44.0	46.0	48.0	52.0	50.0	54.0	56.0	58.0
不均化実験		爆発	不爆	不爆	爆発	不爆	不爆	爆発	不爆	不爆

[0075] また、R1234yfのGWPは、IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 第4次報告書の値に基づいて評価した。HF0-1132(E)のGWPは記載がないが、HF0-1132a(GWP=1以下)、HF0-1123 (GWP=0.3, 特許文献1に記載) から、そのGWPを1と想定した。HF0-1132 (E)、HF0-1123、R1234yfとの混合物を含有する組成物の冷凍能力は、National Institute of Science and Technology (NIST) Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (Refprop 9.0) 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。冷凍サイクル理論計算において用いたHF0-1123及びHF0-1132(E)の物性値は、実測により求めた。

[0076] これらの各混合冷媒について、R1234yfを基準とするCOP比及び冷凍能力比をそれぞれ求めた。計算条件は以下の通りとした。

蒸発温度：-30℃

凝縮温度：30℃

過熱度：5K

過冷却度；5K

圧縮機効率：70%

[0077] これらの値を、各混合冷媒についてのGWPと合わせて表2に示す。

[0078] また、表2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。表2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2中、「暖房の消費電力量(%)」とは、電気自動車暖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。表2中、「走行可能距離」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(%)を表したものである。

[0079] 成績係数(COP)は、次式により求めた。

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

[0080] 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。

[0081] 暖房使用時の消費電力量は、次式により求めた。

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

なお、暖房COPとは「暖房効率」を意味する。

[0082] 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。一方、ヒートポンプの場合はRefprop 10.0 (NIST製) を使用し、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暖房COPを求めた。

蒸発温度 -30°C

凝縮温度 30°C

過熱温度 5 K

過冷却温度 5 K

圧縮機効率 70%

[0083] 走行可能距離は、次式により求めた。

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

[0084] ガソリン車と電気自動車との違い、及びヒートポンプのメリットについて説明する。

[0085] (ガソリン車と電気自動車との違い)

ガソリン車が、エンジン廃熱を再利用した温風で暖房機能をまかなうのに対し、電気自動車は、再利用する熱源を持たないため、暖房に電力使用を伴う。電気ヒーターを用いた従来型のアコンでは、暖房の使用がそのまま電力消費につながるため、実質的な航続距離が大幅に減少する。冷媒と外気の温度差とを利用して室内を暖めるヒートポンプでは、使用電力以上の暖房効果を得られることから、従来よりも少ない電力で車内を暖めることが可能となる。

[0086] (ヒートポンプのメリット)

暖房使用時には、(a) 熱交換器で室外から吸熱により気化した冷媒ガス

項目	単位	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	実施例7	実施例8	実施例9
		A _{r=0}	B _{r=0}	C _{r=0}	D _{r=0}	E _{r=0}	F _{r=0}	G _{r=0}	G' _{r=0}	H _{r=0}	L _{r=0}
HFO-1132 (E)	質量%	44.0	0.0	22.7	0.0	20.3	20.8	0.0	10.0	20.5	20.3
HFO-1123	質量%	0.0	56.0	0.0	16.9	0.0	29.5	31.4	21.7	12.3	1.8
R1234(ze+yf)	質量%	56.0	44.0	77.3	83.1	79.7	49.7	68.6	68.3	67.2	77.9
GWP	-	4	3	5	5	5	3	4	4	4	5
COP比	%(対R1234yf)	102	96	103	101	103	99	100	101	102	103
冷凍能力比	%(対R1234yf)	162	188	119	103	114	178	133	136	140	117
沸点	°C	-46.0	-53.1	-40.0	-40.0	-39.0	-51.0	-47.0	-46.5	-45.6	-40.2
吐出圧力	Mpa	1.21	1.51	0.93	0.87	0.90	1.39	1.10	1.10	1.10	0.90
RCL	g/m3	47.2	82.8	59.3	81.9	61.0	61.0	82.3	70.3	61.0	61.0
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	%	33	33	33	33	100	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)	%	84	84	84	84	50	84	84	84	84	84
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	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

項目	単位	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	実施例10	実施例11
		A _{r=0.5}	B _{r=0.5}	C _{r=0.5} =L _{r=0.5} 0.5=E _{r=0.5}	D _{r=0.5}	F _{r=0.5}	G _{r=0.5}	G' _{r=0.5}	H _{r=0.5}
HFO-1132 (E)	質量%	44.0	0.0	17.2	0.0	18.9	0.0	10.0	17.6
HFO-1123	質量%	0.0	56.0	0.0	13.2	31.9	24.0	14.6	7.5
R1234(ze+yf)	質量%	28.0	22.0	41.4	43.4	24.6	38.0	37.7	37.5
GWP	-	3	3	4	4	3	4	4	4
COP比	%(対R1234yf)	101	95	102	100	97	99	100	101
冷凍能力比	%(対R1234yf)	177	205	123	112	195	135	138	140
沸点	°C	-47.2	-53.8	-40.0	-40.0	-52.1	-45.7	-45.2	-44.4
吐出圧力	Mpa	1.31	1.62	0.97	0.93	1.50	1.10	1.10	1.10
RCL	g/m3	46.3	80.5	61.0	77.5	61.0	78.2	67.4	61.0
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
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

項目	単位	比較例24	比較例25	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32
		A _{r=1}	B _{r=1}	C _{r=1}	D _{r=1}	E _{r=1}	F _{r=1}	G _{r=1}	G' _{r=1}	H _{r=1}
HFO-1132 (E)	質量%	44.0	0.0	12.2	0.0	13.6	17.1	0.0	10.0	14.0
HFO-1123	質量%	0.0	56.0	0.0	9.8	0.0	34.2	17.3	8.1	4.6
R1234(ze+yf)	質量%	56.0	44.0	87.8	90.2	86.4	48.7	82.7	81.9	81.4
GWP	-	3	2	4	4	4	2	3	3	3
COP比	%(対R1234yf)	100	94	100	99	100	97	98	99	100
冷凍能力比	%(対R1234yf)	192	222	128	121	131	213	137	140	142
沸点	°C	-48.3	-54.5	-40.0	-40.0	-40.7	-53.1	-44.6	-44.1	-43.7
吐出圧力	Mpa	1.40	1.73	0.99	0.97	1.01	1.62	1.10	1.10	1.10
RCL	g/m3	45.3	78.3	62.0	73.2	61.0	61.0	74.0	64.3	61.1
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	%	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
走行可能距離(暖房あり)	%	84	84	84	84	84	84	84	84	84
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	ヒート ポンプ

[0088] 各曲線の近似曲線を、以下の通り3点から最小二乗法により求めた。

[0089]

[表3]

項目	単位	$A_{r=0}$	$A_{r=0.5}$	$A_{r=1}$
HFO-1132 (E)	質量%	44.0	44.0	44.0
HFO-1123	質量%	0.0	0.0	0.0
R1234(ze+yf)	質量%	56.0	56.0	56.0
項目	単位	$B_{r=0}$	$B_{r=0.5}$	$B_{r=1}$
HFO-1132 (E)	質量%	0.0	0.0	0.0
HFO-1123	質量%	56.0	56.0	56.0
R1234(ze+yf)	質量%	44.0	44.0	44.0
項目	単位	$C_{r=0}$	$C_{r=0.5}$	$C_{r=1}$
HFO-1132 (E)	質量%	22.7	17.2	12.2
HFO-1123	質量%	0.0	0.0	0.0
R1234(ze+yf)	質量%	77.3	82.8	87.8
rで示すHFO-1132 (E) の近似式		$r^2-11.5r+22.7$		
rで示すHFO-1123の近似式		0.0		
rで示すR1234(ze+yf)の近似式		$-r^2+11.5r+77.3$		

[0090]

[表4]

項目	単位	$D_{r=0}$	$D_{r=0.5}$	$D_{r=1}$
HFO-1132 (E)	質量%	0.0	0.0	0.0
HFO-1123	質量%	16.9	13.2	9.8
R1234(ze+yf)	質量%	83.1	86.8	90.2
rで示すHFO-1132 (E) の近似式		0.0		
rで示すHFO-1123の近似式		$0.6r^2-7.7r+16.9$		
rで示すR1234(ze+yf)の近似式		$-0.6r^2+7.7r+83.1$		
項目	単位	$E_{r=0}$	$C_{r=0.5}=L_{r=0.5}=E_{r=0.5}$	$E_{r=1}$
HFO-1132 (E)	質量%	20.3	17.2	13.6
HFO-1123	質量%	0.0	0.0	0.0
R1234(ze+yf)	質量%	79.7	82.8	86.4
rで示すHFO-1132 (E) の近似式		$-r^2-5.7r+20.3$		
rで示すHFO-1123の近似式		0.0		
rで示すR1234(ze+yf)の近似式		$r^2+5.7r+79.7$		
項目	単位	$F_{r=0}$	$F_{r=0.5}$	$F_{r=1}$
HFO-1132 (E)	質量%	20.8	18.9	17.1
HFO-1123	質量%	29.5	31.9	34.2
R1234(ze+yf)	質量%	49.7	49.2	48.7
rで示すHFO-1132 (E) の近似式		$0.2r^2-3.9r+20.8$		
rで示すHFO-1123の近似式		$-0.2r^2+4.9r+29.5$		
rで示すR1234(ze+yf)の近似式		$-r+49.7$		

[0091]

[表5]

項目	単位	$G_{r=0}$	$G_{r=0.5}$	$G_{r=1}$
HFO-1132 (E)	質量%	0.0	0.0	0.0
HFO-1123	質量%	31.4	24.0	17.3
R1234(ze+yf)	質量%	68.6	76.0	82.7
rで示すHFO-1132 (E) の近似式		0.0		
rで示すHFO-1123の近似式		$1.4r^2-15.5r+31.4$		
rで示すR1234(ze+yf)の近似式		$-1.4r^2+15.5r+68.6$		
項目	単位	$G'_{r=0}$	$G'_{r=0.5}$	$G'_{r=1}$
HFO-1132 (E)	質量%	10.0	10.0	10.0
HFO-1123	質量%	21.7	14.6	8.1
R1234(ze+yf)	質量%	68.3	75.4	81.9
rで示すHFO-1132 (E) の近似式		10.0		
rで示すHFO-1123の近似式		$1.2r^2-14.8r+21.7$		
rで示すR1234(ze+yf)の近似式		$-1.2r^2+14.8r+68.3$		
項目	単位	$H_{r=0}$	$H_{r=0.5}$	$H_{r=1}$
HFO-1132 (E)	質量%	20.5	17.6	14.0
HFO-1123	質量%	12.3	7.5	4.6
R1234(ze+yf)	質量%	67.2	74.9	81.4
rで示すHFO-1132 (E) の近似式		$-1.4r^2-5.1r+20.5$		
rで示すHFO-1123の近似式		$3.8r^2-11.5r+12.3$		
rで示すR1234(ze+yf)の近似式		$-2.4r^2+16.6r+67.2$		

[0092] [表6]

項目	単位	$L_{r=0}$	$C_{r=0.5}=L_{r=0.5}=E_{r=0.5}$
HFO-1132 (E)	質量%	20.3	17.2
HFO-1123	質量%	1.8	0.0
R1234(ze+yf)	質量%	77.9	82.8
rで示すHFO-1132 (E) の近似式		$-6.2r+20.3$	
rで示すHFO-1123の近似式		$-3.6r+1.8$	
rで示すR1234(ze+yf)の近似式		$9.8r+77.9$	

[0093]

[表7]

項目	単位	比較例34	比較例35	実施例12	実施例13	実施例14	比較例36	比較例37	実施例15	実施例16	実施例17	比較例38	比較例39	比較例40	比較例41	比較例42
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	15.0	15.0	15.0	15.0
HFO-1123	質量%	0.0	0.0	10.0	15.0	20.0	25.0	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	0.0	5.0	10.0	15.0
R1234yf	質量%	95.0	95.0	85.0	80.0	75.0	70.0	90.0	85.0	80.0	75.0	70.0	85.0	80.0	75.0	70.0
GWP	-	4	4	4	3	3	3	4	4	3	3	3	4	3	3	3
COP比	% (対R1234yf)	99.9	99.5	99.1	98.8	98.4	97.9	100.0	99.6	99.3	98.8	98.4	100.2	99.8	99.3	98.8
冷凍能力比	% (対R1234yf)	111	122	133	144	155	166	123	134	145	155	166	134	145	155	167
沸点	°C	-35.1	-39.7	-49.0	-45.5	-47.5	-49.1	-38.8	-42.3	-45.0	-47.1	-48.8	-41.6	-44.2	-46.5	-48.3
吐出圧力	Mpa	0.58	0.97	1.06	1.14	1.22	1.30	0.96	1.05	1.13	1.21	1.30	1.03	1.12	1.20	1.28
RCL	g/m3	67.7	68.1	68.6	69.0	69.5	69.9	63.6	64.0	64.4	64.8	65.2	60.1	60.4	60.8	61.1
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	100	100	33	33	33	33	100	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	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	50	50	84	84	84	84	50	84	84	84	84	84	84	84	84
暖房方法	方式	電気 ヒーター	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	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

[0094] [表8]

項目	単位	比較例44	比較例45	比較例46	実施例8	実施例19	実施例20	比較例47	比較例48	比較例49	実施例21	実施例22	実施例23	比較例50
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HFO-1123	質量%	0.0	0.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
R1234ze-yf)	質量%	95.0	90.0	85.0	80.0	75.0	70.0	65.0	90.0	85.0	80.0	75.0	70.0	65.0
GWP	-	6	6	5	5	5	5	4	6	5	5	5	5	4
COP比	% (対R1234yf)	103	102	102	101	101	100	100	103	102	102	101	101	100
冷凍能力比	% (対R1234yf)	81	91	100	110	121	132	142	92	101	112	122	133	144
沸点	°C	-27.2	-33.7	-38.2	-41.6	-44.2	-46.7	-48.0	-32.5	-37.4	-40.9	-43.6	-45.8	-47.6
吐出圧力	Mpa	0.67	0.76	0.84	0.92	1.00	1.08	1.16	0.75	0.83	0.91	0.99	1.07	1.15
RCL	g/m3	75.3	75.4	75.5	75.6	75.7	75.8	75.9	70.0	70.1	70.2	70.3	70.3	70.4
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	100	100	100	33	33	33	33	100	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	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	50	50	84	84	84	84	84	50	84	84	84	84	84
暖房方法	方式	電気 ヒーター	電気 ヒーター	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	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

項目	単位	比較例51	比較例52	実施例24	実施例25	比較例53	比較例54	実施例26	実施例27	比較例55	比較例56	比較例57	比較例58
HFO-1132 (E)	質量%	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0	25.0	25.0	25.0
HFO-1123	質量%	0.0	0.0	10.0	15.0	20.0	0.0	5.0	10.0	15.0	0.0	5.0	10.0
R1234ze-yf)	質量%	85.0	80.0	75.0	70.0	65.0	80.0	75.0	70.0	65.0	75.0	70.0	65.0
GWP	-	5	5	5	5	4	5	5	5	4	5	5	4
COP比	% (対R1234yf)	103	103	102	101	101	103	103	102	101	103	103	102
冷凍能力比	% (対R1234yf)	102	112	123	133	144	113	123	134	145	124	134	145
沸点	°C	-36.2	-39.9	-42.9	-45.3	-47.2	-38.8	-42.0	-44.5	-46.6	-40.9	-43.6	-45.8
吐出圧力	Mpa	0.82	0.91	0.99	1.07	1.14	0.90	0.98	1.06	1.14	0.95	1.04	1.12
RCL	g/m3	65.4	65.4	65.5	65.6	65.6	61.3	61.4	61.4	61.5	57.7	57.8	57.8
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	100	100	33	33	33	100	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	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	50	50	84	84	84	50	84	84	84	84	84	84
暖房方法	方式	電気 ヒーター	電気 ヒーター	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	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	ヒート ポンプ

[0095]

[表9]

項目	単位	比較例59	比較例60	比較例61	実施例28	実施例29	比較例62	比較例63	比較例64	実施例30	実施例31	比較例65
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HFO-1123	質量%	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0
R1234(ze+yf)	質量%	95.0	90.0	85.0	80.0	75.0	70.0	90.0	85.0	80.0	75.0	70.0
GWP	-	5	5	5	5	4	4	5	5	5	4	4
COP比	%(対R1234yf)	102	102	101	101	100	100	102	102	101	101	100
冷凍能力比	%(対R1234yf)	89	99	109	119	130	140	100	110	120	130	141
沸点	°C	-29.8	-35.5	-39.5	-42.6	-45.0	-46.9	-34.4	-38.7	-42.0	-44.5	-46.6
吐出圧力	Mpa	0.73	0.81	0.90	0.98	1.06	1.13	0.81	0.89	0.97	1.05	1.13
RCL	g/m3	73.3	73.5	73.6	73.8	74.0	74.2	68.3	68.5	68.6	68.8	69.0
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	100	100	100	33	33	33	100	100	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	50	50	50	84	84	84	50	50	84	84	84
暖房方法	方式	電気 ヒーター	電気 ヒーター	電気 ヒーター	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	電気 ヒーター	電気 ヒーター	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ	ヒート ポンプ

項目	単位	比較例66	実施例32	実施例33	比較例67	比較例68	比較例69	比較例70
HFO-1132 (E)	質量%	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	20.0	20.0
HFO-1123	質量%	0.0	5.0	10.0	15.0	0.0	5.0	10.0
R1234(ze+yf)	質量%	85.0	80.0	75.0	70.0	80.0	75.0	70.0
GWP	-	5	5	4	4	5	4	4
COP比	%(対R1234yf)	102	102	101	101	102	102	101
冷凍能力比	%(対R1234yf)	111	121	131	142	121	132	142
沸点	°C	-37.6	-41.1	-43.8	-46.0	-40.0	-43.0	-45.3
吐出圧力	Mpa	0.88	0.96	1.04	1.12	0.95	1.03	1.11
RCL	g/m3	63.9	64.1	64.2	64.4	60.1	60.3	60.4
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	100	33	33	33	100	100	33
走行可能距離(暖房なし)	%	100	100	100	100	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	50	84	84	84	50	84	84
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	電気 ヒーター	ヒート ポンプ

[0096] [表10]

項目	単位	比較例71	実施例35	実施例36	比較例72	比較例73	比較例74	実施例37	比較例75	比較例76	実施例38	比較例77	比較例78	比較例79
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	10.0	10.0	15.0	15.0	15.0	20.0	20.0
HFO-1123	質量%	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	0.0	10.0	20.0	0.0	5.0	15.0	0.0	10.0
R1234(ze+yf)	質量%	90.0	85.0	80.0	75.0	70.0	90.0	80.0	70.0	85.0	80.0	70.0	80.0	70.0
GWP	-	5	4	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4
COP比	%(対R1234yf)	101	100	100	99	99	101	100	99	102	101	100	102	100
冷凍能力比	%(対R1234yf)	107	117	125	138	149	108	128	150	119	129	150	129	150
沸点	°C	-37.0	-40.7	-43.6	-45.8	-47.7	-36.0	-43.0	-47.3	-39.0	-42.2	-46.7	-41.2	-46.1
吐出圧力	Mpa	0.87	0.95	1.03	1.11	1.19	0.86	1.03	1.19	0.93	1.02	1.18	1.00	1.17
RCL	g/m3	71.5	71.9	72.2	72.5	72.7	66.7	67.2	67.7	62.6	62.8	63.3	59.0	59.4
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	100	33	33	33	33	100	33	33	100	33	33	33	33
走行可能距離(暖房なし)	%	100	100	100	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	50	84	84	84	84
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	電気 ヒーター	ヒート ポンプ	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

[0097] [表11]

項目	単位	比較例80	実施例39	実施例40	比較例81	比較例82	実施例41	実施例42	比較例83	比較例84	実施例43	比較例85	比較例86	比較例87
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	15.0	15.0	20.0	20.0	20.0
HFO-1123	質量%	5.0	10.0	15.0	20.0	0.0	5.0	10.0	15.0	0.0	5.0	10.0	0.0	5.0
R1234(ze+yf)	質量%	90.0	85.0	80.0	75.0	90.0	80.0	80.0	75.0	85.0	80.0	75.0	80.0	75.0
GWP	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
COP比	%(対R1234yf)	100	100	99	99	101	100	100	99	101	100	100	101	100
冷凍能力比	%(対R1234yf)	115	125	136	147	116	126	137	147	127	137	148	137	148
沸点	°C	-38.4	-41.9	-44.6	-45.7	-37.5	-41.2	-44.0	-46.2	-40.2	-43.2	-45.6	-42.2	-44.8
吐出圧力	Mpa	0.92	1.01	1.09	1.17	0.91	1.00	1.08	1.16	0.99	1.07	1.15	1.06	1.14
RCL	g/m3	69.8	70.2	70.5	70.9	65.1	65.4	65.8	66.1	61.3	61.6	61.9	57.9	58.2
動力の消費電力量	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
暖房の消費電力量	%	100	33	33	33	100	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	100	100	100
走行可能距離(暖房あり)	%	50	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
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	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

[0098] これらの結果より、本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷

媒の圧力が3.0MPa、温度が150°Cのときに、HF0-1132(E)の不均化が抑制されていることが判る。HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンの、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)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点A(44.0, 0.0, 56.0)、
点B(0.0, 56.0, 44.0)及び
点O(0.0, 0.0, 100.0)

の3点をそれぞれ結ぶ直線AB、BO及びOAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB上にある（ただし、点A及び点Bは除く）。

[0099] これらの結果より、本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の沸点が-40°C以下となり、かつ冷媒の圧力が3.0MPa、温度が150°Cのときに、のときに、HF0-1132(E)の不均化がより抑制されていることが判る。

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点A(44.0, 0.0, 56.0)、
点B(0.0, 56.0, 44.0)、
点D(0.0, 9.8, 90.2)及び
点C(12.2, 0.0, 87.8)

の4点をそれぞれ結ぶ直線AB、BD、DC及びCAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB及びDC上にある（ただし、点A、点B、点D及び点Cは除く）。

る。

[0100] これらの結果より、本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が3.0MPaのときに、HF0-1132(E)の不均化が抑制されているだけでなく、冷媒の沸点が-40°C以下となり、RCLが61g/m³以上となり、かつ圧力が1.25MPa以下となることが判る。前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点G(0.0, 26.4, 73.6)、
点G' (7.5, 19.4, 73.1)、
点H(14.9, 12.7, 81.2)、

点E(13.6, 0.0, 86.4)、
点C(12.2, 0.0, 87.8)及び
点D(0.0, 9.8, 90.2)

の6点をそれぞれ結ぶ直線GG'、G'H、HE、EC、CD及びDGで囲まれる図形の範囲内又は前記直線GG'、G'H、HE及びCD上にある(ただし、点G、点E、点C及び点Dは除く)。

[0101] これらの結果より、本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が3.0MPa、温度が150℃のときに、のときに、HF0-1132(E)の不均化が抑制されているだけでなく、冷媒の沸点が-40℃以下となり、RCLが63g/m³以上となり、かつ圧力が1.25MPa以下となることが判る。

前記冷媒において、座標(x, y, z)が、

点G(0.0, 26.4, 73.6)、
点G'(7.5, 19.4, 73.1)、
点H'(12.3, 14.5, 73.2)、
点K'(10.9, 10.4, 78.7)及び
点D(0.0, 9.8, 90.2)

の5点をそれぞれ結ぶ直線GG'、G'H'、H'K'、K'D及びDGで囲まれる図形の範囲内又は前記直線GG'、G'H'、H'K'及びK'D上にある。

[0102] これらの結果より、本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が3.0MPa、温度が150℃のときに、のときに、HF0-1132(E)の不均化が抑制されているだけでなく、冷媒の沸点が-40℃以下となり、RCLが63g/m³以上となり、かつ対R1234yfCOP比が99%以上となることが判る。

前記冷媒において、座標(x, y, z)が、

点D(0.0, 9.8, 90.2)、
点I'(6.1, 12.7, 81.2)、
点J'(12.2, 13.8, 74.0)及び
点K'(10.9, 10.4, 78.7)

の4点をそれぞれ結ぶ直線DI'、I'J'、J'K'及びK'Dで囲まれる図形の

範囲内又は前記直線DI'、I' J'、J' K'及びK' D上にある（ただし、点G及び点Dは除く）、項1に記載の方法。

[0103] これらの結果より、本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の沸点が -40°C 以下となり、かつ冷媒の圧力が 3.0MPa 、温度が 150°C のときに、のときに、HF0-1132(E)の不均化が抑制されていることが判る。
テトラフルオロプロペンが1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234ze) 及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234yf) を含み、HF0-1132(E)の質量%を x 、HF0-1123の質量%を y 、並びにR1234ze及びR1234yfの合計の質量%を z 、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比を r とすると、HF0-1132(E)、HF0-1123、並びにR1234ze及びR1234yf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 $A_r(44.0, 0.0, 56.0)$ 、

点 $B_r(0.0, 56.0, 44.0)$ 、

点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 及び

点 $C_r(r^2-11.5r+22.7, 0.0, -r^2+11.5r+77.3)$ の4点をそれぞれ結ぶ直線 A_rB_r 、

B_rD_r 、 D_rC_r 及び C_rA_r で囲まれる図形の範囲内又は前記直線 A_rB_r 及び D_rC_r 上にある（ただし、点 A_r 、点 B_r 、点 D_r 及び点 C_r は除く）。

[0104] これらの結果より、テトラフルオロプロペンがR1234ze及びR1234yfを含み、HF0-1132(E)の質量%を x 、HF0-1123の質量%を y 、並びにR1234ze及びR1234yfの合計の質量%を z 、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比を r とすると、本開示の冷媒は、以下の要件を満たすことにより、冷媒の圧力が 3.0MPa のときに、HF0-1132(E)の不均化が抑制されているだけでなく、冷媒の沸点が -40°C 以下となり、RCLが $61\text{g}/\text{m}^3$ 以上となり、かつ圧力が 1.1MPa 以下となることが判る。

前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

$0 \leq r < 0.5$ のとき、

点 $L_r(-6.2r+20.3, -3.6r+1.8, 9.8r+77.9)$ 、

点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 、

点 $G_r(0.0, 1.4r^2-15.5r+31.4, -1.4r^2+15.5r+68.6)$ 、
 点 $G'_r(10.0, 1.2r^2-14.8r+21.7, -1.2r^2+14.8r+68.3)$ 及び
 点 $H_r(-1.4r^2-5.1r+20.5, 3.8r^2-11.5r+12.3, -2.4r^2+16.6r+67.2)$ の5点を
 それぞれ結ぶ直線 L_rD_r 、 D_rG_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rL_r で囲まれる図形の範囲内又は
 前記直線 L_rD_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rL_r 上にあり（ただし、点 D_r 及び点 G_r は除く
 ）。

$0.5 \leq r < 1$ のとき、

点 $C_r(r^2-11.5r+22.7, 0.0, -r^2+11.5r+77.3)$ 、
 点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 、
 点 $G_r(0.0, 1.4r^2-15.5r+31.4, -1.4r^2+15.5r+68.6)$ 、
 点 $G'_r(10.0, 1.2r^2-14.8r+21.7, -1.2r^2+14.8r+68.3)$ 及び
 点 $H_r(-1.4r^2-5.1r+20.5, 3.8r^2-11.5r+12.3, -2.4r^2+16.6r+67.2)$ の5点を
 それぞれ結ぶ直線 C_rD_r 、 D_rG_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rC_r で囲まれる図形の範囲内又は
 前記直線 C_rD_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rC_r 上にある（ただし、点 C_r 、点 D_r 及び点 G_r
 は除く）。

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、トランスー1, 2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(E))、トリフルオロエチレン (HF0-1123) 及びテトラフルオロプロペンを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、
HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンの、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)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンの総和が100質量%となる3成分組成図において、座標 (x, y, z) が、

点A(44.0, 0.0, 56.0)、

点B(0.0, 56.0, 44.0)及び

点O(0.0, 0.0, 100.0)

の3点をそれぞれ結ぶ直線AB、BO及びOAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB上にある（ただし、点A及び点Bは除く）、組成物。

[請求項2]

冷媒を含む組成物であって、
前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234yf) を合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含む組成物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って、

HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yf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)、HF0-1123及びR1234yf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A(44.0, 0.0, 56.0)、

点B(0.0, 56.0, 44.0)、

点D(0.0, 9.8, 90.2)及び

点C(12.2, 0.0, 87.8)

の4点をそれぞれ結ぶ直線AB、BD、DC及びCAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB及びDC上にある（ただし、点A、点B、点D及び点Cは除

く)、方法。

[請求項3]

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yfを合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、

HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yf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)、HF0-1123及びR1234yf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G(0.0, 26.4, 73.6)、

点G' (7.5, 19.4, 73.1)、

点H(14.9, 12.7, 72.4)、

点E(13.6, 0.0, 86.4)、

点C(12.2, 0.0, 87.8)及び

点D(0.0, 9.8, 90.2)

の6点をそれぞれ結ぶ直線GG'、G' H、HE、EC、CD及びDGで囲まれる図形の範囲内又は前記直線GG'、G' H、HE及びCD上にある(ただし、点G、点E、点C及び点Dは除く)、組成物。

[請求項4]

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yfを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、

HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yf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)、HF0-1123及びR1234yf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G(0.0, 26.4, 73.6)、

点G' (7.5, 19.4, 73.1)、

点H' (12.3, 14.5, 73.2)、

点K' (10.9, 10.4, 78.7)及び

点D(0.0, 9.8, 90.2)

の5点をそれぞれ結ぶ直線GG'、G'H'、H'K'、K'D及びDGで囲まれる図形の範囲内又は前記直線GG'、G'H'、H'K'及びK'D上にある(ただし、点G及び点Dは除く)、組成物。

[請求項5] 前記冷媒において、座標 (x, y, z) が、

点D(0.0, 9.8, 90.2)、

点I'(6.1, 12.7, 81.2)、

点J'(12.2, 13.8, 74.0)及び

点K'(10.9, 10.4, 78.7)

の4点をそれぞれ結ぶ直線DI'、I'J'、J'K'及びK'Dで囲まれる図形の範囲内又は前記直線DI'、I'J'、J'K'及びK'D上にある(ただし、点G及び点Dは除く)、請求項4に記載の組成物。

[請求項6] 冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含む組成物

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って、

テトラフルオロプロペンが1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(R1234ze)及びR1234yfを含み、

HF0-1132(E)の質量%をx、HF0-1123の質量%をy、並びにR1234ze及びR1234yfの合計の質量%をz、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比をrとすると、HF0-1132(E)、HF0-1123、並びにR1234ze及びR1234yf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A_r(44.0, 0.0, 56.0)、

点B_r(0.0, 56.0, 44.0)、

点D_r(0.0, $0.6r^2 - 7.7r + 16.9$, $-0.6r^2 + 7.7r + 83.1$)及び

点C_r($r^2 - 11.5r + 22.7$, 0.0, $-r^2 + 11.5r + 77.3$)の4点をそれぞれ結ぶ直線A_rB_r、B_rD_r、D_rC_r及びC_rA_rで囲まれる図形の範囲内又は前記直線A_r

B_r 及び D_rC_r 上にある（ただし、点 A_r 、点 B_r 、点 D_r 及び点 C_r は除く）、方法。

[請求項7]

冷媒を含む組成物であって、

前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、

HF0-1132(E)の質量%を x 、HF0-1123の質量%を y 、並びにR1234ze及びR1234yfの合計の質量%を z 、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比を r とするとき、HF0-1132(E)、HF0-11233、並びにR1234ze及びR1234yf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、

$0 \leq r < 0.5$ のとき、

点 $L_r(-6.2r+20.3, -3.6r+1.8, 9.8r+77.9)$ 、

点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 、

点 $G_r(0.0, 1.4r^2-15.5r+31.4, -1.4r^2+15.5r+68.6)$ 、

点 $G'_r(10.0, 1.2r^2-14.8r+21.7, -1.2r^2+14.8r+68.3)$ 及び

点 $H_r(-1.4r^2-5.1r+20.5, 3.8r^2-11.5r+12.3, -2.4r^2+16.6r+67.2)$

の5点をそれぞれ結ぶ直線 L_rD_r 、 D_rG_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rL_r で囲まれる図形の範囲内又は前記直線 L_rD_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rL_r 上にあり（ただし、点 D_r 及び点 G_r は除く）、

$0.5 \leq r < 1$ のとき、

点 $C_r(r^2-11.5r+22.7, 0.0, -r^2+11.5r+77.3)$ 、

点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 、

点 $G_r(0.0, 1.4r^2-15.5r+31.4, -1.4r^2+15.5r+68.6)$ 、

点 $G'_r(10.0, 1.2r^2-14.8r+21.7, -1.2r^2+14.8r+68.3)$ 及び

点 $H_r(-1.4r^2-5.1r+20.5, 3.8r^2-11.5r+12.3, -2.4r^2+16.6r+67.2)$

の5点をそれぞれ結ぶ直線 C_rD_r 、 D_rG_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rC_r で囲まれる図形の範囲内又は前記直線 C_rD_r 、 $G_rG'_r$ 、 G'_rH_r 及び H_rC_r 上にある（ただし、点 C_r 、点 D_r 及び点 G_r は除く）、組成物。

- [請求項8] 請求項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物の、HF0-1132(E)の不均化反応を抑制するための使用。
- [請求項9] さらに、冷凍機油を含有し、冷凍機用作動流体として用いられる、請求項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項10] R32及び／又はR410Aの代替冷媒として用いられる、請求項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項11] 請求項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物の、R32及び／又はR410Aの代替冷媒としての使用。
- [請求項12] 冷媒を含む組成物であって、
前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234yf) を合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、
HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234yf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)、HF0-1123及びR1234yf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A(44.0, 0.0, 56.0)、
点B(0.0, 56.0, 44.0)、
点D(0.0, 9.8, 90.2)及び
点C(12.2, 0.0, 87.8)
の4点をそれぞれ結ぶ直線AB、BD、DC及びCAで囲まれる図形の範囲内又は前記直線AB及びDC上にある（ただし、点A、点B、点D及び点Cは除く）、組成物の、
R32及び／又はR410Aの代替冷媒としての使用。
- [請求項13] 冷媒を含む組成物であって、
前記冷媒が、HF0-1132(E)、HF0-1123及びテトラフルオロプロペンを、合計で冷媒全体に対して99.5質量%以上含み、
テトラフルオロプロペンがR1234ze及びR1234yfを含み、
HF0-1132(E)の質量%をx、HF0-1123の質量%をy、並びにR1234ze及びR1

234yfの合計の質量%を z 、R1234yfのR1234zeとR1234yfとの合計に対する質量比を r とすると、HF0-1132(E)、HF0-11233、並びにR1234ze及びR1234yf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 $A_r(44.0, 0.0, 56.0)$ 、

点 $B_r(0.0, 56.0, 44.0)$ 、

点 $D_r(0.0, 0.6r^2-7.7r+16.9, -0.6r^2+7.7r+83.1)$ 及び

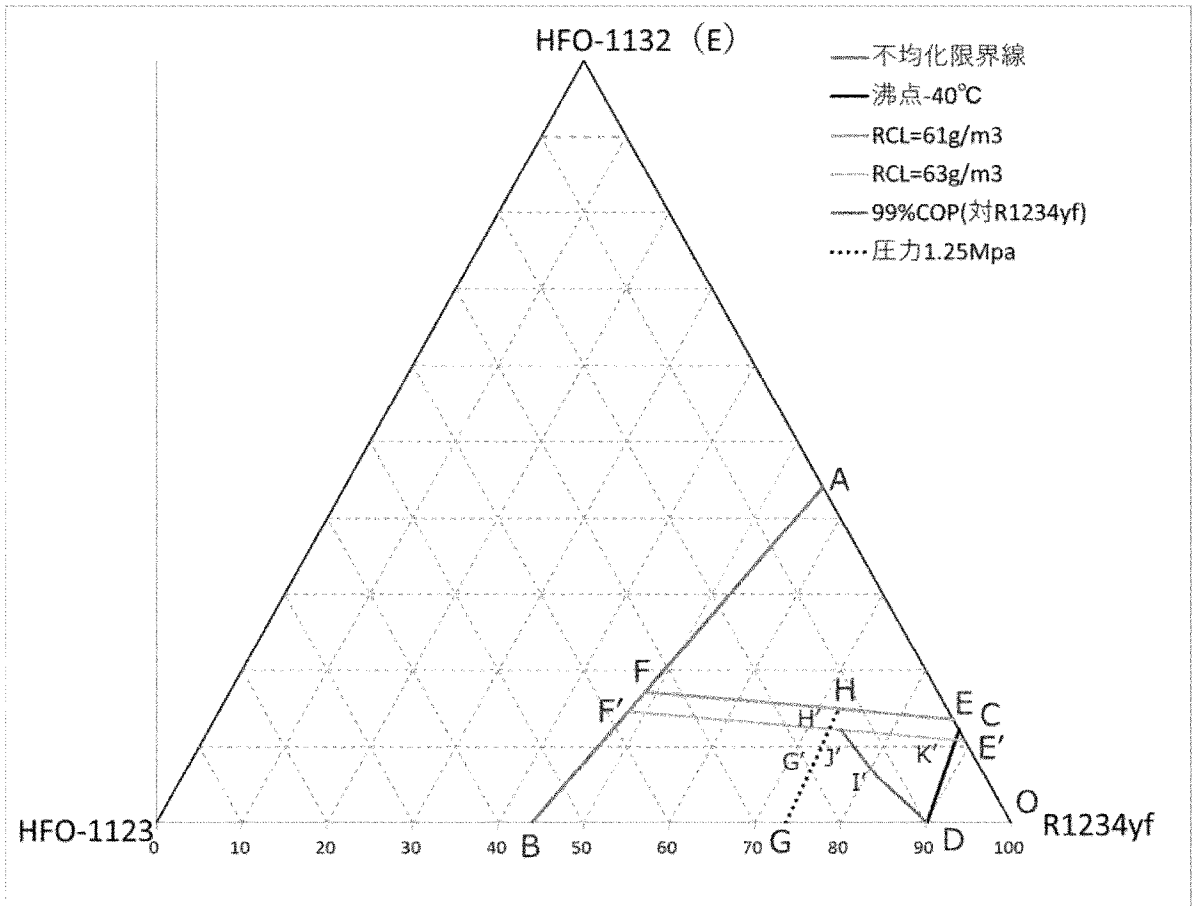
点 $C_r(r^2-11.5r+22.7, 0.0, -r^2+11.5r+77.3)$ の4点をそれぞれ結

ぶ直線 A_rB_r 、 B_rD_r 、 D_rC_r 及び C_rA_r で囲まれる図形の範囲内又は前記直線 A_rB_r 及び D_rC_r 上にある（ただし、点 A_r 、点 B_r 、点 D_r 及び点 C_r は除く）、組成物の、R32及び／又はR410Aの代替冷媒としての使用。

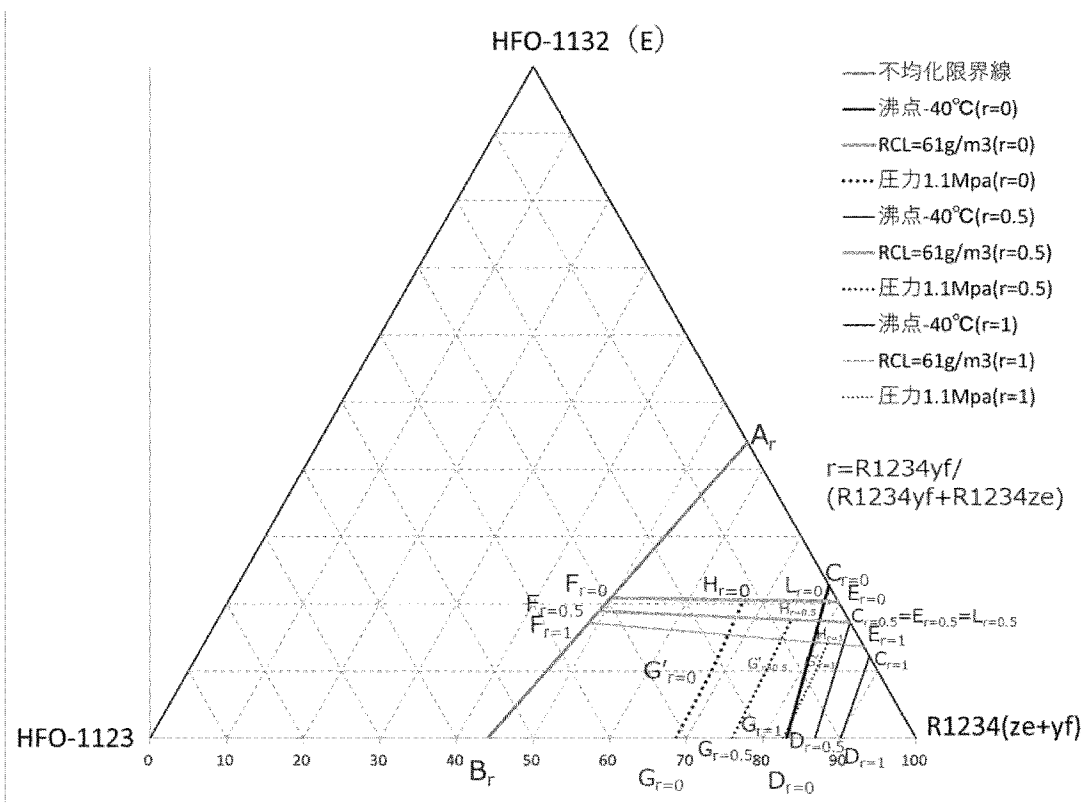
[請求項14] 請求項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍機。

[請求項15] 冷凍機の運転方法であって、請求項1、3～5、及び7のいずれか一項に記載の組成物を作動流体として冷凍機において循環させる工程を含む、方法。

[图1]



[图2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/029366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K 5/04</i> (2006.01)i; <i>F25B 1/00</i> (2006.01)j FI: 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) C09K5/04; F25B1/00		
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)		
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 2020/162401 A1 (DAIKIN IND LTD) 13 August 2020 (2020-08-13) claims 1-12, paragraphs [0101]-[0105], [0141]-[0152], [0162]-[0165], tables 5-8, fig. 1	1, 9-12, 14-15 2-8, 13
A	WO 2020/256109 A1 (DAIKIN IND LTD) 24 December 2020 (2020-12-24) claims 1-9, fig. 2-3	1-15
A	WO 2019/123782 A1 (DAIKIN IND LTD) 27 June 2019 (2019-06-27) claims 1-3, fig. 2	1-15
<input 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 30 August 2022		Date of mailing of the international search report 13 September 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/029366

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/162401	A1	13 August 2020	US 2021/0355359 A1 claims 1-12, paragraphs [0100]-[0105], [0148]-[0162], tables 5-8, fig. 1	
				EP 3922922 A1	
				CN 113366268 A	
				KR 10-2021-0035223 A	
WO	2020/256109	A1	24 December 2020	US 2022/0106511 A1 claims 1-9, fig. 2-3	
				EP 3988862 A1	
WO	2019/123782	A1	27 June 2019	US 2020/0369934 A1 claims 1-13, fig. 2	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 5/04(2006.01)i; F25B 1/00(2006.01)i FI: 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）） 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 1971-2022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）		
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 2020/162401 A1 (ダイキン工業株式会社) 13.08.2020 (2020-08-13) 請求項1-12、段落0101-0105、0141-0152、0162-0165、表5-8、図1	1,9-12,14-15
A		2-8,13
A	WO 2020/256109 A1 (ダイキン工業株式会社) 24.12.2020 (2020-12-24) 請求項1-9、図2-3	1-15
A	WO 2019/123782 A1 (ダイキン工業株式会社) 27.06.2019 (2019-06-27) 請求項1-13、図2	1-15
<input 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	30.08.2022	国際調査報告の発送日 13.09.2022
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） 中野 孝一 4V 9153 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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/JP2022/029366

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/162401	A1	13.08.2020	US	2021/0355359	A1	
					請求項1-12、段落 0100-0105、0148-0162、表 5-8、図1		
				EP	3922922	A1	
				CN	113366268	A	
				KR	10-2021-0035223	A	
WO	2020/256109	A1	24.12.2020	US	2022/0106511	A1	
					請求項1-9、図2-3		
				EP	3988862	A1	
WO	2019/123782	A1	27.06.2019	US	2020/0369934	A1	
					請求項1-13、図2		