

(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
2020年12月24日(24.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/256109 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/JP2020/024152
- (22) 国際出願日: 2020年6月19日(19.06.2020)
- (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 2019-114162 2019年6月19日(19.06.2019) 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). 大久保 瞬 (OHKUBO, Shun); 〒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). 加留部 大輔 (KARUBE, Daisuke); 〒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).

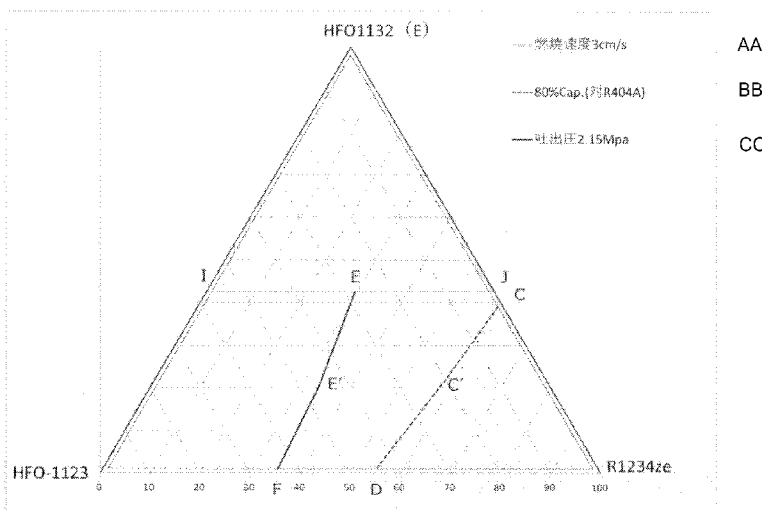
(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING REFRIGERANT, USE OF SAME, REFRIGERATOR COMPRISING 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

[図2]



AA Combustion rate 3 cm/s
 BB 80% Cap. (relative to R404A)
 CC Discharge pressure 2.15 Mpa

(57) Abstract: Provided is a novel low-GWP mixed refrigerant. This composition contains a refrigerant, wherein the refrigerant contains trans-1,2-difluoroethylene (HFO-1132 (E)), trifluoroethylene (HFO-1123), and 1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze).

(57) 要約: 新規な低GWP混合冷媒を提供する。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1,3,3,3-テトラフルオロプロペン (R1234ze) を含む、組成物。



WO 2020/256109 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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))

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] 業務用冷凍機器等の冷媒として現在、R404Aが用いられている。R404Aは、ペンタフルオロエタン（R125）（44%）、1，1，1-トリフルオロエタン（R143a）（52%）、及び1，1，1，2-テトラフルオロエタン（R134a）（4%）の3成分混合冷媒である。しかし、R404Aの地球温暖化係数（GWP）は3920であり、地球温暖化への懸念の高まりからより低GWPの冷媒が求められている。

このため、R404Aに代替可能な低GWP混合冷媒が種々提案されている（特許文献1～5）。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特表2012-526182号公報
特許文献2：特表2013-529703号公報
特許文献3：特表2015-511262号公報
特許文献4：特開2016-156001号公報
特許文献5：国際公開第2015/141678号公報

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、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1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234ze) を含む、組成物。

項 2.

前記冷媒において、HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234ze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R1234ze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E(42.5, 27.9, 29.6)、

点J(42.5, 1.0, 56.5)、

点C(39.1, 1.0, 59.9)、

点D(1.0, 44.4, 54.6)及び

点F(1.0, 64.0, 35.0)

の5点をそれぞれ結ぶ線分EJ、JC、CD、DF及びFEで囲まれる図形の範囲内又は前記線分EJ、CD及びFE上にあり（ただし、点J、点C、点D及び点Fは除く）、

線分EJ、JC及びDFは直線であり、

線分CD上の点の座標 (x, y, z) は $(x, 0.0021x^2 - 1.2228x + 45.621, -0.0021x^2 + 0.2228x + 54.379)$ で表され、

線分FE上の点の座標 (x, y, z) は $(x, 0.0025x^2 - 0.979x + 64.976, -0.0025x^2 - 0.021x + 35.024)$ で表される、

項 1 に記載の組成物。

項 3.

前記冷媒が、さらに2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234yf) を含む、項 1 又は 2 に記載の組成物。

項 4.

前記冷媒において、HF0-1132(E)、HF0-1123、並びにR1234ze及びR1234yfの、

これらの総和を基準とする、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、

1) $r > 0$ のとき、

点 $E_r(42.5, -1.4r^2 - 7.7r + 27.9, 1.4r^2 + 7.7r + 29.6)$ 、

点 $J_r(42.5, 1.0, 56.5)$ 、

点 $C_r(-0.8r^2 - 15.4r + 39.1, 1.0, 0.8r^2 + 15.4r + 59.9)$ 、

点 $D_r(1.0, -r^2 - 17.5r + 44.4, r^2 + 17.5r + 54.6)$ 及び

点 $F_r(1.0, -1.4r^2 - 10.5r + 64.0, 1.4r^2 + 10.5r + 35.0)$

の5点をそれぞれ結ぶ線分 E_rJ_r 、 J_rC_r 、 C_rD_r 、 D_rF_r 及び F_rE_r で囲まれる図形の範囲内又は前記線分 E_rJ_r 、 C_rD_r 、及び F_rE_r 上にあり（ただし、点 J_r 、点 C_r 、点 D_r 及び点 F_r は除く）、

線分 E_rJ_r 、 J_rC_r 、 C_rD_r 、 D_rF_r 及び F_rE_r は直線で表される、

項3に記載の組成物。

項5.

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1～4のいずれか一項に記載の組成物。

項6.

R404Aの代替冷媒として用いられる、項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

項7.

項1～5のいずれか一項に記載の組成物の、R404Aの代替冷媒としての使用。

項8.

項1～5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9.

冷凍機の運転方法であって、

項1～5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] 本開示の冷媒は、低GWPである。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]燃焼性試験に用いた装置の模式図である。

[図2]HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234zeの総和が100質量%となる3成分組成図に、点C～F、I及びJ並びにそれらを互いに結ぶ線分を示した図である。

[図3]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、点C_r～F_r、I及びJ並びにそれらを互いに結ぶ線分を示した図である。

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、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1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234ze) を含む混合冷媒が、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。「非フルオロカーボン系化合物」としては、プロパン (R290)、プロピレン (R1270)、ブタン (R600)、イソブタン (

R600a)、二酸化炭素 (R744) 及びアンモニア (R717) 等が挙げられる。

[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な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] 1. 冷媒

1. 1 冷媒成分

本開示の冷媒は、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1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234ze) を含む。

本開示の冷媒は、GWPが低い。

前記冷媒において、HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234ze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R1234ze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E(42.5, 27.9, 29.6)、
点J(42.5, 1.0, 56.5)、
点C(39.1, 1.0, 59.9)、
点D(1.0, 44.4, 54.6)及び
点F(1.0, 64.0, 35.0)

の5点をそれぞれ結ぶ線分EJ、JC、CD、DF及びFEで囲まれる図形の範囲内又は前記線分EJ、CD及びFE上にあり (ただし、点J、点C、点D及び点Fは除く)、

線分EJ、JC及びDFは直線であり、

線分CD上の点の座標 (x, y, z) は $(x, 0.0021x^2 - 1.2228x + 45.621, -0.0021x^2 + 0.2228x + 54.379)$ で表され、

線分FE上の点の座標 (x, y, z) は $(x, 0.0025x^2 - 0.979x + 64.976, -0.0025x^2 - 0.021x + 35.024)$ で表されることが好ましい。このとき、本開示の冷媒は、GWPが4以下で、米国ANSI/ASHRAE34-2013規格に従い最も燃えやすい組成 (Worst case of formulation for flammability; WCF) が、燃焼速度が3cm/s以下となり、R404Aを基準とする冷凍能力比が80%以上となり、かつ吐出圧力が2.15 MPa以下となる。

[0015] 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R1234ze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R1234ze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い。

[0016] 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。

[0017] 本開示の冷媒は、さらに2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234yf) を含んでもよい。

本開示の冷媒は、さらにR1234yfを含む場合、該冷媒において、HF0-1132(E)、HF0-1123、並びにR1234ze及びR1234yfの、これらの総和を基準とする、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 ($0 < r < 1$) とするとき、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 $E_r(42.5, -1.4r^2-7.7r+27.9, 1.4r^2+7.7r+29.6)$ 、

点 $J_r(42.5, 1.0, 56.5)$ 、

点 $C_r(-0.8r^2-15.4r+39.1, 1.0, 0.8r^2+15.4r+59.9)$ 、

点 $D_r(1.0, -r^2-17.5r+44.4, r^2+17.5r+54.6)$ 及び

点 $F_r(1.0, -1.4r^2-10.5r+64.0, 1.4r^2+10.5r+35.0)$

の5点をそれぞれ結ぶ線分 E_rJ_r 、 J_rC_r 、 C_rD_r 、 D_rF_r 及び F_rE_r で囲まれる図形の範囲内又は前記線分 E_rJ_r 、 C_rD_r 、及び F_rE_r 上にあり（ただし、点 J_r 、点 C_r 、点 D_r 及び点 F_r は除く）、

線分 E_rJ_r 、 J_rC_r 、 C_rD_r 、 D_rF_r 及び F_rE_r は直線で表されることが好ましい。このとき、本開示の冷媒は、燃焼速度が3cm/s以下となり、R404Aを基準とする冷凍能力比が80%以上となり、かつ吐出圧力が2.15MPa以下となる。

[0018] 本開示の冷媒は、さらにR1234yfを含む場合、上記の特性や効果を損なわない範囲内で、HF0-1132(E)、HF0-1123、並びにR1234ze及びR1234yf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、並びにR1234ze及びR1234yf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い。

[0019] 本開示の冷媒がさらにR1234yfを含む場合に含みうる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。

[0020] 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。

[0021] 本開示の冷媒は、R404Aの代替冷媒としての使用に適している。

[0022] 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0~1質量%であり、より好ましくは0~0.1質量%である。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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、アルコール、アルデヒド、ケトン、亜酸化窒素 (N_2O) 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。

[0028] 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、 CF_4)

HCC-40 (クロロメタン、 CH_3Cl)

HFC-23 (トリフルオロメタン、 CHF_3)

HFC-41 (フルオロメタン、 CH_3Cl)

HFC-125 (ペンタフルオロエタン、 CF_3CHF_2)

HFC-134a (1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、 CF_3CH_2F)

HFC-134 (1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、 CHF_2CHF_2)

HFC-143a (1, 1, 1-トリフルオロエタン、 CF_3CH_3)

HFC-143 (1, 1, 2-トリフルオロエタン、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$)

HFC-152a (1, 1-ジフルオロエタン、 CHF_2CH_3)

HFC-152 (1, 2-ジフルオロエタン、 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$)

HFC-161 (フルオロエタン、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$)

HFC-245fa (1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$) HFC-236f

a (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$) HFC-236ea (1

, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$) HFC-227ea (1

, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$) HCFC-22 (

クロロジフルオロメタン、 CHClF_2) HCFC-31 (クロロフルオロメタン、 CH_2ClF

)

CFC-1113 (クロロトリフルオロエチレン、 $\text{CF}_2=\text{CClF}$)

HFE-125 (トリフルオロメチル-ジフルオロメチルエーテル、 CF_3OCHF_2) HFE-1

34a (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、 CF_3OCHFCF

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

$_3$)

[0029] 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)～約1000ppm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～約500ppm、より好ましくは約50ppm～約300ppm含んでいてもよい。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] エーテル類としては、例えば、1,4-ジオキササン等が挙げられる。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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、0.01~5質量%とすることが好ましく、0.05~2質量%とすることがより好ましい。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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、0.01～5質量%とすることが好ましく、0.05～2質量%とすることがより好ましい。

[0045] 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10～50質量%含まれる。

[0046] 3. 1 冷凍機油

本開示の冷凍機油含有作動流体は、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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 冷凍機油として、40℃における動粘度が5～400 cStであるものが、潤滑の点で好ましい。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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

[0058] 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。

[0059] 実施例 A.

HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234zeを、これらの総和を基準として、表1に示した質量%で混合した混合冷媒を調製した。

R404A(R125=44%/R143A=52%/R134A=4%)及び上記混合冷媒の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。R404A及び上記混合冷媒の冷凍能力は、National Institute of Science and Technology (NIST) Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Datab

ase (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。

[0060] これらの各混合冷媒について、R404A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：-40℃

凝縮温度：40℃

過熱度：20K

過冷却度；0K

圧縮機効率 70%

これらの値を、各混合冷媒についてのGWPと合わせて表1に示す。なお、比COP及び比冷凍能力については、R404Aに対する割合を示す。

[0061] 成績係数 (COP) は、次式により求めた。

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

[0062] [表1]

項目	単位	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2	実施例7
			C	C'	D	E	E'	F	I	J
HFO-1132 (E)	質量%	R404A	39.1	20.0	1.0	42.5	20.0	1.0	42.5	42.5
R32	質量%		1.0	22.0	44.4	27.9	46.4	64.0	56.5	1.0
R1234ze	質量%		59.9	58.0	54.6	29.6	33.6	35.0	1.0	56.5
GWP	-	3922	4	4	4	2	3	3	1	4
COP比	% (対R404A)	100	109	105	101	102	99	97	96	109
冷凍能力比	% (対R404A)	100	80	80	80	118	111	106	166	84
吐出圧力	Mpa	1.82	1.51	1.61	1.71	2.15	2.15	2.15	2.83	1.57
凝縮グライド	℃	0.3	9.2	11.9	12.8	6.2	7.8	8.4	0.5	8.7

[0063] 燃焼速度試験は、ANSI/ASHRAE34-2013の 6.1.3 Flammability Classification の記載を参照し、図1に示す装置を用いて、以下の通り行った。まず、使用した混合冷媒は99.5%またはそれ以上の純度とし、真空ゲージ上に空気の痕跡が見られなくなるまで凍結、ポンピング及び解凍のサイクルを繰り返すことにより脱気した。燃焼速度は閉鎖法により測定した。初期温度は周囲温度とした。点火は、試料セルの中心で電極間に電気的スパークを生じさせることにより行った。放電の持続時間は1.0~9.9msとし、点火エネルギーは典型的には約0.1~1.0Jであった。火炎の伝搬状態はシュリーレン法により視覚化した。光を通す2つのアクリル窓を備えた円筒形容器（内径：155mm、長

さ：198mm) を試料セルとして用い、光源としてはキセノンランプを用いた。火炎の伝播状態をコーリメトリーレンズを用いたシュリーレンシステム及び高速デジタルビデオカメラ（フレーム速度600fps）で撮影し、ビデオデータとしてPCに記録保存する。燃焼速度（ S_u (cm/s)）は、単位面積の火炎面が単位時間に消費する未燃ガスの体積で表され、以下の式より算出した。

$$S_u = S_b * \rho_u / \rho_b$$

S_b ; 火炎伝搬速度 (cm/s)

ρ_u ; 断熱火炎温度 (未燃)

ρ_b ; 断熱火炎温度 (既燃)

ここで、 S_b はシュリーレンビデオ画像から求め、 ρ_u は測定温度、 ρ_b は燃焼ガスの燃焼熱と定圧比熱から算出した。

[0064] 結果を表2に示す。

[0065] [表2]

項目	単位	I	E	J
HF0-1132E	mass%	42.5	42.5	42.5
HF0-1123	mass%	56.5	27.9	1.0
R1234ze	mass%	1.0	29.6	56.5
燃焼速度	cm/s	3	3	3

[0066] これらの結果から、混合冷媒において、HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234ze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R1234ze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E(42.5, 27.9, 29.6)、

点J(42.5, 1.0, 56.5)、

点C(39.1, 1.0, 59.9)、

点D(1.0, 44.4, 54.6)及び

点F(1.0, 64.0, 35.0)

の5点をそれぞれ結ぶ線分EJ、JC、CD、DF及びFEで囲まれる図形の範囲内又は前記線分EJ、CD及びFE上にあり（ただし、点J、点C、点D及び点Fは除く）、

線分EJ、JC及びDFは直線であり、

線分CD上の点の座標 (x, y, z) は (x, 0.0021x²-1.2228x+45.621, -0.0021x²+0.2228x+54.379) で表され、

線分FE上の点の座標 (x, y, z) は (x, 0.0025x²-0.979x+64.976, -0.0025x²-0.021x+35.024) で表されることが好ましい。このとき、本開示の冷媒は、GWPが4以下で、米国ANSI/ASHRAE34-2013規格に従い最も燃えやすい組成 (Worst case of formulation for flammability; WCF) が、燃焼速度が3cm/s以下となり、R404Aを基準とする冷凍能力比が80%以上となり、かつ吐出圧力が2.15 MPa以下となることが判る。

なお、各点を結ぶ線分を表す近似式は以下のようにしてそれぞれ求めた。

[0067] [表3]

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
		C	C	D	E	E'	F
HFO-1132 (E)	質量%	39.1	20.0	1.0	42.5	20.0	1.0
R32	質量%	1.0	22.0	44.4	27.9	46.4	64.0
R1234ze	質量%	59.9	58.0	54.6	29.6	33.6	35.0
x+HFO-1132 (E)		x			x		
R32の近似式		0.0021x ² -1.2228x+45.621			0.0025x ² -0.979x+64.976		
R1234ze近似式		-0.0021x ² +0.2228x+54.379			-0.0025x ² -0.021x+35.024		

[0068] 実施例B.

HFO-1132(E)、HFO-1123、並びにR1234ze及びR1234yfを、これらの総和を基準として、表4に示した質量%で混合した混合冷媒を調製した。

[0069] これらの各混合冷媒について、実施例Aと同様にして、R404Aを基準とするCOP比及び冷凍能力比をそれぞれ求めた。これらの値を、各混合冷媒についてのGWPと合わせて表4に示す。なお、比COP及び比冷凍能力については、R404Aに対する割合を示す。

[0070]

[表4]

項目	単位	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例3	実施例12
		$C_{r=0.5}$	$D_{r=0.5}$	$E_{r=0.5}$	$F_{r=0.5}$	$I_{r=0.5}$	$J_{r=0.5}$
HFO-1132 (E)	質量%	31.2	1.0	42.5	1.0	42.5	42.5
HFO-1123	質量%	1.0	35.4	23.7	58.4	56.5	1.0
R1234(ze+yf) r=0.5	質量%	33.9	31.8	16.9	20.3	0.5	28.2
GWP	-	4	4	2	3	1	3
COP比	% (対R404A)	107	102	102	97	96	107
冷凍能力比	% (対R404A)	80	80	120	108	167	93
凝縮グライド	°C	7.6	11.2	5.2	7.6	0.4	6.5
吐出圧力	Mpa	1.51	1.67	2.15	2.15	2.83	1.69

項目	単位	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例4	実施例17
		$C_{r=1.0}$	$D_{r=1.0}$	$E_{r=1.0}$	$F_{r=1.0}$	$I_{r=1.0}$	$J_{r=1.0}$
HFO-1132 (E)	質量%	22.9	1.0	42.5	1.0	42.5	42.5
HFO-1123	質量%	1.0	25.9	18.8	52.1	56.5	1.0
R1234(ze+yf) r=1.0	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
GWP	-	3	3	2	2	1	3
COP比	% (対R404A)	105	102	102	97	96	105
冷凍能力比	% (対R404A)	80	80	123	110	167	102
凝縮グライド	°C	6.1	9.5	4.1	6.8	0.4	4.6
吐出圧力	Mpa	1.50	1.61	2.15	2.15	2.84	1.80

さらに、HFO-1132(E)、HFO-1123、並びにR1234ze及びR1234yfの混合冷媒について、実施例Aと同様にして燃焼速度試験を行った。燃焼速度 (S_b) (cm/sec) が3cm/sとなる組成を表5に示す。

[表5]

項目	単位	$I_{r=0.5}$	$E_{r=0.5}$	$J_{r=0.5}$	$I_{r=1.0}$	$E_{r=1.0}$	$J_{r=1.0}$
HFO-1132E	mass%	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5
HFO-1123	mass%	56.5	23.7	1	56.5	18.8	1
R1234(ze+yf)	mass%	1	33.8	56.5	1	38.7	56.5
燃焼速度	cm/s	3	3	3	3	3	3

[0071] これらの結果から、HFO-1132(E)、HFO-1123、並びにR1234ze及びR1234yfの混合冷媒において、HFO-1132(E)、HFO-1123、並びにR1234ze及びR1234yfの、これらの総和を基準とする、HFO-1132(E)の質量%をx、HFO-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 ($0 < r < 1$) とするとき、HFO-1132(E)、HFO-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 $E_r(42.5, -1.4r^2-7.7r+27.9, 1.4r^2+7.7r+29.6)$ 、

点 $J_r(42.5, 1.0, 56.5)$ 、

点 $C_r(-0.8r^2-15.4r+39.1, 1.0, 0.8r^2+15.4r+59.9)$ 、

点 $D_r(1.0, -r^2-17.5r+44.4, r^2+17.5r+54.6)$ 及び

点 $F_r(1.0, -1.4r^2-10.5r+64.0, 1.4r^2+10.5r+35.0)$

の5点をそれぞれ結ぶ線分 E_rJ_r 、 J_rC_r 、 C_rD_r 、 D_rF_r 及び F_rE_r で囲まれる図形の範囲内又は前記線分 E_rJ_r 、 C_rD_r 、及び F_rE_r 上にあり（ただし、点 J_r 、点 C_r 、点 D_r 及び点 F_r は除く）、

線分 E_rJ_r 、 J_rC_r 、 C_rD_r 、 D_rF_r 及び F_rE_r は直線で表されるとき、この混合冷媒は、燃焼速度が3cm/s以下となり、R404Aを基準とする冷凍能力比が80%以上となり、かつ吐出圧力が2.15MPa以下となることが判る。

[0072] なお、各点の座標は以下のようにして近似式を求めることにより得た。

[表6]

項目	単位	$C_r (r=R1234yf/(R1234(ze+yf)))$			$D_r (r=R1234yf/(R1234(ze+yf)))$		
		0.0	0.5	1.0	0.0	0.5	1.0
HFO-1132E	mass%	39.1	31.2	22.9	1.0	1.0	1.0
HFO-1123	mass%	1.0	1.0	1.0	44.4	35.4	25.9
R1234(ze+yf)	mass%	59.9	67.8	76.1	54.6	63.6	73.1
x=HFO-1132 (E)		$-0.8r^2-15.4r+39.1$			1.0		
y=R32		1.0			$-r^2-17.5r+44.4$		
z=R1234(ze+yf)		$0.8r^2+15.4r+59.9$			$r^2+17.5r+54.6$		

項目	単位	$E_r (r=R1234yf/(R1234(ze+yf)))$			$F_r (r=R1234yf/(R1234(ze+yf)))$		
		0.0	0.5	1.0	0.0	0.5	1.0
HFO-1132E	mass%	42.5	42.5	42.5	1.0	1.0	1.0
HFO-1123	mass%	27.9	23.7	18.8	64.0	58.4	52.1
R1234(ze+yf)	mass%	29.6	33.8	38.7	35.0	40.6	46.9
x=HFO-1132 (E)		42.5			1.0		
y=R32		$-1.4r^2-7.7r+27.9$			$-1.4r^2-10.5r+64.0$		
z=R1234(ze+yf)		$1.4r^2+7.7r+29.6$			$1.4r^2+10.5r+35.0$		

項目	単位	$I_r (r=R1234yf/(R1234(ze+yf)))$			$J_r (r=R1234yf/(R1234(ze+yf)))$		
		0.0	0.5	1.0	0.0	0.5	1.0
HFO-1132E	mass%	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5
HFO-1123	mass%	56.5	56.5	56.5	1.0	1.0	1.0
R1234(ze+yf)	mass%	1.0	1.0	1.0	56.5	56.5	56.5
x=HFO-1132 (E)		42.5			42.5		
y=R32		56.5			1.0		
z=R1234(ze+yf)		1.0			56.5		

実施例C.

HFO-1132(E)、HFO-1123、並びにR1234ze及びR1234yfを、これらの総和を基準として、表7～144～11に示した質量%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、実施例Aと同様にして、R404Aを基準とするCOP比及び冷凍能力比をそれぞれ求めた。これらの値を、各混合冷媒についてのGWPと合わせて表7～14に示す。なお、比COP及び比冷凍能力については、R404Aに対する割合を示す。

[0074]

[表7]

項目	単位	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
HFO-1132 (E)	質量%	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0
HFO-1123	質量%	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	55.0	60.0	60.0
R1234(ze+yf) r=0	質量%	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	30.0
GWP	-	2	2	2	2	2	2	2	3
COP比	% (対R404A)	101	100	100	99	98	97	96	97
冷凍能力比	% (対R404A)	125	125	125	125	125	124	124	115
凝縮ゲージ圧	Mpa	5.3	5.4	5.6	5.6	5.7	5.8	5.8	7.1
吐出圧力	°C	2.24	2.27	2.29	2.31	2.34	2.35	2.37	2.26

項目	単位	比較例13	比較例14	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0
HFO-1123	質量%	65.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0
R1234(ze+yf) r=0	質量%	30.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	96.1	103.6	102.7	101.9	101.1	100.3	99.5	98.8
冷凍能力比	% (対R404A)	114.5	110.7	110.7	110.5	110.2	109.9	109.3	108.7
凝縮ゲージ圧	Mpa	7.1	6.9	7.3	7.5	7.8	8.0	8.1	8.3
吐出圧力	°C	2.27	2.02	2.04	2.06	2.08	2.10	2.12	2.13

項目	単位	実施例24	実施例25	比較例15	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
HFO-1132 (E)	質量%	10.0	5.0	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0
HFO-1123	質量%	50.0	55.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0
R1234(ze+yf) r=0	質量%	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	99	98	105	104	103	102	102	101
冷凍能力比	% (対R404A)	101	100	104	104	104	103	103	102
凝縮ゲージ圧	Mpa	9.5	9.6	7.6	8.0	8.4	8.7	9.0	9.2
吐出圧力	°C	2.02	2.03	1.91	1.93	1.95	1.97	1.99	2.00

項目	単位	実施例31	実施例32	実施例33	比較例16	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37
HFO-1132 (E)	質量%	15.0	10.0	5.0	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0
HFO-1123	質量%	45.0	45.0	50.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
R1234(ze+yf) r=0	質量%	40.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	100	100	100	106	105	105	104	103
冷凍能力比	% (対R404A)	102	94	93	98	98	97	97	97
凝縮ゲージ圧	Mpa	9.4	10.6	10.8	8.1	8.6	9.1	9.5	9.9
吐出圧力	°C	2.01	1.91	1.92	1.80	1.82	1.84	1.86	1.88

項目	単位	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	比較例17	実施例42	実施例43	実施例44
HFO-1132 (E)	質量%	20.0	15.0	10.0	5.0	45.0	40.0	35.0	30.0
HFO-1123	質量%	35.0	40.0	40.0	45.0	5.0	10.0	15.0	20.0
R1234(ze+yf) r=0	質量%	45.0	45.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
GWP	-	3	3	4	4	4	4	4	4
COP比	% (対R404A)	102	101	102	101	107	107	106	105
冷凍能力比	% (対R404A)	96	95	88	87	92	92	91	91
吐出圧力	Mpa	10.2	10.4	11.6	11.8	8.4	9.0	9.6	10.1
凝縮ゲージ圧	°C	1.9	1.90	1.80	1.80	1.69	1.71	1.73	1.75

[0075]

[表8]

項目	単位	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52
HFO-1132 (E)	質量%	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0	40.0	35.0	30.0
HFO-1123	質量%	25.0	30.0	35.0	35.0	40.0	5.0	10.0	15.0
R1234(ze+yf) r=0	質量%	50.0	50.0	50.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
GWP	-	4	4	4	4	4	4	4	4
COP比	%(対R404A)	104	103	103	103	102	108	107	106
冷凍能力比	%(対R404A)	90	90	89	82	81	86	85	85
凝縮ゲージ圧	Mpa	10.6	11.0	11.3	12.4	12.7	9.2	9.9	10.5
吐出圧力	°C	1.77	1.78	1.79	1.69	1.70	1.61	1.63	1.65

項目	単位	実施例53	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23
HFO-1132 (E)	質量%	25.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0
HFO-1123	質量%	20.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
R1234(ze+yf) r=0	質量%	55.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
GWP	-	4	4	4	4	4	4	4
COP比	%(対R404A)	106	109	108	107	106	105	105
冷凍能力比	%(対R404A)	84	74	73	72	71	70	69
凝縮ゲージ圧	Mpa	11.1	10.5	11.3	12.1	12.8	13.3	13.8
吐出圧力	°C	1.66	1.44	1.46	1.47	1.48	1.49	1.49

[0076]

[表9]

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
HFO-1132 (E)	質量%	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0
HFO-1123	質量%	25.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	55.0	55.0
R1234(ze+yf) r=0.25	質量%	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	35.0
GWP	-	2	2	2	2	2	2	2	3
COP比	% (対R404A)	102	101	100	99	99	98	97	98
冷凍能力比	% (対R404A)	121	121	121	121	121	121	120	112
凝縮ゲージ圧	Mpa	5.4	5.6	5.8	5.9	6.0	6.1	6.2	7.5
吐出圧力	°C	2.17	2.20	2.22	2.24	2.27	2.28	2.30	2.19

項目	単位	比較例32	比較例33	実施例54	実施例55	実施例56	比較例34	実施例57	実施例58
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	45.0	40.0	35.0	30.0	45.0	40.0	35.0
HFO-1123	質量%	60.0	20.0	25.0	25.0	30.0	15.0	20.0	25.0
R1234(ze+yf) r=0.25	質量%	35.0	35.0	35.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	96.8	103.0	102.2	102.6	101.8	104.2	103.3	102.5
冷凍能力比	% (対R404A)	110.9	114.6	114.7	107.5	107.3	108.2	108.2	108.0
凝縮ゲージ圧	Mpa	7.5	6.1	6.4	7.5	7.8	6.6	7.0	7.4
吐出圧力	°C	2.20	2.06	2.09	2.00	2.02	1.96	1.98	2.00

項目	単位	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	比較例35	実施例65
HFO-1132 (E)	質量%	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0	45.0	40.0
HFO-1123	質量%	30.0	35.0	40.0	45.0	45.0	50.0	10.0	15.0
R1234(ze+yf) r=0.25	質量%	40.0	40.0	40.0	40.0	45.0	45.0	45.0	45.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	102	101	100	99	100	100	106	105
冷凍能力比	% (対R404A)	108	107	107	106	94	93	98	98
凝縮ゲージ圧	Mpa	7.6	7.9	8.1	8.3	10.6	10.8	8.1	8.6
吐出圧力	°C	2.03	2.04	2.06	2.07	1.91	1.92	1.80	1.82

項目	単位	実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	比較例36
HFO-1132 (E)	質量%	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0	45.0
HFO-1123	質量%	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	40.0	45.0	5.0
R1234(ze+yf) r=0.25	質量%	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	50.0	50.0	50.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	105	103	102	101	100	101	100	107
冷凍能力比	% (対R404A)	97	101	101	101	100	92	91	96
凝縮ゲージ圧	Mpa	9.1	8.4	8.7	9.0	9.2	10.4	10.6	7.3
吐出圧力	°C	1.84	1.92	1.94	1.95	1.97	1.86	1.87	1.75

項目	単位	実施例73	実施例74	実施例75	実施例76	実施例77	実施例78	実施例79	実施例80
HFO-1132 (E)	質量%	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0
HFO-1123	質量%	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	35.0	40.0
R1234(ze+yf) r=0.25	質量%	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	55.0	55.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	4	4
COP比	% (対R404A)	106	105	104	103	102	102	102	101
冷凍能力比	% (対R404A)	96	96	95	95	94	94	86	85
吐出圧力	Mpa	7.9	8.4	8.9	9.4	9.7	10.1	11.2	11.5
凝縮ゲージ圧	°C	1.8	1.79	1.81	1.83	1.85	1.86	1.76	1.76

[0077]

[表10]

項目	単位	実施例81	実施例82	実施例83	実施例84	実施例85	実施例86	実施例87	実施例88
HFO-1132 (E)	質量%	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0
HFO-1123	質量%	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0
R1234(ze+yf) r=0.25	質量%	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	107	106	105	104	104	103	102	101
冷凍能力比	% (対R404A)	90	90	89	89	88	88	87	86
凝縮ゲージ圧	Mpa	8.0	8.7	9.3	9.8	10.3	10.7	11.1	11.3
吐出圧力	°C	1.67	1.69	1.71	1.73	1.74	1.75	1.76	1.77

項目	単位	実施例89	実施例90	実施例91	比較例37	比較例38	比較例39	比較例40	比較例41
HFO-1132 (E)	質量%	35.0	30.0	25.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0
HFO-1123	質量%	5.0	10.0	15.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
R1234(ze+yf) r=0.25	質量%	60.0	60.0	60.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
GWP	-	4	4	4	4	4	4	4	4
COP比	% (対R404A)	107	107	106	108	107	106	105	105
冷凍能力比	% (対R404A)	84	84	83	72	72	71	70	69
凝縮ゲージ圧	Mpa	8.7	9.4	10.1	9.7	10.5	11.3	11.9	12.5
吐出圧力	°C	1.59	1.61	1.62	1.42	1.44	1.45	1.46	1.46

[0078]

[表11]

項目	単位	比較例42	比較例43	比較例44	比較例45	比較例46	比較例47	比較例48	比較例49
HFO-1132 (E)	質量%	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0
HFO-1123	質量%	25.0	30.0	35.0	40.0	45.0	45.0	50.0	55.0
R1234(zc+yf) r=0.5	質量%	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	35.0	35.0	35.0
GWP	-	2	2	2	2	2	2	2	2
COP比	%(対R404A)	102	101	100	99	99	98	98	97
冷凍能力比	%(対R404A)	121	121	121	121	121	118	118	117
凝縮ゲージ圧	Mpa	5.4	5.6	5.8	5.9	6.0	6.2	6.3	6.3
吐出圧力	°C	2.17	2.20	2.22	2.24	2.27	2.23	2.24	2.26

項目	単位	比較例50	比較例51	実施例92	実施例93	実施例94	実施例95	実施例96	比較例52
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	45.0
HFO-1123	質量%	60.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	10.0
R1234(ze+yf) r=0.5	質量%	35.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	45.0
GWP	-	2	3	3	3	3	3	3	3
COP比	%(対R404A)	96.2	103.5	102.7	101.9	101.1	100.3	99.5	104.6
冷凍能力比	%(対R404A)	116.3	112.4	112.5	112.4	112.3	112.0	111.6	106.4
凝縮ゲージ圧	Mpa	6.4	5.7	6.1	6.4	6.6	6.9	7.1	6.1
吐出圧力	°C	2.27	2.01	2.03	2.06	2.08	2.10	2.12	1.91

項目	単位	実施例97	実施例98	実施例99	実施例100	実施例101	実施例102	実施例103	実施例104
HFO-1132 (E)	質量%	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0
HFO-1123	質量%	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	40.0	45.0
R1234(ze+yf) r=0.5	質量%	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	50.0	50.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	%(対R404A)	104	103	102	101	101	100	100	99
冷凍能力比	%(対R404A)	106	106	106	106	105	105	97	96
凝縮ゲージ圧	Mpa	6.5	6.9	7.3	7.6	7.9	8.1	9.3	9.5
吐出圧力	°C	1.93	1.96	1.98	2.00	2.02	2.03	1.92	1.93

項目	単位	比較例53	実施例105	実施例106	実施例107	実施例108	実施例109	実施例110	実施例111
HFO-1132 (E)	質量%	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0
HFO-1123	質量%	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	35.0
R1234(zc+yf) r=0.5	質量%	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	55.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	%(対R404A)	106	105	104	103	102	102	101	101
冷凍能力比	%(対R404A)	100	100	100	100	100	99	99	91
凝縮ゲージ圧	Mpa	6.2	6.8	7.3	7.8	8.2	8.5	8.8	10.0
吐出圧力	°C	1.81	1.83	1.85	1.87	1.89	1.91	1.92	1.82

項目	単位	実施例112	実施例113	実施例114	実施例115	実施例116	実施例117	実施例118	実施例119
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0
HFO-1123	質量%	40.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0
R1234(ze+yf) r=0.5	質量%	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	%(対R404A)	101	106	105	104	104	103	102	101
冷凍能力比	%(対R404A)	90	95	95	94	94	93	93	92
吐出圧力	Mpa	10.3	6.9	7.6	8.1	8.6	9.1	9.5	9.8
凝縮ゲージ圧	°C	1.8	1.73	1.75	1.77	1.79	1.81	1.82	1.83

[0079]

[表12]

項目	単位	実施例120	実施例121	実施例122	実施例123	実施例124	実施例125	実施例126	実施例127
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0
HFO-1123	質量%	40.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0
R1234(ze+yf) r=0.5	質量%	55.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	%(対R404A)	100	106	105	105	104	103	102	101
冷凍能力比	%(対R404A)	91	89	89	88	88	87	86	85
凝縮ゲージ圧	Mpa	10.0	7.5	8.2	8.9	9.4	9.9	10.3	10.7
吐出圧力	°C	1.84	1.65	1.67	1.69	1.71	1.72	1.73	1.74

項目	単位	実施例128	実施例129	比較例54	比較例55	比較例56	比較例57
HFO-1132 (E)	質量%	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0
HFO-1123	質量%	5.0	10.0	10.0	15.0	20.0	25.0
R1234(ze+yf) r=0.5	質量%	65.0	65.0	70.0	70.0	70.0	70.0
GWP	-	4	4	4	4	4	4
COP比	%(対R404A)	107	106	106	105	104	104
冷凍能力比	%(対R404A)	83	83	77	76	75	74
凝縮ゲージ圧	Mpa	8.1	8.8	9.3	10.0	10.7	11.2
吐出圧力	°C	1.57	1.59	1.50	1.52	1.53	1.53

[0080]

[表13]

項目	単位	比較例58	比較例59	比較例60	比較例61	比較例62	比較例63	比較例64	比較例65
HFO-1132 (E)	質量%	45.0	40.0	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0
HFO-1123	質量%	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	55.0
R1234(z _e +y _f) r=0.75	質量%	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
GWP	-	2	2	2	2	2	2	2	2
COP比	% (対R404A)	102	101	100	99	99	98	97	96
冷凍能力比	% (対R404A)	123	123	123	123	123	123	122	122
凝縮ゲージ圧	Mpa	4.4	4.7	4.9	5.0	5.2	5.3	5.4	5.4
吐出圧力	°C	2.16	2.19	2.21	2.24	2.26	2.28	2.30	2.31

項目	単位	比較例66	比較例67	実施例130	実施例131	実施例132	比較例65	実施例133	実施例134
HFO-1132 (E)	質量%	5.0	45.0	40.0	35.0	30.0	45.0	40.0	35.0
HFO-1123	質量%	60.0	15.0	20.0	25.0	30.0	10.0	15.0	20.0
R1234(z _e +y _f) r=0.75	質量%	35.0	40.0	40.0	40.0	40.0	45.0	45.0	45.0
GWP	-	2	2	2	2	2	3	3	3
COP比	% (対R404A)	95.8	102.9	102.1	101.3	100.5	103.9	103.1	102.3
冷凍能力比	% (対R404A)	121.3	116.7	116.9	116.9	116.9	110.8	111.0	111.0
凝縮ゲージ圧	Mpa	5.5	4.9	5.2	5.5	5.7	5.1	5.6	6.0
吐出圧力	°C	2.33	2.06	2.09	2.11	2.14	1.96	1.99	2.01

項目	単位	実施例135	実施例136	実施例137	実施例138	実施例139	実施例140	比較例68	実施例141
HFO-1132 (E)	質量%	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0	45.0	40.0
HFO-1123	質量%	25.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	5.0	10.0
R1234(z _e +y _f) r=0.75	質量%	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	50.0	50.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	101	101	100	99	98	98	105	104
冷凍能力比	% (対R404A)	111	111	110	110	109	108	105	105
凝縮ゲージ圧	Mpa	6.3	6.6	6.8	7.0	7.2	7.3	5.3	5.8
吐出圧力	°C	2.04	2.06	2.08	2.09	2.11	2.12	1.86	1.89

項目	単位	実施例142	実施例143	実施例144	実施例145	実施例146	実施例147	実施例148	実施例149
HFO-1132 (E)	質量%	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0	40.0
HFO-1123	質量%	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	45.0	5.0
R1234(z _e +y _f) r=0.75	質量%	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	55.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	103	102	102	101	100	99	99	105
冷凍能力比	% (対R404A)	105	105	105	104	104	103	102	99
凝縮ゲージ圧	Mpa	6.3	6.8	7.1	7.5	7.7	8.0	8.2	5.9
吐出圧力	°C	1.91	1.94	1.96	1.97	1.99	2.00	2.01	1.79

項目	単位	実施例150	実施例151	実施例152	実施例153	実施例154	実施例155	実施例156	実施例157
HFO-1132 (E)	質量%	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0	35.0
HFO-1123	質量%	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	5.0
R1234(z _e +y _f) r=0.75	質量%	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	60.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	104	104	103	102	101	100	100	105
冷凍能力比	% (対R404A)	99	99	99	98	98	97	96	94
吐出圧力	Mpa	6.5	7.1	7.5	8.0	8.3	8.6	8.9	6.5
凝縮ゲージ圧	°C	1.8	1.84	1.86	1.87	1.89	1.90	1.91	1.71

[0081]

[表14]

項目	単位	実施例158	実施例159	実施例160	実施例161	実施例162	実施例163	実施例164	実施例165
HFO-1132 (E)	質量%	30.0	25.0	20.0	15.0	10.0	5.0	30.0	25.0
HFO-1123	質量%	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	5.0	10.0
R1234(ze+yf) r=0.75	質量%	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	65.0	65.0
GWP	-	3	3	3	3	3	3	3	3
COP比	% (対R404A)	105	104	103	102	101	101	106	105
冷凍能力比	% (対R404A)	93	93	93	92	91	90	88	88
凝縮ゲージ圧	Mpa	7.2	7.8	8.3	8.8	9.2	9.5	7.0	7.7
吐出圧力	°C	1.73	1.75	1.77	1.79	1.80	1.81	1.63	1.65

項目	単位	実施例166	実施例167	実施例168	実施例169	比較例69	比較例70	比較例71	比較例72
HFO-1132 (E)	質量%	20.0	15.0	10.0	5.0	20.0	15.0	10.0	5.0
HFO-1123	質量%	15.0	20.0	25.0	30.0	5.0	10.0	15.0	20.0
R1234(ze+yf) r=0.75	質量%	65.0	65.0	65.0	65.0	75.0	75.0	75.0	75.0
GWP	-	3	3	3	3	4	4	4	4
COP比	% (対R404A)	104	103	102	102	106	105	104	104
冷凍能力比	% (対R404A)	87	86	86	85	76	76	75	74
凝縮ゲージ圧	Mpa	8.4	9.0	9.5	9.9	7.7	8.5	9.3	9.9
吐出圧力	°C	1.67	1.69	1.70	1.71	1.47	1.48	1.49	1.50

符号の説明

[0082] 1 : 試料セル

2 : 高速カメラ

3 : キセノンランプ

4 : コリメートレンズ

5 : コリメートレンズ

6 : リングフィルター

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-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1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234ze) を含む、組成物。
- [請求項2] 前記冷媒において、HF0-1132(E)、HF0-1123及びR1234ze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R1234ze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E(42.5, 27.9, 29.6)、
点J(42.5, 1.0, 56.5)、
点C(39.1, 1.0, 59.9)、
点D(1.0, 44.4, 54.6)及び
点F(1.0, 64.0, 35.0)
の5点をそれぞれ結ぶ線分EJ、JC、CD、DF及びFEで囲まれる図形の範囲内又は前記線分EJ、CD及びFE上にあり（ただし、点J、点C、点D及び点Fは除く）、
線分EJ、JC及びDFは直線であり、
線分CD上の点の座標 (x, y, z) は (x, 0.0021x²-1.2228x+45.621, -0.0021x²+0.2228x+54.379) で表され、
線分FE上の点の座標 (x, y, z) は (x, 0.0025x²-0.979x+64.976, -0.0025x²-0.021x+35.024) で表される、
請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記冷媒が、さらに2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234yf) を含む、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記冷媒において、HF0-1132(E)、HF0-1123、並びにR1234ze及びR1234yfの、これらの総和を基準とする、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、R1234y

f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、

$1 > r > 0$ のとき、

点 $E_r(42.5, -1.4r^2 - 7.7r + 27.9, 1.4r^2 + 7.7r + 29.6)$ 、

点 $J_r(42.5, 1.0, 56.5)$ 、

点 $C_r(-0.8r^2 - 15.4r + 39.1, 1.0, 0.8r^2 + 15.4r + 59.9)$ 、

点 $D_r(1.0, -r^2 - 17.5r + 44.4, r^2 + 17.5r + 54.6)$ 及び

点 $F_r(1.0, -1.4r^2 - 10.5r + 64.0, 1.4r^2 + 10.5r + 35.0)$

の5点をそれぞれ結ぶ線分 E_rJ_r 、 J_rC_r 、 C_rD_r 、 D_rF_r 及び F_rE_r で囲まれる図形の範囲内又は前記線分 E_rJ_r 、 C_rD_r 、及び F_rE_r 上にあり（ただし、点 J_r 、点 C_r 、点 D_r 及び点 F_r は除く）、

線分 E_rJ_r 、 J_rC_r 、 C_rD_r 、 D_rF_r 及び F_rE_r は直線で表される、

請求項3に記載の組成物。

[請求項5] 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1～4のいずれか一項に記載の組成物。

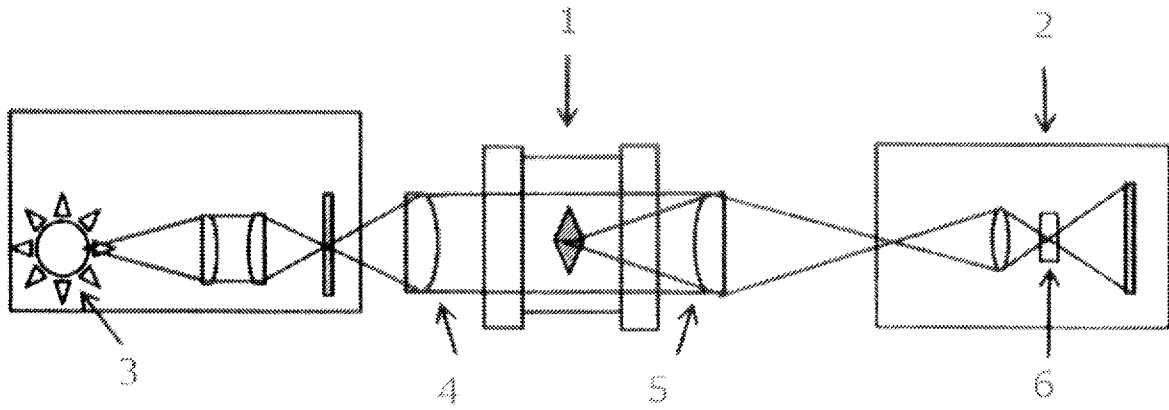
[請求項6] R404Aの代替冷媒として用いられる、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項7] 請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物の、R404Aの代替冷媒としての使用。

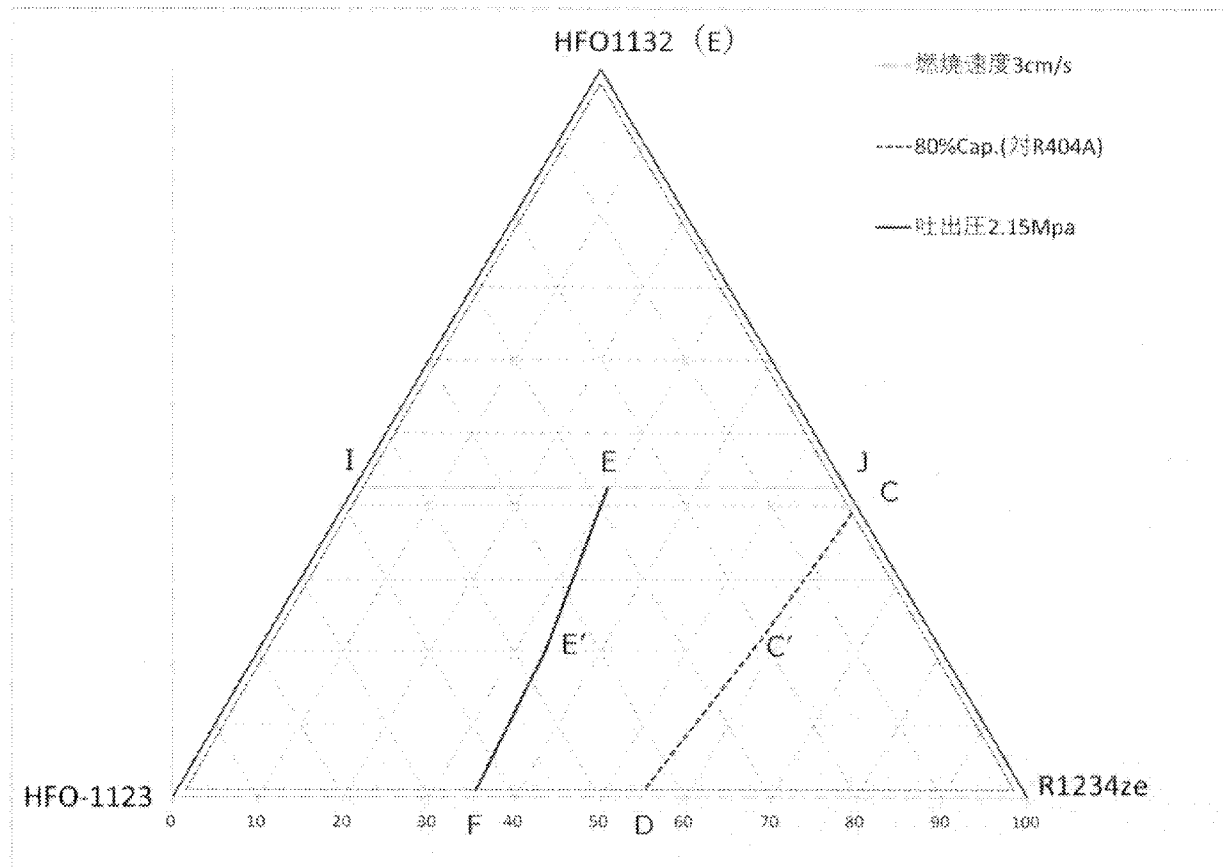
[請求項8] 請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍機。

[請求項9] 冷凍機の運転方法であって、請求項1～5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。

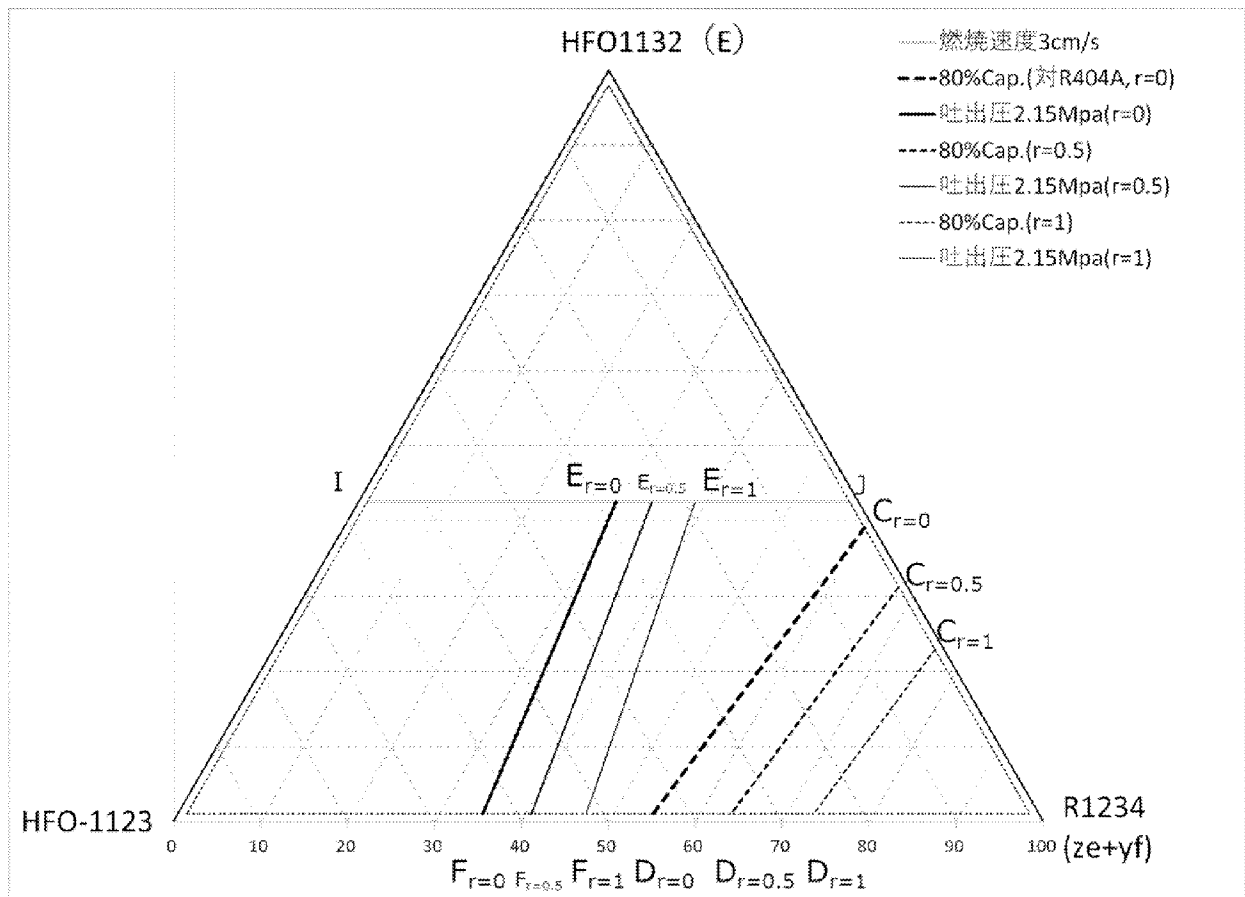
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 F25B 1/00 (2006.01) i; C09K 5/04 (2006.01) i
 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)
 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CAPLUS/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 2015/141678 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 24.09.2015 (2015-09-24) claims, paragraphs [0033]-[0034], [0036], examples	1-9
A	WO 2012/157765 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22.11.2012 (2012-11-22)	1-9
A	WO 2012/157764 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22.11.2012 (2012-11-22)	1-9
A	WO 2014/178352 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 06.11.2014 (2014-11-06)	1-9
A	WO 2015/005290 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15.01.2015 (2015-01-15)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 August 2020 (27.08.2020)	Date of mailing of the international search report 15 September 2020 (15.09.2020)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2020/024152

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2015/141678 A1	24 Sep. 2015	US 2017/0002245 A1 claims, paragraphs [0041]-[0042], [0044], examples EP 3121242 A1 CN 106133110 A	
WO 2012/157765 A1	22 Nov. 2012	US 2014/0077123 A1 EP 2711407 A1 CN 103547652 A	
WO 2012/157764 A1	22 Nov. 2012	US 2014/0070132 A1 EP 2711405 A1 CN 103562338 A	
WO 2014/178352 A1	06 Nov. 2014	US 2016/0002518 A1 EP 2993213 A1 CN 105164227 A CN 105164228 A	
WO 2015/005290 A1	15 Jan. 2015	US 2016/0075927 A1 EP 3020780 A1 CN 105452417 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 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/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 2015/141678 A1 (旭硝子株式会社) 24.09.2015 (2015-09-24) 請求の範囲、[0033]～[0034]、[0036]、実施例	1-9
A	WO 2012/157765 A1 (旭硝子株式会社) 22.11.2012 (2012-11-22)	1-9
A	WO 2012/157764 A1 (旭硝子株式会社) 22.11.2012 (2012-11-22)	1-9
A	WO 2014/178352 A1 (旭硝子株式会社) 06.11.2014 (2014-11-06)	1-9
A	WO 2015/005290 A1 (旭硝子株式会社) 15.01.2015 (2015-01-15)	1-9
<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 27.08.2020	国際調査報告の発送日 15.09.2020	
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） 宮地 慧 4V 1152 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

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/JP2020/024152

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/141678	A1	24.09.2015	US	2017/0002245	A1	
					Claims, [0041]-[0042], [0044], Examples		
				EP	3121242	A1	
				CN	106133110	A	
WO	2012/157765	A1	22.11.2012	US	2014/0077123	A1	
				EP	2711407	A1	
				CN	103547652	A	
WO	2012/157764	A1	22.11.2012	US	2014/0070132	A1	
				EP	2711405	A1	
				CN	103562338	A	
WO	2014/178352	A1	06.11.2014	US	2016/0002518	A1	
				EP	2993213	A1	
				CN	105164227	A	
				CN	105164228	A	
WO	2015/005290	A1	15.01.2015	US	2016/0075927	A1	
				EP	3020780	A1	
				CN	105452417	A	