

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3571296号

(P3571296)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl.⁷

C09K 5/04

F I

C09K 5/04

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-553528 (P2000-553528)	(73) 特許権者	593148826 日本フリーザー株式会社 東京都文京区湯島3丁目19番4号
(86) (22) 出願日	平成11年6月4日 (1999.6.4)	(73) 特許権者	598082097 栗田 宣義 東京都文京区湯島3丁目19番4号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1999/002986	(73) 特許権者	591216532 株式会社ダイレイ 東京都文京区湯島3丁目19番4号
(87) 国際公開番号	W01999/064536	(73) 特許権者	592050124 栗田 進 東京都文京区湯島3丁目19番4号
(87) 国際公開日	平成11年12月16日 (1999.12.16)	(74) 代理人	100083286 弁理士 三浦 邦夫
審査請求日	平成12年11月30日 (2000.11.30)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-173943		
(32) 優先日	平成10年6月6日 (1998.6.6)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超低温用冷媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリフルオロメタン (C H F₃ : R - 2 3) と、パーフルオロエタン (C₂ F₆ : R - 1 1 6) と、プロパン及び n - ブタンの1種以上とを含み、前記トリフルオロメタンとパーフルオロエタンの混合比率を、トリフルオロメタン70 ~ 15 wt %、パーフルオロエタン30 ~ 85 wt %としてなり、前記プロパンを55 ~ 95 wt %、又はn - ブタンを50 ~ 90 wt %、又は両者を35 ~ 70 wt %としてなることを特徴とする超低温用冷媒。

【請求項2】

トリフルオロメタン (C H F₃ : R - 2 3) と、パーフルオロエタン (C₂ F₆ : R - 1 1 6) と、プロパン、n - ブタンの1種以上とを含み、前記プロパンを55 ~ 95 wt %、又はn - ブタンを50 ~ 90 wt %、又は両者を35 ~ 70 wt %としてなることを特徴とする超低温用冷媒。

【請求項3】

トリフルオロメタンと、プロパンと、n - ブタンとを含み、それぞれの混合比率をトリフルオロメタン60 ~ 15 wt %、プロパン16 ~ 34 wt %、n - ブタン24 ~ 51 wt %としてなることを特徴とする超低温用冷媒。

【請求項4】

トリフルオロメタンと、n - ブタンとからなり、それぞれの混合比率をトリフルオロメタン50 ~ 15 wt %、n - ブタン50 ~ 85 wt %としてなることを特徴とする超低温用

10

20

冷媒。

【請求項 5】

パーフルオロエタンと、プロパンと、n-ブタンとを含み、それぞれの混合比率をパーフルオロエタン 60 ~ 20 wt %、プロパン 16 ~ 32 wt %、n-ブタン 24 ~ 48 wt % としてなることを特徴とする超低温用冷媒。

【請求項 6】

パーフルオロエタンと、n-ブタンとからなる超低温用冷媒。

【請求項 7】

パーフルオロエタン 55 ~ 20 wt %、n-ブタン 45 ~ 80 wt % を含んでなる請求の範囲第 6 項記載の超低温用冷媒。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、冷凍機の冷媒等に用いられる作動流体に関し、オゾン破壊能が 0 で温暖化効果も低く、地球環境に対する影響が極めて少ないと共に、室温環境下において従来の冷凍庫に用いられる圧縮機の容量で容易に使用できる超低温用冷媒に関する。

背景技術

近年バイオテクノロジーの発展や食品の流通システムの発達に伴い、従来の冷凍庫の冷却温度を超える - 50 ~ - 60 以下の冷凍庫が用いられるようになり、その需要は増大しつつある。

バイオテクノロジーの分野で取り扱われる細胞や生体組織等は、その解凍後の生存活性率を維持するため、このような超低温度に長期間にわたって安定して保たれる必要があるため、これらを保存する冷凍庫は冷凍能力が高いだけでなく、信頼性が高く且つ維持管理のためのコストが低いことが求められる。更に、バイオテクノロジーが特殊な研究機関に限らず病院などで応用されるためには、このような冷凍庫が、より簡単な構造のもので安価であり、また取り扱い易いものでなければならない。

また、食品等の流通システムにおいても同様であって、食品の鮮度を長期間にわたって保つために、高い冷却能力と共に故障等のトラブルのないこと、及び保守管理が容易で運用コストの低いことが必要である。

このようなことから冷媒を循環使用する冷凍庫が望まれるが、- 50 以下の超低温度を実現する冷媒は、一般に標準沸点が低いほど臨界圧が高く、臨界温度も低いため室温環境では容易に液化できない。

このため従来、超低温用の冷凍庫として、これら沸点などの異なる 2 種以上の冷媒を組合せた多段階の冷却サイクルによる冷凍機ユニットを採用していた。

すなわち、沸点が高く室温環境で液化可能な冷媒をより沸点の低い冷媒の液化過程の冷却に用いることにより、超低温度を実現するものである。

例えば、第 1 図の冷凍庫では 2 種類の冷媒を用い、2 台の圧縮機で 2 組の冷凍機ユニットをそれぞれ 2 段階に駆動する。

図において、第 1 の冷媒を高温側圧縮機 1 によって圧縮し、ガス状の冷媒をファン 2 を備える高温側凝縮機（コンデンサー）3 で放熱させて冷却し、液化する。液化した第 1 の冷媒はキャピラリーチューブ 5 より熱交換器 10 の 2 重管の外管 11 に導入されて気化し、内管 12 内の第 2 の冷媒を冷却して高温側圧縮機に戻される。6 はドライヤー、7 は液分離機（アキュムレータ）である。

第 2 の冷媒は、低温側圧縮機 20 によって圧縮された後、熱交換機 10 の内管に導かれ、第 1 の冷媒によって冷却され液化する。液状となった第 2 の冷媒はキャピラリーチューブ 15 を経て低温側蒸発器（エバポレータ）30 に送られ、減圧されて気化することにより庫内を冷却して再び低温側圧縮機に戻される。27 はオイルミストを分離するオイル分離機、26 はドライヤーである。

この方式によれば、従来の装置の能力、容量の範囲でこれらの超低温を実現できるが、2 組の冷凍機ユニットからなるため冷凍庫全体が大型化し、また複雑化して保守管理の困難さを来すと共に、冷凍庫が非常に高価なものとなる。

10

20

30

40

50

そこで、第2図に示すような沸点等の特性の異なる数種類の冷媒を混合し、圧縮機を1台とした1圧縮機多元方式も試みられている。

この例では予め3種の冷媒を混合した混合冷媒は、圧縮機40で圧縮され、コンデンサー41で放熱して最も臨界温度の高い第1の冷媒を液化させる。

液化された第1の冷媒は液分離機45で分離され、圧縮機から混入したオイルミストを分離回収してオイル戻りをさせると共に、熱交換器50において気化し、より臨界温度の低いガス状の第2の冷媒を冷却して液化させる。ここで液化された第2の冷媒は、液分離機46で分離されて熱交換器51内で気化し、最も臨界温度の低い第3の冷媒を冷却して液化させる。

熱交換器51内で液化した第3の冷媒は、エバポレータ55で気化して庫内を所定の低温度に冷却する。 10

熱交換器50、51及びエバポレータ55で気化した第1～3の冷媒は、まとめて戻りパイプ60により圧縮機40に戻される。

この1圧縮機多元方式によれば、圧縮機が1台で済むため機械部分は小さくできるが、それぞれの冷媒を循環させる回路は複雑となり、冷凍庫全体としてはやはり大型化が避けられず、保守管理も容易ではない。

また、これらの冷凍機に用いられる作動流体には従来よりいわゆるフロン系の冷媒が用いられているが、近年フロンガスによる全地球的規模のオゾン層の破壊及び温暖化効果が問題となり、これらオゾン破壊能の大きいいわゆる特定フロンはもとより温暖化効果の大きいフロン類の使用に対する規制も進められているため、今後オゾン破壊能が0で温暖化効果の小さい冷媒の開発が望まれる。 20

このため、これらのフロンに替わって、地球環境に悪影響がなく、しかも従来のフロンの優れた特性を併せて有する冷媒が種々提案されている。

例えば、特開平5-186765号公報記載のものはパーフルオロエタン、エタン及びトリフルオロメタンの2ないし3成分系の冷媒で、これに潤滑油に対する親和性を有するプロパン、ブタンを1～10wt%存在させて圧縮機への潤滑油の戻りを促進するというものであるが、冷却温度や液化する際の圧力等については示されていない。

また、特開平7-48563号公報記載のものは、トリフルオロメタンとエタン、ヘキサフルオロエタンとメタンの混合冷媒であってその標準沸点を-90以下にできているが、臨界温度が低く、臨界圧力も高いため通常の1元サイクルの冷凍庫には使用できない。 30

本出願人も、オゾン破壊能が0で温暖化効果の低い冷媒として、特開平5-306391号公報及び特開平7-48562号公報においてそれぞれフロン134a($\text{CH}_2\text{-FCF}_3$)とフロン23(CHF_3)及びフロン134aとフロン116($\text{CF}_3\text{-CF}_3$)からなる混合冷媒を提案したところである。

これらはプロパン、ブタン等の炭化水素からなる添加剤を添加して通常の1元サイクルの冷凍庫で運転可能な20Kg/cm²前後の吐出圧力で-50以下の庫内温度を実現できる。

しかしながら、前述の冷凍保存技術分野ではさらに低温度の庫内温度の実現が求められるようになっており、これらの庫内温度ではこれらの要請に充分に応えることができない。 40
本発明は、このような問題を解消すべく創出されたものであり、オゾン破壊能が0で温暖化効果が小さいと共に、室温環境下で圧縮機の実用的な能力で超低温を実現できる作動流体を提供すること、特に室温環境下で、従来の一元サイクル(単体圧縮機)の冷凍庫によって-60以下の庫内温度を容易に実現できる冷媒を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明による超低温用冷媒は、トリフルオロメタン(CHF_3 :R-23)及びパーフルオロエタン($\text{C}_2\text{:F}_6$:R-116)と、プロパン、ブタンの1種以上とを含み、前記R-23とR-116との混合比率を、R-23を70～15wt%、R-116を30～85wt%としてなることを特徴としている。

前記プロパンを55～95wt%、又はブタンを50～90wt%、又は両者を35～7 50

0 w t % 添加することが好ましい。

本発明の超低温用冷媒は、別の態様によると、R - 2 3 と、R - 1 1 6 と、プロパン、ブタンの1種以上とを含み、前記プロパンを55 ~ 95 w t %、又はブタンを50 ~ 90 w t %、又は両者を35 ~ 70 w t %としてなることを特徴としている。

本発明の超低温用冷媒は、さらに別の態様によると、R - 2 3 と、プロパンと、ブタンとを含み、それぞれの混合比率を、R - 2 3 を60 ~ 15 w t %、プロパンを16 ~ 34 w t %、ブタンを25 ~ 51 w t %としてなることを特徴としている。

本発明の超低温用冷媒は、さらに別の態様によると、R - 2 3 と、ブタンとからなることを特徴としている。

R - 2 3 と、ブタンの混合割合は、R - 2 3 を50 ~ 15 w t %、ブタン50 ~ 85 w t %とすることが好ましい。

本発明は、別の態様によると、R - 1 1 6 と、プロパンと、ブタンとを含むことを特徴とする超低温用冷媒である。

R - 1 1 6 と、プロパンと、ブタンとの混合比率は、R - 1 1 6 を60 ~ 20 w t %、プロパンを16 ~ 32 w t %、ブタンを24 ~ 48 w t %とすることが好ましい。

本発明の超低温用冷媒は、さらに別の態様によると、R - 1 1 6 と、ブタンとからなることを特徴としている。

R - 1 1 6 と、ブタンの混合割合は、R - 1 1 6 を55 ~ 20 w t %、ブタンを45 ~ 80 w t %とすることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

第1図は、2種の冷媒を用い、2つの冷凍機ユニットによる冷凍庫を示す図であり、

第2図は、3種混合冷媒を用いた1圧縮機多元方式による冷凍庫を示す図であり、

第3図は、R - 2 3 , R - 1 1 6 の混合系に対するプロパン、ブタン添加の効果を示すグラフ図であり、

第4図は、R - 2 3 , R - 1 1 6 の混合比とプロパン、ブタン添加の効果を示すグラフ図であり、

第5図は、r - 2 3 , R - 1 1 6 の混合系に対するプロパン添加の効果を示すグラフ図であり、

第6図は、R - 2 3 , R - 1 1 6 の混合系に対するブタン添加の効果を示すグラフ図であり、

第7図は、R - 2 3 に対するプロパン、ブタン添加の効果を示すグラフ図であり、

第8図は、R - 1 1 6 に対するプロパン、ブタン添加の効果を示すグラフ図であり、

第9図は、R - 2 3 に対するブタン添加の効果を示すグラフ図であり、

第10図は、R - 1 1 6 に対するブタン添加の効果を示すグラフ図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、オゾン破壊能が0で温室効果が小さく、フロン類やハロン類に代替可能な新世代の冷媒を探索する過程で、トリフルオロメタン (CHF_3 : R - 2 3) とパーフルオロエタン (C_2F_6 : R - 1 1 6) とからなる混合ガス、または、R - 2 3 とR - 1 1 6 のいずれかの単体に、特定の炭化水素を組合せることにより、その沸点を低く維持しつつ液化に際しての温度及び圧力を実用的な範囲に保つことができることを見出し、本発明に至ったものである。

すなわち、R - 2 3 とR - 1 1 6 とは、その構造に塩素を含まず、温暖化効果も小さい。これらの混合物は表1に39 / 61の混合比の例に示すように標準沸点が - 80 前後で極めて低く超低温度を実現できるが、室温での蒸気圧も40 a t m前後で極めて高いため、通常の冷凍庫の圧縮機能力では使用できない。

ところがこれに対してプロパン、ブタン又はこれらを組合せて加えることにより、その沸点を低く保って室温環境下で20 a t m前後の圧力下で液化可能となる。

プロパン及びブタンは、日常生活においても燃料等として広く用いられていてその取扱いにいわば習熟したガスであるが、これら個々のガスの性質は、表2に示すとおり、室温での蒸気圧は低いものの標準沸点が高く、超低温用冷媒には使用できないが、R - 2 3 とR

10

20

30

40

50

- 116との混合冷媒、または、R-23とR-116のいずれかとの混合冷媒として上記のような性質を発揮することを突き止め、超低温用冷媒としての特性を確認して本発明を完成させたものである。

表1：R-23、R116及び混合系の性質

	化学式	沸点 (°C, latm)	臨界温度 (°C)	蒸気圧 (atm, 20 °C)
R-23	CHF ₃	-82.2	26.15	49.3
R-116	CF ₃ CF ₂	-78.2	19.85	30.4
R-23,R-116 混合系	R-23/R-116= 39/61	-85.7	-	41.2

10

表2：プロパン、ブタンの性質

	化学式	沸点 (°C, latm)	臨界温度 (°C)	蒸気圧 (atm, 20 °C)
プロパン	C ₃ H ₈	-42.1	152.0	8.4
ブタン	C ₄ H ₁₀	-0.5	153.2	2.1

20

混合ガスの沸点等の性質は一般に個々の成分の沸点を連続的に結んだ曲線で表されるものとなって中間的な性質を帯びるが、本発明者らの研究によれば、上記のR-23、R-116、または両者の混合ガスにプロパン、ブタン又はこれらを併せて加えた混合ガスは一定の組成でR-23とR-116の混合ガスの低い沸点を維持すると共に、プロパン及びブタンの有する低い蒸気圧を現して上記のように超低温用冷媒に好適な性質を示す領域が存在するのである。

このように混合ガスにおいて個々の成分ガスの性質がそれぞれ強く表れるメカニズムは明らかではないが、上記のR-23、R-116、または両者の混合ガスにプロパン、ブタン又はこれら両者を加えた混合ガスのこれらの性質は、所定組成範囲において忠実に再現され、しかも安定である。

30

従って、これらの成分からなる本発明の冷媒は、従来の規格の冷凍庫に使用可能であり、容易に超低温を実現することができる。

以下本発明の冷媒を具体的なデータにより説明する。

本発明の冷媒について、RF-23、R-116及びプロパン、ブタンの各成分組成と冷媒としての性質との関係を以下(1)~(8)の手順で確認した。

なお、(1)~(4)は、R-23とR-116との混合ガスを用い、(5)~(8)は、R-23とR-116のいずれか一方を用い、それぞれプロパン若しくはブタン、または両者の混合ガスと混合させて確認した。

(1) R-23とR-116の混合系に対するプロパンとブタン添加の効果

40

R-23とR-116の混合ガスとして前記R-23とR-116の混合比が39:61のガスを用い、これにプロパンとブタンを加えてその組成と冷媒としての性質の関係を確認した。

表3にR-23とR-116の混合系にプロパンとブタンを加えた混合冷媒を冷凍機ユニットに充填して運転した結果を示す。

使用冷凍庫はダンフォース社製冷凍圧縮機を使用し、常法に従い冷媒を充填して運転し、冷凍庫の庫内温度、及び圧縮機の吐出圧力、吸入圧力を測定した。

表3：R-23とR-116の混合ガスに対するプロパンとブタン添加の効果

番号	プロパン+ブタン (wt%)	庫内温度 (°C)	吐出圧力 (kgf/cm ²)	吸入圧力 (kgf/cm ² abs)
1	100	-41	3.8	0.421
2	93.3	-41	5.3	0.557
3	87.5	-42	7.8	0.625
4	82.4	-45	10.0	0.829
5	77.8	-50	12.0	0.897
6	73.7	-52	14.0	1.033
7	70.0	-58	16.0	1.133
8	68.9	-68	20.0	1.383
9	63.3	-73	18.8	1.583
10	60.8	-75	20.0	1.433
11	59.6	-74	17.8	1.433
12	54.4	-75	19.0	1.383
13	40.0 (B)	-33	25.0	1.533
14	38.9 (A)	-73	19.5	1.733
15	37.8 (A)	-71	20.0	1.833
16	36.8 (A)	-71	21.0	1.833
17	35.9 (A)	-66	24.1	2.233
18	30.0 (B)	-27	26.0	1.733
19	20.0 (B)	-17	28.0	1.833
20	10.0 (B)	-12	30.0	2.033
21	0.0	-85.7 (沸点)	41.2 (蒸気圧)	-

室温：20°C、
吐出圧力はゲージ圧、吸入圧力は絶対圧
R-23/R-116=39/61
プロパン/ブタン=25/75、但しNo.2~7:プロパン/ブタン=15.5/139.5~140/15
総充填量：150~285g、但し (A)：360~390g、(B)：210g (一定)

表3の結果を第3図に示す。なお参考のため、図において(プロパン+ブタン)が0wt%の庫内温度及び吐出圧力は、R-23(39wt%)とR-116(61wt%)の混合ガスの沸点及び室温での蒸気圧をそれぞれプロットした。

図から明らかなように、R-23とR-116の混合ガスに対してプロパン+ブタンの混合比率が35~70wt%の範囲で庫内温度-60~-75に保たれ、圧縮機出口における吐出圧力は15~25kgf/cm²前後で運転することができた。

また、プロパン+ブタンの混合比率を35~65wt%の範囲とすることにより、-70以下の庫内温度を比較的低い吐出圧力18~22kgf/cm²で実現することができる。

また、これらの組成範囲で潤滑油との相溶性が良く、これらの試験を繰り返す間、目詰りに起因するトラブルは全く見られなかった。

R-23とR-116に対するプロパンとブタンの混合比率がこの範囲を超えると図に示すように庫内温度が急激に上昇して-41付近に収束し、一方、吐出圧力は緩やかに低下する。一方、プロパン+ブタンの混合比率が減少すると40wt%前後からガスの充填量や組成に対して敏感になり、これらの運転条件によって冷却能力に著しい差が現れると

10

20

30

40

50

共に圧力が上昇する。

図において、Aグループに示すものは総充填量を360～390gとして庫内温度を極力低温に保った場合で、プロパン+ブタンの比率が40wt%以下となっても庫内温度はほぼ-70を保つが、35wt%近傍でオーバーチャージとなり、吐出圧力、温度共に上昇して十分な冷却能力が発揮できなくなる。

そこでガスの総充填量を210g(一定)として運転したところ、Bグループに示すように、プロパン+ブタンの比率が40wt%以下で庫内温度が-40以上となって冷却能力が著しく低下した。これはこの総充填量の運転条件下ではR-23とR-116の液化が進行しないためと考えられる。

(2) R-23とR-116の混合比とプロパンとブタン添加の効果

本発明の冷媒がR-23とR-116の混合比の広い範囲で前記の性質を有することを確認するため、プロパンとブタンの混合比を一定(25:75)とし、R-23とR-116の混合比率を変えて、(1)と同様に冷凍機ユニットに充填して運転した。その結果を表4に示す。

使用した冷凍庫及び測定条件は(1)と同じである。

表4: R-23とR-116の混合比とプロパンとブタン添加の効果

No.	R-116 (wt%)	庫内温度 (°C)	吐出圧力 (kgf/cm ²)	吸入圧力 (kgf/cm ² abs)
1	30	-59	27.0	0.877
2	40	-64	26.4	0.884
3	50	-73	23.4	1.733
4	70	-70	23.0	1.583
5	80	-68	21.8	1.483
6	90	-55	21.0	1.483

室温: 20°C
R-116 (wt%): $(R-116)/(R-23+R-116) \times 100$ wt%
吐出圧力はゲージ圧、吸入圧力は絶対圧
プロパン/ブタン=25/75 (一定)
 $(R-23+R-116) / (\text{プロパン}+\text{ブタン}) = 50/50$
総充填量: 210g

表4の結果を第4図に示す。

図から明らかなように、R-23とR-116の混合比50%前後を中心にして、R-116がほぼ30～85wt%の範囲(R-23は70～15wt%)で庫内温度がほぼ-60～-73に保たれており、吐出圧力も26kgf/cm²以下で運転できることが判る。

R-23とR-116の混合比がこの範囲を外れると、R-23とR-116のいずれの多い領域でも庫内温度が高くなり、吐出圧力はR-116が50wt%以下の領域で上昇する傾向がある。

従って、R-23とR-116の比較的広い組成範囲で本発明の作用・効果が発揮され、R-116が上記範囲で庫内温度-60～-70を実現できるが、吐出圧力を低く維持するにはR-116が50%以上の範囲が望ましいことが判る。

特に、R-116が45～65wt%で、吐出圧力が23kgf/cm²以下で庫内温度-70以下に保持することができる。

(3) R-23とR-116の混合系に対するプロパン添加の効果

R-23とR-116の混合ガスとプロパンとの混合系で本発明の冷媒としての性質を確認するため、R-23とR-116の混合比39:61に対し、プロパンを種々の比率範囲で混合し、冷凍機ユニットに充填して運転した。その結果を表5に示す。

表5：R-23とR-116の混合系に対するプロパン添加の効果

番号	プロパン (wt%)	庫内温度 (°C)	吐出圧力 (kgf/cm ²)	吸入圧力 (kgf/cm ² abs)
1	10	-2	30.0	0.897
2	50	-51	24.8	1.633
3	80	-67	14.4	1.233
4	90	-65	14.0	1.233
室内温度：20°C、 吐出圧力はゲージ圧、吸入圧力は絶対圧 R-23/R-116=39/61、一定 総充填量：210g				

10

表5の結果を第5図に示す。なお参考のため、図において、プロパン0wt%と100wt%の庫内温度及び吐出圧力は、それぞれR-23(39wt%)とR-116(61wt%)の混合ガスとプロパンの沸点及び室温での蒸気圧をそれぞれプロットした。

図から明らかなように、プロパン90wt%近傍の領域でプロパンの混合比率を下げると共に庫内温度が急激に低下し、一方吐出圧力は比較的強く保たれている。また、プロパンの混合比率が50wt%以下になると冷凍機ユニットの作動が不安定となって一定の庫内温度が得られなかった。

20

このことから、R-23とR-116の混合ガスに対しプロパン混合比率55~95wt%の範囲で、吐出圧力がほぼ13~22kgf/cm²で庫内温度をほぼ-60~-67に保って運転できることが判る。

特に、プロパン混合比率65~85wt%が吐出圧力20kgf/cm²以下の運転条件で庫内温度-65以下を実現する冷媒として好適である。

(4) R-23とR-116の混合系に対するブタン添加の効果

R-23とR-116の混合ガスとブタンとの混合系で本発明の冷媒としての性質を確認するため、R-23とR-116の混合比39:61に対し、ブタン、を種々の比率で混合して冷凍機ユニットに充填して運転した。その結果を表6に示す。

表6：R-23とR-116の混合系に対するブタン添加の効果

番号	ブタン (wt%)	庫内温度 (°C)	吐出圧力 (kgf/cm ²)	吸入圧力 (kgf/cm ² abs)
1	50	-29	19.0	1.333
2	80	-38	9.5	0.625
3	90	-32	6.0	0.557
室内温度：20°C 吐出圧力はゲージ圧、吸入圧力は絶対圧 R-23/R-116=39/61、一定 総充填量：210g				

30

表6の結果を第6図に示す。なお、図においてブタン0wt%と100wt%の庫内温度及び吐出圧力は、それぞれR-23(39wt%)とR-116(61wt%)の混合ガスとブタンの沸点及び室温での蒸気圧である。

図から明らかなように、R-23とR-116の混合ガスに対しブタン90wt%近傍の領域でブタンの混合比率を下げると共に庫内温度が急激に低下するが吐出圧力の上昇は緩やかで低い値に保たれており、プロパン添加の場合と同様の傾向が見られる。ブタン添加量が50wt%以下になると冷凍機ユニットの作動が不安定となって一定の庫内温度が得られなかった。

40

図から、ブタン50~90wt%で庫内温度-30~-40となるが、吐出圧力も6 .

50

0 ~ 19 kgf/cm²であって低く保たれることが判る。このため、左程低い冷凍温度が要求されない場合は、これらの組成の冷媒は圧縮機の負荷が小さくて済むから有利である。

また、特にブタン混合比率60 ~ 80 wt%は、吐出圧力15 kgf/cm²以下で庫内温度-35以下を実現する冷媒として好適である。

(5) R-23に対するプロパンとブタン添加の効果

R-23単体と、プロパンとブタンとの混合系で本発明の冷媒としての性質を確認するため、R-23と、混合比が40 : 60のプロパンとブタンの混合ガスとを種々の比率で混合して冷凍機ユニットに充填して運転した。その結果を表7に示す。

なお、使用冷凍庫はダンフォース社製の冷凍圧縮機を使用し、常法に従い冷媒を充填して運転し、冷凍庫の庫内温度、及び圧縮機の吐出圧力、吸入圧力を測定した。

表7：R-23に対するプロパンとブタン添加の効果

No.	プロパン+ブタン (wt%)	庫内温度 (°C)	吐出圧力 (kgf/cm ²)	吸入圧力 (kgf/cm ² abs)
1	82.4	-60	17.0	0.000
2	81.3	-63	19.5	0.001
3	80.0	-63	22.0	0.001
4	78.6	-61	23.0	0.003
5	77.8	-75	17.5	0.001
6	76.5	-70	21.8	0.004
7	65.0	-72	19.0	0.003
8	61.9	-72	18.5	0.003
9	59.1	-72	19.5	0.003
10	40.0	-65	23.0	0.003

室温：28°C
吐出圧力はゲージ圧、吸入圧力は絶対圧
プロパン/ブタン=40/60
総充填量：140~220g

表7の結果を第7図に示す。なお参考のため、図において(プロパン+ブタン)が0 wt%の庫内温度及び吐出圧力は、R-23の沸点及び室温での蒸気圧をそれぞれプロットした。

図から明らかなように、R-23に対して、プロパン+ブタンの混合比率が40 ~ 85 wt% (プロパン：16 ~ 34 wt%、ブタン：24 ~ 51 wt%)、及びR-23の混合比率が60 ~ 15 wt%で庫内温度-60以下に保たれ、圧縮機出口における吐出圧力は17.0 ~ 23.0 kgf/cm²で運転することができた。

(6) R-116に対するプロパンとブタン添加の効果

R-116単体と、プロパンとブタンとの混合系で本発明の冷媒としての性質を確認するため、R-116と、混合比が40 : 60のプロパンとブタンの混合ガスとを種々の比率で混合して冷凍機ユニットに充填して運転した。その結果を表8に示す。

使用した冷凍庫及び測定条件は(5)と同じである。

表8：R-116に対するプロパンとブタン添加の効果

No.	プロパン+ブタン (wt%)	庫内温度 (°C)	吐出圧力 (kgf/cm ²)	吸入圧力 (kgf/cm ² abs)
1	88.2	-52	8.5	0.340
2	83.3	-58	10.0	0.272
3	78.9	-66	12.0	0.204
4	75.0	-68	13.0	0.000
5	73.7	-63	14.0	0.068
6	70.0	-65	15.0	0.000
7	68.4	-66	14.8	0.068
8	65.0	-68	15.0	0.000
9	63.2	-58	18.4	0.068
10	61.1	-63	18.2	0.000
11	57.9	-65	19.2	0.001
12	55.0	-67	19.5	0.001
13	52.4	-69	19.0	0.001
14	50.0	-69	18.0	0.001
15	47.8	-68	20.0	0.001
16	40.0	-65	25.0	0.001

室温：28°C
吐出圧力はゲージ圧、吸入圧力は絶対圧
プロパン/ブタン=40/60
総充填量：190~250g

10

20

表8の結果を第8図に示す。なお、図において(プロパン+ブタン)が0wt%の庫内温度及び吐出圧力は、R-116の沸点及び室温での蒸気圧である。

図から明らかのように、R-116に対して、プロパン+ブタンの混合比率が40~80wt%(プロパン：16~32wt%、ブタン：24~48wt%)、及びR-116の混合比率が60~20wt%で庫内温度が-60以下に保たれ、吐出圧力も12.0~25.0kgf/cm²で運転することができた。

(7) R-23に対するブタン添加の効果

R-23単体とブタンとの混合系で本発明の冷媒としての性質を確認するため、R-23とブタンを種々の比率で混合して冷凍機ユニットに充填して運転した。その結果を表9に示す。

30

使用した冷凍庫及び測定条件は(5)と同じである。

表9：R-23に対するブタン添加の効果

No.	ブタン (wt%)	庫内温度 (°C)	吐出圧力 (kgf/cm ²)	吸入圧力 (kgf/cm ² abs)
1	88.9	-51	13.5	0.068
2	83.3	-69	18.6	0.002
3	78.9	-72	20.0	0.003
4	75.0	-74	19.0	0.001
5	71.4	-75	17.9	0.001
6	65.1	-74	17.2	0.001
7	60.0	-74	21.0	0.004
8	50.0	-60	22.5	0.003

室温：28°C
吐出圧力はゲージ圧、吸入圧力は絶対圧
総充填量：190~230g

40

表9の結果を第9図に示す。なお参考のため、図において、ブタンが0wt%の庫内温度及び吐出圧力は、R-23の沸点及び室温での蒸気圧をプロットした。

図から明らかのように、ブタンの混合比率が50~85wt%、R-23の混合比率が50~15wt%の範囲で庫内温度-60以下に保たれて、吐出圧力も17.2~21.0kgf/cm²で運転することができた。

(8) R-116に対するブタン添加の効果

50

R - 116 単体とブタンとの混合系で本発明の冷媒としての性質を確認するため、R - 116 とブタンを種々の比率で混合して冷凍機ユニットに充填して運転した。その結果を表 10 に示す。

使用した冷凍機及び測定条件は (5) と同じである。

表 10 : R - 116 に対するブタン添加の効果

No.	ブタン (wt%)	庫内温度 (°C)	吐出圧力 (kgf/cm ²)	吸入圧力 (kgf/cm ² abs)
1	80.0	-60	12.5	0.272
2	73.7	-63	12.8	0.204
3	72.7	-63	15.0	0.000
4	71.4	-65	15.0	0.136
5	70.0	-69	15.0	0.068
6	68.4	-60	16.0	0.204
7	66.7	-72	15.3	0.027
8	65.2	-76	15.5	0.041
9	63.6	-68	15.8	0.000
10	62.5	-73	15.7	0.027
11	61.9	-74	17.2	0.068
12	60.0	-71	15.7	0.000
13	57.9	-70	17.2	0.068
14	56.5	-74	18.0	0.068
15	55.0	-71	17.0	0.068
16	52.4	-69	18.0	0.000
17	50.0	-69	21.0	0.000
18	45.0	-60	22.5	0.000

室温：28°C
吐出圧力はゲージ圧、吸入圧力は絶対圧
総充填量：200～240g

10

20

表 10 の結果を第 10 図に示す。なお、図においてブタンが 0 wt % の庫内温度及び吐出圧力は、R - 116 の沸点及び室温での蒸気圧である。

図から明らかなように、ブタンが 45 ~ 80 wt %、及び R - 116 の混合比率が 55 ~ 20 wt % の範囲で庫内温度 - 60 以下に保たれ、吐出圧力も 12.5 ~ 21.0 kgf / cm² で運転することができた。

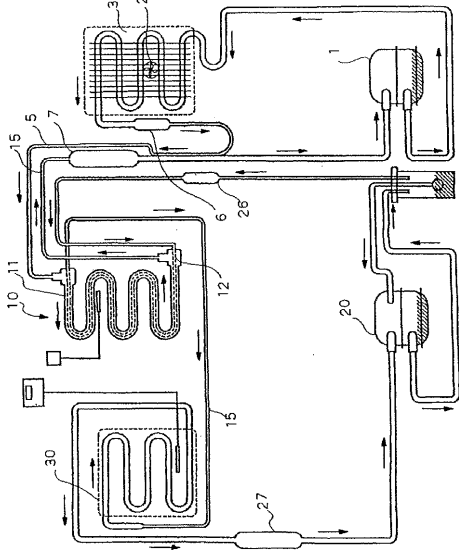
産業上の利用可能性

30

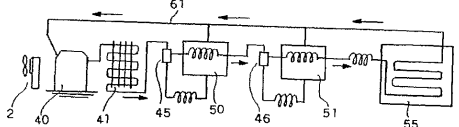
以上に説明したように、本発明の混合系冷媒はオゾン破壊能が 0 で、温暖化効果も低いため環境に悪影響を与えることなく利用できるものであり、R - 23 と R - 116 及び従来より燃料用等として用いられているプロパン及びブタンガスから安価に製造することができ、安全且つ取扱が容易である。

また、その冷媒としての特性から格別複雑・高度な冷凍機ユニットを新たに構築することなく、既存の冷凍庫によって超低温、特に - 60 以下の庫内温度を実現できるものであり、設備上も極めて安価且つ保守管理が容易であって、今後発展の予想されるバイオテクノロジーを始め食品その他の分野について産業上寄与するところが大きい。

【図1】

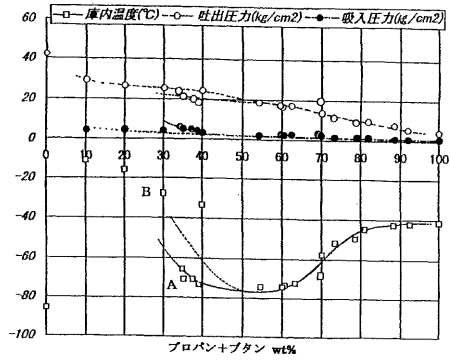


【図2】



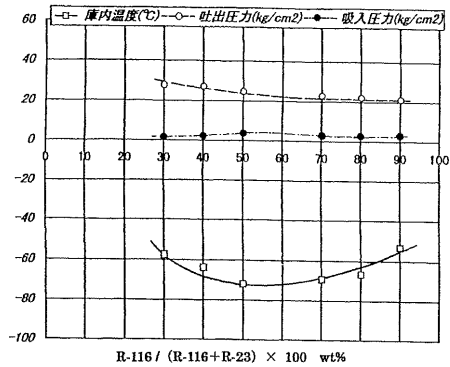
【図3】

R-23、R-116の混合系に対するプロパン、ブタン添加の効果



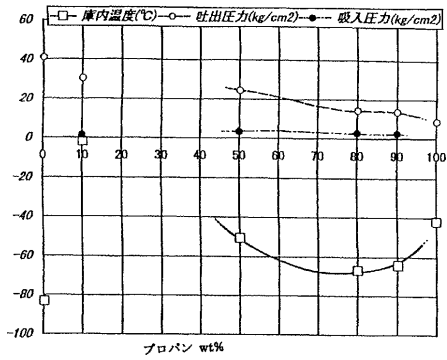
【図4】

R-23、R-116の混合比とプロパン、ブタン添加の効果



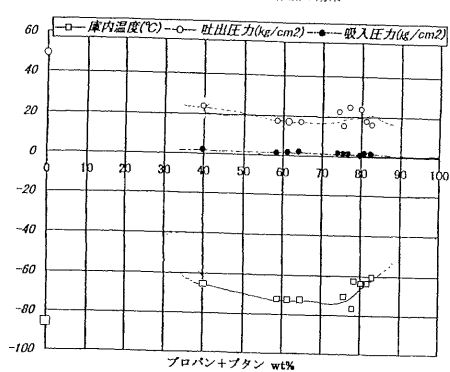
【図5】

R-23、R-116の混合系に対するプロパン添加の効果



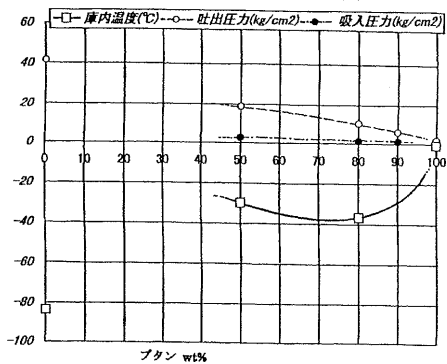
【図7】

R-23に対するプロパンとブタン添加の効果



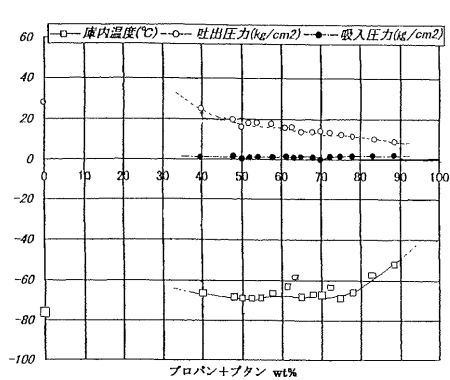
【図6】

R-23、R-116の混合系に対するブタン添加の効果



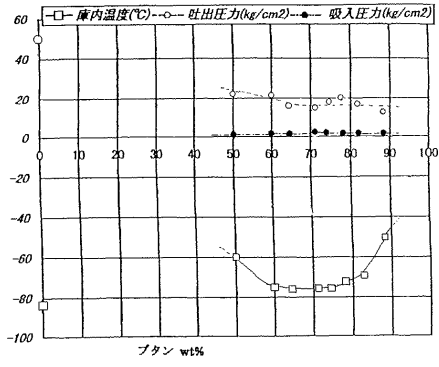
【図8】

R-116に対するプロパンとブタン添加の効果



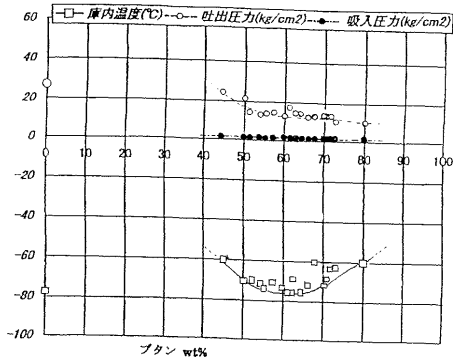
【 図 9 】

R-23 に対するブタン添加の効果



【 図 10 】

R-116 に対するブタン添加の効果



フロントページの続き

- (72)発明者 栗田 進
東京都文京区湯島3丁目19番4号 株式会社ダイレイ内
- (72)発明者 制野 敏雄
東京都文京区湯島3丁目19番4号 株式会社ダイレイ内
- (72)発明者 蛭田 勇
東京都文京区湯島3丁目19番4号 日本フリーザー株式会社内
- (72)発明者 森田 誠
東京都文京区湯島3丁目19番4号 株式会社ダイレイ内

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開平05-287263(JP,A)
特開平05-186765(JP,A)
特表平08-506581(JP,A)
英国特許出願公開第02247462(GB,A)
特開平01-139678(JP,A)
特表平06-509101(JP,A)
米国特許第03597183(US,A)
特開平08-048563(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09K 5/04
CA(STN)
REGISTRY(STN)