



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|   |  |  |
|---|--|--|
| <p>(51) 国際特許分類 5<br/>C09K 5/04, F25B 1/00</p>   | <p>A1</p>  | <p>(11) 国際公開番号 WO 93/06187<br/><br/>(43) 国際公開日 1993年4月1日(01.04.1993)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01216<br/>(22) 国際出願日 1992年9月25日(25. 09. 92)<br/><br/>(30) 優先権データ<br/>特願平3/245935 1991年9月25日(25. 09. 91) JP<br/><br/>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)<br/>ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP)<br/>〒530 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<br/>Osaka, (JP)<br/>(72) 発明者;および<br/>(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)<br/>大牟礼幸雄(OMURE, Yukio)(JP/JP)<br/>野口真裕(NOGUCHI, Masahiro)(JP/JP)<br/>藤原克樹(FUJIWARA, Katsuki)(JP/JP)<br/>百田博史(MOMOTA, Hiroshi)(JP/JP)<br/>〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号<br/>ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)<br/>(74) 代理人<br/>弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.)<br/>〒541 大阪府大阪市中央区平野町2-1-2 沢の輪ビル<br/>Osaka, (JP)</p> | <p>(81) 指定国<br/>AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許),<br/>DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許),<br/>GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許),<br/>MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.<br/><br/>添付公開書類 国際調査報告書<br/>請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。</p> |  |
| <p>(54) Title : REFRIGERANT AND REFRIGERATOR<br/><br/>(54) 発明の名称 冷媒および冷凍機<br/><br/>(57) Abstract<br/><br/>A refrigerant comprising 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane and a refrigerator using 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane as the refrigerant.</p>   |  |  |

(57) 要約

本発明は、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ  
ブタンからなる冷媒および1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘ  
キサフルオロブタンを冷媒とする冷凍機を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|    |           |    |             |    |           |
|----|-----------|----|-------------|----|-----------|
| AT | オーストリア    | FI | フィンランド      | MR | モーリタニア    |
| AU | オーストラリア   | FR | フランス        | MW | マラウイ      |
| BB | バルバドス     | GA | ガボン         | NL | オランダ      |
| BE | ベルギー      | GB | イギリス        | NO | ノルウェー     |
| BF | ブルキナファソ   | GN | ギニア         | NZ | ニュージーランド  |
| BG | ブルガリア     | GR | ギリシャ        | PL | ポーランド     |
| BJ | ベナン       | HU | ハンガリー       | PT | ポルトガル     |
| BR | ブラジル      | IE | アイルランド      | RO | ルーマニア     |
| CA | カナダ       | IT | イタリア        | RU | ロシア連邦     |
| CF | 中央アフリカ共和国 | JP | 日本          | SD | スーダン      |
| CG | コンゴ       | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SE | スウェーデン    |
| CH | スイス       | KR | 大韓民国        | SK | スロヴァキア共和国 |
| CI | コートジボアール  | LI | リヒテンシュタイン   | SN | セネガル      |
| CM | カメルーン     | LK | スリランカ       | SU | ソウエイト連邦   |
| CS | チェコスロヴァキア | LU | ルクセンブルグ     | TD | チャード      |
| CZ | チェコ共和国    | MC | モナコ         | TG | トーゴ       |
| DE | ドイツ       | MG | マダガスカル      | UA | ウクライナ     |
| DK | デンマーク     | ML | マリ          | US | 米国        |
| ES | スペイン      | MN | モンゴル        |    |           |

## 明 細 書

## 冷媒および冷凍機

技 術 分 野

本発明は、新規な冷媒および該冷媒を使用する冷凍機  
5 に関する。

背 景 技 術

従来、作動流体乃至冷媒としては、クロロフルオロア  
ルカン類、これらの共沸組成物並びにその近辺の組成の  
組成物が知られている。これらのうち、現在冷凍機用の  
10 作動流体としては、C F C 1 1（トリクロロフルオロメ  
タン）、C F C 1 2（ジクロロジフルオロメタン）、  
C F C 1 1 4（1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テ  
トラフルオロエタン）、H C F C 2 2（クロロジフルオ  
ロメタン）などが主に使用されている。しかしながら、  
15 近年、大気中に放出された場合に、これらのクロロフル  
オロアルカンが、分解するまでに長時間を要するために  
成層圏まで上昇して、そこで分解生成した塩素ラジカル  
が成層圏のオゾン層を破壊し、その結果、人類を含む地  
球上の生態系に重大な悪影響を及ぼすことが指摘されて  
20 いる。従って、オゾン層破壊の可能性の高いこれらクロ  
ロフルオロアルカンについては、国際的な取り決めによ  
り、使用及び生産が制限されるに至っている。現在制限

の対象となっているクロロフルオロアルカンとしては、上記の C F C 1 1、C F C 1 2、C F C 1 1 4 などがある。

前記のクロロフルオロアルカンのうち H C F C 2 2 は、  
5 オゾン破壊係数（以下 O D P という）が前記の規制対象化合物に比してかなり低いので（例えば、C F C 1 1 の約 1 / 2 0）、規制の対象とはなっていないが、将来的には O D P がゼロの化合物により代替されることが望ましい。

10 空調・冷凍設備の普及に伴い、需要が毎年増大しているこれら冷媒の使用及び生産の制限は、居住環境をはじめとして、食料品の貯蔵・輸送などの点で、現在の社会機構全般に与える影響が大きいので、オゾン破壊問題を  
15 生じる危険性の無い或いはその危険性の極めて低い新たな冷媒の開発が緊急の課題となっている。

上記の様なクロロフルオロアルカンに代替し得る有望な化合物（以下代替候補化合物という）としては、水素原子を含むクロロフルオロアルカンまたはフルオロアルカン、例えば、H C F C 2 1（ジクロロモノフルオロメ  
20 タン）、H F C 2 3（トリフルオロメタン）、H F C 3 2（ジフルオロメタン）、H C F C 1 2 4（モノクロロテトラフルオロメタン）、H F C 1 2 5（ペンタフル

オロエタン)、H C F C 1 3 3 a (モノクロロトリフル  
オロエタン)、H F C 1 3 4 a (テトラフルオロエタン)  
、H C F C 1 4 2 b (モノクロロジフルオロエタン)、  
H F C 1 4 3 a (トリフルオロエタン)などが挙げられ  
5 る。

しかしながら、これらの代替候補化合物は、単独では、  
O D P、不燃性ならびにその他の冷媒として要求される  
各種性能を全て満足するものではない。

従って、これらの2種以上を混合物として使用するこ  
10 とも考えられる。しかしながら、混合物を冷媒として使  
用する場合には、単なる混合状態では、熱交換器内で蒸  
発或いは凝縮という相変化を生ずる際に、組成変化を伴  
うので、機器の運転上信頼性が保たれ難い。

また、共沸混合組成物として、

15 R 5 0 0 ... C F C 1 2 / H F C 1 5 2 a = 7 8 . 3 /  
2 6 . 2 重量%、

R 5 0 2 ... H C F C 2 2 / C F C 1 1 5 = 4 8 . 8 /  
5 1 . 2 重量%、

R 5 0 3 ... C F C 1 3 / H F C 2 3 = 5 9 . 9 /  
20 4 0 . 1 重量%、

R 5 0 4 ... H F C 3 2 / C F C 1 1 5 = 4 8 . 2 /  
5 1 . 8 重量%

などが知られている。しかしながら、これらの冷媒は塩素原子を含んでいるので、今後その使用が制限される方向にある。

### 発 明 の 開 示

5 本発明は、ODPがゼロであって、冷媒としての性能に優れ、機器運転時に相変化に際しての組成変化を実質的に伴わない冷媒を提供することを主な目的とする。

本発明者は、上記のような技術の現状に鑑みて種々研究を重ねてきた。その結果、1, 1, 1, 4, 4, 4-  
10 ヘキサフルオロブタンがその目的に合致する要件を具備していることを見出した。

即ち、本発明は、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンからなる冷媒を提供するものである。

さらに、本発明は、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンを冷媒とする冷凍機を提供するものである。  
15

本発明で使用する1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンの主な物性は、以下の表1に示す通りである。

表 1

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| 分子量                                 | 1 6 6   |
| 沸点 (°C)                             | 2 5     |
| 臨界温度 (°C)                           | 1 6 0   |
| 5 臨界圧力 (k g / c m <sup>2</sup> · a) | 3 0 . 3 |
| 蒸発潜熱 (k c a l / k g : 0 °C)         | 4 0 . 7 |
| オゾン分解能                              | 0       |

本発明冷媒には、必要に応じ、安定剤を併用することが出来る。即ち、過酷な使用条件下により高度の安定性が要求される場合には、下記の様な安定剤を配合することが出来る。

- プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、グリシドールなどのエポキシド類；
- ジメチルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、
- 15 ジフェニルホスファイトなどのホスファイト類；
- トリラウリルトリチオホスファイトなどのチオホスファイト類；
- トリフェノキシホスフィンサルファイド、トリメチルホスフィンサルファイドなどのホスフィンサルファイド
- 20 類；
- ホウ酸、トリエチルボレート、トリフェニルボレート、フェニルボロン酸、ジフェニルボロン酸などのホウ素化

合物；

－ 2, 6－ジ－t e r t・ブチルパラクレゾールなどのフェノール類；

－ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロアルカン類；

5 ーアクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル類；

－その他ジオキサン、t e r t－ブタノール、ペンタエリスリトール、パライソプロペニルトルエンなど。

これらの安定剤は、通常冷媒重量の 0. 01～5% 程  
10 度の割合で配合される。

また、発明の目的乃至効果を損なわない範囲で、本発明冷媒には他の化合物を混合することが出来る。この様な化合物としては、ジメチルエーテル、ペンタフルオロジメチルエーテルなどのエーテル類；パーフルオロエチル  
15 ルアミンなどのアミン類；L P Gなどが例示される。

### 発 明 の 効 果

本発明で使用する 1, 1, 1, 4, 4, 4－ヘキサフルオロブタンは、易分解性であって、オゾン層に影響を与える塩素原子を含まないので、O D P はゼロであり、  
20 オゾン層の破壊問題を生じる危険性はない。

本発明による冷媒は、C F C 1 1 に比して、冷凍能力は 8 0 % 程度と比較的良好であり、且つ成績係数は同等

程度であるという総合的に優れた性能を発揮する。従って、現在ターボ用冷媒などとして使用されているCFC 11に代替し得る。

本発明による冷媒は、単一化合物からなるので、液管  
5 理、回収後の再利用などを有利に行ない得る。

本発明による冷媒は、高分子化合物に対する溶解性が低いので、既存の冷凍機における材料変更などを行なうことなく、そのまま使用可能である。

本発明による冷媒は、PAG（ポリアルキレングリコ  
10 ール）系油、ポリエステル系油などとの相溶性に優れている。

本発明による冷媒は、不燃性であり、熱安定性も良好である。

#### 発明を実施するための最良の態様

15 以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

##### 実施例 1

本発明による冷媒を使用する1馬力の冷凍機において、凝縮器における冷媒の蒸発温度を5℃とし、凝縮温度を  
20 40℃とし、圧縮機入り口の過熱温度を10℃とし、凝縮器出口の過冷却度を5℃として、運転を行なった。

冷凍機油としては、ポリアルキレングリコールを使用

した。

表 2 に成績係数 (C O P)、冷凍能力 [kcal/m<sup>3</sup>] および圧縮機ガス吐出温度 (°C) を示す。

また、表 2 には、比較として C F C 1 1 についての結果を併せて示す。

表 2

|            | C O P | 冷凍能力<br>(kcal/m <sup>3</sup> ) | 圧縮機ガス吐出<br>温度 (°C) |
|------------|-------|--------------------------------|--------------------|
| 本発明        | 7. 1  | 1 0 5                          | 4 0                |
| 10 (CFC11) | 7. 3  | 1 3 0                          | 5 2                |

表 2 に示す結果から、C F C 1 1 に比して、本発明による冷媒が総合的にバランスの取れた特性を具備していることが明らかである。

15

20

## 請 求 の 範 囲

1. 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブタン  
からなる冷媒。
2. 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブタン  
5 を冷媒とする冷凍機。

10

15

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP92/01216

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER   |   |  |
|---|---|--|
| Int. Cl <sup>5</sup> C09K5/04, F25B1/00   |   |  |
| 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)   |   |  |
| Int. Cl <sup>5</sup> C09K5/00, C09K5/04, F25B1/00, C07C19/08  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |   |  |
| 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   | JP, A, 1-146831 (Bayer AG.),<br>June 8, 1989 (08. 06. 89),<br>Line 6, lower right column, page 4 to<br>line 1, upper right column, page 5,<br>& DE, A, 3735467 & EP, A, 315783<br>& US, A, 4902839 & US, A, 4954666 | 1-2  |
| A   | JP, A, 2-29440 (Bayer AG.),<br>January 31, 1990 (31. 01. 90),<br>Claim & EP, A, 344537 & DE, A, 3818692<br>& NO, A, 8902099 & DK, A, 8902656<br>& US, A, 4931482  | 1  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search   |   | Date of mailing of the international search report |
| January 11, 1993 (11. 01. 93)   |   | February 2, 1993 (02. 02. 93)                      |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br>Facsimile No.   |   | Authorized officer<br><br>Telephone No.            |

|  |   |                    |
|--|---|--------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br><b>Int. Cl<sup>5</sup></b><br><b>C09K5/04, F25B1/00</b>   |   |                    |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br><b>Int. Cl<sup>5</sup></b><br><b>C09K5/00, C09K5/04, F25B1/00, C07C19/08</b>  |   |                    |
| 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   |   |                    |
| 国際調査で使用了電子データベース (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<br>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<br>請求の範囲の番号   |
| X  | JP, A, 1-146831 (バイエル・アクチェンゲゼルシャフト),<br>8.6月.1989 (08.06.89),<br>第4頁右下欄6行-第5頁右上欄1行 & DE, A, 3735467<br>& EP, A, 315783 & US, A, 4902839<br>& US, A, 4954666 | 1-2                |
| A  | JP, A, 2-29440 (バイエル・アクチェンゲゼルシャフト),<br>31.1月.1990 (31.01.90),<br>特許請求の範囲 & EP, A, 344537 & DE, A, 3818692   | 1                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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<br>「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<br>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「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)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「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<br>「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |   |                    |
| 国際調査を完了した日<br><b>11.01.93</b>  | 国際調査報告の発送日<br><b>02.02.93</b>   |                    |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号   | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br><b>小 沢 菊 雄</b> ㊞  | <b>4 H 8 9 3 0</b> |
|  | 電話番号 03-3581-1101 内線  | <b>3443</b>        |

| C (続き). 関連すると認められる文献 |  |                  |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|                      | &NO, A, 8902099 &DK, A, 8902656<br>&US, A, 4931482 |                  |