



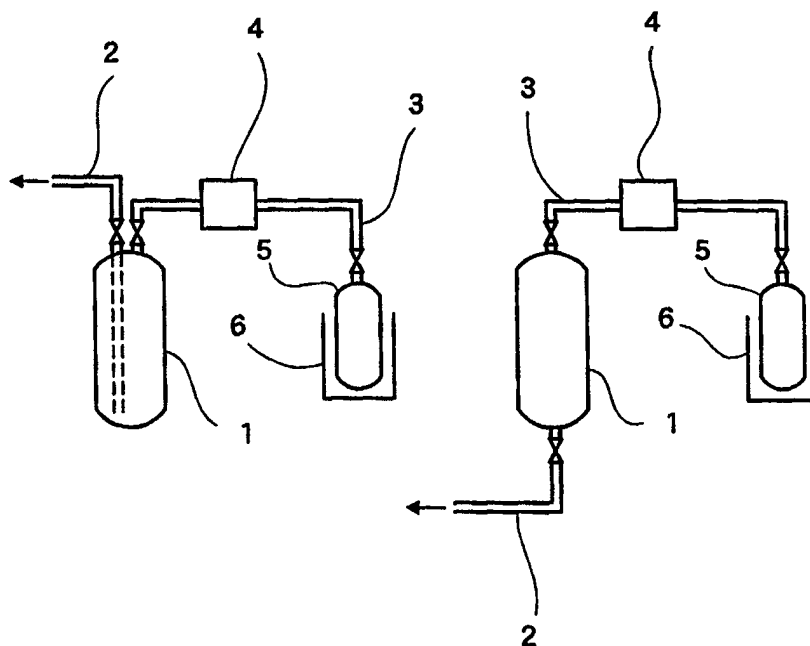
(51) 国際特許分類6 F17C 5/02, 7/00, 13/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/30833 (43) 国際公開日 1998年7月16日(16.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00044 (22) 国際出願日 1998年1月8日(08.01.98) (30) 優先権データ 特願平9/4366 1997年1月14日(14.01.97) JP 特願平9/235711 1997年9月1日(01.09.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒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 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 井本 国美(IMOTO, Masayoshi)(JP/JP) 井出 哲(IDE, Satoshi)(JP/JP) 柴沼 俊(SHIBANUMA, Takashi)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)		(81) 指定国 AU, BR, CA, CN, ID, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR TRANSFERRING LIQUEFIED GASES BETWEEN CONTAINERS

(54) 発明の名称 液化ガスの移充填方法

(57) Abstract

A process for transferring liquefied gases between containers by drawing out part of the liquid phase of a nonazeotropic mixture essentially comprising two or more liquefied gases different from each other in boiling point and being stored in a first container and transferring the same into a second container, characterized by injecting the following replenisher liquid (A) or replenisher gas (B) into the first container in such an amount as to fill up the vacant space of the first container corresponding to the decrease in the volume of the liquid phase by the transfer: (A) a replenisher liquid consisting of the components of the liquid phase of a liquefied gas mixture having the same composition as that of the nonazeotropic mixture stored in the first container, or (B) a replenisher gas which is either (i) a gas consisting of (a) the components of the gas phase of a liquefied gas mixture having the same composition as that of the nonazeotropic mixture stored in the first container, or (b) at least one of the constituent components of the nonazeotropic mixture and containing the component having the lowest boiling point among the constituent components in a higher proportion than that of the component in the nonazeotropic mixture, or (ii) a compressed gas. According to the process, a nonazeotropic refrigerant mixture used as the working fluid for compression refrigeration cycles can be protected remarkably effectively from a change in the composition occurring in the transfer.



(57) 要約

本発明は、第一容器に貯蔵された2種以上の沸点の異なる液化ガスを必須成分とする非共沸混合物を液相から抜き出して第二容器に移充填する際に、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、下記の補充用液体(A)又は補充用気体(B)を第一容器に注入することの特徴とする液化ガスの移充填方法を提供する：

(A) 第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物の液相成分からなる補充用液体；

(B) (i) (a) 第一容器中に貯蔵した非共沸混合物と同一の組成を有する液化ガス混合物の気相成分若しくは (b) 該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種からなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を該非共沸混合物中での割合よりも多く含む気相成分又は (ii) 圧縮ガスからなる補充用気体。

本発明方法によれば、蒸気圧縮式冷凍サイクル用作動流体として使用される非共沸性の混合冷媒の移充填時に生じる組成変化を大幅に小さくすることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BB	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BE	ベルギー	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CN	中国	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
CZ	チェコ	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SI	スロベニア		
EE	エストニア	LR	リベリア	SK	スロバキア		
ES	スペイン	LS	レソト	SL	シエラレオネ		

明 細 書

液化ガスの移充填方法

技術分野

本発明は、蒸気圧縮式冷凍サイクル用作動媒体として
5 使用される混合物、特に２種以上の沸点の異なる液化ガスを必須成分とする非共沸性の混合液化ガスの移充填方法に関する。

背景技術

蒸発、凝縮という物質の状態変化を利用して流体の冷
10 却、加熱などを行う蒸気圧縮式冷凍サイクルは、冷暖房機器、冷蔵庫、給湯機器などに広く利用されている。このような蒸気圧縮式冷凍サイクルに利用される作動媒体としては、フルオロカーボン系冷媒を中心として、様々な作動媒体が開発され実用に供されている。なかでも空
15 気調和に用いる冷暖房機器には、H C F C 2 2（モノクロロジフルオロメタン）が冷媒として広く使用されている。

しかしながら、近年、クロロフルオロ炭化水素が大気中に放出されると、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
20 恐れがあるとして、国際的な取り決めにより、その使用を制限し将来全廃することが決定している。このような事情のもと、オゾン層破壊問題を生じる危険性のない新

たな冷媒の開発が緊急の課題となっている。

そこで、単一冷媒では満足し得ない特性を、冷媒を混合して使用することにより補足しようという試みから、最近では非共沸混合冷媒の提案が数多くなされている

5 （例えば、特開平 1 - 7 9 2 8 8 号公報、特公平 6 - 5 5 9 4 2 号公報、特開平 3 - 2 8 7 6 8 8 号公報など）。

非共沸混合物は、蒸発、凝縮のように相変化する際に、低沸点の成分が蒸発し易く、高沸点の成分が凝縮し易いため組成変化を生じ、この傾向は蒸発、すなわち液から蒸気への相変化の場合に大きく、特に混合物の構成成分の沸点差が大きいほど著しい。したがって、このような非共沸混合物を容器から別の容器に移す場合には、相変化を伴わないように、液側から抜き出すのが普通である。ところが、液側から抜き出す場合であっても、抜き出しによる圧力減少や気相部空間の増加により、液相中の低沸点成分の蒸発を生じる為に、混合物の構成成分の沸点差が大きいと、数パーセント程度の組成変化を生じてしまう。

しかしながら、組成変化が数パーセント程度であっても、冷媒性能には大きな変化を生じ、能力や効率の低下を及ぼすだけでなく、燃焼性などの冷媒の安全性にも大きな影響を与える。

そこで、非共沸混合物の移充填時に組成変化を生じさせない移充填方法として、非共沸混合物の最も沸点の低い成分であるか、あるいは20℃における非共沸混合物の蒸気圧よりも1.1倍より高い蒸気圧を有し、該非共沸混合物の成分液化ガスのみからなる混合物である低沸点の液化ガス、又は圧縮ガスを用いて、非共沸混合物の容器の蒸気側から加圧しつつ、液相から抜き出して第二容器に移充填する方法が提案されている（特開平8-4997公報参照）。しかしながら、この方法では、低沸点の液化ガスまたは圧縮ガスによる加圧時に、過度の加圧状態に保持されることによって、低沸点成分の組成が増加するという欠点がある。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の液化ガスの移充填システムの概要を示す図面、図2は、第一容器に非共沸混合物の液相成分を注入補充するシステムの一例の概要を示す図面、図3は、第一容器に非共沸混合物の気相成分を注入補充するシステムの一例の概要を示す図面である。図中、1は液化ガス用第一容器、2は液側抜き出し配管、3は蒸気側加圧用配管、4は圧力調整弁、5は加圧用ガス容器、6は恒温槽、7は原料成分の貯蔵容器、8はプレミキサー、9は液体用配管、10は冷却手段、11は第一容器の液

循環用配管、12は分析手段、13は予備混合槽、14は予備混合槽の液抜き出し配管、15は補充液体注入用配管、16は予備混合槽の液循環用配管、17は第二容器、18は移充填用配管、19は液面計、20は予備混合槽の気体抜き出し配管、21は予備混合槽の気体循環用配管、22は補充気体注入用配管である。

発明の開示

本発明は、組成変化を殆ど或いは全く起こさない非共沸性の混合液化ガスの移充填方法を提供することを主な目的とする。

本発明者は、第一の密閉容器に貯蔵された2種以上の沸点の異なる液化ガスを必須成分とする非共沸混合物を、液側から第二の別の容器に移充填する際に生じる組成変化の問題を解決するために、液化ガスの移充填方法について鋭意検討を重ねてきた。そして、特開平8-4997公報に記載された加圧方法について改良検討を行なった結果、(A)第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する混合物の液相成分からなる補充用液体、或いは、(B)(i)(a)第一容器中に貯蔵した非共沸混合物と同一の組成を有する液化ガス混合物の気相成分若しくは(b)該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種からなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を該

非共沸混合物中での割合よりも多く含む気相成分、又は
(ii) 圧縮ガスからなる補充用気体を用いて、移充填する非共沸性の液化ガスの第一容器内での液相の体積減少を補う速度で、該液体又は気体を第一容器に注入補充する場合には、非共沸性の混合物の移充填時に生じる組成変化を大幅に小さくすることが可能となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、以下の液化ガスの移充填方法を提供するものである。

1. 第一容器に貯蔵された2種以上の沸点の異なる液化ガスを必須成分とする非共沸混合物を液相から抜き出して第二容器に移充填する際に、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、下記の補充用液体(A)又は補充用気体(B)を第一容器に注入することを特徴とする液化ガスの移充填方法：

(A) 第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物の液相成分からなる補充用液体；

(B) (i) (a) 第一容器中に貯蔵した非共沸混合物と同一の組成を有する液化ガス混合物の気相成分若しくは (b) 該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種からなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を該非共沸

混合物中での割合よりも多く含む気相成分又は (ii) 圧縮ガスからなる補充用気体。

2. 第一容器に貯蔵された 2 種以上の沸点の異なる液化ガスを必須成分とする非共沸混合物を液相から抜き出し
5 て第二容器に移充填する際に、

第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物を貯蔵した予備混合槽から、該混合物の液相成分を抜き出し、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、該液相成分を第一容器に注入する上記 1 に記載の方法。

3. (i) 2 種以上の沸点の異なる液化ガスを第一容器で混合して非共沸混合物とする工程、

(ii) 上記 (i) 工程と同時に又は (i) 工程と前後して、
15 第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物を予備混合槽中で調製する工程、

(iii) 第一容器中の非共沸混合物を第二容器に移充填する工程、

(iv) 上記 (iii) 工程と同時に又は (iii) 工程によって一部
20 の非共沸混合物が移充填された後、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、予備混合槽中の混合物

の液相成分を第一容器に注入する工程を含む上記 1 又は 2 に記載の方法。

4. 補充用気体を用いて第一容器の気相側から加圧し、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分をその圧力で補うに等しい注入速度で補充用気体を第一容器に注入する上記 1 に記載の方法。

5. 補充用気体を用いて、移充填する非共沸混合物の蒸気圧の 1.03 倍から 1.10 倍の圧力で第一容器の気相側から加圧し、該補充用気体を第一容器に注入する上記 4 に記載の方法。

6. 第一容器に貯蔵された 2 種以上の沸点の異なる液化ガスを必須成分とする非共沸混合物を液相から抜き出して第二容器に移充填する際に、

第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物又は該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種からなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を該非共沸混合物中での割合よりも多く含む液化ガスを貯蔵した予備混合槽から、気相成分を抜き出し、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、該気相成分を第一容器に注入する上記 1、4 又は 5 に記載の方法。

7. (i) 2種以上の沸点の異なる液化ガスを第一容器で混合して非共沸混合物とする工程、

(ii) 上記(i)工程と同時に又は(i)工程と前後して、第一容器中の非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物又は該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種
5 からなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を該非共沸混合物中での割合よりも多く含む液化ガスを予備混合槽中で調製する工程、

(iii) 第一容器中の非共沸混合物を第二容器に移充填する工程、
10

(iv) 上記(iii)工程と同時に又は(iii)工程によって一部の非共沸混合物が移充填された後、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、予備混合槽中の気相成分
15 分を第一容器に充填する工程

を含む上記1、4、5又は6に記載の方法。

8. 第一容器に貯蔵した非共沸混合物の上層に、これと非溶解性の層を存在させた状態で行なう、上記1、4、5、6又は7に記載の方法。

20 9. 第一容器に貯蔵する非共沸混合物が、ジフルオロメタンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの混合物、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンと1, 1, 1,

2-テトラフルオロエタンの混合物、ペンタフルオロエタンと1, 1, 1-トリフルオロエタンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの混合物、トリフルオロメタンとジフルオロメタンと1, 1, 1, 2-テトラフルオ
5 ロエタンの混合物、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの混合物、又はクロロジフルオロメタンと1, 1, 1-トリフルオロエタンとペンタフルオロエタンの混合物である上記1～8のいずれかに記載の方法。

10 10. 第一容器に貯蔵する非共沸混合物が、ジフルオロメタン23重量%、ペンタフルオロエタン25重量%及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン52重量%からなる混合物、ペンタフルオロエタン44重量%、1, 1, 1-トリフルオロエタン52重量%及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン4重量%からなる混合物、又は
15 はクロロジフルオロメタン47重量%、1, 1, 1-トリフルオロエタン46重量%、及びペンタフルオロエタン7重量%からなる混合物である上記9に記載の方法。

本発明において、非共沸混合物を貯蔵する第一容器、及び該非共沸混合物を移充填する第二容器は、いずれも
20 密閉容器であればよく、特に限定はない。

本発明において、移充填を行う対象となる非共沸混合物は、メタン、エタン、プロパン等の炭化水素の水素原

子の一部をフッ素又はフッ素と塩素で置き換えたフッ化炭化水素又は塩素化フッ化炭素であって、大気圧下で－85から40℃の沸点を有するフッ化炭化水素からなる群から選ばれる2種以上の液化ガスの非共沸性の混合物である。

この様な液化ガスとしては、例えばトリフルオロメタン（HFC23）（沸点－82℃）、ジフルオロメタン（HFC32）（沸点－52℃）、モノフルオロメタン（HFC41）（沸点－79℃）、ペンタフルオロエタン（HFC125）（沸点－49℃）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC134）（沸点－20℃）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC134a）（沸点－26℃）、1, 1, 2-トリフルオロエタン（HFC143）（沸点5℃）、1, 1, 1-トリフルオロエタン（HFC143a）（沸点－48℃）、1, 2-ジフルオロエタン（HFC152）（沸点31℃）、1, 1-ジフルオロエタン（HFC152a）（沸点－25℃）、モノフルオロエタン（HFC161）（沸点－37℃）、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン（HFC227ca）（沸点－15℃）、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン（HFC227ea）（沸点－15℃）、1, 1,

1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (HFC 236 e a) (沸点 6 °C)、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC 245 c a) (沸点 25 °C)、
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC 245 f a) (沸点 15 °C)、クロロジフルオロメタン
(HCF C 22) (沸点 -41 °C)、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン (HCF C 123)
(沸点 27 °C)、1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン (HCF C 124) (沸点 -10 °C)、
1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCF C 141 b) (沸点 32 °C)、1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン (HCF C 142 b) (沸点 -10 °C) 等を挙げることができる、これらの2種以上を混合して用いればよい。

本発明の適用対象として好適な非共沸混合物としては、
(a) ジフルオロメタンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの混合物、(b) ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの混合物、(c) ペンタフルオロエタンと1, 1, 1-トリフルオロエタンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの混合物、(d) トリフルオロメタンとジフルオロメタンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの

混合物、(e) ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの混合物、(f) クロロジフルオロメタンと1, 1, 1-トリフルオロエタンとペンタフルオロエタンの混合物等が例示される。

- 5 上記混合物の各構成成分間の比率は、各組合わせによって異なり、特に限定されない。本発明の適用対象として特に好適な非共沸混合物の具体的な組成の例としては、
- (イ) ジフルオロメタン23重量%、ペンタフルオロエタン25重量%及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエ
- 10 タン52重量%からなる混合物(R407C)、(ロ) ペンタフルオロエタン44重量%、1, 1, 1-トリフルオロエタン52重量%及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン4重量%からなる混合物(R404A)、
- (ハ) クロロジフルオロメタン47重量%、1, 1, 1-
- 15 -トリフルオロエタン46重量%、及びペンタフルオロエタン7重量%からなる混合物(R408A)等が例示される。

本発明方法では、第一容器に貯蔵された2種以上の沸点の異なる液化ガスを必須成分とする非共沸混合物を液

20 相から抜き出して第二容器に移充填する際に、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、下記の(A)補充

用液体又は（Ｂ）補充用気体を第一容器に注入する。

（Ａ）第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物の液相成分、

（Ｂ）（ｉ）（ａ）第一容器中に貯蔵した非共沸混合物
5 と同一の組成を有する液化ガス混合物の気相成分若しくは（ｂ）該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種からなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を該非共沸混合物中での割合よりも多く含む気相成分、又は（ii）圧縮ガス。

10 これらの方法の中で（Ａ）の液体を補充注入する方法では、補充用液体として、第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する非共沸混合物の液相成分を用い、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分となるように、該液相成分を第一
15 容器に連続的又は断続的に注入する。この際、第一容器に液面計を設置し、第一容器中の液面の変動に対応して注入量を設定することが好ましい。断続的に注入する場合には、実質的に非共沸混合物の組成変化が生じない程度の間隔で注入する必要がある。注入間隔は、非共沸組
20 成物の具体的な組成によって一様ではないが、通常、第一容器の液量の１０～３０体積％程度が減少する前に注入することが好ましい。

(B) の補充用気体を注入する方法では、注入する気体として、(i) (a) 第一容器中に貯蔵した非共沸混合物と同一の組成を有する液化ガス混合物の気相成分、若しくは (b) 該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種からなり構成成分の中で最も沸点の低い成分を、該非共沸混合物中での割合よりも多く含む気相成分、又は (ii) 圧縮ガスを用いて、第一容器の気相側から加圧しつつ気体を注入する。

(B) の補充用気体の内で、(i) (b) の成分は、第一容器中に貯蔵した非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種からなり、最も沸点の低い成分を、該非共沸混合物中での割合よりも多く含む気相成分であればよく、最も沸点の低い成分の量ができるだけ多いことが好ましく、一種類の成分だけでもよい。非共沸混合物と (i) (b) の混合物との好ましい組合せの具体例は、以下の通りである。

非共沸混合物	(i) (b) の混合物
R 4 0 7 C	HFC32 (40～60重量%) + HFC125 (60～40重量%)
R 4 0 4 A	HFC125 (40～60重量%) + HFC143a (60～40重量%)
R 4 0 8 A	HFC125 (40～60重量%) + HFC143a (60～40重量%)

(ii) の圧縮ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、空気等を用いることができる。

補充用気体を注入する方法では、第一容器の気相側から上記 (i) 又は (ii) の補充用気体で加圧する際に、
5 加圧するガスの流量は、移充填する非共沸性の液化ガスの第一容器内での液相の体積減少をその圧力で補う速度であることが好ましい。そのために、実際の加圧圧力としては、該非共沸混合物の蒸気圧の 1.03 倍から 1.10 倍とすることが適当であり、この範囲を逸脱すると
10 移充填流速とのバランスがとり難くなり、組成を一定に保ち難くなる。このための加圧の手段は特に限定的ではなく、例えば、加温、ポンプによる増圧、減圧弁を用いた圧力調整等の方法を採用することができる。

又、本発明では、第一容器内の非共沸混合物の上層に、
15 該非共沸混合物と非溶解性の層を存在させた状態で、上記した補充用気体を用いる移充填方法を行っても良い。この様な方法によれば、非溶解性の層の存在により、加圧用ガスが該非共沸混合物と接触しなくなり、加圧用ガスの溶解込みが防止されて、組成変化がより少なくなる
20 ので、更に好ましい。

第一容器内の非共沸混合物の上層に存在させる層としては、該非共沸混合物に非溶解でかつ比重の軽い物質で

あれば特に限定されない。例えば鉱物油、合成油、樹脂、ゴム、金属材料などが挙げられる。

以下、図面を参照しつつ、本発明の充填方法を説明する。

5 図 1 は本発明の液化ガスの移充填システムの中で、第一容器に補充用気体を注入する方法の概要を示す図面である。図中（１）は液化ガスを充填する第一容器、（２）は液側の抜き出し配管、（３）は蒸気側の加圧用配管、（４）は圧力調整弁、（５）は加圧用ガス容器、（６）
10 は恒温槽である。

2 種以上の沸点の異なる液化ガスよりなる非共沸混合物は第一容器 1 に充填される。この非共沸混合物と同じ組成、もしくはこの非共沸混合物のうち沸点の低い構成成分が同じで蒸気圧が高い混合ガスは、加圧用ガス容器
15 5 に充填され、恒温槽 6 で加温される。液側の抜き出し配管 2 よりバルブを開けて、液化ガスを移充填する際に、同時に蒸気側配管 3 を通じ、圧力調整弁 4 で加圧圧力を調整しながら、加圧用ガス容器 5 から加圧ガスで第一容器 1 の蒸気側から加圧する。

20 加圧用ガスが液化ガスの場合には、第一容器 1 の容量と加圧用ガス容器 5 中に充填した加圧用ガスの量との容積比は、加圧によって液相がなくなる程度の充填量

から加圧用ガスの組成変化を生じさせない量の範囲であれば良く、通常、第一容器 1 の容量に対する加圧用ガスの容量が $1/10 \sim 1/2$ 程度が好ましい。

次に、本発明の移充填方法の好ましい実施態様のより
5 詳しい例について、図面を参照しつつ説明する。

図 2 は、移充填の際に、非共沸混合物の液体を第一容器に注入補充するシステムの一例の概要を示す図面である。図中、(1) は液化ガスを充填する第一容器、(2) は第一容器の液抜き出し配管、(7) は原料成分の貯蔵
10 容器、(8) はプレミキサー、(9) は液体用配管、
(10) は冷却手段、(11) は第一容器の液循環用配管、(12) は分析手段、(13) は予備混合槽、(14) は予備混合槽の液抜き出し配管、(15) は補充液体注入用配管、(16) は予備混合槽の液循環用配管、
15 (17) は液化ガスを移充填する第二容器、(18) は移充填用配管、(19) は液面計である。

原料貯蔵容器 7 には、非共沸混合物の構成成分である各原料液化ガスが充填され、この原料液化ガス成分の所定量がプレミキサー 8 に送られて混合され、液体用配管
20 9 を経由して第一容器 1 に送られ、ここで混合されて所定の組成の非共沸混合物として第一容器 1 に貯蔵される。この非共沸混合物については、必要に応じて、抜き出し

配管 2 より抜き出し、冷却コンデンサー等の冷却手段 10 によって冷却し、液循環用配管 11 を経て、第一容器 1 に循環させることによって、組成変動の少ない温度に維持することが好ましい。この際、第一容器 1 の適当な部分に温度モニター（図示せず）を設置することが好ましい。更に、必要に応じて、第一容器 1 中の混合物は、ガスクロマトグラフィー等の分析手段 12 によって定期的に組成を確認することが好ましい。

一方、補充用液体については、第一容器において非共沸混合物を調製する工程と同時に又はこの工程に前後した任意の時期に、第一容器 1 中の非共沸混合物と同一組成となるように、所定量の原料液化ガス成分が原料充填容器 7 からプレミキサー 8 に送られ、ここで混合されて、第一容器 1 への補充注入に用いられる。この際、プレミキサー 8 で混合した補充用液体を、液体用配管 9 を経て、直接第一容器 1 に注入してもよいが、プレミキサー 8 で混合した後、予備混合槽 13 に送り、ここで混合した後、予備混合槽 13 の液抜き出し配管 14 より抜き出して、補充液体注入用配管 15 を経て、第一容器 1 に注入する方法が好ましい。この方法によれば、予備混合槽 13 で各成分を均一に混合した後、必要に応じて、ガスクロマトグラフィー等の分析手段 12 によって組成を確認して、

第一容器 1 中の非共沸混合物と同一組成の混合物を正確に調製することができるので、第一容器 1 に補充用液体を注入する際に、非共沸混合物の組成変動を実質的に防止することができる。予備混合槽 13 中の非共沸混合物
5 については、予備混合槽 13 の適当な部分に温度モニター（図示せず）を設置し、必要に応じて、抜き出し配管 14 より抜き出して、冷却コンデンサー等の冷却手段 10 によって冷却し、液循環用配管 16 を経て、予備混合槽 13 に循環させることによって、組成変動の少ない温度に維持することが好ましい。

図 2 に示した移充填システムにおいて、非共沸混合物を第一容器 1 から第二容器 17 に移充填する際には、第一容器 1 の液抜き出し配管 2 から抜き出された非共沸混合物は、移充填用配管 18 を経て、所定の移充填用容器
15 （第二容器）17 に移充填され、それと同時に又は一部が移充填された後、予備混合槽 13 の液抜き出し配管 14 から抜き出された補充用液体は、第一容器 1 中の非共沸混合物の体積減少分に相当する量だけ補充用配管 15 を経て、第一容器 1 に注入される。この際、第一容器 1
20 に液面計 19 を設置して第一容器 1 中の非共沸混合物の液量をモニターし、液量の減少量に応じて、相当する量の補充用液体を連続的又は断続的に予備混合槽 13 から

第一容器 1 に注入することが好ましい。又、予備混合槽 1 3 には、適当な液面計、重量測定装置等（図示せず）を設置して、一定量以上の液量を確保することが好ましい。

5 図 3 は、移充填の際に、第一容器の気相側に液化ガスの気相成分を補充注入するシステムの一例の概要を示す図面である。図中、（20）は予備混合槽の気体抜き出し配管、（21）は予備混合槽の気体循環用配管、（22）は補充気体注入用配管であり、その他は、図 2 と同様である。

非共沸混合物の原料液化ガス成分を第一容器 1 中で混合し貯蔵する方法は、上記図 2 の方法と同様とすればよい。

補充用の成分については、第一容器において非共沸混合物を調製する工程と同時に又はこの工程に前後した任意の時期に、第一容器 1 中の非共沸混合物と同一組成の液化ガス混合物又はこの非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種からなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を該非共沸混合物中での割合よりも多く含む液化ガスとなるように、所定量の原料液化ガス成分が原料充填容器 7 からプレミキサー 8 に送られ、ここで混合された後、予備混合槽 1 3 に送られる。予備混合槽 1 3 では、各成

分を均一に混合した後、必要に応じて、ガスクロマトグラフィー等の分析手段 12 を用いて組成を確認し、所定の組成の混合物を正確に調製する。予備混合槽 13 では、必要に応じて、気体抜き出し配管 20 から気相成分を抜き出し、適当な温度モニター手段（図示せず）によって温度測定を行いながら、冷却コンデンサー等の冷却手段 10 によって冷却して、気体循環用配管 21 を経て、予備混合槽 13 の液相部分から予備混合槽に循環させて、組成変動の少ない温度に維持することが好ましい。

図 3 の移充填システムにおいて、第一容器 1 から第二容器 17 に非共沸混合物を移充填する際には、第一容器 1 の液体抜き出し配管 2 から抜き出された非共沸混合物は、移充填用配管 18 を経て、所定の移充填用容器（第二容器）17 に移充填され、それと同時に又は一部が移充填された後、予備混合槽 13 の気相側に設置された気体抜き出し配管 20 から抜き出された補充用気体は、第一容器 1 内での液相の体積減少をその圧力で補う速度で、補充気体注入用配管 22 を経て第一容器 1 の気相側に注入される。補充用気体としては、予備混合槽 13 中の気相成分が用いられるが、この気相成分は、加熱等の方法によって、予備混合槽 13 中で液相成分を強制的に気化させたものでもよい。又、予備混合槽 13 中の気体は、

加温、ポンプによる増圧、減圧弁を用いた圧力調整等の方法で所定の圧力に調節される。

この方法では、図2の方法と同様に、第一容器1に液面計19を設置して第一容器1中の非共沸混合物の液量をモニターし、液量の減少量に応じて、相当する量の補充用気体を連続的又は断続的に予備混合槽13から第一容器1に注入することが好ましい。又、予備混合槽13には、適当な液面計、重量測定装置等（図示せず）を設置して、一定量以上の液量を確保することが好ましい。

本発明方法によれば、蒸気圧縮式冷凍サイクル用作動流体として使用される非共沸性の混合冷媒の移充填時に生じる組成変化を大幅に小さくすることができ、冷媒の性能低下や、燃焼の危険性の増大を防ぐことが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳述するが、本発明の要旨を逸脱しない限り、この実施例のみに限定されるものではない。

実施例1及び比較例1

2. 25リットルの容器（以下、第一容器という）にジフルオロメタン（HFC32）とペンタフルオロエタン（HFC125）と1, 1, 1, 2-テトラフルオロ

エタン（H F C 1 3 4 a）の重量比 2 3 / 2 5 / 5 2 の非共沸混合物を 2 k g 充填し、1 リットルの加圧用容器に H F C 3 2 と H F C 1 2 5 と H F C 1 3 4 a の重量比 2 3 / 2 5 / 5 2 の非共沸混合物を 8 0 0 g 充填した。

5 蒸気加圧のために第一容器と加圧用容器の蒸気側は配管でつなぎ、流量測定のために流量計を設置した。加圧用容器を恒温槽で 3 0 °C に加温しながら蒸気側から圧力調節弁で第一容器の圧力にさらに 0 . 0 8 M P a の加圧を
10 すると同時に、ポンプを使用して第一容器の液側より毎分 1 2 g の速度で非共沸混合物を別の空容器に移充填した。移充填は室温で行った。液側の抜き出し配管の途中に設けたサンプリングバルブより移充填中のガスを一部採取し、成分組成をガスクロマトグラフィーにより分析した。尚、加圧ガスの流量は、ほぼ毎分 1 0 . 6 c m ³ で
15 あった。

比較例 1 として、第一容器の蒸気側の配管を閉じたまま、同様にして移充填した。

移充填率と採取ガスの成分組成分析結果を表 1 に示す。
なお、H F C 3 2 / H F C 1 2 5 / H F C 1 3 4 a （2
20 3 / 2 5 / 5 2 w t %）の 2 5 °C における蒸気圧は 1 . 2 1 M P a 、3 0 °C における蒸気圧は 1 . 3 7 M P a であった。

表 1

成分組成 (w t %)

移充填率 (%)	実施例 1			比較例 1		
	HFC32	HFC125	HFC134a	HFC32	HFC125	HFC134a
0	23.0	25.0	52.0	23.0	25.0	52.0
10	23.0	25.0	52.0	23.0	25.0	52.0
20	23.0	25.0	52.0	22.9	24.9	52.2
30	23.0	25.0	52.0	22.8	24.9	52.3
40	23.0	25.0	52.0	22.7	24.8	52.5
50	23.0	25.0	52.0	22.6	24.8	52.6
60	23.0	25.0	52.0	22.5	24.7	52.8
70	23.0	25.0	52.0	22.4	24.6	53.0
80	23.0	25.0	52.0	22.2	24.4	53.4
90	23.3	25.1	51.6	21.7	24.0	54.3

15 実施例 2 及び比較例 2

非共沸混合物として H F C 3 2 と H F C 1 2 5 と H F C 1 3 4 a の重量比 2 3 / 2 5 / 5 2 の混合物、加圧用ガスとして H F C 3 2 と H F C 1 2 5 の重量比 5 0 / 5 0 の混合物を用いて、実施例 1 と同様に、第一容器の圧力にさらに 0. 0 6 M P a の加圧をして試験を行った。

加圧用ガスは、下記のように十分に高圧なので、恒温槽

による加温は行わなかった。加圧ガスの流量は、ほぼ毎分 10.5 cm³であった。

比較例 2 として第一容器の蒸気側の配管を閉じたまま、同様にして移充填を行った。

5 移充填率と採取ガスの成分組成の分析結果を表 2 に示す。なお、HFC 32 / HFC 125 / HFC 134a (23 / 25 / 52 wt %) の 25 °C における蒸気圧は 1.21 MPa であり、HFC 32 / HFC 125 (50 / 50 wt %) の 25 °C における蒸気圧は 1.66 MPa であつた。

表 2

成分組成 (wt %)

	移充填率 (%)	実施例 2			比較例 2		
		HFC32	HFC125	HFC134a	HFC32	HFC125	HFC134a
15	0	23.0	25.0	52.0	23.0	25.0	52.0
	10	23.0	25.0	52.0	23.0	25.0	52.0
	20	23.0	25.0	52.0	22.9	24.9	52.2
	30	23.0	25.0	52.0	22.8	24.9	52.3
	40	23.0	25.0	52.0	22.7	24.8	52.5
20	50	23.0	25.0	52.0	22.6	24.8	52.6
	60	23.0	25.0	52.0	22.5	24.7	52.8
	70	23.0	25.0	52.0	22.4	24.6	53.0

80	23.0	25.0	52.0	22.2	24.4	53.4
90	22.9	24.9	52.2	21.7	24.0	54.3

表 1 および表 2 の結果から明らかなように、蒸気側から加圧を行うことにより、加圧を行わない場合と比較して、組成の変動を 1 / 1 2 ~ 2 / 1 2 と大幅に小さくすることができる。

実施例 3

図 2 に示した移充填システムにより、補充用液体を第一容器に補充注入する方法を以下の条件で実施した。

容量 1 4 . 6 m³ の第一容器に、H F C 3 2 と H F C 1 2 5 と H F C 1 3 4 a の重量比 2 3 / 2 5 / 5 2 の非共沸混合物 (R 4 0 7 C) 1 4 0 0 0 k g を充填し、第一容器の液側より毎分 2 5 k g の速度で非共沸混合物を別の空容器に移充填した。

一方、第一容器に充填した非共沸混合物と同一組成の混合物 2 0 0 0 k g を容量 2 . 2 m³ の予備混合槽に充填し、第一容器に液面モニターを設置して、第一容器中の液量が 1 0 容量 % 減少する毎に、減少量に相当する非共沸混合物を予備混合槽の液相から抜き出して、第一容器に充填した。

この操作の間、第一容器中の混合物、及び予備混合槽

中の混合物は、それぞれ、冷水で冷却して約 25 °C に維持した。

予備混合槽中の混合物は、原料貯蔵容器から所定量の原料液化ガスをプレミキサーを経由して、予備混合槽に補充した。

この様な移充填方法を連続して繰り返し実施し、第一容器の液抜き出し配管の途中に設けたサンプリングバルブより移充填中の非共沸混合物を一部採取して、定期的に成分組成をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、実質的に組成変動が生じることがなく、第一容器に貯蔵した非共沸混合物の組成は、一定に維持された。

請 求 の 範 囲

1. 第一容器に貯蔵された2種以上の沸点の異なる液化
ガスを必須成分とする非共沸混合物を液相から抜き出し
て第二容器に移充填する際に、移充填により減少する非
5 共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を
補う量となるように、下記の補充用液体（A）又は補充
用気体（B）を第一容器に注入することを特徴とする液
化ガスの移充填方法：

（A）第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有
10 する液化ガス混合物の液相成分からなる補充用液体；

（B）（i）（a）第一容器中に貯蔵した非共沸混合物
と同一の組成を有する液化ガス混合物の気相成分若しく
は（b）該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種か
らなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を該非共沸
15 混合物中での割合よりも多く含む気相成分又は（ii）圧
縮ガスからなる補充用気体。

2. 第一容器に貯蔵された2種以上の沸点の異なる液化
ガスを必須成分とする非共沸混合物を液相から抜き出し
て第二容器に移充填する際に、

20 第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する液
化ガス混合物を貯蔵した予備混合槽から、該混合物の液
相成分を抜き出し、移充填により減少する非共沸混合物

の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、該液相成分を第一容器に注入する請求項 1 に記載の方法。

3. (i) 2 種以上の沸点の異なる液化ガスを第一容器
5 で混合して非共沸混合物とする工程、

(ii) 上記(i)工程と同時に又は(i)工程と前後して、
第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物を予備混合槽中で調製する工程、

(iii) 第一容器中の非共沸混合物を第二容器に移充填する工程、
10

(iv) 上記(iii)工程と同時に又は(iii)工程によって一部の非共沸混合物が移充填された後、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、予備混合槽中の混合物
15 の液相成分を第一容器に注入する工程
を含む請求項 1 又は 2 に記載の方法。

4. 補充用気体を用いて第一容器の気相側から加圧し、
移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分をその圧力で補うに等しい注入速度
20 で補充用気体を第一容器に注入する請求項 1 に記載の方法。

5. 補充用気体を用いて、移充填する非共沸混合物の蒸

気圧の 1. 0 3 倍から 1. 1 0 倍の圧力で第一容器の気相側から加圧し、該補充用気体を第一容器に注入する請求項 4 に記載の方法。

5 6. 第一容器に貯蔵された 2 種以上の沸点の異なる液化ガスを必須成分とする非共沸混合物を液相から抜き出して第二容器に移充填する際に、

第一容器に貯蔵した非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物又は該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種からなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を
10 該非共沸混合物中での割合よりも多く含む液化ガスを貯蔵した予備混合槽から、気相成分を抜き出し、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、該気相成分を第一容器に注入する請求項 1、4 又は 5 に記載の方法。

15 7. (i) 2 種以上の沸点の異なる液化ガスを第一容器で混合して非共沸混合物とする工程、

(ii) 上記(i)工程と同時に又は(i)工程と前後して、第一容器中の非共沸混合物と同一組成を有する液化ガス混合物又は該非共沸混合物の構成成分の少なくとも一種
20 からなり、構成成分の中で最も沸点の低い成分を該非共沸混合物中での割合よりも多く含む液化ガスを予備混合槽中で調製する工程、

(iii) 第一容器中の非共沸混合物を第二容器に移充填する工程、

(iv) 上記 (iii) 工程と同時に又は (iii) 工程によって一部の非共沸混合物が移充填された後、移充填により減少する非共沸混合物の液相の体積分と等しい第一容器の容積分を補う量となるように、予備混合槽中の気相成分を第一容器に充填する工程

を含む請求項 1、4、5 又は 6 に記載の方法。

8. 第一容器に貯蔵した非共沸混合物の上層に、これと非溶解性の層を存在させた状態で行なう、請求項 1、4、5、6 又は 7 に記載の方法。

9. 第一容器に貯蔵する非共沸混合物が、ジフルオロメタンと 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの混合物、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンと 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの混合物、ペンタフルオロエタンと 1, 1, 1-トリフルオロエタンと 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの混合物、トリフルオロメタンとジフルオロメタンと 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの混合物、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの混合物、又はクロロジフルオロメタンと 1, 1, 1-トリフルオロエタンとペンタフルオロエタンの混合物である請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。

10. 第一容器に貯蔵する非共沸混合物が、ジフルオロ
メタン 23 重量%、ペンタフルオロエタン 25 重量% 及
び 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン 52 重量% か
らなる混合物、ペンタフルオロエタン 44 重量%、1,
5 1, 1-トリフルオロエタン 52 重量% 及び 1, 1, 1,
2-テトラフルオロエタン 4 重量% からなる混合物、又
はクロロジフルオロメタン 47 重量%、1, 1, 1-ト
リフルオロエタン 46 重量%、及びペンタフルオロエタ
ン 7 重量% からなる混合物である請求項 9 に記載の方法。

10

15

20

図 1

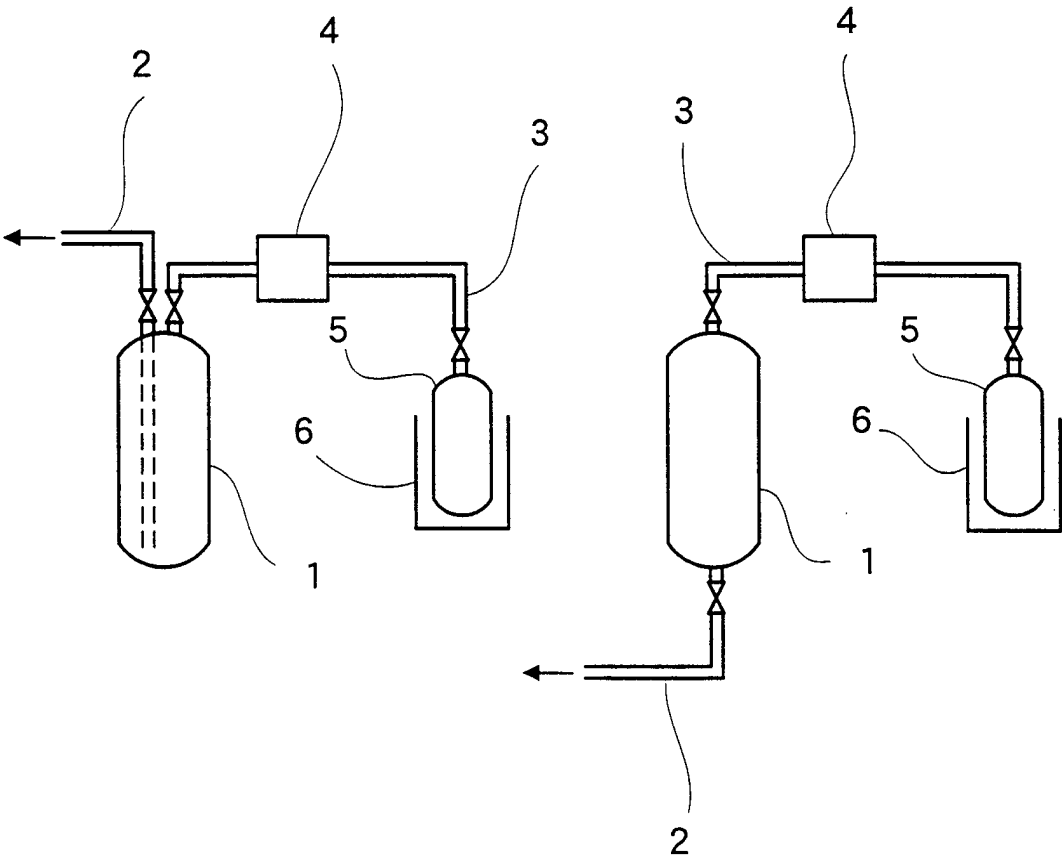


図 2

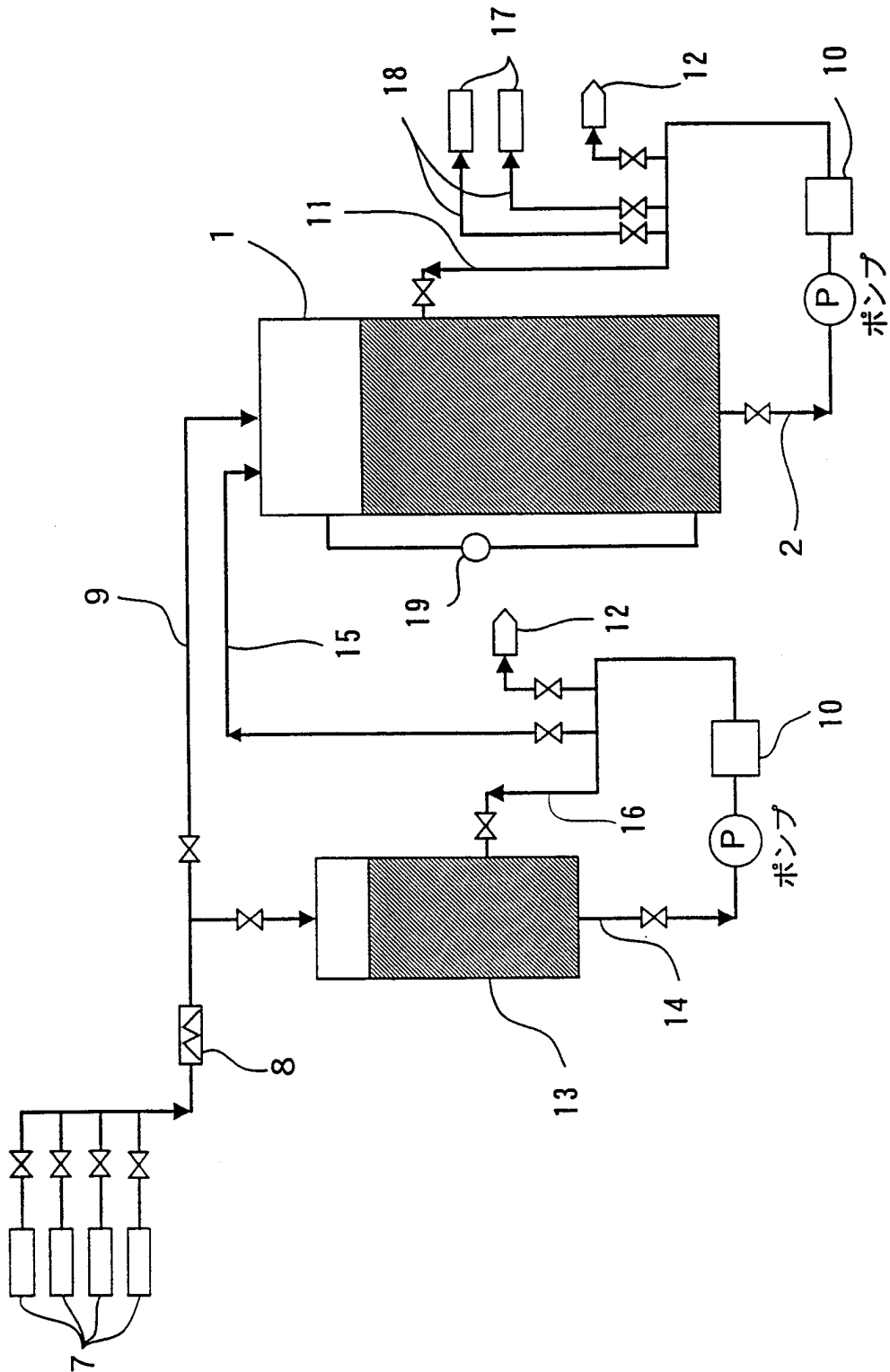
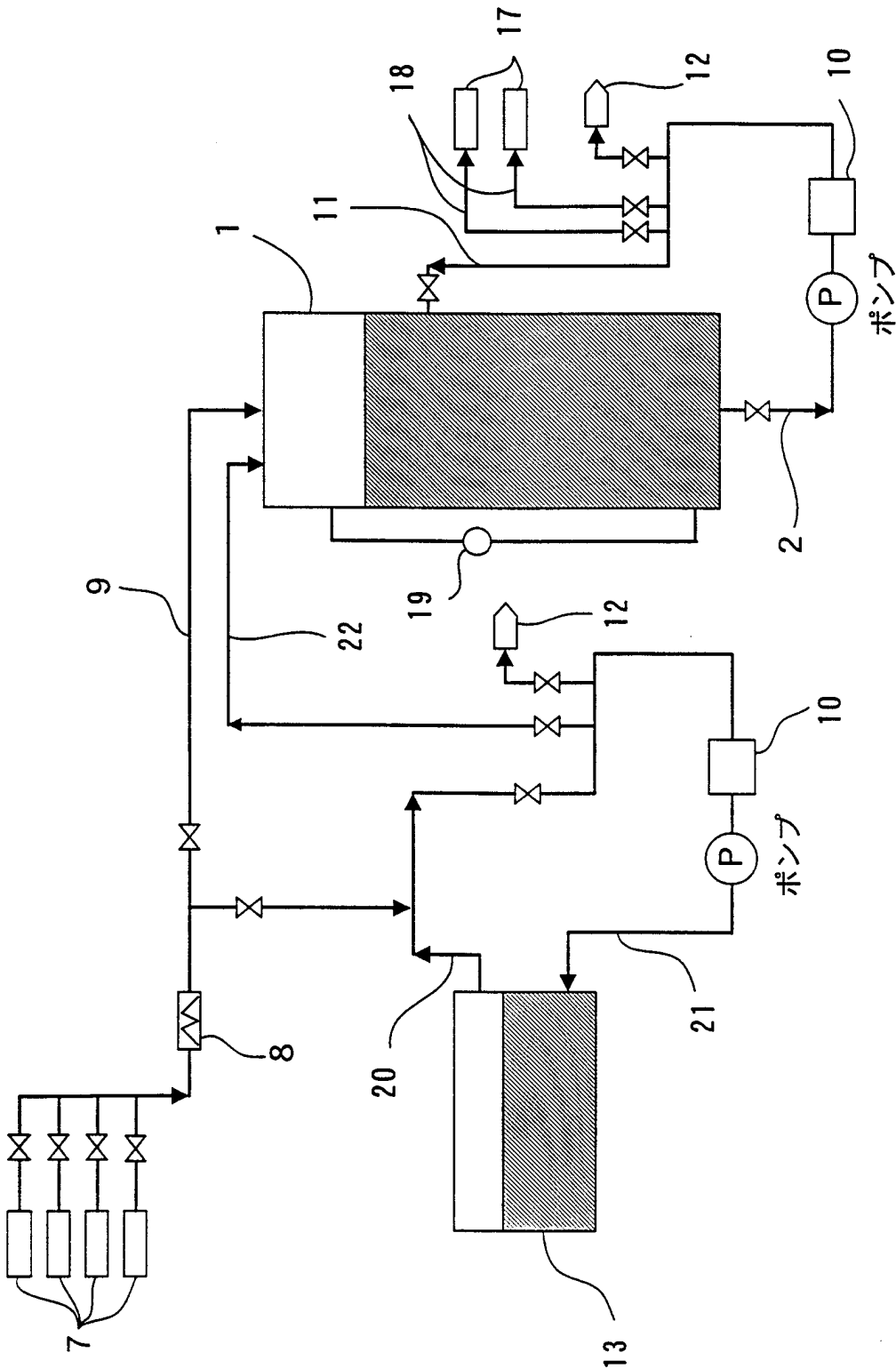


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/JP98/00044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ F17C5/02, F17C7/00, F17C13/00 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 ⁶ F17C5/02, F17C7/00-7/02, F17C9/00, F17C13/00-13/12, C09K5/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 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, 08-004997, A (Daikin Industries, Ltd.),	1-2
Y	January 12, 1996 (12. 01. 96) (Family: none)	3-10
Y	JP, 07-050640, Y2 (Nippon Sanso Corp.),	1-3, 9, 10
	November 15, 1995 (15. 11. 95) (Family: none)	
Y	JP, 62-200099, A (Mitsubishi Electric Corp.),	1-3, 9, 10
	September 3, 1987 (03. 09. 87),	
	Claims 1 to 3 & DE, 3706488, A	
Y	JP, 05-012261, Y2 (Toyo Sanso Co., Ltd.),	1, 4-8
	March 29, 1993 (29. 03. 93),	
	Page 1, column 1, line 19 to column 2, line 2	
	(Family: none)	
Y	JP, 62-137497, A (Sankensetsubi Kogyo Co., Ltd.),	8-10
	June 20, 1987 (20. 06. 87) (Family: none)	
Y	JP, 05-093198, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),	9, 10
	April 16, 1993 (16. 04. 93),	
	Claim 1 (Family: none)	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 document 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 April 6, 1998 (06. 04. 98)		Date of mailing of the international search report April 14, 1998 (14. 04. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 03-170585, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), July 24, 1991 (24. 07. 91) & EP, 430169, A	10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. cl ⁶ F17C 5/02 F17C 7/00 F17C 13/00		
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)) Int. cl ⁶ F17C 5/02 F17C 13/00~13/12 F17C 7/00~7/02 C09K 5/04 F17C 9/00		
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 1926-1998 日本国公開実用新案公報 1971-1998 日本国登録実用新案公報 1994-1998		
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 請求の範囲の番号
X Y	J P, 08-004997, A, (ダイキン工業株式会社), 12. 1月. 1996 (12. 01. 96), (ファミリーなし)	1~2 3~10
Y	J P, 07-050640, Y2, (日本酸素株式会社), 15. 11月. 1995 (15. 11. 95), (ファミリーなし)	1~3, 9, 10
Y	J P, 62-200099, A, (三菱電機株式会社), 3. 9月. 1987 (03. 09. 87), 特許請求の範囲請求項第1項~第3項, & D E, 3706488, A	1~3, 9, 10
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ 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」 先行文献ではあるが、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 「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 06. 04. 98	国際調査報告の発送日 14.04.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 山崎 勝司 電話番号 03-3581-1101 内線 3346	3E 9627

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	J P, 05-012261, Y2, (東洋酸素株式会社), 29. 3月. 1993 (29. 03. 93), 第1頁第1段第19行~同頁第2段第2行, (ファミリーなし)	1, 4~8
Y	J P, 62-137497, A, (三建設備工業株式会社), 20. 6月. 1987 (20. 06. 87), (ファミリーなし)	8~10
Y	J P, 05-093198, A, (出光興産株式会社), 16. 4月. 1993 (16. 04. 93), 特許請求の範囲請求項第1項 (ファミリーなし)	9, 10
Y	J P, 03-170585, A, (松下電器産業株式会社), 24. 7月. 1991 (24. 07. 91), & EP, 430169, A	10