

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] 家庭用エアコン等の空調用冷媒として現在、R410Aが用いられている。R410Aは、ジフルオロメタン (CH_2F_2 ; HFC-32又はR32) とペンタフルオロエタン (C_2HF_5 ; HFC-125又はR125) との2成分混合冷媒であり、擬似共沸組成物である。

しかし、R410Aの地球温暖化係数 (GWP) は2088であり、地球温暖化への懸念の高まりからGWPが675のR32がより多く使用されつつある。

このため、R410A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)。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015/141678号

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)) 及びジフルオロメタン (R32) を含み、

HF0-1132(E)及びR32の合計に対して25～27質量%のHF0-1132(E)と、HF0-1132(E)及びR32の合計に対して73～75質量%のR32とを含む、組成物。

項2.

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に記載の組成物。

項3.

R410Aの代替冷媒として用いられる、項1又は2に記載の組成物。

項4.

項1又は2に記載の組成物の、R410Aの代替冷媒としての使用。

項5.

項1又は2に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍機。

項6.

冷凍機の運転方法であって、

項1又は2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。

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、冷媒を含む組成物であって、前記冷媒が、冷媒全体に対して25～27質量%のトランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(E)) と、冷媒全体に対して73～75質量%のジフルオロメタン (R32) とを含む、組成物が、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、IS0817（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とされる変更乃至調整の度合いが小さい順に、「ドロップイン（drop in）代替」、「ニアリー・ドロップイン（nealy drop in）代替」及び「レトロフィット（retrofit

)」があり得る。

[0012] 第二の類型として、第二の冷媒を用いて運転するために設計された機器を、第一の冷媒の既存用途と同一の用途のために、第二の冷媒を搭載して用いることも、用語「代替」に含まれる。この類型は、同一の用途を、冷媒を「代替」して提供することを指す。

[0013] 本明細書において用語「冷凍機 (refrigerator)」とは、物あるいは空間の熱を奪い去ることにより、周囲の外気よりも低い温度にし、かつこの低温を維持する装置全般のことをいう。言い換えれば、冷凍機は温度の低い方から高い方へ熱を移動させるために、外部からエネルギーを得て仕事を行いエネルギー変換する変換装置のことをいう。

[0014] 本明細書において冷媒が「WCF微燃」であるとは、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10cm/s以下であることを意味する。

[0015] 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)) 及びジフルオロメタン (R32) を含み、HF0-1132(E)及びR32の合計に対して25~27質量%のHF0-1132(E)と、HF0-1132(E)及びR32の合計に対して73~75質量%のR32とを含む。とを含む。

本開示の冷媒は、R410Aを基準とするCOP比及び冷凍能力比がいずれも100%以上となり、かつGWPが500以下となり、さらにWCF微燃性となる。

[0016] 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)及びR32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)及びR32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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 本開示の組成物は、R410Aの代替冷媒としての使用に適している。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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、 CHF_2CH_2F)

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、 CH_2FCH_2F)

HFC-161 (フルオロエタン、 CH_3CH_2F)

HFC-245fa (1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、 $CF_3CH_2CHF_2$) HFC-236f

a (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $CF_3CH_2CF_3$) 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、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$)

[0027] 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1000 ppm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30 ppm~約500 ppm、より好ましくは約50 ppm~約300 ppm含んでいてもよい。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

- [0032] 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。
- [0033] 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。
- [0034] 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。
- [0035] 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。
- [0036] 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。
- [0037] 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。
- [0038] 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。
- [0039] 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。
- [0040] 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。
- [0041] 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。
- [0042] 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。
- [0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 相溶化剤としては、例えば、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、アミド、ニトリル、ケトン、クロロカーボン、エステル、ラクトン、アリー

ルエーテル、フルオロエーテルおよび1,1,1-トリフルオロアルカン等が挙げられる。相溶化剤としては、ポリオキシアルキレングリコールエーテルが特に好ましい。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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

[0056] 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。

[0057] HF0-1132(E)、R32及びR1234ze並びにCO₂を、これらの総和を基準として、表1～18にそれぞれ示した質量%で混合した混合冷媒を調製した。

R410A(R32=50%/R125=50%)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。R410A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 Database (Refprop 9.0) を使い、下記条件で混合冷媒の冷凍サイクル理論計算を実施することにより求めた。

[0058] これらの各混合冷媒について、R410A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：5℃

凝縮温度：45℃

過熱度：5K

過冷却度 ; 5K

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、R410Aに対する割合を示す。

[0059] 成績係数 (COP) は、次式により求めた。

COP = (冷凍能力又は暖房能力) / 消費電力量

燃焼速度試験は図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。閉鎖法により燃焼速度を測定した。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氣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。シュリーレン写真を使って炎の広がりを視覚化した。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。そのビデオ映像より火炎伝播速度 S_b (cm/sec) を測定する。燃焼速度 (S_u) 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。

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

ρ_u ; 断熱火炎温度 (未燃)

ρ_b ; 断熱火炎温度 (既燃)

ρ_u は測定温度、 ρ_b は燃焼ガスの燃焼、定圧比熱から算出

[0060] 結果を表1に示す。

[0061]

[表1]

項 目		比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	比較例4	比較例5
HFO-1132E	mass%	R410A	0.0	20.0	25.0	26.0	27.0	30.0	50.0
R32	mass%		100.0	80.0	75.0	74.0	73.0	70.0	50.0
GWP	-	2088	675	540	507	500	493	473	338
比COP _c	% (対R410A)	100	102.4	100.9	100.6	100.5	100.4	100.2	99.1
比冷凍能力	% (対R410A)	100	112.3	112.6	112.7	112.7	112.8	111.9	98.3
凝縮グライド	K	0.1	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
燃焼速度	cm/s	0.0	6.7	9.0	9.8	9.9	10	10.5	14

[0062] これらの結果から、HF0-1132(E)及びジフルオロメタンR32を含み、HF0-1132(E)及びR32の合計に対して25～27質量%のHF0-1132(E)と、HF0-1132(E)及びR32の合計に対して73～75質量%のR32とを含む混合冷媒は、R410Aを基準とするCOP比及び冷凍能力比がいずれも100%以上となり、かつGWPが500以下となり、さらにWCF微燃性となることが判る。

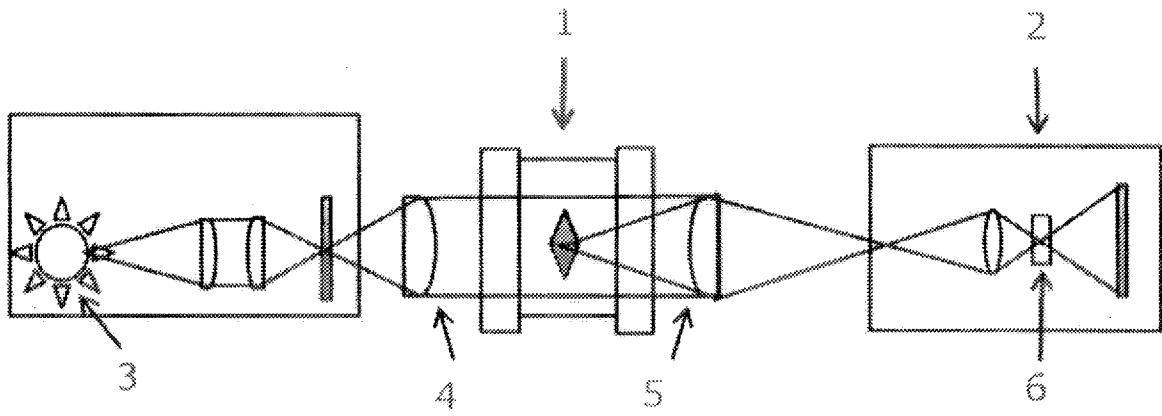
符号の説明

- [0063] 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)) 及びジフルオロメタン (R32) を含み、
HF0-1132(E)及びR32の合計に対して25~27質量%のHF0-1132(E)と、HF0-1132(E)及びR32の合計に対して73~75質量%のR32とを含む、組成物。
- [請求項2] 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に記載の組成物。
- [請求項3] R410Aの代替冷媒として用いられる、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の組成物の、R410Aの代替冷媒としての使用。
- [請求項5] 請求項1又は2に記載の組成物を作動流体として含む、冷凍機。
- [請求項6] 冷凍機の運転方法であって、
請求項1又は2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]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 F25B 1/00 (2006.01) i; C09K 5/04 (2006.01) i
 FI: C09K5/04 F; C09K5/04 E; F25B1/00 396B
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K5/04; F25B1/00-1/10

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)

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 1, 2, 4-6, 12-14, paragraphs [0001], [0026], [0027], [0031], examples 13, 37, tables 3, 6	1-6
X	WO 2015/186558 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 10.12.2015 (2015-12-10) claims 1, 8-13, paragraphs [0001], [0028], [0037]-[0040], [0078], [0087]-[0089], examples 1-9, tables 4, 7	1-6
A	WO 2012/157765 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22.11.2012 (2012-11-22) claims 1, 2, 10, paragraphs [0001], [0009], [0011], example 3, table 3	1-6
A	WO 2015/115252 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 06.08.2015 (2015-08-06) claims 1, 8-10, paragraphs [0009], [0013], [0084], examples 27-34, tables 10, 11	1-6
A	WO 2015/186557 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 10.12.2015 (2015-12-10) claims 1-4, 6-8, 10-12, paragraphs [0001], [0010], [0067], [0068], examples 71-84, 113-126, tables 10, 13	1-6

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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 18 August 2020 (18.08.2020)	Date of mailing of the international search report 01 September 2020 (01.09.2020)
--	--

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/JP2020/024122

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2015/141678 A1	24 Sep. 2015	US 2017/0002245 A1 claims 1, 2, 4-6, 12-14, paragraphs [0001], [0033], [0034], [0039], [0040], examples 13, 37, tables 3, 6 EP 3121242 A1 CN 106133110 A	
WO 2015/186558 A1	10 Dec. 2015	US 2017/0058171 A1 claims 1, 8-13, paragraphs [0001], [0034], [0044]-[0047], [0107], [0120], [0121], examples 1-9, tables 4, 7 EP 3153560 A1 CN 106414655 A	
WO 2012/157765 A1	22 Nov. 2012	US 2014/0077123 A1 claims 1, 2, 10, paragraphs [0001], [0015], [0021], [0022], example 3, table 3 EP 2711407 A1 CN 103547652 A	
WO 2015/115252 A1	06 Aug. 2015	US 2016/0333243 A1 claims 1, 6-8, paragraphs [0011], [0018], [0019], [0100], examples 27-34, tables 10, 11 EP 3101082 A1 CN 106029821 A	
WO 2015/186557 A1	10 Dec. 2015	US 2017/0058173 A1 claims 1-4, 6-8, 10-13, paragraphs [0001], [0011], [0070], [0071], examples 71-84, 113-126, tables 10, 13 EP 3153559 A1 CN 106414654 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; C09K5/04 E; F25B1/00 396B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K5/04; F25B1/00-1/10 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）		
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) [請求項1], [請求項2], [請求項4]-[請求項6], [請求項12]-[請求項14], [0001], [0026], [0027], [0031], 実施例13, 37, 表3, 表6	1-6
X	WO 2015/186558 A1 (旭硝子株式会社) 10.12.2015 (2015-12-10) [請求項1], [請求項8]-[請求項13], [0001], [0028], [0037]-[0040], [0078], [0087]-[0089], 実施例1-9, 表4, 表7	1-6
A	WO 2012/157765 A1 (旭硝子株式会社) 22.11.2012 (2012-11-22) [請求項1], [請求項2], [請求項10], [0001], [0009], [0011], 実施例3, 表3	1-6
A	WO 2015/115252 A1 (旭硝子株式会社) 06.08.2015 (2015-08-06) [請求項1], [請求項8]-[請求項10], [0009], [0013], [0084], 実施例27-34, 表10, 11	1-6
A	WO 2015/186557 A1 (旭硝子株式会社) 10.12.2015 (2015-12-10) [請求項1]-[請求項4], [請求項6]-[請求項8], [請求項10]-[請求項12], [0001], [0010], [0067], [0068], 実施例71-84, 113-126, 表10, 13	1-6
<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	“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	
“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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
18.08.2020	01.09.2020	
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） 藤田 雅也 4V 8381 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/JP2020/024122

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	
				Claims1, 2, 4-6, 12-14, [0001], [0033], [0034], [0039], [0040], Examples13, 37, TABLEs3, 6 EP 3121242 A1 CN 106133110 A			
WO	2015/186558	A1	10.12.2015	US	2017/0058171	A1	
				Claims1, 8-13, [0001], [0034], [0044]- [0047], [0107], [0120], [0121], EXAMPLEs1-9, TABLEs4, 7 EP 3153560 A1 CN 106414655 A			
WO	2012/157765	A1	22.11.2012	US	2014/0077123	A1	
				Claims1, 2, 10, [0001], [0015], [0021], [0022], Example3, TABLE3 EP 2711407 A1 CN 103547652 A			
WO	2015/115252	A1	06.08.2015	US	2016/0333243	A1	
				Claims1, 6-8, [0011], [0018], [0019], [0100], Examples27-34, TABLEs10, 11 EP 3101082 A1 CN 106029821 A			
WO	2015/186557	A1	10.12.2015	US	2017/0058173	A1	
				Claims1-4, 6-8, 10-13, [0001], [0011], [0070], [0071], EXAMPLEs71-84, 113-126, TABLEs10, 13 EP 3153559 A1 CN 106414654 A			