

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/157761 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 5/04 (2006.01) *F25B 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062840
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 18 日(18.05.2012)
- (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 2011-112413 2011 年 5 月 19 日(19.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福島 正人 (FUKUSHIMA, Masato) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: WORKING MEDIUM AND HEAT-CYCLE SYSTEM

(54) 発明の名称: 作動媒体および熱サイクルシステム

(57) Abstract: The present invention provides the following: a working medium for use in a heat cycle, said working medium allowing a heat-cycle system with excellent cycle performance (efficiency and capacity) and having reduced combustibility and little impact on the ozone layer and global warming; and a safe heat-cycle system with excellent cycle performance (efficiency and capacity). A working medium containing 1,2-dichloro-1,2-difluoroethylene is used in a heat-cycle system (a Rankine-cycle system, a heat-pump cycle system, a refrigeration cycle system (10), a heat-transport system, or the like).

(57) 要約: 燃焼性が抑えられ、オゾン層への影響が少なく、地球温暖化への影響が少なく、かつサイクル性能 (効率および能力) に優れる熱サイクルシステムを与える熱サイクル用作動媒体、および安全性が確保され、サイクル性能 (効率および能力) に優れる熱サイクルシステムを提供する。 1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレンを含む熱サイクル用作動媒体を、熱サイクルシステム (ランキンサイクルシステム、ヒートポンプサイクルシステム、冷凍サイクルシステム 10、熱輸送システム等) に用いる。



WO 2012/157761 A1

明 細 書

発明の名称： 作動媒体および熱サイクルシステム

技術分野

[0001] 本発明は、作動媒体および該作動媒体を用いた熱サイクルシステムに関する。

背景技術

[0002] 従来、冷凍機用冷媒、空調機器用冷媒、発電システム（廃熱回収発電等）用作動流体、潜熱輸送装置（ヒートパイプ等）用作動媒体、二次冷却媒体等の熱サイクル用作動媒体としては、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン（CFC）、またはクロロジフルオロメタン等のヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）が用いられてきた。しかし、CFCおよびHCFCは、成層圏のオゾン層への影響が指摘され、現在、規制対象となっている。

[0003] そこで、熱サイクル用作動媒体としては、オゾン層への影響が少ない、ジフルオロメタン（HFC-32）、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン等のヒドロフルオロカーボン（HFC）が用いられている。しかし、HFCは、地球温暖化の原因となる可能性が指摘されている。そのため、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化係数の小さい熱サイクル用作動媒体の開発が急務となっている。

[0004] たとえば、自動車空調機器用冷媒として用いられている1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）は、地球温暖化係数が1430（100年値）と大きい。しかも、自動車空調機器においては、接続ホース、軸受け部等から冷媒が大気中へ漏洩する確率が高い。

[0005] HFC-134aに代わる冷媒としては、二酸化炭素、およびHFC-134aに比べて地球温暖化係数が124（100年値）と小さい1, 1-ジフルオロエタン（HFC-152a）が検討されている。

しかし、二酸化炭素は、HFC-134aに比べて機器圧力が極めて高く

なるため、全ての自動車へ適用するためには、多くの解決すべき課題を有する。HFC-152aは、燃焼範囲を有しており、安全性を確保するための課題を有する。

[0006] 燃焼性が抑えられ、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が少ない熱サイクル用作動媒体としては、燃焼性を抑えるハロゲンの割合が多く、かつ大気中のOHラジカルによって分解されやすい炭素-炭素二重結合を有する、ヒドロクロロフルオロプロペン等のヒドロクロロフルオロオレフィン(HCFO)、クロロフルオロオレフィン(CFO)が考えられる。

ヒドロクロロフルオロプロペンとしては、たとえば、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233zd)が知られている(特許文献1)。

しかし、HCFO-1233zdを熱サイクル用作動媒体として用いた場合、サイクル性能(能力)が不十分である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2010/077898号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、燃焼性が抑えられ、オゾン層への影響が少なく、地球温暖化への影響が少なく、かつサイクル性能(効率および能力)に優れる熱サイクルシステムを与える熱サイクル用作動媒体、および安全性が確保され、サイクル性能(効率および能力)に優れる熱サイクルシステムを提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、熱サイクル用作動媒体(以下、単に、作動媒体とも記す。)として、1,2-ジクロロ-1,2-ジフルオロエチレン(以下、CFO-112とも記す。)を含むことを特徴とする。

本発明の作動媒体は、炭化水素をさらに含むのが好ましい。

本発明の作動媒体は、HFCをさらに含むのが好ましい。

本発明の熱サイクルシステムは、本発明の作動媒体を用いたものであることを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明の作動媒体は、ハロゲンの割合が多いCFO-1112を含むため、燃焼性が抑えられる。また、大気中のOHラジカルによって分解されやすい炭素-炭素二重結合を有するCFO-1112を含むため、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が少ない。また、CFO-1112を含むため、サイクル性能（効率および能力）に優れた熱サイクルシステムを与える。

本発明の熱サイクルシステムは、燃焼性が抑えられた本発明の作動媒体を用いているため、安全性が確保されたものであり、また、熱力学性質に優れたため、サイクル性能（効率および能力）に優れた。さらに、効率が優れていることから、消費電力の低減が図れるとともに、能力が優れていることから、システムを小型化できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]冷凍サイクルシステムの一例を示す概略構成図である。

[図2]冷凍サイクルシステムにおける作動媒体の状態変化を温度-エントロピー線図上に記載したサイクル図である。

[図3]冷凍サイクルシステムにおける作動媒体の状態変化を圧力-エンタルピー線図上に記載したサイクル図である。

発明を実施するための形態

[0012] <作動媒体>

本発明の作動媒体は、1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレンを含むものである。

本発明の作動媒体は、必要に応じて、炭化水素、HFCなどの、CFO-1112とともに気化、液化する他の作動媒体を含んでもよい。また、本発明の作動媒体は、作動媒体とともに使用される作動媒体以外の成分と併用する

ことができる（以下、作動媒体と作動媒体以外の成分を含む組成物を作動媒体含有組成物という）。作動媒体以外の成分としては、潤滑油、安定剤、漏れ検出物質、乾燥剤、その他の添加剤等が挙げられる。

C F O - 1 1 1 2 の含有量は、作動媒体（100質量%）中、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

[0013] （炭化水素）

炭化水素は、鉱物系潤滑油に対する作動媒体の溶解性を向上させる作動媒体成分である。

炭化水素としては、炭素数が3～5であるのが好ましく、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。

炭化水素としては、具体的には、プロパン、プロピレン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタンが好ましく、特に、プロパン、ブタン、イソブタンが好ましい。

炭化水素は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0014] 炭化水素の含有量は、作動媒体（100質量%）中、1～30質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。炭化水素が1質量%以上、好ましくは3質量%以上であれば、作動媒体への潤滑油の溶解性が十分に向上する。

[0015] （H F C）

H F Cは、熱サイクルシステムのサイクル性能（能力）を向上させる作動媒体成分である。

H F Cとしては、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が小さいH F Cが好ましい。

[0016] H F Cとしては、炭素数が1～5であるのが好ましく、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。

H F Cとしては、具体的には、ジフルオロメタン、ジフルオロエタン、ト

リフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、ヘプタフルオロシクロペンタン等が挙げられる。なかでもオゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が小さい点から、ジフルオロメタン（HFC-32）、1, 1-ジフルオロエタン（HFC-152a）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）およびペンタフルオロエタン（HFC-125）が特に好ましい。

HFCは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0017] 作動媒体（100質量%）中のHFCの含有量は、1～60質量%の範囲が好ましく、1～40質量%の範囲がより好ましい。たとえば、HFCがHFC-134aの場合、1～40質量%の範囲で成績係数の低下を生じることなく冷凍能力が大幅に向上する。HFC-245faの場合、1～40質量%の範囲で成績係数の低下を生じることなく、大幅に冷凍能力が向上する。HFC-125の場合、1～60質量%の範囲で成績係数の大きな低下なく冷凍能力が大幅に向上する。HFC-32の場合、1～40質量%の範囲で成績係数の低下を生じることなく冷凍能力が大幅に向上する。HFC-152aの場合、1～40質量%の範囲で成績係数の低下を生じることなく冷凍能力が大幅に向上する。作動媒体の要求特性に応じてHFC含有量の制御を行うことができる。

[0018] （潤滑油）

作動媒体含有組成物に使用される潤滑油としては、熱サイクルシステムに用いられる公知の潤滑油が用いられる。

潤滑油としては、含酸素系合成油（エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等）、フッ素系潤滑油、鉱物油、炭化水素系合成油等が挙げられる。

[0019] エステル系潤滑油としては、二塩基酸エステル油、ポリオールエステル油、コンプレックスエステル油、ポリオール炭酸エステル油等が挙げられる。

[0020] 二塩基酸エステル油としては、炭素数5～10の二塩基酸（グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等）と、直鎖または分枝アルキル基を有する炭素数1～15の一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール等）とのエステルが好ましい。具体的には、グルタル酸ジトリデシル、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジトリデシル、セバシン酸ジ（3-エチルヘキシル）等が挙げられる。

[0021] ポリオールエステル油としては、ジオール（エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1,7-ヘプタンジオール、1,12-ドデカンジオール等）または水酸基を3～20個有するポリオール（トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物等）と、炭素数6～20の脂肪酸（ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸等の直鎖または分枝の脂肪酸、もしくは α 炭素原子が4級であるいわゆるネオ酸等）とのエステルが好ましい。

ポリオールエステル油は、遊離の水酸基を有していてもよい。

ポリオールエステル油としては、ヒンダードアルコール（ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール等）のエステル（トリメチロールプロパントリペラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート等）が好ましい。

[0022] コンプレックスエステル油とは、脂肪酸および二塩基酸と、一価アルコールおよびポリオールとのエステルである。脂肪酸、二塩基酸、一価アルコー

ル、ポリオールとしては、上述と同様のものを用いることができる。

[0023] ポリオール炭酸エステル油とは、炭酸とポリオールとのエステルである。

ポリオールとしては、上述と同様のジオールや上述と同様のポリオールが挙げられる。また、ポリオール炭酸エステル油としては、環状アルキレンカーボネートの開環重合体であってもよい。

[0024] エーテル系潤滑油としては、ポリビニルエーテル油やポリオキシアルキレン系潤滑油が挙げられる。

ポリビニルエーテル油としては、アルキルビニルエーテルなどのビニルエーテルモノマーを重合して得られたもの、ビニルエーテルモノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合して得られた共重合体がある。

ビニルエーテルモノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとしては、エチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、各種アルキル置換スチレン等が挙げられる。オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

ポリビニルエーテル共重合体は、ブロックまたはランダム共重合体のいずれであってもよい。

ポリビニルエーテルは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] ポリオキシアルキレン系潤滑油としては、ポリオキシアルキレンモノオール、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールのアルキルエーテル化物、ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールのエステル化物等が挙げられる。ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオ

ールは、水酸化アルカリなどの触媒の存在下、水や水酸基含有化合物などの開始剤に炭素数2～4のアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド等）を開環付加重合させる方法等により得られたものが挙げられる。また、ポリアルキレン鎖中のオキシアルキレン単位は、1分子中において同一であってもよく、2種以上のオキシアルキレン単位が含まれていてもよい。1分子中に少なくともオキシプロピレン単位が含まれることが好ましい。

開始剤としては、水、メタノールやブタノール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタエリスリトール、グリセロール等の多価アルコールが挙げられる。

[0026] ポリオキシアルキレン系潤滑油としては、ポリオキシアルキレンモノオールやポリオキシアルキレンポリオールの、アルキルエーテル化物やエステル化物が好ましい。また、ポリオキシアルキレンポリオールとしては、ポリオキシアルキレングリコールが好ましい。特に、ポリグリコール油と呼ばれる、ポリオキシアルキレングリコールの末端水酸基がメチル基等のアルキル基でキャップされた、ポリオキシアルキレングリコールのアルキルエーテル化物が好ましい。

[0027] フッ素系潤滑油としては、合成油（後述する鉱物油、ポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等）の水素原子をフッ素原子に置換した化合物、ペルフルオロポリエーテル油、フッ素化シリコン油等が挙げられる。

[0028] 鉱物油としては、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、精製処理（溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、白土処理等）を適宜組み合わせて精製したパラフィン系鉱物油、ナフテン系鉱物油等が挙げられる。

[0029] 炭化水素系合成油としては、ポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等が挙げられる。

潤滑油は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても

よい。

[0030] 潤滑油の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、用途、圧縮機の形式等によっても異なるが、作動媒体（100質量部）に対して、10～100質量部が好ましく、20～50質量部がより好ましい。

[0031] （安定剤）

作動媒体含有組成物に使用される安定剤は、熱および酸化に対する作動媒体の安定性を向上させる成分である。

安定剤としては、耐酸化性向上剤、耐熱性向上剤、金属不活性剤等が挙げられる。

[0032] 耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤としては、N，N'－ジフェニルフェニレンジアミン、p－オクチルジフェニルアミン、p，p'－ジオクチルジフェニルアミン、N－フェニル－1－ナフチルアミン、N－フェニル－2－ナフチルアミン、N－（p－ドデシル）フェニル－2－ナフチルアミン、ジ－1－ナフチルアミン、ジ－2－ナフチルアミン、N－アルキルフェノチアジン、6－（t－ブチル）フェノール、2，6－ジ－（t－ブチル）フェノール、4－メチル－2，6－ジ－（t－ブチル）フェノール、4，4'－メチレンビス（2，6－ジ－t－ブチルフェノール）等が挙げられる。耐酸化性向上剤および耐熱性向上剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0033] 金属不活性剤としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2－メルカプトベンズチアゾール、2，5－ジメチルカプトチアジアゾール、サリシリジン－プロピレンジアミン、ピラゾール、ベンゾトリアゾール、トルトリアゾール、2－メチルベンズアミダゾール、3，5－イメチルピラゾール、メチレンビス－ベンゾトリアゾール、有機酸またはそれらのエステル、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、有機酸または無機酸のアミン塩、複素環式窒素含有化合物、アルキル酸ホスフェートのアミン塩またはそれらの誘導体等が挙げられる。

[0034] 安定剤の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体含有組成物（100質量%）中、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

[0035] （漏れ検出物質）

作動媒体含有組成物に使用される漏れ検出物質としては、紫外線蛍光染料、臭気ガスや臭いマスキング剤等が挙げられる。

紫外線蛍光染料としては、米国特許第4249412号明細書、特表平10-502737号公報、特表2007-511645号公報、特表2008-500437号公報、特表2008-531836号公報に記載されたもの等、公知の紫外線蛍光染料が挙げられる。

臭いマスキング剤としては、特表2008-500437号公報、特表2008-531836号公報に記載されたもの等、公知の香料が挙げられる。

[0036] 漏れ検出物質を用いる場合には、作動媒体への漏れ検出物質の溶解性を向上させる可溶化剤を用いてもよい。

可溶化剤としては、特表2007-511645号公報、特表2008-500437号公報、特表2008-531836号公報に記載されたもの等が挙げられる。

[0037] 漏れ検出物質の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体含有組成物（100質量%）中、2質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましい。

[0038] （他の化合物）

本発明の作動媒体や作動媒体含有組成物は、炭素数1～4のアルコール、または、従来の作動媒体、冷媒、熱伝達媒体として用いられている化合物（以下、該アルコールおよび化合物をまとめて、他の化合物と記す。）を含んでいてもよい。

[0039] 他の化合物としては、下記の化合物が挙げられる。

含フッ素エーテル：ペルフルオロプロピルメチルエーテル（ $C_3F_7OCH_3$ ）

）、ペルフルオロブチルメチルエーテル（ $C_4F_9OCH_3$ ）、ペルフルオロブチルエチルエーテル（ $C_4F_9OC_2H_5$ ）、1，1，2，2-テトラフルオロエチル-2，2，2-トリフルオロエチルエーテル（ $CF_2HCF_2OCH_2CF_3$ 、旭硝子社製、AE-3000）等。

[0040] 他の化合物の含有量は、本発明の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体含有組成物（100質量%）中、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下が特に好ましい。

[0041] <熱サイクルシステム>

本発明の熱サイクルシステムは、本発明の作動媒体を用いたシステムである。

熱サイクルシステムとしては、ランキンサイクルシステム、ヒートポンプサイクルシステム、冷凍サイクルシステム、熱輸送システム等が挙げられる。

[0042] （冷凍サイクルシステム）

熱サイクルシステムの一例として、冷凍サイクルシステムについて説明する。

冷凍サイクルシステムとは、蒸発器において作動媒体が負荷流体より熱エネルギーを除去することにより、負荷流体を冷却し、より低い温度に冷却するシステムである。

[0043] 図1は、本発明の冷凍サイクルシステムの一例を示す概略構成図である。

冷凍サイクルシステム10は、作動媒体蒸気Aを圧縮して高温高压の作動媒体蒸気Bとする圧縮機11と、圧縮機11から排出された作動媒体蒸気Bを冷却し、液化して低温高压の作動媒体Cとする凝縮器12と、凝縮器12から排出された作動媒体Cを膨張させて低温低压の作動媒体Dとする膨張弁13と、膨張弁13から排出された作動媒体Dを加熱して高温低压の作動媒体蒸気Aとする蒸発器14と、蒸発器14に負荷流体Eを供給するポンプ15と、凝縮器12に流体Fを供給するポンプ16とを具備して概略構成されるシステムである。

[0044] 冷凍サイクルシステム 10 においては、以下のサイクルが繰り返される。

(i) 蒸発器 14 から排出された作動媒体蒸気 A を圧縮機 11 にて圧縮して高温高压の作動媒体蒸気 B とする。

(ii) 圧縮機 11 から排出された作動媒体蒸気 B を凝縮器 12 にて流体 F によって冷却し、液化して低温高压の作動媒体 C とする。この際、流体 F は加熱されて流体 F' となり、凝縮器 12 から排出される。

(iii) 凝縮器 12 から排出された作動媒体 C を膨張弁 13 にて膨張させて低温低压の作動媒体 D とする。

(iv) 膨張弁 13 から排出された作動媒体 D を蒸発器 14 にて負荷流体 E によって加熱して高温低压の作動媒体蒸気 A とする。この際、負荷流体 E は冷却されて負荷流体 E' となり、蒸発器 14 から排出される。

[0045] 冷凍サイクルシステム 10 は、断熱・等エントロピー変化、等エンタルピー変化および等圧変化からなるサイクルであり、作動媒体の状態変化を温度－エントロピー線図上に記載すると図 2 のように表すことができる。

図 2 中、A B 過程は、圧縮機 11 で断熱圧縮を行い、高温高压の作動媒体蒸気 A を高温高压の作動媒体蒸気 B とする過程である。B C 過程は、凝縮器 12 で等圧冷却を行い、高温高压の作動媒体蒸気 B を低温高压の作動媒体 C とする過程である。C D 過程は、膨張弁 13 で等エンタルピー膨張を行い、低温高压の作動媒体 C を低温低压の作動媒体 D とする過程である。D A 過程は、蒸発器 14 で等圧加熱を行い、低温低压の作動媒体 D を高温低压の作動媒体蒸気 A に戻す過程である。

[0046] 同様に、作動媒体の状態変化を圧力－エンタルピー線図上に記載すると図 3 のように表すことができる。

[0047] (水分濃度)

熱サイクルシステム内に水分が混入する問題がある。水分の混入は、キャピラリーチューブ内での氷結、作動媒体や潤滑油の加水分解、熱サイクル内で発生した酸成分による材料劣化、コンタミナツツの発生等の原因となる。特に、上述したエーテル系潤滑油、エステル系潤滑油等は、吸湿性が極めて

高く、また、加水分解反応を生じやすく、水分の混入は、潤滑油としての特性が低下し、圧縮機の長期信頼性を損なう大きな原因となる。また、自動車空調機器においては、振動を吸収する目的で使用されている冷媒ホースや圧縮機の軸受け部から水分が混入しやすい傾向にある。したがって、潤滑油の加水分解を抑えるためには、熱サイクルシステム内の水分濃度を抑制する必要がある。熱サイクルシステム内の作動媒体の水分濃度は、100 ppm以下が好ましく、20 ppm以下がより好ましい。

[0048] 熱サイクルシステム内の水分濃度を抑制する方法としては、乾燥剤（シリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト等）を用いる方法が挙げられる。乾燥剤としては、乾燥剤と作動媒体との化学反応性、乾燥剤の吸湿能力の点から、ゼオライト系乾燥剤が好ましい。

[0049] ゼオライト系乾燥剤としては、従来の鉱物系潤滑油に比べて吸湿量の高い潤滑油を用いる場合には、吸湿能力に優れる点から、下式（1）で表される化合物を主成分とするゼオライト系乾燥剤が好ましい。



ただし、Mは、Na、K等の1族の元素またはCa等の2族の元素であり、nは、Mの原子価であり、x、yは、結晶構造にて定まる値である。Mを変化させることにより細孔径を調整できる。

[0050] 乾燥剤の選定においては、細孔径および破壊強度が重要である。

作動媒体の分子径よりも大きい細孔径を有する乾燥剤を用いた場合、作動媒体が乾燥剤中に吸着され、その結果、作動媒体と乾燥剤との化学反応が生じ、不凝縮性気体の生成、乾燥剤の強度の低下、吸着能力の低下等の好ましくない現象を生じることとなる。

したがって、乾燥剤としては、細孔径の小さいゼオライト系乾燥剤を用いることが好ましい。特に、細孔径が3.5 Å以下である、ナトリウム・カリウムA型の合成ゼオライトが好ましい。作動媒体の分子径よりも小さい細孔径を有するナトリウム・カリウムA型合成ゼオライトを適用することによって、作動媒体を吸着することなく、熱サイクルシステム内の水分のみを選択

的に吸着除去できる。言い換えると、作動媒体の乾燥剤への吸着が起こりにくいことから、熱分解が起こりにくくなり、その結果、熱サイクルシステムを構成する材料の劣化やコンタミナツの発生を抑制できる。

[0051] ゼオライト系乾燥剤の大きさは、小さすぎると熱サイクルシステムの弁や配管細部への詰まりの原因となり、大きすぎると乾燥能力が低下するため、約0.5～5mmが好ましい。形状としては、粒状または円筒状が好ましい。

ゼオライト系乾燥剤は、粉末状のゼオライトを結合剤（ベントナイト等）で固めることにより任意の形状とすることができる。ゼオライト系乾燥剤を主体とするかぎり、他の乾燥剤（シリカゲル、活性アルミナ等）を併用してもよい。

作動媒体に対するゼオライト系乾燥剤の使用割合は、特に限定されない。

[0052] （不凝縮性気体濃度）

熱サイクルシステム内に不凝縮性気体が混入すると、凝縮器や蒸発器における熱伝達の不良、作動圧力の上昇という悪影響をおよぼすため、極力混入を抑制する必要がある。特に、不凝縮性気体の一つである酸素は、作動媒体や潤滑油と反応し、分解を促進する。

不凝縮性気体濃度は、作動媒体の気相部において、作動媒体に対する容積割合で1.5体積%以下が好ましく、0.5体積%以下が特に好ましい。

実施例

[0053] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0054] （冷凍サイクル性能の評価）

図1の冷凍サイクルシステム10に、作動媒体を適用した場合のサイクル性能（能力および効率）として冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器14における作動媒体の平均蒸発温度、凝縮器12における作動媒体の平均凝縮温度、凝縮器12における作動媒体の過冷却度、蒸発

器 1 4 における作動媒体の過熱度をそれぞれ設定し、実施した。また、機器効率および配管、熱交換器における圧力損失はないものとした。

[0055] 冷凍能力 Q および成績係数 η は、各状態のエンタルピ h （ただし、 h の添え字は作動媒体の状態を表す。）を用いると、下式（2）、（3）から求められる。

$$Q = h_A - h_D \quad \cdots (2)。$$

$$\eta = \text{冷凍能力} / \text{圧縮仕事}$$

$$= (h_A - h_D) / (h_B - h_A) \quad \cdots (3)。$$

[0056] なお、成績係数は、冷凍サイクルシステムにおける効率を表しており、成績係数の値が高いほど少ない入力（圧縮機を運転するために必要とされる電力量）により大きな出力（冷凍能力）を得ることができることを意味している。

[0057] 一方、冷凍能力は、負荷流体を冷却する能力を意味しており、冷凍能力が高いほど、同一のシステムにおいて、多くの仕事ができることを意味している。言い換えると、大きな冷凍能力を有する場合は、少ない作動媒体の量で目的とする性能を得ることができることを表しており、システムを小型化できる。

[0058] 冷凍サイクル性能の算出に必要な熱力学性質は、対応状態原理に基づく一般化状態方程式（Soave-Redlich-Kwong 式）、および熱力学諸関係式に基づき算出した。特性値が入手できない場合は、原子団寄与法に基づく推算手法を用い算出を行った。

[0059] [例 1]

図 1 の冷凍サイクルシステム 1 0 に、作動媒体として C F O - 1 1 1 2、H C F C - 1 2 3、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン（H F C - 2 4 5 f a）、または H F C - 1 3 4 a を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

蒸発器 1 4 における作動媒体の蒸発温度、凝縮器 1 2 における作動媒体の凝縮温度、凝縮器 1 2 における作動媒体の過冷却度、蒸発器 1 4 における作

動媒体の過熱度は、表 1 に示す温度とした。

[0060] H F C - 2 4 5 f a の冷凍サイクル性能を基準にし、H F C - 2 4 5 f a に対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／H F C - 2 4 5 f a）を求めた。作動媒体ごとに表 1 に示す。

[0061]

[表1]

蒸発温度 [°C]	凝縮温度 [°C]	過熱度 [°C]	過冷却度 [°C]	相対性能(HFC-245fa基準) [—]							
				CFO-1112		HCFC-123		HFC-245fa		HFC-134a	
				成績係数	冷凍能力	成績係数	冷凍能力	成績係数	冷凍能力	成績係数	冷凍能力
0	50	5	5	1.029	0.834	1.038	0.643	1.000	1.000	0.939	4.124
10	60	5	5	1.033	0.830	1.044	0.651	1.000	1.000	0.917	3.707
20	70	5	5	1.038	0.829	1.051	0.660	1.000	1.000	0.886	3.324
30	80	5	5	1.045	0.831	1.060	0.670	1.000	1.000	0.841	2.952

[0062] 表1の結果から、CFO-1112は、HFC-245faに比べ冷凍能力が低いものの、成績係数が高いことが確認された。

[0063] [例2]

図 1 の冷凍サイクルシステム 10 に、C F O-1112 と表 2 または表 3 に示す H C F C または H F C とからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器 14 における作動媒体の平均蒸発温度を 0℃、凝縮器 12 における作動媒体の平均凝縮温度を 50℃、凝縮器 12 における作動媒体の過冷却度を 5℃、蒸発器 14 における作動媒体の過熱度を 5℃として実施した。

[0064] H F C-245 f a の冷凍サイクル性能を基準にし、H F C-245 f a に対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／H F C-245 f a）を求めた。作動媒体ごとに表 2 および表 3 に示す。

[0065]

[表2]

CFO- 1112	HFC- 134a	相対性能 (HFC-245fa基準) [-]		CFO- 1112	HFC- 245fa	相対性能 (HFC-245fa基準) [-]		CFO- 1112	HFC- 125	相対性能 (HFC-245fa基準) [-]	
		成績係数	冷凍能力			成績係数	冷凍能力			成績係数	冷凍能力
0	100	0.939	4.124	0	100	1.000	1.000	0	100	0.746	6.255
20	80	0.950	3.348	20	80	0.887	1.271	20	80	0.852	4.655
40	60	0.989	2.651	40	60	1.017	1.252	40	60	1.003	3.730
60	40	1.035	2.097	60	40	1.046	1.158	60	40	1.052	2.776
80	20	1.027	1.460	80	20	1.044	1.014	80	20	0.959	1.663
100	0	1.029	0.834	100	0	1.029	0.834	100	0	1.029	0.834

[0066] [表3]

CFO- 1112 [質量%]	HFC- 32 [質量%]	相対性能 (HFC-245fa基準) [—]		CFO- 1112 [質量%]	HFC- 152a [質量%]	相対性能 (HFC-245fa基準) [—]	
		成績係数	冷凍能力			成績係数	冷凍能力
0	100	0.862	10.387	0	100	0.981	3.937
20	80	0.864	7.086	20	80	0.984	3.284
40	60			40	60	1.000	2.679
60	40	1.026	3.976	60	40	1.026	2.118
80	20	1.057	2.436	80	20	1.034	1.511
90	10	1.018	1.563	90	10	1.022	1.169
92	8	1.008	1.397	92	8	1.020	1.100
94	6	1.000	1.238	94	6	1.019	1.031
96	4	0.997	1.091	96	4	1.019	0.964
98	2	1.031	0.956	98	2	1.042	0.898
100	0	1.029	0.834	100	0	1.029	0.834

[0067] 表2および表3の結果から、CFO-1112にHFCを添加することによって、成績係数の大幅低下なしに、CFO-1112の冷凍能力を改善できることが確認された。

[0068] 〔例 3〕

図 1 の冷凍サイクルシステム 10 に、C F O-1112 と表 4 に示す炭化水素とからなる作動媒体を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器 14 における作動媒体の平均蒸発温度を 0℃、凝縮器 12 における作動媒体の平均凝縮温度を 50℃、凝縮器 12 における作動媒体の過冷却度を 5℃、蒸発器 14 における作動媒体の過熱度を 5℃として実施した。

[0069] H F C-245 f a の冷凍サイクル性能を基準にし、H F C-245 f a に対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／H F C-245 f a）を求めた。作動媒体ごとに表 4 に示す。

[0070]

[表4]

CFO- 1112 [質量%]	ブタン [質量%]	相対性能 (HFC-245fa基準) [—]		CFO- 1112 [質量%]	イソブタン [質量%]	相対性能 (HFC-245fa基準) [—]		CFO- 1112 [質量%]	プロパン [質量%]	相対性能 (HFC-245fa基準) [—]	
		成績係数	冷凍能力			成績係数	冷凍能力			成績係数	冷凍能力
0	100	1.000	1.621	0	100	0.975	2.229	0	100	0.917	5.528
20	80	1.007	1.533	20	80	0.993	2.056	20	80	0.913	4.657
40	60	1.010	1.423	40	60	0.987	1.843	40	60	0.940	3.849
60	40	1.018	1.282	60	40	0.998	1.589	60	40	0.994	3.089
80	20	1.020	1.096	80	20	1.017	1.271	80	20	1.032	2.138
90	10	1.029	0.977	90	10	1.032	1.069	90	10	1.010	1.488
92	8	1.031	0.951	92	8	1.036	1.024	92	8	1.003	1.351
94	6	1.033	0.923	94	6	1.040	0.978	94	6	1.007	1.214
96	4	1.036	0.895	96	4	1.045	0.931	96	4	1.037	1.082
98	2	1.040	0.865	98	2	1.051	0.883	98	2	1.078	0.954
100	0	1.029	0.834	100	0	1.029	0.834	100	0	1.029	0.834

[0071] 表4の結果から、CFO-1112に、炭化水素を添加することによって、成績係数の大幅低下なしに、CFO-1112の冷凍能力を改善できることが確認された。

[0072] [例4]

図1の冷凍サイクルシステム10に、作動媒体としてCFO-1112、HCFC-123、またはHCFO-1233zd(E)を適用した場合の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）を評価した。

評価は、蒸発器14における作動媒体の平均蒸発温度を-10から+50℃、凝縮器12における作動媒体の平均凝縮温度を平均蒸発温度+50℃、凝縮器12における作動媒体の過冷却度を5℃、蒸発器14における作動媒体の過熱度を5℃として実施した。

[0073] HCFC-123の冷凍サイクル性能を基準にし、HCFC-123に対する各作動媒体の冷凍サイクル性能（冷凍能力および成績係数）の相対性能（各作動媒体／HCFC-123）を求めた。作動媒体ごとに表5に示す。

[0074] [表5]

	相対性能(HCFC-123基準) [-]	
	冷凍能力	成績係数
CFO-1112	1.21-1.32	0.96-0.99
HCFC-123	1	1
HCFO-1233zd(E)	1.27-1.47	0.98-1.00

[0075] 表5の結果から、CFO-1112は、HCFO-1233zd(E)に比べ冷凍能力および成績係数に大きな差はないことが確認された。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の作動媒体は、冷凍機用冷媒、空調機器用冷媒、発電システム（廃熱回収発電等）用作動流体、潜熱輸送装置（ヒートパイプ等）用作動媒体、二次冷却媒体等の熱サイクル用作動媒体として有用である。

[0077] なお、2011年5月19日に出願された日本特許出願2011-112413号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

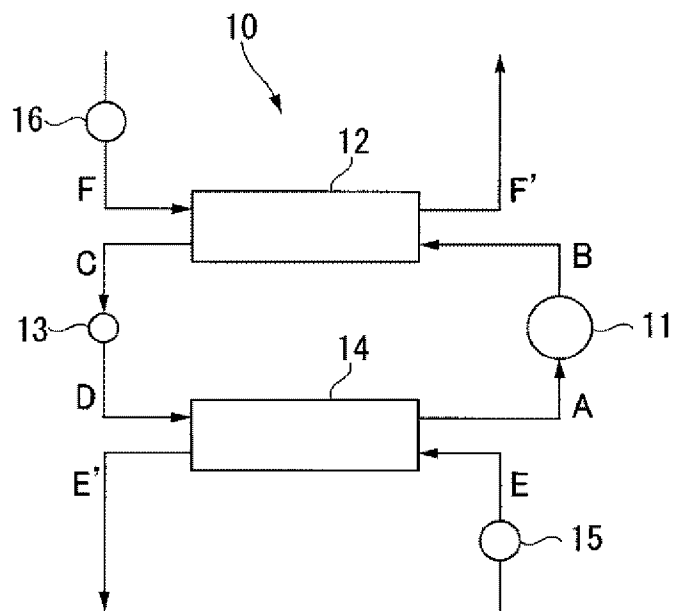
符号の説明

[0078] 10 冷凍サイクルシステム

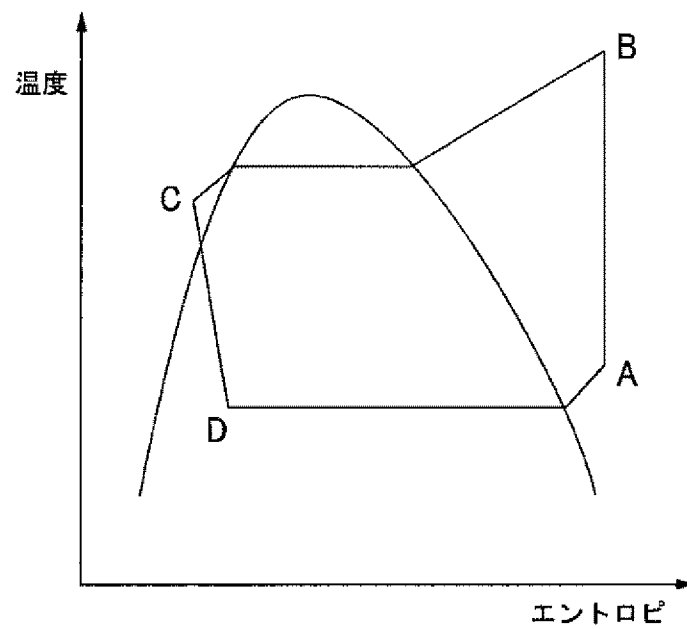
請求の範囲

- [請求項1] 1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレンを含む、熱サイクル用作動媒体。
- [請求項2] 炭化水素をさらに含む、請求項1に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項3] ヒドロフルオロカーบอนをさらに含む、請求項1または2に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項4] 1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレンを、熱サイクル用作動媒体（100質量%）中、60質量%以上含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項5] 炭化水素を、熱サイクル用作動媒体（100質量%）中、1～30質量%含む、請求項2～4のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項6] ヒドロフルオロカーบอนを、熱サイクル用作動媒体（100質量%）中、1～60質量%含む、請求項3～5のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項7] 炭化水素が、プロパン、プロピレン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、またはイソペンタンである、請求項2～6のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項8] ヒドロフルオロカーบอนが、ジフルオロメタン、1, 1-ジフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンまたはペンタフルオロエタンである、請求項3～7のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の熱サイクル用作動媒体を用いた、熱サイクルシステム。

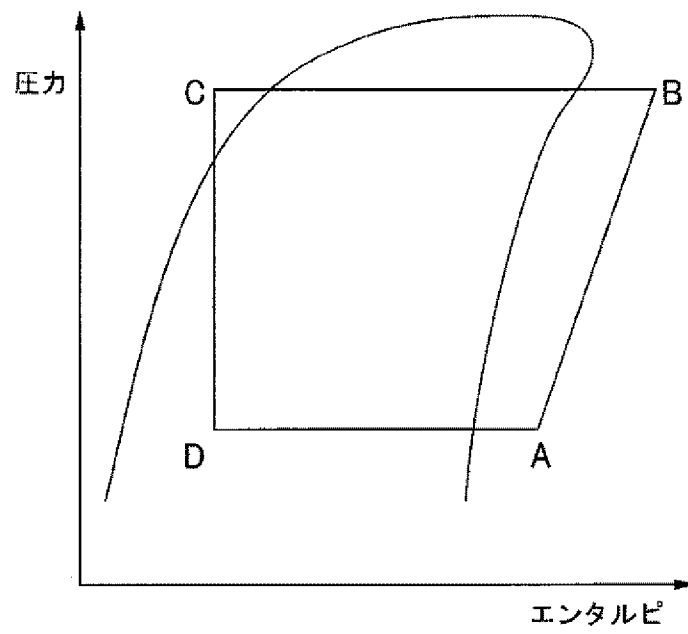
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K5/04(2006.01) i, F25B1/00(2006.01) i

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

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-209338 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 12 September 1991 (12.09.1991), claims; page 1, lower right column, lines 1 to 6; example 10 (Family: none)	1, 4, 9 2, 3, 5-8
Y	JP 2010-513827 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims 9 to 13; paragraphs [0056] to [0066] & US 2009/0314015 A1 & EP 2118229 A2 & WO 2008/027555 A2 & CA 2661007 A & KR 10-2009-0049617 A & CN 101827912 A & RU 2009111881 A	2, 3, 5-8
A	Anal.Chem., 1996, Vol.68, p.1347-1359	1-9



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 application or patent 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

08 June, 2012 (08.06.12)

Date of mailing of the international search report

19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062840

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-32567 A (AG Technology Corp.), 09 February 1993 (09.02.1993), claims; paragraphs [0002], [0003]; examples (Family: none)	1-9
A	WO 2009/132242 A2 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims 1 to 7 & JP 2011-518924 A & US 2009/0270522 A1 & EP 2265664 A2 & CN 102015852 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K5/04(2006.01)i, F25B1/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C09K5/04, F25B1/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

CA/REGISTRY (STN) JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

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 Y	JP 3-209338 A (関東電化工業株式会社) 1991.09.12, 特許請求の範囲, 1 頁右下欄 1-6 行, 実施例 10 (ファミリーなし)	1, 4, 9 2, 3, 5-8
Y	JP 2010-513827 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2010.04.30, 請求項 9-13, 【0056】-【0066】 & US 2009/0314015 A1 & EP 2118229 A2 & WO 2008/027555 A2 & CA 2661007 A & KR 10-2009-0049617 A & CN 101827912 A & RU 2009111881 A	2, 3, 5-8

☒ 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」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

0 8 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

服部 芙美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 7 6 9

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 請求項の番号
A	Anal.Chem. , 1996, Vol.68, p.1347-1359	1-9
A	JP 5-32567 A (エイ・ジー・テクノロジー株式会社) 1993.02.09, 特 許請求の範囲, 【0002】, 【0003】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2009/132242 A2 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 2009.10.29, Claims1-7 & JP 2011-518924 A & US 2009/0270522 A1 & EP 2265664 A2 & CN 102015852 A	1-9