

(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  
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号  
**WO 2025/004880 A1**

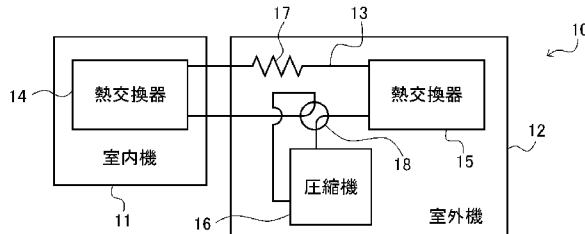
- (51) 国際特許分類:  
*C09K 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021856
- (22) 国際出願日: 2024年6月17日(17.06.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2023-108190 2023年6月30日(30.06.2023) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 村上 光 (MURAKAMI, Hikaru). 橋元 任彦 (HASHIMOTO, Takahiko). 坂田 直弥 (SAKATA, Naoya). 角山 寛規 (TSUNOYAMA, Hironori).
- (74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通7丁目1番1号 日本生命三宮駅前ビル5階 Hyogo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: WORKING MEDIUM FOR REFRIGERATION CYCLE, AND REFRIGERATION CYCLE SYSTEM

(54) 発明の名称: 冷凍サイクル用作動媒体および冷凍サイクルシステム

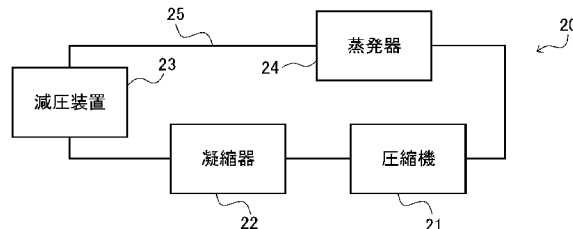
[図1]

図1A



- 11 Indoor unit  
12 Outdoor unit  
14,15 Heat exchanger  
16,21 Compressor  
22 Condenser  
23 Depressurization device  
24 Evaporator

図1B



(57) Abstract: This working medium for a refrigeration cycle contains, as a refrigerant component, a fluoroolefin subject to a disproportionation reaction, and contains, as a disproportionation inhibitor for suppressing the disproportionation reaction of the fluoroolefin, a hydrofluoroolefin that has a carbon number of 3 or greater and is different from the aforementioned fluoroolefin. The hydrofluoroolefin may be a structure that does not have a perfluoromethyl group ( $-CF_3$ ) or a perfluoromethylene group ( $-CF_2-$ ) in the molecular structure thereof, and may be

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

a structure that has at least one of a methyl group ( $-CH_3$ ), a fluoromethyl group ( $-CH_2F$ ), and a difluoromethyl group ( $-CHF_2$ ) in the molecular structure thereof.

(57) 要約: 冷凍サイクル用作動媒体は、冷媒成分として、不均化反応が生じるフルオロオレフィンを含むとともに、当該フルオロオレフィンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、当該フルオロオレフィンとは異なる炭素数3以上のハイドロフルオロオレフィンを含む。このハイドロフルオロオレフィンは、分子構造中にパーフルオロメチル基 ( $-CF_3$ ) およびパーフルオロメチレン基 ( $-CF_2-$ ) を有さない構成であってもよいし、分子構造中に、メチル基 ( $-CH_3$ )、フルオロメチル基 ( $-CH_2F$ )、ジフルオロメチル基 ( $-CHF_2$ ) の少なくともいずれか1つを有する構成であってもよい。

## 明 細 書

発明の名称：

冷凍サイクル用作動媒体および冷凍サイクルシステム

### 技術分野

[0001] 本発明は、1, 1, 2-トリフルオロエチレン等のフルオロオレフィン（フルオロアルケン）の不均化反応を有効に抑制または緩和することが可能な冷凍サイクル用作動媒体およびこれを用いた冷凍サイクルシステムに関する。

### 背景技術

[0002] 冷凍サイクル用作動媒体（冷媒または熱媒体）としては、以前はH C F C（ハイドロクロロフルオロカーボン）が用いられていたが、H C F Cはオゾン層破壊に大きな影響を及ぼす。そこで、近年では、オゾン層破壊係数（O D P）が0のH F C（ハイドロフルオロカーボン）が用いられている。このようなH F Cの中でも、最近では、地球温暖化係数（G W P）のより小さいフルオロオレフィン、特にハイドロフルオロオレフィン（H F O）の使用が提案されている。

[0003] 代表的なH F Oとしては、例えば、1, 1, 2-トリフルオロエチレン（H F O 1 1 2 3）あるいはジフルオロエチレン（H F O 1 1 3 2）等が知られている。これらH F Oは、従来のH F C等に比べて安定性が低いため大気中に残存しにくく、それゆえO D PおよびG W Pが小さい。ただし、H F Oの安定性が低いことに起因して、不均化反応と呼ばれる自己重合反応（以下、不均化反応と記載する。）が生じやすいことも知られている。

[0004] 不均化反応は、冷凍サイクル用作動媒体の使用中に生じた発熱等に誘引されて生じやすく、しかも不均化反応の発生には大きな熱放出が伴われるため、不均化反応が連鎖的に生じることも知られている。その結果、大量の煤が発生して、冷凍サイクルシステムまたはこのシステムを構成する圧縮機等の信頼性を低下させる可能性がある。

[0005] そこで、本出願人は、冷凍サイクル用作動媒体の冷媒成分として、例えば 1, 1, 2-トリフルオロエチレンを用いた場合には、当該 1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応を抑制するための成分（不均化抑制剤）として、ハロメタン（特許文献1）、飽和炭化水素（特許文献2）、ハロエタン（特許文献3）、これらの併用（特許文献4または特許文献5）、あるいは、特に好適な不均化抑制剤の代表例としてのジフルオロヨードメタン（特許文献6）を提案している。

[0006] なお、1, 1, 2-トリフルオロエチレンとともに併用可能な冷媒成分としては、ジフルオロメタン（HFC32, R32）の併用も知られている（R32はアメリカ暖房冷凍空調学会（ASHRAE）のStandard 34規格に基づく冷媒番号である）。例えば、特許文献1～4では、主たる冷媒成分は1, 1, 2-トリフルオロエチレンであるが、さらにジフルオロメタンが併用可能であることを開示しており、特許文献5および6では、1, 1, 2-トリフルオロエチレン（またはフルオロオレフィン）とジフルオロメタンとを冷媒成分として併用することを開示している。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2017-145380号公報  
特許文献2：特開2018-048271号公報  
特許文献3：特開2018-104565号公報  
特許文献4：特開2018-104566号公報  
特許文献5：特開2019-034983号公報  
特許文献6：特開2021-161316号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] 前述した不均化抑制剤は、1, 1, 2-トリフルオロエチレン等のフルオロオレフィンの不均化反応を有効に抑制または緩和することができる。また

、冷媒成分としてジフルオロメタンを併用した場合であっても、前述した不均化抑制剤は、フルオロオレフィンの不均化反応を有効に抑制または緩和することができる。

[0009] 近年では、このような冷凍サイクル用作動媒体に対しては、フルオロオレフィンの不均化反応の有効な抑制または緩和の実現に加えて、より一層の環境負荷の軽減が求められる傾向にある。

[0010] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであって、冷媒成分としてフルオロオレフィンを含むとともに不均化抑制剤を含む冷凍サイクル用作動媒体において、環境負荷のより一層の軽減を図ることを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、これまで冷媒成分として好適な性能を発揮できないと考えられてきたハイドロフルオロオレフィンの中に、冷媒成分として好適なフルオロオレフィンと組み合わせることで、当該フルオロオレフィンの不均化反応を有効に抑制または緩和できるとともに、環境負荷のより一層の軽減を図ることが可能であることを独自に見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] 本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、前記の課題を解決するために、冷媒成分として、不均化反応が生じるフルオロオレフィンを含むとともに、前記フルオロオレフィンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、当該フルオロオレフィンとは異なる炭素数3以上のハイドロフルオロオレフィンを含む構成である。

[0013] 前記構成によれば、不均化反応が生じるフルオロオレフィンを含む冷凍サイクル用作動媒体において、不均化抑制剤として、少なくとも、冷媒成分とは異なる炭素数3以上のハイドロフルオロオレフィンを含む。このようなハイドロフルオロオレフィンは、フルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制または緩和することができる。

[0014] しかも、このようなハイドロフルオロオレフィンは、冷媒成分として利用

可能である。そのため、フルオロオレフィンと遜色ない良好な熱容量を有し、フルオロオレフィンに混合させやすいことから、冷凍サイクル用作動媒体の混合成分として好適である。

[0015] さらには、このようなハイドロフルオロオレフィン、冷媒成分としてのフルオロオレフィンと同様に、分子構造中に炭素-炭素二重結合を含んでいる。そのため、自然環境中で分解されやすいことから、大気寿命が短く環境負荷が相対的に小さい。

[0016] それゆえ、前記構成によれば、フルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制または緩和できるとともに、冷凍サイクル用作動媒体のエネルギー効率を良好なものにでき、さらには、環境負荷のより一層の軽減を図ることができる。

[0017] また、本開示には、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体を用いて構成される冷凍サイクルシステムも含まれる。

[0018] 本発明の上記目的、他の目的、特徴、および利点は、添付図面参照の下、以下の好適な実施態様の詳細な説明から明らかにされる。

### 発明の効果

[0019] 本発明では、以上の構成により冷媒成分としてフルオロオレフィンを含むとともに不均化抑制剤を含む冷凍サイクル用作動媒体において、環境負荷のより一層の軽減を図ることができる、という効果を奏する。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1A・図1Bは、本開示の実施の一形態に係る冷凍サイクルシステムの一例を示す模式的ブロック図である。

### 発明を実施するための形態

[0021] 本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、冷媒成分として、不均化反応が生じるフルオロオレフィンを含むとともに、前記フルオロオレフィンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、当該フルオロオレフィンとは異なる炭素数3以上のハイドロフルオロオレフィンを含む構成である。

[0022] 前記構成によれば、不均化反応が生じるフルオロオレフィンを含む冷

凍サイクル用作動媒体において、不均化抑制剤として、少なくとも、冷媒成分とは異なる炭素数3以上のハイドロフルオロオレフィン含有している。このようなハイドロフルオロオレフィンは、フルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制または緩和することができる。

[0023] しかも、このようなハイドロフルオロオレフィンは、冷媒成分として利用可能である。そのため、フルオロオレフィンと遜色ない良好な熱容量を有し、フルオロオレフィンに混合させやすいことから、冷凍サイクル用作動媒体の混合成分として好適である。

[0024] さらには、このようなハイドロフルオロオレフィンは、冷媒成分としてのフルオロオレフィンと同様に、分子構造中に炭素-炭素二重結合を含んでいる。そのため、自然環境中で分解されやすいことから、大気寿命が短く環境負荷が相対的に小さい。

[0025] それゆえ、前記構成によれば、フルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制または緩和できるとともに、冷凍サイクル用作動媒体のエネルギー効率を良好なものにでき、さらには、環境負荷のより一層の軽減を図ることができる。

[0026] 前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハイドロフルオロオレフィンは、分子構造中にパーフルオロメチル基 ( $-CF_3$ ) およびパーフルオロメチレン基 ( $-CF_2-$ ) を有さない構成であってもよい。

[0027] また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハイドロフルオロオレフィンは、分子構造中に、メチル基 ( $-CH_3$ )、フルオロメチル基 ( $-CH_2F$ )、ジフルオロメチル基 ( $-CHF_2$ ) の少なくともいずれか1つを有する構成であってもよい。

[0028] また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハイドロフルオロオレフィンは、沸点が $0^{\circ}C$ 以下である構成であってもよい。

[0029] また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハイドロフルオロオレフィンは、2, 3, 3-トリフルオロプロペン ( $HF01243yf$ ,  $CF_2H-CF=CH_2$ )、1, 1-ジフルオロプロペン ( $HF01252$

z c,  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}_2$ )、2-フルオロプロペン ( $\text{HFO1261yf}$ ,  $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}_2$ )、または3-フルオロプロペン ( $\text{HFO1261zf}$ ,  $\text{CFH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) である構成であってもよい。

[0030] また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記不均化反応が生じるフルオロオレフィンが、1, 1, 2-トリフルオロエチレンまたはジフルオロエチレンである構成であってもよい。

[0031] また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、冷媒成分として、さらにジフルオロメタン (R32) を含有する構成であってもよい。

[0032] また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハイドロフルオロオレフィンを主不均化抑制剤としたときに、前記不均化抑制剤として、さらに、(i) 炭素数が1または2であってハロゲン原子が全てフッ素の場合を除くハロアルカン、(ii) 沸点が $0^\circ\text{C}$ 以下の炭素数1~3のフルオロアルカン(ただし、ジフルオロメタンを除く。)、および(iii) 炭素数2~5の飽和炭化水素からなる群より選択される、少なくとも1種の副不均化抑制剤を含有する構成であってもよい。

[0033] また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を100質量%としたときに、前記ハイドロフルオロオレフィンの含有量は50質量%以下である構成であってもよい。

[0034] また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を100質量%としたときに、前記ジフルオロメタンの含有量は30質量%以下である構成であってもよい。

[0035] また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を100質量%としたときに、前記副不均化抑制剤の含有量は10質量%以下である構成であってもよい。

[0036] また、本開示には、前記のいずれかの構成の冷凍サイクル用作動媒体を用いて構成される冷凍サイクルシステムも含まれる。

[0037] 以下、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体の代表的な実施の形態、並びに、その代表的な利用形態等について具体的に説明する。

## [0038] [冷媒成分]

本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、冷媒成分として、少なくとも不均化反応が生じるフルオロオレフィン（フルオロアルケン）が用いられる。

[0039] このような、不均化反応が生じるフルオロオレフィンとしては、具体的には、例えば、1, 1, 2-トリフルオロエチレン ( $\text{CF}_2 = \text{CHF}$ , HFO 1123)、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン ( $\text{CHF} = \text{CHF}$  (E), HFO 1132 (E))、シス-1, 2-ジフルオロエチレン ( $\text{CHF} = \text{CHF}$  (Z), HFO 1132 (Z))、1, 1-ジフルオロエチレン ( $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ , HFO 1132 a)、テトラフルオロエチレン ( $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ , FO 1114) 等が挙げられるが特に限定されない。これらフルオロオレフィンは1種類のみを冷媒成分として用いてもよいし、2種類以上を組み合わせる冷媒成分として用いてもよい。

[0040] これらフルオロオレフィンは、骨格となるエチレン構造すなわち炭素原子と炭素原子との二重結合を有し、一方の炭素原子に結合する2つの水素原子のうち少なくとも1つがフッ素原子に置換されているか、両方の炭素原子に結合する2つの水素原子のうち少なくとも1つがフッ素原子に置換されている化学構造を有している。なお、フルオロオレフィンにおいては、一部の水素原子が他の原子または他の置換基に置換されてもよい。

[0041] 例えば、1, 1, 2-トリフルオロエチレンは、エチレン構造の一方の炭素原子（1位の炭素原子）に結合する2つの水素原子がいずれもフッ素原子に置換され、他方の炭素原子（2位の炭素原子）に結合する2つの水素原子のうち一方がフッ素原子に置換されている構造を有している。

[0042] あるいは、トランス-1, 2-ジフルオロエチレンは、エチレン構造の1位の炭素原子に結合する2つの水素原子のうち一方がフッ素原子に置換され、2位の炭素原子に結合する2つの水素原子のうち、1位の炭素原子から見て、隣り合う位置ではなく二重結合を挟んで対向する位置の水素原子のみがフッ素原子に置換された構造を有している。

[0043] このようなフルオロオレフィンは、前記の通り、エチレン骨格すなわち炭

素-炭素二重結合を含むため、この二重結合が分解されやすい。すなわち、大気中のオゾンは、光化学反応によってヒドロキシルラジカル（OHラジカル）を生成するが、このヒドロキシルラジカルは二重結合に対して付加反応を起こすことができるので、フルオロオレフィン分解されやすくなる。そのため、フルオロオレフィンは、オゾン層破壊および地球温暖化への影響が少ないものとなっている。

[0044] 本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、冷媒成分として、フルオロオレフィン以外に、ジフルオロメタン（HFC 32，R 32，化学式： $\text{CH}_2\text{F}_2$ ）を含有してもよい。この場合、フルオロオレフィンを、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体における冷媒成分の「主成分（主冷媒成分）」とすれば、ジフルオロメタンは、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体における冷媒成分の「副成分（副冷媒成分）」と位置づけられる。

[0045] ジフルオロメタンは、前述したように、これまで用いられてきたHCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）に比較して、オゾン層破壊係数（ODP）が0であり、良好な冷媒性能を有している。

[0046] また、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体においては、冷媒成分として、主冷媒成分であるフルオロオレフィンおよび副冷媒成分であるジフルオロメタン以外に「他の冷媒成分」を含有してもよい。代表的な他の冷媒成分としては、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のハイドロフルオロカーボン（HFC）；モノフルオロプロペン、トリフルオロプロペン、テトラフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、ヘキサフルオロブテン等のハイドロフルオロオレフィン（HFO）等を挙げることができるが、特に限定されない。

[0047] これらHFCまたはHFOは、いずれもオゾン層破壊および地球温暖化への影響が少ないものとして知られているため、フルオロオレフィン、あるいは、フルオロオレフィンおよびジフルオロメタンとともに冷媒成分として併

用することができる。前述した他の冷媒成分は、1種類のみ併用してもよいし2種類以上を適宜組み合わせ併用してもよい。

[0048] ここで、フルオロオレフィンは、前述した良好な分解性により急激な不均化反応を引き起こすことも知られている。フルオロオレフィンの代表的な一例として、1, 1, 2-トリフルオロエチレンを代表例に挙げて説明すると、この不均化反応では、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの分子が分解する自己分解反応が発生するとともに、この自己分解反応に続いて、分解により生じた炭素が重合して煤となる重合反応等が発生する。高温高压状態において発熱等により活性ラジカルが発生すると、この活性ラジカルと1, 1, 2-トリフルオロエチレンとが反応して前述した不均化反応が発生する。この不均化反応は発熱を伴うことから、この発熱により活性ラジカルが発生し、さらに、この活性ラジカルにより不均化反応が誘発される。このように、活性ラジカルの発生と不均化反応の発生とが連鎖することで、不均化反応が急激に進行する。

[0049] 本出願人が以前に鋭意検討したところ、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応を誘発する活性ラジカルは、主としてフッ素ラジカル（Fラジカル）、並びに、トリフルオロメチルラジカル（CF<sub>3</sub>ラジカル）、ジフルオロメチレンラジカル（CF<sub>2</sub>ラジカル）等のラジカルであることが明らかとなった。

[0050] そこで、本出願人らは、冷媒成分として、1, 1, 2-トリフルオロエチレン等の不均化反応が生じるフルオロオレフィンとともにジフルオロメタンを併用する条件において、Fラジカル、CF<sub>3</sub>ラジカル、CF<sub>2</sub>ラジカル等を効率よく捕捉することが可能な物質（不均化抑制剤）を冷凍サイクル用作動媒体に添加することで、急激な不均化反応を抑制または緩和することを試みた。その結果、特許文献1～6に開示される不均化抑制剤を添加することにより、好適な不均化抑制剤となり得ることを独自に見出した。

[0051] さらに本発明者らが鋭意検討したところ、前述したフルオロオレフィンとは異なる炭素数3以上のハイドロフルオロオレフィンであれば、当該フルオ

ロオレフィンの不均化反応を有効に抑制できることが新たに見出された。

[0052] [不均化抑制剤]

1. 主不均化抑制剤

本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、主冷媒成分であるフルオロオレフィンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、冷媒成分のフルオロオレフィンとは異なる炭素数3以上のハイドロフルオロオレフィン（HFO）を含有する。

[0053] なお、前述した主冷媒成分であるフルオロオレフィンの中にも、炭素数を除いてハイドロフルオロオレフィンに分類され得る化合物が含まれる。そこで、本実施の形態では、不均化抑制剤としてのハイドロフルオロオレフィンを、説明の便宜上「不均化抑制HFO」と称する。

[0054] また、後述するように、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、不均化抑制HFO以外にも、他の不均化抑制剤を含有してもよい。そこで、本実施の形態では、説明の便宜上、不均化抑制HFOを不均化抑制剤の「主成分（主不均化抑制剤）」とし、不均化抑制HFOを除く他の不均化抑制剤を不均化抑制剤の「副成分（副不均化抑制剤）」とする。

[0055] 本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体において用いられる主不均化抑制剤は、炭素数3以上のハイドロフルオロオレフィン（HFO）であって、冷媒成分のフルオロオレフィンとは異なるものであればよい。

[0056] 前記の通り、本開示で例示する代表的なフルオロオレフィンは、炭素数2のフルオロエチレン（フルオロエテン）であるが、炭素数3以上のフルオロオレフィンも冷媒成分として使用可能であり、このようなフルオロオレフィンの中には、炭素に結合する水素原子がハロゲン原子に全て置換されていないハイドロフルオロオレフィンも含み得る。したがって、本開示で用いられる主不均化抑制剤である不均化抑制HFOは、冷媒成分のフルオロオレフィンと異なる化合物である必要がある。

[0057] 主不均化抑制剤である不均化抑制HFOの具体的な化合物の種類は特に限定されないが、代表的には、分子構造中にパーフルオロメチル基（ $-CF_3$ ）

およびパーフルオロメチレン基 ( $-CF_2-$ ) を有さない化合物を挙げることができる。

[0058] 分子構造中にパーフルオロメチル基またはパーフルオロメチレン基を含む化合物は、近年、世界的に規制が進む P F A S (per-and polyfluoroalkyl substances) に該当すると考えられる。P F A S に該当する H F O の中には、大気中で分解することにより、分解生成物としてトリフルオロ酢酸 (T F A) を生成する。この T F A も P F A S として規制される。つまり、P F A S に該当する化合物は環境負荷の大きい化合物であるといえることができる。

[0059] 主不均化抑制剤である不均化抑制 H F O が、分子構造中にパーフルオロメチル基またはパーフルオロメチレン基を含まない化合物であれば、分解生成物として T F A を生成せず、P F A S 規制の適用を受けないと考えられる。これにより、環境負荷のより一層の軽減を図ることができるだけでなく、主不均化抑制剤として入手し難くなる可能性も回避することができる。

[0060] さらに、不均化抑制 H F O は、分子構造中に、メチル基 ( $-CH_3$ )、フルオロメチル基 ( $-CH_2F$ )、ジフルオロメチル基 ( $-CHF_2$ ) の少なくともいずれか 1 つを有する化合物であってもよい。不均化抑制 H F O が、これらのメチル基またはフルオロメチル基を分子構造中に有することで、フルオロオレフィンの不均化反応をより有効に抑制することができる。

[0061] 主不均化抑制剤である不均化抑制 H F O の具体的な化合物としては、例えば、1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (H F O 1 2 2 5 y c,  $CF_2H-CF=CF_2$ ) 等の H F O 1 2 2 5 系化合物; 1, 1, 3, 3-テトラフルオロプロペン (H F O 1 2 3 4 z c,  $CF_2H-CH=CF_2$ )、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン (H F O 1 2 3 4 y e,  $CF_2H-CF=CFH$ )、1, 1, 2, 3-テトラフルオロプロペン (H F O 1 2 3 4 y c,  $CFH_2-CF=CF_2$ ) 等の H F O 1 2 3 4 系化合物; 1, 3, 3-トリフルオロプロペン (H F O 1 2 4 3 z e,  $CF_2H-CH=CFH$ )、2, 3, 3-トリフルオロプロペン (H F O 1 2 4 3 y f,  $CF_2H-CF=CH_2$ )、1, 1, 3-トリフルオロプロペン (H F O 1 2 4 3 z c,  $CFH_2-CH=$

CF<sub>2</sub>)、1, 2, 3-トリフルオロプロペン (HFO1243ye, CFH<sub>2</sub>-CF=CFH)、1, 1, 2-トリフルオロプロペン (HFO1243yc, CH<sub>3</sub>-CF=CF<sub>2</sub>) 等のHFO1243系化合物; 3, 3-ジフルオロプロペン (HFO1252zf, CF<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)、1, 3-ジフルオロプロペン (HFO1252ze, CFH<sub>2</sub>-CH=CFH)、2, 3-ジフルオロプロペン (HFO1252yf, CFH<sub>2</sub>-CF=CH<sub>2</sub>)、1, 1-ジフルオロプロペン (HFO1252zc, CH<sub>3</sub>-CH=CF<sub>2</sub>)、1, 2-ジフルオロプロペン (HFO1252ye, CH<sub>3</sub>-CF=CFH) 等のHFO1252系化合物; 3-フルオロプロペン (HFO1261zf, CFH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)、2-フルオロプロペン (HFO1261yf, CH<sub>3</sub>-CF=CH<sub>2</sub>)、1-フルオロプロペン (HFO1261ze, CH<sub>3</sub>-CH=CFH) 等のHFO1261系化合物; 等を挙げることができるが、特に限定されない。これら化合物は、1種類のみを主不均化抑制剤として用いてもよいし、2種類以上を組み合わせるとして用いてもよい。

[0062] これら化合物の中でも、2, 3, 3-トリフルオロプロペン (HFO1243yf)、1, 1-ジフルオロプロペン (HFO1252zc)、3-フルオロプロペン (HFO1261zf)、2-フルオロプロペン (HFO1261yf)、または3-フルオロプロペン (HFO1261zf) 等を主不均化抑制剤として、より好適に用いることができ、さらには、2, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-フルオロプロペンを、主不均化抑制剤として特に好適に用いることができる。

[0063] 本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体では、不均化反応が生じるフルオロオレフィンを含む冷凍サイクル用作動媒体において、少なくとも、前述した不均化抑制HFOを主不均化抑制剤として含有している。このような不均化抑制HFOは、フルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制または緩和することができる。

[0064] しかも、このような不均化抑制HFOは、冷媒成分として利用可能である。そのため、フルオロオレフィンと遜色ない良好な熱容量を有し、フルオロ

オレフィンに混合させやすいことから、冷凍サイクル用作動媒体の混合成分として好適である。

[0065] さらに、このような不均化抑制HFOは、冷媒成分としてのフルオロオレフィンと同様に、分子構造中に炭素-炭素二重結合を含んでいる。そのため、自然環境中で分解されやすいことから、大気寿命が短く環境負荷が相対的に小さい。

[0066] それゆえ、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体では、不均化反応が生じるフルオロオレフィンを冷媒成分として含有する構成であっても、不均化反応を抑制または緩和できるとともに、そのエネルギー効率を良好なものにでき、さらには、環境負荷のより一層の軽減を図ることができる。

[0067] 2. 副不均化抑制剤 (i)

本開示においては、副不均化抑制剤としては、まず (i) 炭素数1または2であってハロゲン原子が全てフッ素の場合 (フルオロアルカン) を除くハロアルカンを用いることができる。なお、説明の便宜上、「炭素数1または2であってハロゲン原子が全てフッ素の場合 (フルオロアルカン) を除くハロアルカン」を、単に「(i) ハロアルカン」と称する。このように、主不均化抑制剤である不均化抑制HFOと、副不均化抑制剤としての (i) ハロアルカンとを併用することで、より少ない量であっても不均化反応の抑制または進行の緩和を実現することが可能になる。

[0068] 本開示において副不均化抑制剤として用いられる (i) ハロアルカンは、炭素数1または2であってハロゲン原子が全てフッ素の場合 (フルオロアルカン) を除くものであればよい。より具体的には、炭素数2のハロアルカンすなわちハロエタン (ハロゲン化エタン) と、炭素数1のハロアルカンすなわちハロメタン (ハロゲン化メタン) を挙げることができる。不均化抑制剤としては、前述した飽和炭化水素とともにハロエタンまたはハロメタンのいずれかが併用されればよいが、ハロエタンおよびハロメタンの双方が併用されてもよい。

[0069] 副不均化抑制剤として用いられる (i) ハロアルカンのうちのハロエタン

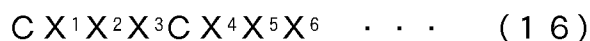
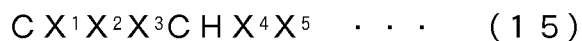
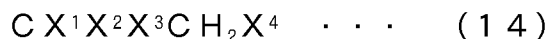
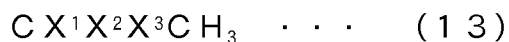
は、具体的には、次に示す式（１）構造を有するものであればよい。



[0070] ただし、式（１）におけるXは、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）、ヨウ素（I）からなる群より選択されるハロゲン原子であり、mは0以上の整数であるとともにnは1以上の整数であり、さらに、mおよびnの和は6であり、nが2以上のときXは同一または異なる種類のハロゲン原子である。

[0071] つまり、式（１）に示すハロエタンは、次式（１１）に示すモノハロエタン、次式（１２）に示すジハロエタン、次式（１３）に示すトリハロエタン、次式（１４）に示すテトラハロエタン、次式（１５）に示すペンタハロエタン、および次式（１６）に示すヘキサハロエタンの少なくともいずれかであればよい。

[0072] これら式（１１）～（１６）に示すハロエタンにおける $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、および $X^6$ は、それぞれ独立して1個のハロゲン原子を示している。それゆえ、 $X^1 \sim X^6$ は、互いに異なる種類のハロゲン原子であってもよいし、少なくとも2個以上が同一種類で他が異なる種類のハロゲン原子であってもよいし、全てが同一種類のハロゲン原子であってもよい。



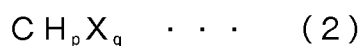
[0073] ただし、前記式（１）に示すハロエタンからは、XがFのみで構成されたものは除かれる。これは、XがFのみで構成されたハロエタンは、後述する副不均化抑制剤（i i）として用いられる炭素数1～3のフルオロアルカン（炭素数2のフルオロアルカンすなわちフルオロエタン）に該当するためである。

[0074] 式(1)に示すハロエタンにおいては、ハロゲン原子Xは、前記の通り、F、Cl、Br、およびIの少なくともいずれかであればよい(ただしFのみの場合を除く)が、中でもハロゲン原子XがFおよびI、もしくは、ハロゲン原子XがIであることが好ましい。式(1)に示すハロエタンがClおよび/またはBrを含む場合、オゾン層破壊係数(ODP)が高くなる傾向にあるため、入手性または取扱性について制限される可能性がある。また、ハロゲン原子Xの種類によらず、式(1)に示すハロエタンの中には、オゾン層破壊係数(ODP)およびまたは地球温暖化係数(GWP)が相対的に大きい化合物も含まれる。

[0075] ただし、本開示にかかる冷凍サイクル用作動媒体では、主不均化抑制剤が不均化抑制HFOであるため、後述するように、副不均化抑制剤としてのハロエタンの添加量は相対的に少量となる。複数種類の不均化抑制剤を併用した場合であっても、不均化抑制剤の全体の添加量は冷媒成分に比べて十分に少ない。そのため、ODPまたはGWPが相対的に大きいハロエタンが用いられても、環境に有意な影響を与えることはない。

[0076] 式(1)に示す具体的なハロエタンは特に限定されないが、例えば、1,1,1-トリフルオロ-2-ヨードエタン(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I)、モノヨードエタン(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I)、モノブromoエタン(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br)、1,1,1-トリヨードエタン(CH<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>)等が挙げられる。これらハロエタンは1種類のみが用いられてもよいし2種類以上が適宜組み合わせられて用いられてもよい。これらの中でも、入手性、ODPの値、取扱性等を考慮すれば、1,1,1-トリフルオロ-2-ヨードエタン(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I)を特に好ましく用いることができる。

[0077] 副不均化抑制剤として用いられる(i)ハロアルカンのうちハロメタンは、具体的には、次に示す式(2)の構造を有するものであればよい。



[0078] ただし、式(2)におけるXは、F、Cl、Br、Iからなる群より選択されるハロゲン原子であり、pは0以上の整数であるとともにqは1以上の

整数であり、さらに、 $p$ および $q$ の和は4であり、 $q$ が2以上のとき $X$ は同一または異なる種類のハロゲン原子である。

[0079] つまり、式(2)に示すハロメタンは、次式(21)に示すモノハロメタン、次式(22)に示すジハロメタン、次式(23)に示すトリハロメタン、および次式(24)に示すテトラハロメタンの少なくともいずれかであればよい。これら式(21)～(24)に示すハロメタンにおける $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、および $X^4$ は、前述したハロエタンと同様に、それぞれ独立して1個のハロゲン原子を示している。それゆえ、 $X^1 \sim X^4$ は、互いに異なる種類のハロゲン原子であってもよいし、少なくとも2個以上が同一種類で他が異なる種類のハロゲン原子であってもよいし、全てが同一種類のハロゲン原子であってもよい。



[0080] ただし、前記式(2)に示すハロメタンからは、 $X$ がFのみで構成されたものは除かれる。これは、 $X$ がFのみで構成されたハロメタンは、後述する副不均化抑制剤(i i)として用いられる炭素数1～3のフルオロアルカン(炭素数2のフルオロアルカンすなわちフルオロエタン)に該当するためである。

[0081] 式(2)に示すハロメタンとしては、具体的には、例えば、(モノ)ヨードメタン( $\text{CH}_3\text{I}$ )、ジヨードメタン( $\text{CH}_2\text{I}_2$ )、ジブロモメタン( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ )、ブロモメタン( $\text{CH}_3\text{Br}$ )、ジクロロメタン( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、クロロヨードメタン( $\text{CH}_2\text{ClI}$ )、ジブロモクロロメタン( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )、四ヨウ化メタン( $\text{CI}_4$ )、四臭化炭素( $\text{CBr}_4$ )、ブロモトリクロロメタン( $\text{CBrCl}_3$ )、ジブロモジクロロメタン( $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ )、トリブロモフルオロメタン( $\text{CBr}_3\text{F}$ )、ジフルオロヨードメタン( $\text{CHF}_2\text{I}$ )、フルオロジヨードメタン( $\text{CHFCl}_2$ )、ジフルオロジヨードメタン( $\text{CF}_2$

$l_2$ )、ジブロモジフルオロメタン ( $CB r_2 F_2$ )、トリフルオロヨードメタン ( $CF_3 I$ ) 等が挙げられるが、特に限定されない。これらハロメタンは、1種類のみが用いられてもよいし2種類以上が適宜組み合わせられて用いられてもよい。

[0082] これらの中でも、より好ましいハロメタンとしては、例えば、ハロゲン原子Xに臭素が含まれているものを挙げることができ、より好ましいハロメタンとしては、ジブロモメタン ( $CH_2 B r_2$ )、ブロモメタン ( $CH_3 B r$ )、ジブロモジクロロメタン ( $CB r_2 C l_2$ )、ジフルオロヨードメタン ( $CHF_2 I$ )、またはトリフルオロヨードメタン ( $CF_3 I$ ) 等を挙げることができ、特に好ましいハロメタンとしては、ジフルオロヨードメタン ( $CHF_2 I$ ) を挙げることができる。

[0083] 3. 副不均化抑制剤 (i i)

本開示においては、副不均化抑制剤としては、(i i) 沸点が $0^{\circ}C$ 以下の炭素数1~3のフルオロアルカン(ただし、ジフルオロメタンを除く。)を用いることができる。ここでいう「炭素数1~3のフルオロアルカン」とは、炭素数1~3のアルカンに含まれる水素原子の少なくとも1つがフッ素に置換されたものであるということができる。

[0084] なお、説明の便宜上、「沸点が $0^{\circ}C$ 以下の炭素数1~3のフルオロアルカン(ただし、ジフルオロメタンを除く。)]を、単に「(i i)フルオロアルカン」と称する。このように、主不均化抑制剤である不均化抑制HFOと、副不均化抑制剤としての(i i)フルオロアルカンとを併用することで、より少ない量であっても不均化反応の抑制または進行の緩和を実現することが可能になる。

[0085] このような(i i)フルオロアルカンとしては、具体的には、例えば、フルオロメタン(沸点 $-78.2^{\circ}C$ )、ジフルオロメタン(沸点 $-51.6^{\circ}C$ )、トリフルオロメタン(沸点 $-84.4^{\circ}C$ )、テトラフルオロメタン(沸点 $-127.8^{\circ}C$ )等のフルオロメタン類；フルオロエタン(沸点 $-37.1^{\circ}C$ )、1,1-ジフルオロエタン(沸点 $-24.7^{\circ}C$ )、1,1,1-ト

リフルオロエタン（沸点−47.2℃）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（沸点−26.3℃）、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン（沸点−48.5℃）等のフルオロエタン類；1-フルオロプロパン（沸点−2.5℃）、2-フルオロプロパン（沸点−10.0℃）、2, 2-ジフルオロプロパン（沸点−1.0℃）、1, 1, 1-トリフルオロプロパン（沸点−12.0℃）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロパン（沸点−0.8℃）、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン（沸点−1.4℃）等のフルオロプロパン類；等を挙げることができる。これら（i i）フルオロアルカンは1種類のみを副不均化抑制剤として用いてもよいし、2種類以上を組み合わせるとして副不均化抑制剤として用いてもよい。

[0086] これら（i i）フルオロアルカンの中でも特に代表的な化合物としては、炭素数2または炭素数3のフルオロアルカン、すなわち、フルオロエタン（炭素数2）またはフルオロプロパン（炭素数3）を挙げることができる。これら中でも特に代表的な（i i）フルオロアルカンとしては、フルオロプロパンを挙げることができる。

[0087] 本開示において副不均化抑制剤として使用可能なフルオロエタンは、炭素数2のアルカンであるエタンの1つ以上の水素原子がフッ素原子に置換されているものであり、かつ、沸点が0℃以下であればよい。同様に、本開示において副不均化抑制剤として使用可能なフルオロプロパンは、炭素数3のアルカンであるプロパンの1つ以上の水素原子がフッ素原子に置換されているものであり、かつ、沸点が0℃以下であればよい。

[0088] また、本開示においては、フルオロエタンのみが副不均化抑制剤である（i i）フルオロアルカンとして用いられてもよいし、フルオロプロパンのみが副不均化抑制剤である（i i）フルオロアルカンとして用いられてもよいし、フルオロエタンおよびフルオロプロパンが組み合わせられて（i i）フルオロアルカンとして用いられてもよい。フルオロエタンまたはフルオロプロパンのみが副不均化抑制剤として用いられる場合、例えば、2種類以上のフルオロエタンまたは2種類以上のフルオロプロパンが用いられてもよい。

同様に、フルオロエタンまたはフルオロプロパンを組み合わせる場合でも、これらがそれぞれ1種類のみであってもよいし、少なくとも一方が2種類以上であってもよい。炭素数1のフルオロメタンを副不均化抑制剤として併用する場合も同様である。

[0089] 本開示においては、副不均化抑制剤としての(i i)フルオロアルカンは、主冷媒成分であるフルオロオレフィン、並びに、主不均化抑制剤である不均化抑制HFOとともに冷凍サイクル用作動媒体として用いられる。冷媒成分および不均化抑制剤を含有する冷凍サイクル用作動媒体は、基本的には通常温度範囲で気体であるので、その沸点は0℃以下である必要がある。

[0090] 例えば、1, 2-ジフルオロエタン(沸点31℃)、1, 1, 2-トリフルオロエタン(沸点5℃)、1, 3-ジフルオロプロパン(沸点40~42℃)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(沸点15.3℃)、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン(沸点25~26℃)等は、いずれも沸点が0℃を超えるため、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体においては、副不均化抑制剤として用いることができない。

[0091] さらに、本開示においては、副不均化抑制剤である(i i)フルオロアルカンには、ジフルオロメタンは含まれない。ジフルオロメタンの沸点は-51.7℃であり、炭素数1のフルオロアルカンすなわちフルオロメタンに該当する。しかしながら、前記の通り、ジフルオロメタンは、主冷媒成分であるフルオロオレフィンと併用される副冷媒成分であるため、本開示では、副不均化抑制剤としての(i i)フルオロアルカンからはジフルオロメタンは除かれる。

[0092] 加えて、例えば、特許文献4、特許文献5の比較例の結果からも明らかなように、副冷媒成分であるジフルオロメタンには、1, 1, 2-トリフルオロエチレン等のフルオロオレフィンにおいて不均化反応を抑制する作用効果を有していないと考えられる。この観点からも、ジフルオロメタンは、副不均化抑制剤としての(i i)フルオロアルカンからは除かれる。

[0093] 4. 副不均化抑制剤(i i i)

本開示においては、副不均化抑制剤としては、(iii)炭素数2～5の飽和炭化水素を用いることができる。なお、説明の便宜上、「炭素数2～5の飽和炭化水素」を、単に「(iii)アルカン」と称する。このように、主不均化抑制剤である不均化抑制HFOと、副不均化抑制剤としての(iii)アルカンとを併用することで、より少ない量であっても不均化反応の抑制または進行の緩和を実現することが可能になる。

[0094] (iii)アルカンとしては、具体的には、エタン、n-プロパン、シクロプロパン、n-ブタン、シクロブタン、イソブタン(2-メチルプロパン)、メチルシクロプロパン、n-ペンタン、イソペンタン(2-メチルブタン)、ネオペンタン(2,2-ジメチルプロパン)、メチルシクロブタン等が挙げられる。これら(iii)アルカンは1種類のみ用いられてもよいし、2種類以上が適宜組み合わせられて用いられてもよい。これら(iii)アルカンの中でも代表的にはn-プロパンを挙げることができる。

[0095] これら(iii)アルカンは、いずれも常温で気体であり(n-ペンタンおよびメチルシクロブタンの沸点が約36℃で最も高く、これら以外の炭化水素の沸点は36℃未満)、冷凍サイクル用作動媒体の成分として良好に混合することができる。炭素数6以上の飽和炭化水素は、常温で液体であり、冷凍サイクル用作動媒体の成分として混合することが難しいため、副不均化抑制剤としての(iii)アルカンとしては好ましくない。また、炭素数1の飽和炭化水素すなわちメタンは、地球温暖化係数(GWP)が大きいため好ましくない。なお、(iii)アルカンに該当する飽和炭化水素のうち、シクロペンタンは、沸点が49℃であり常温で液体であるが、条件次第では、副不均化抑制剤として使用可能である。

[0096] なお、本開示では、副不均化抑制剤としては、(i)ハロアルカン、(ii)フルオロアルカン、または(iii)アルカンのみが用いられてもよいが、これらが適宜組み合わせられて用いられてもよい。すなわち、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体では、副不均化抑制剤として、(i)ハロアルカン、(ii)フルオロアルカン、および(iii)アルカンからなる群より選

択される、少なくとも1種の化合物を、主不均化抑制剤である不均化抑制HFOとともに併用することができる。

[0097] したがって、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体では、副不均化抑制剤としては、(i) ハロアルカン、(ii) フルオロアルカン、(iii) アルカンのいずれか1種に該当する化合物を1種類のみ副不均化抑制剤として用いてもよいし、(i) ハロアルカン、(ii) フルオロアルカン、(iii) アルカンのいずれか1種に該当する化合物を複数種類組み合わせる副不均化抑制剤として用いてもよいし、(i) ハロアルカン、(ii) フルオロアルカン、および(iii) アルカンのうち2種または3種に該当する化合物を、それぞれ1種類ずつ組み合わせる副不均化抑制剤として用いてもよいし、(i) ハロアルカン、(ii) フルオロアルカン、および(iii) アルカンのうち2種または3種に該当する化合物を、それぞれ複数種類組み合わせる副不均化抑制剤として用いてもよいし、(i) ハロアルカン、(ii) フルオロアルカン、および(iii) アルカンのうちいずれか1種または2種に該当する化合物を1種類のみ、いずれか2種または1種に該当する化合物を複数種類選択して、これらを組み合わせる副不均化抑制剤として用いてもよい。

[0098] [不均化抑制剤の含有量]

次に、前述した不均化抑制剤の含有量(添加量)について具体的に説明する。本開示にかかる冷凍サイクル用作動媒体では、前記の通り、主不均化抑制剤として、不均化抑制HFOを用いるとともに、副不均化抑制剤として、(i) ハロアルカン、(ii) フルオロアルカン、および(iii) アルカンからなる群より選択される、少なくとも1種の化合物を併用することができる。

[0099] ここで、冷媒成分および不均化抑制剤の全量を便宜上「冷媒関係成分全量」として、この冷媒関係成分全量を100質量%としたときに、不均化抑制剤の添加量(含有量)の上限は、特に限定されないものの、冷媒関係成分全量の50質量%以下であればよく、40質量%以下であってもよく、30質

量%以下であってもよく、20質量%以下であってもよく、15質量%以下であってもよい。

[0100] これは、不均化抑制剤の含有量が冷媒関係成分全量の50質量%を超えると、冷凍サイクル用作動媒体として見たときに、不均化抑制剤の含有量が多くなり過ぎて、「冷媒」として良好な物性を発揮できなくなる可能性があるためである。もちろん、冷凍サイクル用作動媒体の組成によっては、冷媒関係成分全量の50質量%以上を添加してよいことは言うまでもない。

[0101] 不均化抑制剤として、主不均化抑制剤である不均化抑制HFOのみを用いる場合（不均化抑制HFOを1種類のみ用いる場合も2種類以上併用する場合も含む）には、その含有量は特に限定されないが、冷媒関係成分全量の50質量%以下であればよく、30質量%以下であってもよく、20質量%以下であってもよく、10質量%以下であってもよい。

[0102] 不均化抑制HFOの含有量は、基本的には多いほどフルオロオレフィンの不均化反応を抑制する効果を得やすくなる。しかしながら、前記の通り、不均化抑制剤の含有量が多くなりすぎると、冷凍サイクル用作動媒体が「冷媒」として良好な物性を発揮できなくなる可能性がある。ただし、不均化抑制HFOは、それ自体が冷媒成分として利用可能であるため、副不均化抑制剤等とは異なり、相対的に多くの不均化抑制HFOを含有させても、冷凍サイクル用作動媒体として利用可能となる。そのため、不均化抑制HFOの含有量の上限は50質量%以下であっても、フルオロオレフィンの不均化反応の抑制効果と、冷凍サイクル用作動媒体の良好な物性（冷媒としての性能）とを良好に両立することができる。

[0103] 諸条件にもよるが、不均化抑制HFOの含有量が30質量%以下、20質量%以下または15質量%以下であれば、冷凍サイクル用作動媒体が高温高圧条件に曝されても、相対的に少ない量でフルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制できる。しかも、含有量が30質量%以下、20質量%以下または15質量%以下であれば、全体的に不均化抑制剤の含有量が低減できるので、冷凍サイクル用作動媒体の冷媒としての性能をより良好なものとする

ことができる。

- [0104] また、諸条件にもよるが、不均化抑制H F Oの含有量が10質量%以下であれば、より少ない量でフルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制できるとともに、冷凍サイクル用作動媒体の冷媒としての性能をさらに良好なものとすることができ、加えて、冷凍サイクル用作動媒体の燃焼性をより一層低く抑えることが可能となる。
- [0105] 不均化抑制剤として、主不均化抑制剤である不均化抑制H F Oとともに、副不均化抑制剤として、(i) ハロアルカン、(ii) フルオロアルカン、および(iii) アルカンの少なくともいずれかを併用する場合、その含有量は特に限定されないが、これら副不均化抑制剤の総量が、冷媒関係成分全量の10質量%以下であればよく、5質量%以下であってもよいし、3質量%以下であってもよいし、1質量%以下であってもよい。
- [0106] 副不均化抑制剤の含有量は、不均化抑制H F Oと同様に、基本的には多いほどフルオロオレフィンの不均化反応を抑制する効果を得やすくなる。しかしながら、前記の通り、不均化抑制剤の含有量が多くなりすぎると、冷凍サイクル用作動媒体が「冷媒」として良好な物性を発揮できなくなる可能性がある。
- [0107] 諸条件にもよるが、副不均化抑制剤の含有量が5質量%以下または3質量%以下であれば、冷凍サイクル用作動媒体が高温高圧条件に曝されても、相対的に少ない量でフルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制できる。しかも、含有量が5質量%以下または3質量%以下であれば、全体的に不均化抑制剤の含有量が低減できるので、冷凍サイクル用作動媒体の冷媒としての性能をより良好なものとするすることができる。
- [0108] 諸条件にもよるが、副不均化抑制剤の含有量が1質量%以下であれば、特に不均化抑制H F Oと組み合わせた場合に、冷凍サイクル用作動媒体が高温高圧条件に曝されても、相対的に少ない量でフルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制できる。また、含有量が1質量%以下であれば、全体的に不均化抑制剤の含有量が低減できるので、冷凍サイクル用作動媒体の冷媒とし

での性能をより良好なものとすることができる。

[0109] 不均化抑制剤としては、主不均化抑制剤である不均化抑制HFOと、副不均化抑制剤（（i）ハロアルカン、（ii）フルオロアルカン、および（iii）アルカンの少なくともいずれか）とを併用した場合には、これらの混合比については特に限定されず、前述した含有量の上限値を適用することができる。前記の通り、冷媒関係成分全量を100質量%としたときに、このうちの不均化抑制剤の全量の好ましい含有量として40質量%以下を挙げることができる。そのため、この範囲内で不均化抑制HFOおよび副不均化抑制剤が適当な混合比で併用されていればよい。

[0110] また、不均化抑制剤の含有量の下限值については特に限定されないが、代表的な下限値として、冷媒関係成分全量の1.2質量%以上を挙げることができる。不均化抑制剤として副不均化抑制剤を用いる場合の上限値として1質量%を挙げているが、本開示では、ハロアルカンは不均化抑制HFOとの併用が前提であるため、不均化抑制剤の総含有量（主不均化抑制剤としての不均化抑制HFOの含有量および副不均化抑制剤の含有量の総量）の下限が1.2質量%以上であればよい。

[0111] 諸条件によっては、不均化抑制剤の全量（総含有量）が1.2質量%未満であっても、不均化反応の抑制等の効果を得ることは可能である。しかしながら、不均化抑制剤の全量が1.2質量%以上であれば、不均化反応の抑制等の効果をより好適に実現することができる。したがって、本開示においては、不均化抑制剤の含有量のより好ましい範囲としては、冷媒関係成分全量の1.2質量%以上40質量%以下の範囲内を挙げることができる。

[0112] また、一般的には、冷凍サイクル用作動媒体において、冷媒成分に含まれる不純物は2～3質量%以下であることが多い。例えば、代表的なフルオロオレフィンである1,1,2-トリフルオロエチレンの市販品の純度は97質量%程度のものが知られている。当該市販品に含まれる不純物としては、合成原料の残部または副生物が挙げられ、これら不純物が3質量%未満で含有されている。本開示では、不均化抑制剤の含有量の下限としては、市販品

の不純物の含有量以上、すなわち3質量%以上であってもよい。

[0113] ここで、副不均化抑制剤のうち(iii)アルカンの含有量については、前記の通り10質量%以下を上限值とすればよく、5質量%以下または3質量%以下であってもよいが、(iii)アルカンがn-プロパンである場合には、8.5質量%以下を上限值としてもよいし、7.5質量%以下を上限值としてもよい。

[0114] 一方、(iii)アルカンの下限値については特に限定されないものの、(iii)アルカンがn-プロパンである場合には、5.0質量%以上を下限値としてもよいし、2.0質量%以上を下限値としてもよいし、1.0質量%を下限値としてもよいし、0.6質量%以上を下限値としてもよい。

[0115] (iii)アルカンは、冷媒成分としても用いることができるが、冷媒成分としてではなく、主不均化抑制剤(不均化抑制HFO)とともに副不均化抑制剤として用いる場合には、冷凍サイクル用作動媒体中の冷媒成分としての含有量よりも相対的に少量で不均化反応の抑制する効果を発揮することができる。諸条件にもよるが、(iii)アルカンがn-プロパンである場合には、前記の上限值または下限値の組み合わせを選択することにより、良好な不均化反応の抑制効果を発揮することができる。

[0116] なお、不均化抑制剤の添加量は諸条件に応じて調整することができるため必ずしも特定し得るものではない。それゆえ、前述した不均化抑制剤の含有量の上限值または下限値等は、飽くまで代表的な好ましい一例を挙げたものである。

[0117] 冷凍サイクル用作動媒体における副冷媒成分であるジフルオロメタンの含有量も特に限定されない。前記の通り、本開示では、フルオロオレフィンが主冷媒成分であるため、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体では、フルオロオレフィンの含有量がジフルオロメタンの含有量よりも多ければよい。

[0118] ただし、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体においては、GWPをなるべく小さくすることが重要となる。具体的には、GWPは200以下であることが望ましく( $GWP \leq 200$ )、150以下であることがより望ましい

( $GWP \leq 150$ )。冷媒成分として、フルオロオレフィンおよびジフルオロメタンを併用する観点では、ジフルオロメタンの含有量の上限値は、冷媒関係成分全量の30質量%以下であればよく、25質量%以下であってもよく、20質量%以下であってもよい。

[0119] ジフルオロメタンの含有量が30質量%以下であれば、冷凍サイクル用作動媒体のGWPを200以下とすることができ、20質量%以下であれば、冷凍サイクル用作動媒体のGWPを150以下とすることができる。なお、ジフルオロメタンの下限値については特に限定されない。本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体では、ジフルオロメタンは含有しなくてもよいため、その含有量は、0質量%以上であればよい。

[0120] [併用し得る他の成分]

本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、冷凍サイクルシステムで用いられるため、冷凍サイクルシステムが備える圧縮機を潤滑する潤滑油（冷凍機油）と併用することができる。

[0121] 本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、前述したように、主冷媒成分として、不均化反応が生じるフルオロオレフィン（例えば、1, 1, 2-トリフルオロエチレン等）を用い、必要に応じて副冷媒成分であるジフルオロメタンを併用するとともに、不均化抑制剤として少なくとも不均化抑制HFO（主不均化抑制剤）を用いればよいが、さらに、冷凍サイクル用作動媒体を潤滑油と併用する場合には、冷媒成分、不均化抑制剤、および潤滑油成分、並びに他の成分により作動媒体含有組成物が構成されていると見なすことができる。なお、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体においては、不均化抑制剤は、通常、冷媒成分に混合されるが、状況に応じて潤滑油成分に混合されてもよい。

[0122] 作動媒体含有組成物に含まれる（冷凍サイクル用作動媒体とともに併用される）潤滑油成分は、冷凍サイクルシステムで公知の各種潤滑油を好適に用いることができる。具体的な潤滑油としては、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油、グリコール系潤滑油、アルキルベンゼン系潤滑油、フッ素系潤滑

油、鉱物油、炭化水素系合成油等を挙げることができるが、特に限定されない。これら潤滑油は、1種類のみが用いられてもよいし、2種類以上が適宜組み合わせられて用いられてもよい。

[0123] また、作動媒体含有組成物には、不均化抑制剤以外の公知の各種添加剤が添加されてもよい。具体的な添加剤としては、酸化防止剤、水分捕捉剤、金属不活性化剤、摩耗防止剤、消泡剤等が挙げられるが、特に限定されない。酸化防止剤は、冷媒成分もしくは潤滑油の熱安定性、耐酸化性、化学的安定性等を改善するために用いられる。水分捕捉剤は、冷凍サイクルシステム内に水分が浸入した場合に当該水分を除去し、特に潤滑油の性質変化を抑制するために用いられる。金属不活性化剤は、金属成分の触媒作用による化学反応を抑制または防止するために用いられる。摩耗防止剤は、圧縮機内の摺動部分における摩耗、特に圧力の高い運転時の摩耗を軽減するために用いられる。消泡剤は、特に潤滑油に気泡が発生することを抑制するために用いられる。

[0124] これら添加剤の具体的な種類は特に限定されず、諸条件に応じて公知の化合物等を好適に用いることができる。また、これら添加剤としては、1種類の化合物等のみが用いられてもよいし2種類以上の化合物等が適宜組み合わせられて用いられてもよい。さらに、これら添加剤の添加量も特に限定されず、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体、もしくは、これを含有する作動媒体含有組成物の性質を損なわない限り、公知の範囲内で添加することができる。

[0125] なお、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、他の成分を含有しないものであってもよい。例えば、冷媒成分として、フルオロオレフィンのうち1, 1, 2-トリフルオロエチレンを用い、不均化抑制剤として不均化抑制HFOのみを用いる冷凍サイクル用作動媒体を挙げることができる。あるいは、冷媒成分として1, 1, 2-トリフルオロエチレンとジフルオロメタンとを用い、不均化抑制剤として不均化抑制HFOのみを用いる冷凍サイクル用作動媒体を挙げることができる。

[0126] あるいは、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、冷媒成分として、主冷媒成分であるフルオロオレフィンのみを含有する一方、不均化抑制剤としては、主不均化抑制剤である不均化抑制HFOと、副不均化抑制剤である（i）ハロアルカン、（ii）フルオロアルカン、および（iii）アルカンの少なくともいずれかと、を含有する構成であってもよい。あるいは、冷凍サイクル用作動媒体は、冷媒成分として、主冷媒成分であるフルオロオレフィンと副冷媒成分であるジフルオロメタンとを含有し、不均化抑制剤としては、主不均化抑制剤である不均化抑制HFOと副不均化抑制剤（（i）ハロアルカン、（ii）フルオロアルカン、および（iii）アルカンの少なくともいずれか）とを含有する構成であってもよい。

[0127] [冷凍サイクルシステムの構成例]

次に、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体を用いて構成される冷凍サイクルシステムの一例について、図1A・図1Bを参照しながら説明する。

[0128] 本開示に係る冷凍サイクルシステムの具体的な構成は特に限定されず、圧縮機、凝縮器、膨張手段、および蒸発器等の構成要素が配管にて接続された構成であればよい。本開示に係る冷凍サイクルシステムの具体的な適用例も特に限定されず、例えば、空気調和装置（エアコンディショナー）、冷蔵庫（家庭用、業務用）、除湿器、ショーケース、製氷機、ヒートポンプ式給湯機、ヒートポンプ式洗濯乾燥機、自動販売機等を挙げることができる。

[0129] 本開示に係る冷凍サイクルシステムの代表的な適用例として、空気調和装置を挙げて説明する。具体的には、図1Aのブロック図に模式的に示すように、本実施の形態に係る空気調和装置10は、室内機11および室外機12、並びにこれらを接続する配管13を備えており、室内機11は熱交換器14を備え、室外機12は熱交換器15、圧縮機16、および減圧装置17を備えている。

[0130] 室内機11の熱交換器14と室外機12の熱交換器15とは、配管13で環状に接続され、これにより冷凍サイクルが形成されている。具体的には、室内機11の熱交換器14、圧縮機16、室外機12の熱交換器15、減圧

装置 17 の順で配管 13 により環状に接続されている。また、熱交換器 14、圧縮機 16、および熱交換器 15 を接続する配管 13 には、冷暖房切替用の四方弁 18 が設けられている。なお、室内機 11 は、図示しない送風ファン、温度センサ、操作部等を備えており、室外機 12 は、図示しない送風機、アキュムレータ等を備えている。さらに、配管 13 には、図示しない各種弁装置（四方弁 18 も含む）、ストレーナ等が設けられている。

[0131] 室内機 11 が備える熱交換器 14 は、送風ファンにより室内機 11 の内部に吸い込まれた室内空気と、熱交換器 14 の内部を流れる冷媒との間で熱交換を行う。室内機 11 は、暖房時には熱交換により暖められた空気を室内に送風し、冷房時には熱交換により冷却された空気を室内に送風する。室外機 12 が備える熱交換器 15 は、送風機により室外機 12 の内部に吸い込まれた外気と熱交換器 15 の内部を流れる冷媒との間で熱交換を行う。

[0132] なお、室内機 11 および室外機 12 の具体的な構成、あるいは、熱交換器 14 または熱交換器 15、圧縮機 16、減圧装置 17、四方弁 18、送風ファン、温度センサ、操作部、送風機、アキュムレータ、その他の弁装置、ストレーナ等の具体的な構成は特に限定されず、公知の構成を好適に用いることができる。

[0133] 図 1A に示す空気調和装置 10 の動作の一例について具体的に説明する。まず、冷房運転または除湿運転では、室外機 12 の圧縮機 16 はガス冷媒を圧縮して吐出し、これによりガス冷媒は四方弁 18 を介して室外機 12 の熱交換器 15 に送出される。熱交換器 15 は外気とガス冷媒とを熱交換するので、ガス冷媒は凝縮して液化する。液化した液冷媒は減圧装置 17 により減圧され、室内機 11 の熱交換器 14 に送出される。熱交換器 14 では、室内空気との熱交換により液冷媒が蒸発してガス冷媒となる。このガス冷媒は、四方弁 18 を介して室外機 12 の圧縮機 16 に戻る。圧縮機 16 はガス冷媒を圧縮して四方弁 18 を介して再び熱交換器 15 に吐出する。

[0134] また、暖房運転では、室外機 12 の圧縮機 16 はガス冷媒を圧縮して吐出し、これによりガス冷媒は四方弁 18 を介して室内機 11 の熱交換器 14 に

送出される。熱交換器 14 では、室内空気との熱交換によりガス冷媒が凝縮して液化する。液化した液冷媒は、減圧装置 17 により減圧されて気液二相冷媒となり、室外機 12 の熱交換器 15 に送出される。熱交換器 15 は外気と気液二相冷媒とを熱交換するので、気液二相冷媒は蒸発してガス冷媒となり、圧縮機 16 に戻る。圧縮機 16 はガス冷媒を圧縮して四方弁 18 を介して再び室内機 11 の熱交換器 14 に吐出する。

[0135] また、本開示に係る冷凍サイクルシステムの他の代表的な適用例として、冷蔵庫を例に挙げて説明する。具体的には、例えば、図 1 B のブロック図に模式的に示すように、本実施の形態に係る冷蔵庫 20 は、圧縮機 21、凝縮器 22、減圧装置 23、蒸発器 24、および配管 25 等を備えている。また、冷蔵庫 20 は、図示しないが、本体となる筐体、送風機、操作部、制御部等も備えている。

[0136] 圧縮機 21 は、冷媒ガスを圧縮して、高温高圧のガス冷媒にする。凝縮器 22 は、冷媒を冷却して液化させる。減圧装置 23 は、例えばキャピラリーチューブで構成され、液化された冷媒（液冷媒）を減圧する。蒸発器 24 は、冷媒を蒸発させて低温低圧のガス冷媒にする。圧縮機 21、凝縮器 22、減圧装置 23、および蒸発器 24 は、冷媒ガスを流通させる配管 25 により、この順で環状に接続され、これにより冷凍サイクルが構成されている。

[0137] なお、圧縮機 21、凝縮器 22、減圧装置 23、蒸発器 24、配管 25、本体筐体、送風機、操作部、制御部等の構成は特に限定されず、公知の構成を好適に用いることができる。また、冷蔵庫 20 は、これら以外の公知の構成を備えていてもよい。

[0138] 図 1 B に示す冷蔵庫 20 の動作の一例について具体的に説明する。圧縮機 21 はガス冷媒を圧縮して凝縮器 22 に吐出する。凝縮器 22 はガス冷媒を冷却して液冷媒とする。液冷媒は減圧装置 23 を通過することにより減圧され、蒸発器 24 に送られる。蒸発器 24 では、液冷媒が周囲から熱を奪うことにより気化し、ガス冷媒となって圧縮機 21 に戻る。圧縮機 21 はガス冷媒を圧縮して再び凝縮器 22 に吐出する。

[0139] このような空気調和装置 10 または冷蔵庫 20 は、前述した冷凍サイクル用作動媒体を用いて構成される冷凍サイクルシステムとなっている。冷凍サイクル用作動媒体に用いられるフルオロオレフィンは、冷媒成分として良好な性質を有しているとともに、ODP および GWP が小さい。しかも、当該冷凍サイクル用作動媒体は、不均化抑制剤として、少なくとも不均化抑制 HFO を含有している。

[0140] そのため、フルオロオレフィンの不均化反応を良好に抑制または緩和できるとともに、そのエネルギー効率を良好なものにでき、さらには、環境負荷のより一層の軽減を図ることができる。これにより、冷凍サイクルシステムにおいて、環境に与える影響を小さくすることができるとともに効率的であり、良好な実用性を実現することができる。

### 実施例

[0141] 本発明について、実施例および比較例に基づいてより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行うことができる。

[0142] (不均化反応の実験系)

密閉型の耐圧容器 (内部容積 50 mL) に対して、当該耐圧容器内の内部圧力を測定する圧力センサ、当該耐圧容器内の内部温度を測定する熱電対、並びに、当該耐圧容器内で放電を発生させるための放電装置を取り付けた。

[0143] さらに、冷媒成分である 1, 1, 2-トリフルオロエチレン (安定剤としてリモネン 5% (液相) で含有) のガスボンベ (HFO 1123 ガスボンベ) を圧力調整可能となるように耐圧容器に接続した。耐圧容器に取り付けた圧力センサおよび温度計は、データロガーに接続した。これにより、不均化反応の実験系を構築した。

[0144] (比較例)

前記実験系において、HFO 1123 ガスボンベから耐圧容器内に 1, 1, 2-トリフルオロエチレンを導入した。したがって、耐圧容器内の冷凍サイクル用作動媒体では、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量は 10

0質量%となる。

[0145] 1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応を誘引するために、室温で内部圧力1.3 MPaの条件下で放電装置により100Vの放電電圧で放電を発生させた。その後、内部圧力および内部温度が十分に低下してから耐圧容器の内部を確認したところ、相当量の煤が発生しており、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応の発生が確認された。

[0146] (実施例)

前記実験系において、HFO1123ガスボンベから耐圧容器内に1, 1, 2-トリフルオロエチレンを導入するとともに、不均化抑制剤として、2, 3, 3-トリフルオロプロペン(HFO1243yf)を10質量%の含有量となるように添加した。

[0147] これ以外は比較例と同様にして、耐圧容器内で放電を発生させたが、有意な昇圧および昇温は見られなかった。その後、耐圧容器の内部を確認したが、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応の発生について確認されなかった。

[0148] なお、本発明は前記実施の形態の記載に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲内で種々の変更が可能であり、異なる実施の形態や複数の変形例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施の形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0149] また、上記説明から、当業者にとっては、本発明の多くの改良や他の実施形態が明らかである。従って、上記説明は、例示としてのみ解釈されるべきであり、本発明を実行する最良の態様を当業者に教示する目的で提供されたものである。本発明の精神を逸脱することなく、その構造及び／又は機能の詳細を実質的に変更できる。

[0150] (付記)

以上の各実施の形態の記載により、本明細書では下記の技術が開示される。

(技術1) 冷媒成分として、不均化反応が生じるフルオロオレフィンを含

有するとともに、前記フルオロオレフィンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、当該フルオロオレフィンとは異なる炭素数3以上のハイドロフルオロオレフィンを含む構成の冷凍サイクル用動作媒体。

[0151] (技術2) 前記ハイドロフルオロオレフィンは、分子構造中にパーフルオロメチル基 ( $-CF_3$ ) およびパーフルオロメチレン基 ( $-CF_2-$ ) を有さない、技術1に記載の冷凍サイクル用動作媒体。

[0152] (技術3) 前記ハイドロフルオロオレフィンは、分子構造中に、メチル基 ( $-CH_3$ )、フルオロメチル基 ( $-CH_2F$ )、ジフルオロメチル基 ( $-CHF_2$ ) の少なくともいずれか1つを有する、技術1に記載の冷凍サイクル用動作媒体。

[0153] (技術4) 前記ハイドロフルオロオレフィンは、2, 3, 3-トリフルオロプロペン ( $HFO1243yf$ ,  $CF_2H-CF=CH_2$ )、1, 1-ジフルオロプロペン ( $HFO1252zc$ ,  $CH_3-CH=CF_2$ )、2-フルオロプロペン ( $HFO1261yf$ ,  $CH_3-CF=CH_2$ )、または3-フルオロプロペン ( $HFO1261zf$ ,  $CFH_2-CH=CH_2$ ) である、技術1から技術3のいずれか1つに記載の冷凍サイクル用動作媒体。

[0154] (技術5) 前記ハイドロフルオロオレフィンは、沸点が $0^\circ C$ 以下である、技術1から技術3のいずれか1つに記載の冷凍サイクル用動作媒体。

[0155] (技術6) 前記不均化反応が生じるフルオロオレフィンが、1, 1, 2-トリフルオロエチレンまたはジフルオロエチレンである、技術1から技術5のいずれか1つに記載の冷凍サイクル用動作媒体。

[0156] (技術7) 冷媒成分として、さらにジフルオロメタン ( $R32$ ) を含有する、技術1から技術6のいずれか1つに記載の冷凍サイクル用動作媒体。

[0157] (技術8) 前記ハイドロフルオロオレフィンを主不均化抑制剤としたときに、前記不均化抑制剤として、さらに、(i) 炭素数が1または2であってハロゲン原子が全てフッ素の場合を除くハロアルカン、(ii) 沸点が $0^\circ C$ 以下の炭素数1~3のフルオロアルカン(ただし、ジフルオロメタンを除く。)、および(iii) 炭素数2~5の飽和炭化水素からなる群より選択さ

れる、少なくとも1種の副不均化抑制剤を含有する、技術1から技術7のいずれか1つに記載の冷凍サイクル用作動媒体。

[0158] (技術9) 前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を100質量%としたときに、前記ハイドロフルオロオレフィンの含有量は50質量%以下である、技術1から技術8のいずれか1つに記載の冷凍サイクル用作動媒体。

[0159] (技術10) 前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を100質量%としたときに、前記ジフルオロメタンの含有量は30質量%以下である、技術7(あるいは技術7のみに従属する技術8または技術9)に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

[0160] (技術11) 前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を100質量%としたときに、前記副不均化抑制剤の含有量は10質量%以下である、技術8(あるいは技術8のみに従属する技術9または技術10)に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

[0161] (技術12) 技術1から技術11のいずれか1つに記載の冷凍サイクル用作動媒体を用いて構成される冷凍サイクルシステム。

### 産業上の利用可能性

[0162] 本発明は、冷凍サイクルに用いられる作動媒体の分野に好適に用いることができるとともに、空気調和装置(エアコンディショナー)、冷蔵庫(家庭用、業務用)、除湿器、ショーケース、製氷機、ヒートポンプ式給湯機、ヒートポンプ式洗濯乾燥機、自動販売機等といった冷凍サイクルシステムの分野にも広く好適に用いることができる。

### 符号の説明

[0163] 10: 空気調和装置(冷凍サイクルシステム)

11: 室内機

12: 室外機

13: 配管

14: 熱交換器

15: 熱交換器

- 16 : 圧縮機
- 17 : 減圧装置
- 18 : 四方弁
- 20 : 冷蔵庫 (冷凍サイクルシステム)
- 21 : 圧縮機
- 22 : 凝縮器
- 23 : 減圧装置
- 24 : 蒸発器
- 25 : 配管

## 請求の範囲

- [請求項1] 冷媒成分として、不均化反応が生じるフルオロオレフィンを含むとともに、
- 前記フルオロオレフィンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、当該フルオロオレフィンとは異なる炭素数3以上のヒドロフルオロオレフィンを含むことを特徴とする、  
冷凍サイクル用動作媒体。
- [請求項2] 前記ヒドロフルオロオレフィンは、分子構造中にパーフルオロメチル基 ( $-CF_3$ ) およびパーフルオロメチレン基 ( $-CF_2-$ ) を有さない、  
請求項1に記載の冷凍サイクル用動作媒体。
- [請求項3] 前記ヒドロフルオロオレフィンは、分子構造中に、メチル基 ( $-CH_3$ )、フルオロメチル基 ( $-CH_2F$ )、ジフルオロメチル基 ( $-CHF_2$ ) の少なくともいずれか1つを有する、  
請求項1に記載の冷凍サイクル用動作媒体。
- [請求項4] 前記ヒドロフルオロオレフィンは、沸点が $0^\circ C$ 以下である、  
請求項3に記載の冷凍サイクル用動作媒体。
- [請求項5] 前記ヒドロフルオロオレフィンは、2, 3, 3-トリフルオロプロペン ( $HFO1243yf$ ,  $CF_2H-CF=CH_2$ )、1, 1-ジフルオロプロペン ( $HFO1252zc$ ,  $CH_3-CH=CF_2$ )、2-フルオロプロペン ( $HFO1261yf$ ,  $CH_3-CF=CH_2$ )、または3-フルオロプロペン ( $HFO1261zf$ ,  $CFH_2-CH=CH_2$ ) である、  
請求項1から4のいずれか1項に記載の冷凍サイクル用動作媒体。
- [請求項6] 前記不均化反応が生じるフルオロオレフィンが、1, 1, 2-トリフルオロエチレンまたはジフルオロエチレンである、  
請求項1から4のいずれか1項に記載の冷凍サイクル用動作媒体。
- [請求項7] 冷媒成分として、さらにジフルオロメタン ( $R32$ ) を含む、

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

[請求項8]

前記ハイドロフルオロオレフィンを主不均化抑制剤としたときに、  
前記不均化抑制剤として、さらに、

( i ) 炭素数が 1 または 2 であってハロゲン原子が全てフッ素の場合を除くハロアルカン、

( i i ) 沸点が 0℃以下の炭素数 1～3 のフルオロアルカン（ただし、ジフルオロメタンを除く。）、および

( i i i ) 炭素数 2～5 の飽和炭化水素

からなる群より選択される、少なくとも 1 種の副不均化抑制剤を含有する、

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

[請求項9]

前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を 100 質量%としたときに、前記ハイドロフルオロオレフィンの含有量は 50 質量%以下である、

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

[請求項10]

前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を 100 質量%としたときに、前記ジフルオロメタンの含有量は 30 質量%以下である、  
請求項 7 に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

[請求項11]

前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を 100 質量%としたときに、前記副不均化抑制剤の含有量は 10 質量%以下である、  
請求項 8 に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

[請求項12]

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の冷凍サイクル用作動媒体を用いて構成される冷凍サイクルシステム。

[図1]

図1A

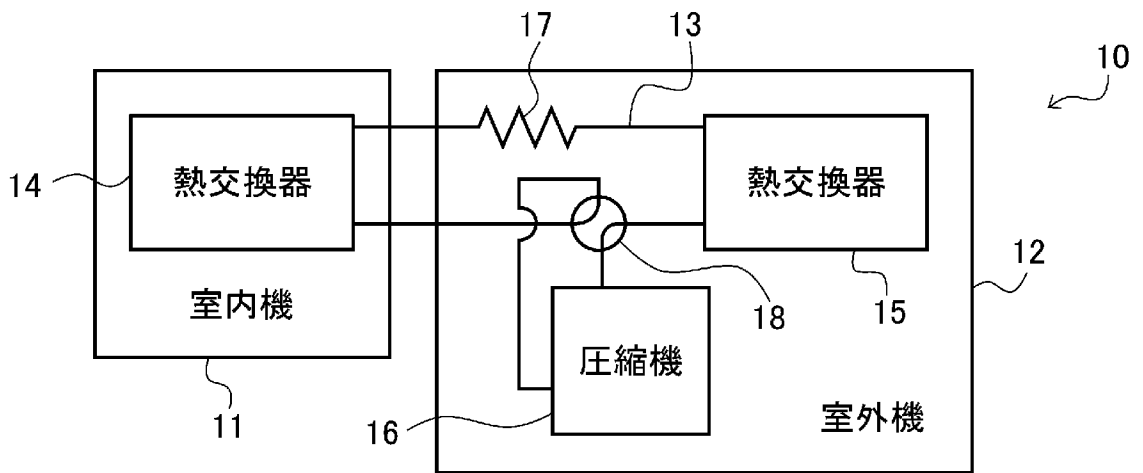
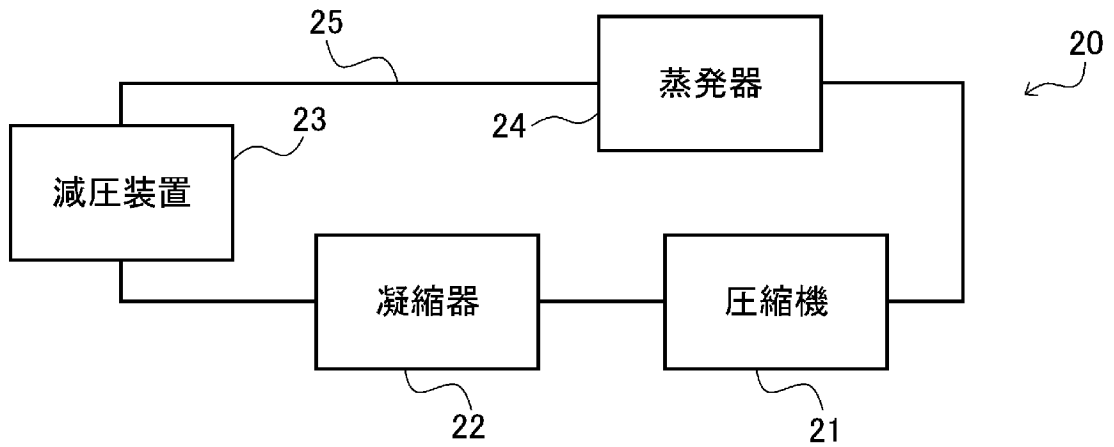


図1B



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021856

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C09K 5/04(2006.01)i FI: C09K5/04 F; C09K5/04 E		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K5/04		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/186557 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 10 December 2015 (2015-12-10) claims, paragraphs [0070]-[0088], [0143]-[0164], table 3, examples, etc.	1-12
X	WO 2016/129500 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 18 August 2016 (2016-08-18) claims, paragraphs [0078]-[0091], [0142]-[0157], tables 2-3, examples, etc.	1-12
X	WO 2015/125876 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 27 August 2015 (2015-08-27) claims, paragraphs [0028]-[0034], [0108]-[0123], table 9, examples, etc.	1-12
X	JP 2022-21660 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 03 February 2022 (2022-02-03) claims, paragraphs [0348]-[0454], examples, etc.	1, 4, 6-12
A		2-3, 5
X	WO 2022/075389 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 April 2022 (2022-04-14) claims, paragraphs [0225]-[0243], examples, etc.	1, 4, 6-12
A		2-3, 5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>07 August 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 August 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/021856**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/186557	A1	10 December 2015	US 2017/0058173 A1 claims, paragraphs [0074]- [0099], [0165]-[0175], table 3, examples, etc. EP 3153559 A1 CN 106414654 A	
WO	2016/129500	A1	18 August 2016	US 2017/0335159 A1 claims, paragraphs [0113]- [0126], [0176]-[0190], tables 2-3, examples, etc. EP 3257913 A1 CN 107250315 A	
WO	2015/125876	A1	27 August 2015	US 2016/0333245 A1 claims, paragraphs [0048]- [0066], [0170]-[0183], table 9, examples, etc. EP 3109303 A1 CN 106029852 A	
JP	2022-21660	A	03 February 2022	(Family: none)	
WO	2022/075389	A1	14 April 2022	US 2023/0242801 A1 claims, paragraphs [0342]- [0371], examples, etc. EP 4227390 A1 CN 116568774 A	
CN	104449580	A	25 March 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 5/04(2006.01)i FI: C09K5/04 F; C09K5/04 E		
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 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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 2015/186557 A1 (旭硝子株式会社) 10.12.2015 (2015-12-10) 請求の範囲, [0070]-[0088], [0143]-[0164], 表3, 実施例等	1-12
X	WO 2016/129500 A1 (旭硝子株式会社) 18.08.2016 (2016-08-18) 請求の範囲, [0078]-[0091], [0142]-[0157], 表2-3, 実施例等	1-12
X	WO 2015/125876 A1 (旭硝子株式会社) 27.08.2015 (2015-08-27) 請求の範囲, [0028]-[0034], [0108]-[0123], 表9, 実施例等	1-12
X	JP 2022-21660 A (ダイキン工業株式会社) 03.02.2022 (2022-02-03) 特許請求の範囲, [0348]-[0454], 実施例等	1, 4, 6-12
A		2-3, 5
X	WO 2022/075389 A1 (ダイキン工業株式会社) 14.04.2022 (2022-04-14) 請求の範囲, [0225]-[0243], 実施例等	1, 4, 6-12
A		2-3, 5
A	CN 104449580 A (SINOCHEM LANTIAN CO., LTD.) 25.03.2015 (2015-03-25) 特許請求の範囲, 実施例等	1-12
<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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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		
国際調査を完了した日 07.08.2024	国際調査報告の発送日 20.08.2024	
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） 林 建二 4V 6119 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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/JP2024/021856

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/186557	A1	10.12.2015	US	2017/0058173	A1	特許請求の範囲, [0074]- [0099], [0165]-[0175], 表3, 実施例等 EP 3153559 A1 CN 106414654 A
-----				US	2017/0335159	A1	
WO	2016/129500	A1	18.08.2016	特許請求の範囲, [0113]- [0126], [0176]-[0190], 表 2-3, 実施例等 EP 3257913 A1 CN 107250315 A			
-----				US	2016/0333245	A1	特許請求の範囲, [0048]- [0066], [0170]-[0183], 表9, 実施例等 EP 3109303 A1 CN 106029852 A
WO	2015/125876	A1	27.08.2015	特許請求の範囲, [0048]- [0066], [0170]-[0183], 表9, 実施例等 EP 3109303 A1 CN 106029852 A			
-----				US	2016/0333245	A1	
JP	2022-21660	A	03.02.2022	(ファミリーなし)			-----
WO	2022/075389	A1	14.04.2022	US	2023/0242801	A1	特許請求の範囲, [0342]- [0371], 実施例等 EP 4227390 A1 CN 116568774 A
-----				US	2023/0242801	A1	
WO	2022/075389	A1	14.04.2022	特許請求の範囲, [0342]- [0371], 実施例等 EP 4227390 A1 CN 116568774 A			
-----				CN	116568774	A	-----
CN	104449580	A	25.03.2015	(ファミリーなし)			-----