

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3552887号
(P3552887)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 7 C 19/08

C O 7 C 19/08

C O 7 C 17/20

C O 7 C 17/20

// B O 1 J 27/132

B O 1 J 27/132

C O 7 B 61/00

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-276883

(22) 出願日 平成9年10月9日(1997.10.9)

(65) 公開番号 特開平11-116510

(43) 公開日 平成11年4月27日(1999.4.27)

審査請求日 平成13年8月31日(2001.8.31)

前置審査

(73) 特許権者 000002853

ダイキン工業株式会社

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

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

(74) 代理人 100076510

弁理士 掛樋 悠路

(74) 代理人 100086427

弁理士 小原 健志

(74) 代理人 100099988

弁理士 斎藤 健治

(74) 代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、又は2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを80モル%以上含む2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンと2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタンの混合物であるハロゲン化炭化水素原料を、フッ化水素を用いて気相でフッ素化して、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタンを製造する方法であって、

(i) 組成式： $C_r O_m$ ($2 \leq m < 2.75$) で表される酸化クロムをフッ素化して得られるフッ素化酸化クロムを触媒として用い、

(ii) フッ化水素とハロゲン化炭化水素原料との混合比をフッ化水素／ハロゲン化炭化水素原料(モル比) = 1.5～10とし、

(iii) フッ素化反応温度を250～350℃とすることを特徴とする方法。

【請求項2】

1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタンの収率を50%未満とすることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】

触媒として用いるフッ素化酸化クロムの比表面積が25～130 m²/gである請求項1又は2の方法。

【請求項4】

反応混合物中の２クロロ－１，１，１，２－テトラフルオロエタン、２，２－ジクロロ－１，１，１－トリフルオロエタン及びフッ化水素を原料として再利用する請求項１～３のいずれかの方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、１，１，１，２，２－ペンタフルオロエタン（ＨＦＣ－１２５）の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

１，１，１，２，２－ペンタフルオロエタン（ＨＦＣ－１２５）は、オゾン破壊係数が０である有用なフルオロハイドロカーボン化合物であり、発泡剤、噴射剤、冷媒等の各種の用途に用いられている。

【０００３】

ＨＦＣ－１２５の製造方法として、２クロロ－１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＣＦＣ－１２４）を原料とし、フッ化水素（ＨＦ）を用いて気相でフッ素化する方法が知られている。この方法では、目的物であるＨＦＣ－１２５の他に、ＨＣｌが副生し、これがＨＣＦＣ－１２４と逆反応して、２，２－ジクロロ－１，１，１－トリフルオロエタン（ＨＣＦＣ－１２３）を生じ、更に、不純物として、１，２，２－トリクロロ－１，１，１－トリフルオロエタン（ＣＦＣ－１１３）、２，２，２－トリクロロ－１，１，１－トリフルオロエタン（ＣＦＣ－１１３ａ）、１，２－ジクロロ－１，１，２，２－テトラフルオロエタン（ＣＦＣ－１１４）、２，２－ジクロロ－１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＣＦＣ－１１４ａ）、２クロロ－１，１，１，２，２－ペンタフルオロエタン（ＣＦＣ－１１５）等のクロロフルオロエタン類（ＣＦＣ類）や２クロロ－１，１，１－トリフルオロエタン（ＨＣＦＣ－１３３ａ）、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）等が生成する。

【０００４】

これらの生成物の内で、未反応のＨＣＦＣ－１２４と逆反応で生成するＨＣＦＣ－１２３は、いずれもフッ素化することによって目的物であるＨＦＣ－１２５に変換できるために、経済的観点から、リサイクルして上記反応の原料として再使用されるが、ＣＦＣ類やＨＣＦＣ－１３３ａ、ＨＦＣ－１３４ａなどは、フッ素化してもＨＦＣ－１２５とすることができないために、ＨＦＣ－１２５の収率向上のためには、これら成分の生成比率をできるだけ少なくする必要がある。特に、ＣＦＣ－１１５については、沸点がＨＦＣ－１２５に近く、ＨＦＣ－１２５との分離が困難であり、目的物であるＨＦＣ－１２５の純度低下につながるため、できるだけ生成比率を抑制する必要がある。また、その他のＣＦＣ類についても、ＣＦＣ－１１３ａ及びＣＦＣ－１１４ａは、ＨＣＦＣ－１２３、ＨＣＦＣ－１２４等に沸点が近いので、完全に分離するためには高段数の精留塔が必要となり、精留塔の備えがない場合には、ＨＣＦＣ－１２３及びＨＣＦＣ－１２４を原料として再利用する際に、ＣＦＣ－１１３ａとＣＦＣ－１１４ａも原料に含まれることになる。そして、これらは製造工程においてフッ素化されて、最終的にはＣＦＣ－１１５となり、目的物である

【０００５】

上記したように、ＣＦＣ－１１５はＨＦＣ－１２５との分離が困難であり、これを分離するためには、抽出蒸留等の設備が別途必要となり、設備費の増加、製造コストアップにつながる。また、ＣＦＣ類は規制により全廃することが定められており、その点からも生成量を低減する必要がある。このため、ＨＣＦＣ－１２４をフッ素化してＨＦＣ－１２５を製造する際に、ＣＦＣ類の生成をできるだけ抑制する方法が要求されている。

【０００６】

ＨＣＦＣ－１２４を原料とするＨＦＣ－１２５の製造方法において、ＣＦＣ類の生成を抑制する方法としては、米国特許第５４７５１６７号に、触媒として表面積の大きいＣｒ_２

10

20

30

40

50

O_3 や、 CO 、 H_2 、 H_2O で処理した Cr_2O_3 を用いる方法が記載されている。しかしながら、この方法では、 $HFC-125$ への反応率を50%以上にすることが必要であり、実施例を参照すると、そのためには、350℃以上という高温で反応させる必要があり、また、接触時間についても6.8 (g・秒/cc)と比較的長時間を要するという欠点がある。また、上記米国特許の実施例では、触媒として表面積の大きい Cr_2O_3 を用いた場合に、 $CFCl_3$ 類の生成比率が最も低くなっているが、この場合でも $CFCl_3$ 類の生成比は3000 ppm程度 ($HFC-125$ に対する $CFCl_3$ 類の生成比)であり、その他は全て、5000 ppm以上となっており、 $CFCl_3$ 類の生成量は十分には低減されていない。

【0007】

10

又、米国特許第5334787号にも、 $HFC-123$ 又は $HFC-124$ を原料とし、 Cr_2O_3 を触媒とした気相反応によって、 $HFC-125$ を製造する方法が記載されているが、この方法でも、 $CFCl_3$ 類の生成量を抑制するために $HFC-125$ の生成比率を50%以上と高くする必要があり、このため接触時間が10～100秒と比較的長くなり、 $CFCl_3$ 類の生成も十分には抑制されていない。

【0008】

更に、米国特許第5399549号にも、 $HFC-123$ 又は $HFC-124$ を原料とし、 Cr_2O_3 を触媒とした気相反応で $HFC-125$ を製造する方法が記載されているが、この方法でも、 $CFCl_3$ 類の生成量は十分には低減されていない。

【0009】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明の主な目的は、出発原料として $HFC-124$ を含むハロゲン化炭化水素を用い、気相フッ素化反応によって $HFC-125$ を製造する際に、 $CFCl_3$ 類の生成量の少ない方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記した如き従来技術に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、 $HFC-124$ を含む出発原料を用いて HF による気相フッ素化反応を行なう際に、組成式： $CrOm$ ($1.5 < m < 3$) で表される酸化クロムを HF でフッ素化したフッ素化酸化クロム触媒を用い、ハロゲン化炭化水素原料とフッ化水素の混合比、及び反応温度を特定の範囲としてフッ素化反応を行う場合には、 $CFCl_3$ 類の含有量が非常に少ない $HFC-125$ が得られることを見出した。そして、更に、目的物である $HFC-125$ の収率を低くすると、 $HFC-125$ に対する $CFCl_3$ 類の生成比率が減少する傾向となり、特に、 $HFC-125$ の収率を50%未満とした場合には、 $CFCl_3$ 類の含有率が非常に少ない $HFC-125$ が得られることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

30

【0011】

即ち、本発明は、下記の $HFC-125$ の製造方法を提供するものである。

【0012】

(1) 2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを含むハロゲン化炭化水素原料を、フッ化水素を用いて気相でフッ素化して、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタンを製造する方法において、

40

(i) 組成式： $CrOm$ ($1.5 < m < 3$) で表される酸化クロムをフッ素化して得られるフッ素化酸化クロムを触媒として用い、

(ii) フッ化水素とハロゲン化炭化水素原料との混合比をフッ化水素/ハロゲン化炭化水素原料 (モル比) = 1.5～10とし、

(iii) フッ素化反応温度を250～350℃とすることを特徴とする方法。

【0013】

(2) ハロゲン化炭化水素原料が、2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、又は2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを50モル%以上含む2-

50

クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンと2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタンの混合物である項1の方法。

【0014】

(3) 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタンの収率を50%未満とすることを特徴とする項1又は2の方法。

【0015】

(4) 触媒として用いるフッ素化酸化クロムの比表面積が $25 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ である項1～3のいずれかの方法。

【0016】

(5) 反応混合物中の2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタン及びフッ化水素を原料として再利用する項1～4のいずれかの方法。 10

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明では、フッ素化触媒として、組成式： CrO_m ($1.5 < m < 3$) で表される酸化クロムをフッ化水素 (HF) でフッ素化した触媒を用いることが必要である。この様な特定の触媒を用いることによって、反応生成物中のCFC類の量を低減することが出来る。該触媒は、特開平5-146680号公報に記載された方法によって調製することができる。以下に、本発明で用いる触媒の調製方法について、簡単に説明する。

【0018】

酸化クロムとしては、組成式： CrO_m において、 m が $1.5 < m < 3$ の範囲にあるもの、好ましくは $2 < m < 2.75$ の範囲にあるもの、より好ましくは $2 < m < 2.3$ の範囲にあるものを用いる。 20

【0019】

この様な酸化クロムの調製方法の一例を挙げると次の通りである。

【0020】

まず、クロム塩の水溶液（硝酸クロム、塩化クロム、クロムみょうばん、硫酸クロム等）とアンモニア水を混合して水酸化クロムの沈殿を得る。例えば、硝酸クロムの5.7%水溶液に10%のアンモニア水を等当量から等当量の1.2倍程度の量滴下することによって、水酸化クロムの沈殿が生じる。この時の沈殿反応の反応速度により水酸化クロムの物性を制御することができる。反応速度は、速いことが好ましい。反応速度は反応溶液温度、アンモニア水混合方法（混合速度）、攪拌状態等により左右される。 30

【0021】

この沈殿を濾過洗浄後、乾燥する。乾燥は、例えば、空气中、 $70 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度、特に 120°C 程度で、 $1 \sim 100$ 時間程度、特に12時間程度行えばよい。この段階の生成物を水酸化クロムの状態と呼ぶ。次いで、この生成物を解砕する。この際、解砕品（例えば、粒径 $1000 \mu\text{m}$ 以下、 $46 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粒径品95%としたもの）の粉体密度が $0.6 \sim 1.1 \text{ g/ml}$ 程度、好ましくは $0.6 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ 程度になるように沈澱反応速度を調整する。粉体密度が 0.6 g/ml よりも小さい場合には、ペレットの強度が不十分となるので好ましくない。また、粉体密度が 1.1 g/ml よりも大きいと、触媒の活性が低く、ペレットが割れやすくなるので好ましくない。粉体の比表面積は、 200°C 、80分の脱気条件で、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度以上、より好ましくは $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度以上であることが望ましい。比表面積の上限は、例えば、 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。 40

【0022】

この水酸化クロムの粉体に、要すればグラファイトを3重量%程度以下混合し、打錠機によりペレットを形成する。ペレットは、例えば、直径 3.0 mm 程度、高さ 3.0 mm 程度とすればよい。このペレットの圧潰強度（ペレット強度）は $210 \pm 40 \text{ kg/cm}^2$ 程度であることが好ましい。圧潰強度が大きすぎると、ガスの接触効率が低下して触媒活性が低下するとともに、ペレットが割れ易くなる。一方小さすぎる場合は、ペレットが粉化しやすくなって取扱いが困難になる。 50

【0023】

成形されたペレットを不活性雰囲気中、例えば窒素気流中で焼成して、非晶質の酸化クロムにする。この焼成温度は360℃以上であることが好ましいが、高温になり過ぎると結晶化するために、これを回避できる範囲内で出来るだけ高温にすることが望まれる。例えば、380～460℃程度、特に400℃程度で、1～5時間程度、特に2時間程度焼成すればよい。

【0024】

焼成された酸化クロムの比表面積は、 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 程度以上、好ましくは $180\text{ m}^2/\text{g}$ 程度以上、より好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 程度以上であり、上限には制限はない。比表面積が $170\text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さい場合には、触媒の活性が低くなるので好ましくない。

10

【0025】

次いで、上記した酸化クロムをフッ化水素によりフッ素化（HF処理）する。フッ素化の温度は、生成する水が凝縮しない温度（例えば、1気圧において150℃程度）とすればよく、反応熱により触媒が結晶化しない温度を上限とすればよい。フッ素化時の圧力には制限はないが、触媒反応に供される時の圧力で行なうことが好ましい。フッ素化の温度は、例えば100～460℃程度である。

【0026】

フッ素化処理により触媒の表面積は低下するが、一般に高比表面積である程活性が高くなる。フッ素化された段階での比表面積は、 $25\sim130\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であることが好ましく、 $40\sim100\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であることがより好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

20

【0027】

本発明のHFC-125の製造方法は、触媒として上記したフッ素化された酸化クロムを用い、原料のハロゲン化炭化水素を気相においてフッ化水素（HF）でフッ素化してHFC-125とする方法である。

【0028】

原料のハロゲン化炭化水素としては、少なくともHFC-124を含む原料を用いることが必要である。このハロゲン化炭化水素原料をフッ素化することによって、反応生成物としてHFC-125を生じ、その他に、未反応のHFC-124が副生物であるHClと反応してHFC-123を生じる。未反応のHFC-124と生成物のHFC-123は、いずれも、フッ素化することによって目的物であるHFC-125に変換できるために、未反応のHFと共に反応原料として再利用できる。これらの成分は、目的物のHFC-125と比べると沸点が非常に高いので、熱交換機などを用いてHFC-123、HFC-124及びHFを含む成分のみを凝縮させることによって、簡単にHFC-125と分離することが出来る。これらの成分を原料として再利用する場合には、フッ素化反応に用いるハロゲン化炭化水素原料は、HFC-123とHFC-124の混合物となる。HFC-123については、反応混合物を再利用する他に、新たに供給してもよい。

30

【0029】

HFC-123とHFC-124の混合物を原料とする場合には、両者の合計量の50モル%以上がHFC-124であることが好ましく、80モル%以上がHFC-124であることがより好ましい。HFC-124の比率が高い程CFC類の生成率が低くなる。

40

【0030】

フッ素化反応に用いるガスであるフッ化水素（HF）と、ハロゲン化炭化水素原料として用いるHFC-124、又はHFC-123とHFC-124の混合物との割合は、反応器入り口において、HF/ハロゲン化炭化水素原料のモル比が1.5～10程度であることが好ましく、2～4程度であることがより好ましい。HFのモル比が高い場合には、CFC類の生成率が低くなるが、過剰にHFを用いることは、経済性の観点から好ましくないため、上記した使用割合の範囲内で、適宜適当な使用量を定めればよい。

50

【0031】

フッ素化反応に用いる反応器の形態は特に限定されるものでなく、例えば、管状反応器、流動床炉等を用いることができる。

【0032】

フッ素化反応の温度は、250～350℃程度、好ましくは280～320℃程度とすればよい。HFC-125の収率は、温度によって変化し、他の条件が同一であれば、通常、温度を低くすると収率が低下する。

【0033】

反応の圧力に関しては、特に限定されるものではなく、常圧又は加圧下に反応を行うことができる。通常、反応時の圧力は、0～10 kg/cm²程度が好ましく、0.5～4 kg/cm²程度がより好ましい。反応混合物からのHFC-125の分離の工程を常圧以上で行う場合には、通常、加圧下でフッ素化反応を行うが、特にこれに限定されるものではない。

10

【0034】

反応器での接触時間は、特に限定的ではないが、触媒重量／原料ガス（HFC-123、HFC-124及びHF）流速として、好ましくは1～20 g・秒/cc程度とし、より好ましくは1～5 g・秒/cc程度とする。

【0035】

本発明によれば、上記した条件、即ち、フッ素化した特定の酸化クロム触媒を用い、HF／ハロゲン化炭化水素原料（モル比）＝1.5～10、フッ素化反応温度250～350℃でフッ素化反応を行なうことによって、CFC類の含有量が非常に少ないHFC-125を得ることができる。

20

【0036】

本発明に於けるハロゲン化炭化水素原料のフッ素化反応では、目的物であるHFC-125の収率が低くなる程、HFC-125に対するCFC類の生成比率が減少する傾向にあり、特に、HFC-125の収率を50%未満とする場合には、HFC-125に対するCFC類の生成比が、通常0.4%以下となり、CFC類の含有量の極めて少ないHFC-125を得ることが出来る。

【0037】

本発明におけるフッ素化反応では、通常、反応温度を低下させ、反応時間を短縮し、HF量を増加させることによって、HFC-125の収率が低下するので、これらの条件を適宜設定することによって、簡単にHFC-125の収率を50%未満とすることができる。

30

【0038】

【発明の効果】

本発明方法によれば、CFC類の含有量の少ないHFC-125を簡単に製造することが出来る。

【0039】

【実施例】

以下、実施例を示して、本発明を更に詳細に説明する。

40

【0040】

製造例1

以下の方法で、フッ素化反応用触媒を調製した。

【0041】

硝酸クロムの5.7%水溶液765gに、10%のアンモニア水114gを加え、得られた沈殿を濾過洗浄後、空气中で120℃で12時間乾燥して、水酸化クロムを得た。これを直径3.0mm、高さ3.0mmのペレットに成形し、窒素気流中400℃で2時間焼成した。得られた酸化クロムは、Cr量の定量及び元素分析の結果、CrO₂・₀と特定された。この酸化クロムの磁化率測定の結果、下記式で表される有効ボーア磁子数は2.64であり、CrO₂・₀の有効ボーア磁子数の理論値である2.83に近い値であった

50

。尚、 Cr_2O_3 の有効ボーア磁子数の理論値は3.87である。

【0042】

有効ボーア磁子数 = (磁化率 × 温度 / 0.125)^{1/2}

次いで、上記した酸化クロム18.5gを内径15mmの Hastelloy C 製反応管に充填し、この反応管に、HFを10cc/分、接触時間6.8g・秒/ccの条件で供給し、200℃で約2時間フッ素化した。フッ素化の結果、酸化クロムは CrO_xF_y (2X+Y=4、F濃度は約18%)となり、比表面積は約95m²/gとなった。

【0043】

実施例1～4

製造例1の方法でフッ素化した酸化クロム触媒を調製した後、引き続き、触媒のフッ素化に用いた反応管に、HFC-124を55cc/分の流量で供給し、HFを110cc/分の流量で供給して、下記表1に示す反応温度でHFC-124をフッ素化した。HF/HFC-124モル比は2であり、接触時間は6.8g・秒/cc (触媒重量/HFC-124及びHFの流量)であった。

【0044】

その後、反応混合物を水洗し、ガスクロマトグラフィー (ポラパックN) で反応混合物を分析した。反応混合物の分析結果、及びHFC-125に対するCFC類の生成比率 (選択率) を下記表1に示す。

【0045】

【表1】

実施例 No	反応 温度℃	反応混合物 (mol%)					CFC類
		HCFC-123	HCFC-124	HFC-125	CFC類	CFC-115	選択率%
1	280	3.2	75	21.7	0.02	0.0007	0.09
2	290	6.7	58.8	34.5	0.03	0.004	0.09
3	300	10.5	40.6	48.7	0.07	0.019	0.15
4	315	12.8	19.9	66.4	0.25	0.11	0.37

【0046】

以上の結果から、本発明方法によれば、CFC類の含有率の低いHFC-125が得られることが判る。又、反応温度が低く、HFC-125の収率が低い程、CFC類の生成比率が低くなり、特にHFC-125の収率が50%未満の場合に、CFC類の生成比率が非常に低いことが判る。

【0047】

実施例5

触媒の量を3.96gとし、反応温度を315℃としたこと以外は、実施例1と同様の条件でHFC-124のフッ素化を行った。但し、触媒の充填量を変更したために、触媒充填時の反応管の見かけの体積は3.2ccとなり、接触時間は約1.2秒となった。反応混合物の分析結果、及びHFC-125に対するCFC類の生成比率 (選択率) を下記表2に示す。

【0048】

【表2】

10

20

30

40

実施例 No	反応 温度℃	反応混合物 (mol%)				CFC類
		HCFC-123	HCFC-124	HFC-125	CFC類	選択率%
5	315	7.0	50.6	42.3	0.039	0.09

【0049】

実施例6

HCFC-124に代えて、HCFC-123/HCFC-124=17.3/82.7の混合物を55cc/分で供給し、反応温度を300℃としたこと以外は、実施例1と同様の条件でHCFC-123及びHCFC-124のフッ素化を行った。反応混合物の分析結果、及びHFC-125に対するCFC類の生成比率（選択率）を下記表3に示す。

【0050】

【表3】

実施例 No	反応 温度℃	反応混合物 (mol%)				CFC類
		HCFC-123	HCFC-124	HFC-125	CFC類	選択率%
6	300	17.3	40.1	42.2	0.17	0.4

【0051】

実施例7

触媒充填量5.9g、HCFC-124供給量18.3cc/分、HF供給量147cc/分（HF/HCFC-124=8）、反応温度310℃としたこと以外は、実施例1と同様の条件でHCFC-124のフッ素化を行った。反応混合物の分析結果、及びHFC-125に対するCFC類の生成比率（選択率）を下記表4に示す。

【0052】

【表4】

実施例 No	反応 温度℃	反応混合物 (mol%)				CFC類
		HCFC-123	HCFC-124	HFC-125	CFC類	選択率%
7	310	2.0	66.3	31.6	0.017	0.055

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 河野 聖

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

(72)発明者 柴沼 俊

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

(72)発明者 金村 崇

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

(72)発明者 吉村 俊和

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

(72)発明者 高橋 一博

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

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 国際公開第 94/020441 (WO, A1)

国際公開第 92/019576 (WO, A1)

特開平 05-146680 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

CA(STN)

REGISTRY(STN)