

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6899529号
(P6899529)

(45) 発行日 令和3年7月7日 (2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月17日 (2021.6.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 5 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1)

F 2 5 B 1 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C O 9 K 5 / 0 4 F

C O 9 K 5 / 0 4 E

C O 9 K 5 / 0 4 C

F 2 5 B 1 / 0 0 3 9 6 Z

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2017-155056 (P2017-155056)	(73) 特許権者	314012076
(22) 出願日	平成29年8月10日 (2017.8.10)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(65) 公開番号	特開2019-34983 (P2019-34983A)		大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(43) 公開日	平成31年3月7日 (2019.3.7)	(74) 代理人	110000556
審査請求日	令和1年9月18日 (2019.9.18)		特許業務法人 有古特許事務所
		(72) 発明者	佐藤 成広
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	中野 幸夫
			東京都小金井市貫井北町4-1-1 国立大学法人東京学芸大学内
		審査官	中野 孝一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍サイクル用動作媒体および冷凍サイクルシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

冷媒成分として、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび (B) ジフルオロメタンを含有するとともに、

冷凍サイクルが備える圧縮機の内部温度が少なくとも150℃以上の温度条件下での不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、(C) 炭素数が1から4のいずれか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を含有し、

当該ハロアルカンが、次式(1)

$$C_pH_qX_r \cdots (1)$$

(ただし、式(1)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1から4のいずれかの整数であり、qは0以上の整数であるとともにrは1以上の整数であり、qおよびrの和は2p+2であり、r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。)

に示す構造を有する(XがFのみの場合を除く)ものであり、かつ、前記rが1のときには単一の前記ハロゲン原子XがIであり、前記rが2以上のときには複数の前記ハロゲン原子Xのうち少なくとも1つがIであり、

前記(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン、前記(B) ジフルオロメタン、および前記(C) ハロアルカンを基本成分とし、これらの3成分の質量比組成を三角座標(A, B, C)で表した3成分組成図としたときに、これら基本成分である3成分の組成は、

前記(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンが0質量%超65質量%以下である領域

10

20

a、および、前記（B）ジフルオロメタンが0質量%超30質量%以下である領域bが重複する第一重複領域と、

前記（C）ハロアルカンが20質量%以上100質量%未満である領域cおよび前記領域bが重複する第二重複領域と、

から構成される合成領域に対応する組成範囲であることを特徴とする、
冷凍サイクル用作動媒体。

【請求項2】

前記（A）1，1，2-トリフルオロエチレン、前記（B）ジフルオロメタン、および前記（C）ハロアルカンからなる3成分の組成が、

前記3成分組成図における前記合成領域内であって、さらに、

前記（B）ジフルオロメタンが30質量%である線L1、

点p1（A，B，C）＝（80，0，20）と点p2（A，B，C）＝（65，15，20）とを結ぶ線L2、

前記点p2と前記線L1上の点である点p3（A，B，C）＝（65，30，5）とを結ぶ線L3、および、

前記線L1上の点である点p4（A，B，C）＝（40，30，30）と点p5（A，B，C）＝（40，0，60）とを結ぶ線L4

で囲まれた領域に対応する組成範囲内であることを特徴とする、
請求項1に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

【請求項3】

前記（A）1，1，2-トリフルオロエチレン、前記（B）ジフルオロメタン、および前記（C）ハロアルカンからなる3成分の組成が、

前記線L1、

前記線L3、および、

前記線L1上の点である点p6（A，B，C）＝（50，30，20）と前記点p2とを結ぶ線L5

で囲まれた領域に対応する組成範囲内であることを特徴とする、
請求項2に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

【請求項4】

前記（A）1，1，2-トリフルオロエチレン、前記（B）ジフルオロメタン、および前記（C）ハロアルカンからなる3成分の組成が、

前記線L1、

前記線L5、および、

前記線L1上の点である点p7（A，B，C）＝（60，30，10）と前記点p2とを結ぶ線L6

で囲まれた領域に対応する組成範囲内であることを特徴とする、
請求項3に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

【請求項5】

前記ハロアルカンは、前記pが2以上であり、かつ、前記rが2以上であれば、複数の前記ハロゲン原子Xには、FおよびIがそれぞれ1つ以上含まれることを特徴とする、
請求項1に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

【請求項6】

前記ハロアルカンが、ジヨードメタン（ CH_2I_2 ）、ジフルオロジヨードメタン（ CF_2I_2 ）、1-ブromo-2-ヨードテトラフルオロエタン（ $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$ ）、1，1，1-トリフルオロ-2-ヨードエタン（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ ）、1，1，1-トリフルオロ-3-ヨードプロパン（ $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{I}$ ）、および1，1，1-トリフルオロ-3-ヨードブタン（ $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$ ）からなる群より選択される少なくともいずれかであることを特徴とする、

請求項5に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

【請求項7】

10

20

30

40

50

請求項 1 から 6 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 1, 2-トリフルオロエチレ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HFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）が用いられていたが、HFC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（ODP）が0のHFC（ハイドロフルオロカーボン）が用いられている。代表的なHFCとしては、混合冷媒のR410A（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）が挙げられる。

【0003】

しかしながら、R410Aは地球温暖化係数（GWP）が大きいと、最近では、GWPのより小さいハイドロフルオロオレフィン（HFO）の使用が提案されている。例えば、特許文献1には、HFOとして、1, 1, 2-トリフルオロエチレン（HFO1123）を用いることが開示されている。特許文献1では、1, 1, 2-トリフルオロエチレンとともに、ジフルオロメタン（HFC32, R32）等のHFCの併用も開示されている。

【0004】

1, 1, 2-トリフルオロエチレンは、従来のHFC等と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ODPおよびGWPが小さい。ところが、特許文献2に示唆されているように、1, 1, 2-トリフルオロエチレン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。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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2012/157764号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2015/141679号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応については、不明な部分が多い。不均化反応は、後述するように、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの自己分解反応と、この自己分解反応に続く重合反応とを含む反応であるが、例えば、特許文献2では、単に「自己重合反応」と記載されているのみで、不均化反応に関する具体的な検討は記載されていない。それゆえ、特許文献2では、不均化反応の発生そのものを抑制しているというよりも、ジフルオロメタンを混合して作動媒体の全量における1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量を低くすることで、「自己重合反応」の発生頻度を低下させていると考えられる。

【0007】

また、特許文献2では、1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよびジフルオロメタンを併用した熱サイクル用作動媒体を、熱サイクルシステムに適用する場合の温度条件は13

10

20

30

40

50

0℃以下程度であると記載されている。しかしながら、本発明者らの鋭意検討の結果、圧縮機の使用に際して想定される諸条件によっては、130℃より高温の条件下であっても不均化反応の抑制を目指す必要があることが明らかとなった。なお、特許文献1には、具体的な温度条件は特に示されていない。

【0008】

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1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよびジフルオロメタンを併用する場合に、より高温の条件下であっても、1, 1, 2-トリフルオロエチレ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と、これを用いた冷凍サイクルシステムとを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明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、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび(B) ジフルオロメタンを含有するとともに、前記(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンにおける150℃以上の温度条件下での不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、(C) 炭素数が1から4のいずれか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を含む、前記(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン、前記(B) ジフルオロメタン、および前記(C) ハロアルカンの3成分の質量比組成を三角座標(A, B, C)で表した3成分組成図としたときに、これら3成分の組成は、前記(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンが0質量%超65質量%以下である領域a、および、前記(B) ジフルオロメタンが0質量%超30質量%以下である領域bが重複する第一重複領域と、前記(C) ハロアルカンが20質量%以上100質量%未満である領域cおよび前記領域bが重複する第二重複領域と、から構成される合成領域に対応する組成範囲である構成である。

20

【0010】

前記構成によれば、冷媒成分として(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび(B) ジフルオロメタンを併用する場合に、不均化抑制剤として(C) 炭素数が1から4のいずれか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を含む、前述した組成範囲内で用いている。これにより、通常の使用条件よりも温度域だけでなく、より高温域である150℃以上の温度条件下においても、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレ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、(A)～(C)成分の組成が前記の組成範囲内であれば、冷凍サイクル用作動媒体の地球温暖化係数(GWP)を適正な範囲内に調整することができる。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明では、以上の構成により、冷媒成分として1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよびジフルオロメタンを併用する場合に、より高温の条件下であっても、1, 1, 2-トリフルオロエチレ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と、これを用いた冷凍サイクルシステムとを提供することができる、という効果を奏する。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本開示の実施の一形態に係る冷凍サイクルシステムにおいて、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン、(B) ジフルオロメタン、および(C) ハロアルカンの3成分の組成図であって、(A)～(C)成分の組成範囲である領域S1を、重複領域として示す図である。

【図2】図1に示す領域S1を、線で囲んだ領域として示す図である。

【図3】図1に対応する(A)～(C)成分の組成図であって、これら成分の組成範囲である領域S2を示す図である。

【図4】図1に対応する(A)～(C)成分の組成図であって、これら成分の組成範囲で

50

ある領域 S 3 を示す図である。

【図 5】図 1 に対応する (A) ~ (C) 成分の組成図であって、これら成分の組成範囲である領域 S 4 を示す図である。

【図 6】(A)・(B) は、本開示の実施の一形態にかか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】

【0013】

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、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび (B) ジフルオロメタンを含有するとともに、前記 (A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンにおける 150℃以上の温度条件下での不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、(C) 炭素数が 1 から 4 のいずれか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含有し、前記 (A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン、前記 (B) ジフルオロメタン、および前記 (C) ハロアルカンの 3 成分の質量比組成を三角座標 (A, B, C) で表した 3 成分組成図としたときに、これら 3 成分の組成は、前記 (A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンが 0 質量%超 65 質量%以下である領域 a、および、前記 (B) ジフルオロメタンが 0 質量%超 30 質量%以下である領域 b が重複する第一重複領域と、前記 (C) ハロアルカンが 20 質量%以上 100 質量%未満である領域 c および前記領域 b が重複する第二重複領域と、から構成される合成領域に対応する組成範囲である構成である。

【0014】

前記構成によれば、冷媒成分として (A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび (B) ジフルオロメタンを併用する場合に、不均化抑制剤として (C) 炭素数が 1 から 4 のいずれか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、前述した組成範囲内で用いている。これにより、通常の使用条件よりも温度域だけでなく、より高温域である 150℃以上の温度条件下においても、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレ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、(A) ~ (C) 成分の組成が前記の組成範囲内であれば、冷凍サイクル用作動媒体の地球温暖化係数 (GWP) を適正な範囲内に調整することができる。

【0015】

前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記 (A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン、前記 (B) ジフルオロメタン、および前記 (C) ハロアルカンからなる 3 成分の組成が、前記 3 成分組成図における前記合成領域内であって、さらに、前記 (B) ジフルオロメタンが 30 質量%である線 L 1、点 p 1 (A, B, C) = (80, 0, 20) と点 p 2 (A, B, C) = (65, 15, 20) とを結ぶ線 L 2、前記点 p 2 と前記線 L 1 上の点である点 p 3 (A, B, C) = (65, 30, 5) とを結ぶ線 L 3、および、前記線 L 1 上の点である点 p 4 (A, B, C) = (40, 30, 30) と点 p 5 (A, B, C) = (40, 0, 60) とを結ぶ線 L 4 で囲まれた領域に対応する組成範囲内である構成であってもよい。

【0016】

前記構成によれば、(A) ~ (C) 成分の組成が前記の組成範囲内であれば、より高温域の温度条件下においても、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレ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。しかも、冷凍サイクル用作動媒体の GWP を適正な範囲に調整できるとともに、冷媒性能も良好なものとすることができる。

【0017】

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 (A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン、前記 (B) ジフルオロメタン、および前記 (C) ハロアルカンからなる 3 成分の組成が、前記線 L 1、前記線 L 3、および、前記線 L 1 上の点である点 p 6 (A, B, C) = (50, 30, 20) と前記点 p 2 を結ぶ線 L 5 で囲まれた領域に対応する組成範囲内である構成であってもよい。

【0018】

前記構成によれば、(A)～(C)成分の組成が前記の組成範囲内であれば、より高温域の温度条件下においても、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレ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。しかも、冷凍サイクル用作動媒体のGWPを適正な範囲に調整できるとともに、冷媒性能も良好なものとすることができる。

【0019】

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(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン、前記(B) ジフルオロメタン、および前記(C) ハロアルカンからなる3成分の組成が、前記線L1、前記線L5、および、前記線L1上の点である点p7 (A, B, C) = (60, 30, 10)と前記点p2とを結ぶ線L6で囲まれた領域に対応する組成範囲内である構成であってもよい。

10

【0020】

前記構成によれば、(A)～(C)成分の組成が前記の組成範囲内であれば、より高温域の温度条件下においても、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレ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。しかも、冷凍サイクル用作動媒体のGWPを適正な範囲に調整できるとともに、冷媒性能も良好なものとすることができる。

【0021】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハロアルカンが、次式(1)



(ただし、式(1)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1から4のいずれかの整数であり、qは0以上の整数であるとともにrは1以上の整数であり、qおよびrの和は2p+2であり、r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。)

20

に示す構造を有する(XがFのみの場合を除く)構成であってもよい。

【0022】

前記構成によれば、ハロアルカンとして、前記式(1)に示す炭素数1～4のハロアルカンを用いることになるので、不均化反応の抑制または進行の緩和を良好に実現することができる。

【0023】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハロアルカンは、前記ハロ

30

ゲン原子Xが少なくともIである構成であってもよい。

【0024】

前記構成によれば、ハロアルカンとして、不均化反応の抑制または進行の緩和の効果をより良好に実現できるもの、あるいは、入手性または取扱性に制限を受けにくいものを用いることができる。

【0025】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハロアルカンは、前記pが2以上であり、かつ、前記rが2以上であれば、前記ハロゲン原子Xが、少なくともFおよびIである構成であってもよい。

【0026】

40

前記構成によれば、ハロアルカンとして、不均化反応の抑制または進行の緩和の効果をより良好に実現できるもの、あるいは、入手性または取扱性に制限を受けにくいものを用いることができる。

【0027】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハロアルカンが、ジヨードメタン(CH_2I_2)、ジフルオロジヨードメタン(CF_2I_2)、1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタン(CF_2BrCF_2I)、1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヨードエタン(CF_3CH_2I)、1, 1, 1-トリフルオロ-3-ヨードプロパン($CF_3(CH_2)_2I$)、および1, 1, 1-トリフルオロ-3-ヨードブタン($CF_3(CH_2)_3I$)からなる群より選択される少なくともいずれかである構成であってもよい。

50

【0028】

前記構成によれば、(C) ハロアルカンとして前記の各化合物を用いることで、より高温域である150℃以上の温度条件下においても、不均化反応の抑制または進行の緩和をより良好に実現することができる。

【0029】

さらに、本開示には、前記構成の冷凍サイクル用動作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。

【0030】

前記構成によれば、前述した冷凍サイクル用動作媒体を用いて冷凍サイクルシステムが構成されるので、効率的な冷凍サイクルシステムを実現できるとともに、冷凍サイクルシステムの信頼性を向上させることができる。

10

【0031】

以下、本開示の代表的な実施の形態を具体的に説明する。本開示にかかる冷凍サイクル用動作媒体は、冷媒成分として、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび(B) ジフルオロメタンを含有するとともに、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、(C) 炭素数が1から4のいずれか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と、を含有する構成である。

【0032】

言い換えれば、本開示に係る冷凍サイクル用動作媒体は、冷媒成分として(A)成分および(B)成分の2成分を含有し、かつ、不均化抑制剤として(C)成分を含有する構成であるため、これら(A)～(C)の3成分を必須成分とする組成を有していることになる。なお、本開示にかかる冷凍サイクル用動作媒体には、冷媒成分として、(A)～(C)成分以外の成分が含有されてもよいことは言うまでもない。

20

【0033】

[冷媒成分]

本開示にかかる冷凍サイクル用動作媒体は、冷媒成分として、少なくとも(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン(HFO1123)および(B) ジフルオロメタン(HFC32, R32)の2成分が用いられる。

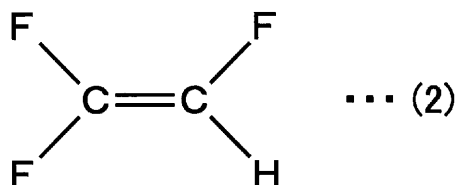
【0034】

これらのうち、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンは、次に示す式(2)の構造を有しており、エチレンの1位の炭素原子(C[元素記号])に結合する2つの水素原子(H)がフッ素(F)に置換されているとともに、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に置換されている構造を有している。

30

【0035】

【化1】



40

【0036】

(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンは、炭素-炭素二重結合を含む。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により二重結合が分解されやすい。そのため、(1) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンは、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。

【0037】

このような(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンを、本開示に係る冷凍サイクル用

50

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、（Ｂ）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。（Ｂ）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H C F C（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（O D P）が0であり、良好な冷媒性能を有している。

【0038】

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、（Ａ）成分および（Ｂ）成分以外の「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（H F C）；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（H F O）等を挙げることができるが、特に限定されない。

【0039】

これらH F CまたはH F O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、1, 1, 2-トリフルオロエチレ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。

【0040】

ここで、（Ａ）1, 1, 2-トリフルオロエチレンは、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。この不均化反応では、（Ａ）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（Ａ）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。

【0041】

本発明者らが鋭意検討した結果、（Ａ）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（C F₃ラジカル）、ジフルオロメチレンラジカル（C F₂ラジカル）等のラジカルであることが明らかとなった。

【0042】

そこで、本発明者らは、冷媒成分として、（Ａ）1, 1, 2-トリフルオロエチレンとともに（Ｂ）ジフルオロメタンを併用する条件において、Fラジカル、C F₃ラジカル、C F₂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、後述するように、（Ｃ）成分：炭素数1～4のいずれかのハロアルカン（ただしハロゲン原子が全てフッ素の場合を除く）を不均化抑制剤として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。

【0043】

〔不均化抑制剤〕

本開示にかかる冷凍サイクル用作動媒体は、前述した（Ａ）1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤として、（Ｃ）炭素数が1から4のいずれか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を用いている。この（Ｃ）成分のハロアルカン、説明の便宜上、単に「（Ｃ）ハロアルカン」と略す。（Ｃ）ハロアルカン不均化抑制剤として用いることで、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。

【0044】

本開示において不均化抑制剤として用いられる（C）ハロアルカンは、炭素数が1～4のいずれかであってハロゲン原子が全てフッ素の場合を除くものであればよい。より具体的には、炭素数1のハロメタン（ハロゲン化メタン）、炭素数2のハロエタン（ハロゲン化エタン）、炭素数3のハロプロパン（ハロゲン化プロパン）、炭素数4のハロブタン（ハロゲン化ブタン）等を挙げることができる。

【0045】

（C）ハロアルカンとしては、ハロメタン、ハロエタン、ハロプロパン、またはハロブタンのいずれかが用いられればよいが、これらのハロアルカンが2種類以上適宜選択されて併用されてもよい。ここでいう2種類以上の選択とは、異なる炭素数のハロアルカンが2種類以上選択される場合（例えば、任意のハロメタンおよび任意のハロメタンの組合せ）だけでなく、同じ炭素数のハロアルカンであって置換されたハロゲン原子の種類が異なるものが2種類以上選択される場合（例えば、第一のハロエタンと、これとは異なる第二のハロエタンとの組合せ）も含むものとする。また、ハロブタンは直鎖構造であってもよいが分岐鎖構造（すなわちイソブタンまたは2-メチルプロパンと同じ炭素骨格を有する構造）であってもよい。

【0046】

不均化抑制剤として用いられるハロアルカンは、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。

【0047】

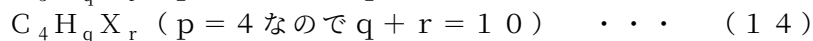
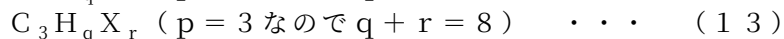
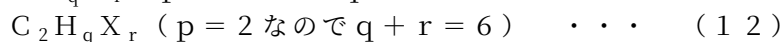
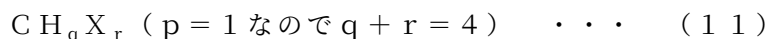


ただし、式（1）におけるXは、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）、ヨウ素（I）からなる群より選択されるハロゲン原子であり、pは1から4のいずれかの整数であり、qは0以上の整数であるとともにrは1以上の整数であり、qおよびrの和は2p+2であり、rが2以上のときXは同一または異なる種類のハロゲン原子である。

【0048】

つまり、式（1）に示すハロアルカンは、次式（11）に示すハロメタン、次式（12）に示すハロエタン、次式（13）に示すハロプロパン、次式（14）に示すハロブタンの少なくともいずれかであればよい。これら式（11）～（14）に示す（C）ハロアルカンにおけるハロゲン原子Xは、2つ以上であれば、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。

【0049】



ただし、前記式（1）に示すハロアルカンからは、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アルカンは、他の冷媒成分として併用することが可能な化合物であり、不均化抑制剤として実質的に機能しないためである。

【0050】

式（1）に示す（C）ハロアルカンにおいては、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が、少なくともIであることが好ましく、炭素数が2以上（ $p \geq 2$ ）であり、ハロゲン原子数が2以上（ $r \geq 2$ ）である場合には、ハロゲン原子Xは、少なくともFおよびIであることが好ましい。

【0051】

式（1）に示す（C）ハロアルカンが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（C）ハロアルカンの中には、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。

【0052】

ただし、後述するように、本開示にかかる冷凍サイクル用作動媒体では、不均化抑制剤として添加される (C) ハロアルカンは、相対的に少量であっても、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応を有効に抑制したり、不均化反応の急激な進行を緩和したりすることができる。また、(C) ハロアルカンを、後述する他の不均化抑制剤とともに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、(C) ハロアルカンとして、ODPまたはGWPが相対的に大きいものが用いられても、環境に有意な影響を与えることはない。

【0053】

式(1)に示す(C)ハロアルカンは特に限定されないが、具体的には、例えば、(モノ)ヨードメタン(CH_3I)、ジヨードメタン(CH_2I_2)、ジブロモメタン(CH_2Br_2)、ブロモメタン(CH_3Br)、ジクロロメタン(CH_2Cl_2)、クロロヨードメタン(CH_2ClI)、ジブロモクロロメタン(CHBr_2Cl)、四ヨウ化メタン(CI_4)、四臭化炭素(CBr_4)、ブロモトリクロロメタン(CBrCl_3)、ジブロモジクロロメタン(CBr_2Cl_2)、トリブロモフルオロメタン(CBr_3F)、フルオロジヨードメタン(CHF I_2)、ジフルオロジヨードメタン(CF_2I_2)、ジブロモジフルオロメタン(CBr_2F_2)、トリフルオロヨードメタン(CF_3I)等のハロメタン；1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヨードエタン($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$)、モノヨードエタン($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$)、モノブロモエタン($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$)、1, 1, 1-トリヨードエタン(CH_3CI_3)、1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタン($\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$)等のハロエタン；1, 1, 1-トリフルオロ-3-ヨードプロパン($\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{I}$)等のハロプロパン；1, 1, 1-トリフルオロ-3-ヨードブタン($\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$)等のハロブタン；等を挙げることができる。

【0054】

これらハロアルカンは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、ジヨードメタン(CH_2I_2)、ジフルオロジヨードメタン(CF_2I_2)、1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタン($\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$)、1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヨードエタン($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$)、1, 1, 1-トリフルオロ-3-ヨードプロパン($\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{I}$)、および1, 1, 1-トリフルオロ-3-ヨードブタン($\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$)からなる群より選択される少なくともいずれかを特に好ましく用いることができる。

【0055】

[併用し得る他の成分]

本開示にかか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、前記(A)～(C)成分以外に、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。本開示にかかる冷凍サイクル用作動媒体は、前述したように、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンを「主成分」とし、(B) ジフルオロメタンを「副成分」する冷媒成分と、前述した(C) ハロアルカンで構成される不均化抑制剤と、で少なくとも構成されていればよい。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。

【0056】

なお、本開示にかかる冷凍サイクル用作動媒体においては、不均化抑制剤は、冷媒成分に混合されてもよいし、潤滑油成分に混合されてもよい。不均化抑制剤のうち飽和炭化水素およびハロメタンは、通常、常温常圧で気体であるため、冷媒成分に混合すればよい。これに対して、ハロエタンは、通常、常温常圧で液体であるため、蒸気圧分で存在するハロエタンの気相部分は冷媒成分に混合すればよく、液相部分は潤滑油成分に混合すればよい。飽和炭化水素またはハロメタンとして常温常圧で液体のものをを用いる場合にも、ハロエタンと同様に液相部分は潤滑油成分に混合すればよい。

【0057】

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、鈹物油、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。

【0058】

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。

【0059】

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、本開示にかかる冷凍サイクル用作動媒体、もしくは、これを含む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。

【0060】

[冷凍サイクル用作動媒体の組成]

次に、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体の具体的な組成、特に、冷媒成分である（A）1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび（B）ジフルオロメタンと、不均化抑制剤である（C）ハロアルカンとの含有量について、図1～図5を参照して具体的に説明する。

【0061】

本発明者らが鋭意検討した結果、圧縮機を通常運転した場合には、冷媒成分および不均化抑制剤の全量（説明の便宜上、「冷媒関係成分全量」とする。）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、代表的には、冷媒関係成分全量の10質量%以下であればよいことが明らかとなった。しかしながら、本発明者らがさらに鋭意検討した結果、圧縮機において何らかの異常が発生し、圧縮機内の温度が上昇した場合には、単に不均化抑制剤の含有量を10質量%以下とするだけでは不十分であることも明らかとなった。

【0062】

圧縮機は、一般的には、少なくとも回転子（ロータ）および固定子（ステータ）で構成される回転要素と、冷凍サイクル用作動媒体を構成する冷媒成分を少なくとも圧縮する圧縮要素とを備えている。ここで、何らかの異常により回転子がロックされて回転できない状態が生じれば、通常は、圧縮機が備える保護装置が動作して回転要素への電流供給が停止される。

【0063】

しかしながら、万が一、保護装置が適切に動作しなければ、回転要素への電流供給が継続されて回転要素が異常に発熱し、圧縮機の内部が高温化する可能性がある。したがって、冷媒成分として少なくとも（A）1, 1, 2-トリフルオロエチレンを用いる場合には、この万が一の事態も想定して、冷媒圧縮機の内部が高温化した状態であっても良好に不均化反応を抑制することを考慮しておく必要がある。

【0064】

圧縮機の通常運転では、その温度の上限は120～130℃程度を想定していればよい（例えば特許文献2参照）。しかしながら、前記の通り、もし圧縮機に異常が生じて内部が高温化した場合には、その内部温度は、少なくとも150℃以上、状況によっては180℃以上さらには200℃以上にまで上昇する可能性がある。そこで、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンにおける150℃以上の温度条件下での不均化反応を抑制し得るように、不均化抑制剤として好適な(C) ハロアルカン（炭素数が1から4のいずれか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）を用いるとともに、(A)～(C)成分の好適な組成範囲を限定している。

10

【0065】

図1～図4は、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体の必須成分である、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン、(B) ジフルオロメタン、および(C) ハロアルカンの3成分の組成を三角座標(A, B, C)で表した3成分組成図(3元組成図)である。なお、(A)～(C)成分から構成される3成分の組成物を、説明の便宜上「3成分組成物」と称する。この3成分組成物は、実質的に冷凍サイクル用作動媒体と同じであるが、冷凍サイクル用作動媒体は、(A)～(C)成分以外の他の成分を含んでもよいので、冷凍サイクル用作動媒体の「基本成分」ということもできる。

【0066】

また、図1～図5に示す正三角形の三角座標では、正三角形の各辺が、冷凍サイクル用作動媒体中における(A)～(C)成分の量に対応する軸であり、その単位は質量%である。図中底辺の軸が(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンの質量変化を示すA軸であり、図中左側等辺の軸が(B) ジフルオロメタンの質量変化を示すB軸であり、図中右側等辺の軸が(C) ハロアルカンの質量変化を示すC軸である。

20

【0067】

図1～図5に示す三角座標においては、図中左下の底角に位置する点pAに向かうにつれて、3成分組成物における(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンの質量が増加する。点pAは、(A)成分が100質量%であり(B)および(C)成分が0質量%の組成を示す((A, B, C) = (100, 0, 0))。また、図中上の頂角に位置する点pBに向かうにつれて、3成分組成物における(B) ジフルオロメタンの質量が増加する。点pBは、(B)成分が100質量%であり(A)および(C)成分が0質量%の組成を示す((A, B, C) = (0, 100, 0))。また、図中右下の底角に位置する点pCに向かうにつれて、3成分組成物における(C) ハロアルカンの質量が増加する。点pCは、(C)成分が100質量%であり(A)および(B)成分が0質量%の組成を示す。

30

【0068】

それゆえ、図1～図5に示す三角座標においては、A軸は、3成分組成物において(B) ジフルオロメタンの含有量が0質量%を示す線に対応する。また、B軸は、3成分組成物において(C) ハロアルカンの含有量が0質量%を示す線に対応する。さらに、C軸は、3成分組成物において(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量が0質量%を示す線に対応する。

40

【0069】

本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体において、第一に重要な条件としては、不均化反応の抑制が可能であり、かつ、地球温暖化係数(GWP)が200以下となる($GWP \leq 200$)ことが挙げられる(第一条件)。

【0070】

これは、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体では、少なくともGWPをより小さくするために、冷媒成分として(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび(B) ジフルオロメタンを併用しているためである。

【0071】

第一条件を満たすことが可能な3成分組成物の組成は、図1に示す3成分組成図におい

50

て2つの領域S 1 1およびS 1 2から構成される合成領域である領域S 1に対応する。具体的には、この領域S 1は、次のように説明することができる。

【0072】

まず、図1に示す3成分組成図では、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンが0質量%超65質量%以下である領域を「領域a」とし、(B) ジフルオロメタンが0質量%超30質量%以下である領域を「領域b」とし、(C) ハロアルカンが20質量%以上100質量%未満である領域を「領域c」とする。

【0073】

なお、図1では、領域aについては縦点線図の領域として図示しており、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンが65質量%以下であることを「 $A \leq 65\%$ 」と記載して矢印で図示している。同様に、領域bについては右下がり点線の斜線図の領域として図示しており、(B) ジフルオロメタンが30質量%以下であることを「 $B \leq 30\%$ 」と記載して矢印で図示している。また、領域cについては右上がり点線の斜線図の領域として図示しており、(C) ハロアルカンが20質量%以上であることを「 $C \geq 20\%$ 」と記載して矢印で図示している。

【0074】

図1に示すように、前記の領域aおよび領域bが重複する重複領域を「第一重複領域S 1 1」として破線枠で囲んで示す。同様に、前記の領域bおよび領域cが重複する重複領域を「第二重複領域S 1 2」として一点鎖線枠で囲んで示す。領域S 1は、図1に示すように、第一重複領域S 1 1および第二重複領域S 1 2により構成されることになる。

【0075】

ここで、領域S 1には、図1に示すように、第一重複領域S 1 1および第二重複領域S 1 2が重複する領域S 1 0も含まれる。そのため、領域S 1は、単純に第一重複領域S 1 1および第二重複領域S 1 2を合計した領域ではないため、本開示においては、第一重複領域S 1 1および第二重複領域S 1 2を「合成」した「合成領域」と表現する。なお、第一重複領域S 1 1および第二重複領域S 1 2が重複する領域S 1 0は、前記の領域a、領域b、および領域cが全て重複する重複領域に相当するので、便宜上「全重複領域S 1 0」とする。

【0076】

また、第一重複領域S 1 1のうち領域aおよび領域bが重複するが領域cが重複しない重複領域、すなわち全重複領域S 1 0に該当しない第一重複領域S 1 1を、便宜上「部分第一重複領域S 1 0 1」とする。同様に、第二重複領域S 1 2のうち領域bおよび領域cが重複するが領域aが重複しない重複領域、すなわち全重複領域S 1 0に該当しない第二重複領域S 1 2を、便宜上「部分第二重複領域S 1 0 2」とする。それゆえ、領域S 1は、全重複領域S 1 0、部分第一重複領域S 1 0 1、および部分第二重複領域S 1 0 2により構成される領域に相当する、として説明することができる。

【0077】

なお、全重複領域S 1 0、部分第一重複領域S 1 0 1、および部分第二重複領域S 1 0 2の間には互いに重複する領域は存在しない。それゆえ、第一重複領域S 1 1および第二重複領域S 1 2により説明する場合とは異なり、領域S 1は、全重複領域S 1 0、部分第一重複領域S 1 0 1および部分第二重複領域S 1 0 2を単純に「合計」した「合計領域」と表現する。

【0078】

また、この領域S 1は、図2に示す3成分組成図において、線で囲んだ領域として説明することができる。

【0079】

具体的には、領域S 1は、(B) ジフルオロメタンが30質量%である線L 1、点p 1 (A, B, C) = (80, 0, 20)と点p 2 (A, B, C) = (65, 15, 20)とを結ぶ線L 2、点p 2と線L 1上の点である点p 3 (A, B, C) = (65, 30, 5)とを結ぶ線L 3、A軸、並びにC軸で囲まれた組成範囲内となる。

【0080】

ただし、3成分組成物においては、(A)～(C)成分の全てを含有するため、(B)ジフルオロメタンが0質量%超であり、(A)1, 1, 2-トリフルオロエチレンが0質量%超であり、(C)ハロアルカンが100質量%未満である。それゆえ、図2に示す領域S1では、A軸およびC軸上の点は2成分のみとなり、A軸およびC軸の交点である点pCは(C)ハロアルカンの1成分のみとなるので、これらA軸およびC軸上の点は、領域S1から除かれる。

【0081】

なお、領域S1は、図2に示す3成分組成図上の点によっても説明することができる。すなわち、線L1がC軸と交わる点を点p0 (A, B, C) = (0, 30, 70)とすれば、領域S1は、点p1、点p2、点p3、点p0および点pCの各点を直線で結ぶことによって形成される組成範囲であるということが出来る(ただし、前記の通り、A軸およびC軸上の点は除かれる)。

10

【0082】

(A)～(C)成分からなる組成範囲において、図1における(B)ジフルオロメタンの含有量が30質量%超である組成範囲、すなわち、図2において線L1より上側の領域では、(B)ジフルオロメタンの含有量が多くなり過ぎて $GWP \leq 200$ を実現することができない。また、図1において、(A)1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量が65質量%超であり、かつ、(C)ハロアルカンの含有量が20質量%未満である組成範囲、すなわち、図2において線L2および線L3よりも左側の領域では、(A)1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量が多くなり過ぎるか、(C)ハロアルカンの含有量が少なくなり過ぎて、冷凍サイクル用作動媒体における良好な冷媒性能を実現できなくなる。

20

【0083】

次に、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体において、第二に重要な条件としては、前記の第一条件に加えて、併用する冷媒成分である(A)1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび(B)ジフルオロメタンの含有比をより好適化して、冷凍サイクル用作動媒体におけるより良好な冷媒性能を実現することが挙げられる(第二条件)。

【0084】

これは、本発明者らの鋭意検討の結果、冷媒関係成分全量(冷媒成分および不均化抑制剤の全量)を100質量%としたときに、(A)1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量は、諸条件にもよるが、40質量%以上であることが好ましいためである。つまり、(A)成分の含有量が、冷媒関係成分全量の40質量%以上であれば、単に $GWP \leq 200$ である(第一条件を満たす)だけでなく、諸条件にもよるが、GWPを200よりもさらに低くすることが期待できる。

30

【0085】

第二条件を満たすことが可能な3成分組成物の組成は、図3に示す3成分組成図において斜線部で示す領域S2に対応する。具体的には、この領域S2は、前述した線L1、線L2、線L3、および、線L1上の点である点p4 (A, B, C) = (40, 30, 30)と点p5 (A, B, C) = (40, 0, 60)とを結ぶ線L4で囲まれた組成範囲内となる。線L4は、(A)1, 1, 2-トリフルオロエチレンが40質量%である線に相当する。

40

【0086】

また、領域S2は、前述した領域S1と同様に、図3に示す3成分組成図上の点によっても説明することができる。つまり、領域S2は、点p1、点p2、点p3、点p4および点p5の各点を直線で結ぶことによって形成される組成範囲であるということが出来る。

【0087】

次に、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体において、第三に重要な条件としては、不均化抑制剤である(C)ハロアルカンの含有量をなるべく低減して、冷凍サイクル用作動

50

媒体の冷媒性能をより良好なものとすることが挙げられる（第三条件）。

【0088】

冷媒関係成分全量（冷媒成分および不均化抑制剤の全量）を100質量%としたときに、不均化抑制剤の含有量があまり多すぎると、諸条件にもよるが、冷凍サイクル用作動媒体が良好な冷媒性能を実現できないおそれがある。そこで、3成分組成物においては、不均化抑制剤である（C）ハロアルカンの含有量を20質量%以下にすることができる。

【0089】

このように、第三条件を満たすことが可能な3成分組成物の組成は、図4に示す3成分組成図において斜線部で示す領域S3に対応する。具体的には、この領域S3は、前述した線L1および線L3、並びに、線L1上の点である点p6（A，B，C）＝（50，30，20）と前記の点p2を結ぶ線L5で囲まれた組成範囲内となる。線L5は、（C）ハロアルカンが20質量%である線に相当する。

10

【0090】

さらに、第三条件を満たすことが可能な3成分組成物のより好ましい組成は、図5に示す3成分組成図において斜線部で示す領域S4に対応する。具体的には、この領域S4は、前述した線L1および線L5、並びに、線L1上の点である点p7（A，B，C）＝（60，30，10）と前記の点p2とを結ぶ線L6で囲まれた組成範囲内であってもよい。

【0091】

これら領域S3および領域S4は、前述した領域S1または領域S2と同様に、図4または図5に示す3成分組成図上の点によっても説明することができる。つまり、領域S3は、点p2、点p3、および点p6の各点を直線で結ぶことによって形成される組成範囲であるということができ、領域S4は、点p2、点p6、および点p7の各点を直線で結ぶことによって形成される組成範囲であるということができる。領域S3と領域S4とは大部分が重複しているが、領域S4では、点p2を除いて（A）1，1，2－トリフルオロエチレンの含有量を65質量%よりも小さくすることで、より一層良好な冷媒性能の実現を図っている。

20

【0092】

このように、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体では、冷媒成分として（A）1，1，2－トリフルオロエチレンおよび（B）ジフルオロメタンを併用する場合に、不均化抑制剤として（C）炭素数が1から4のいずれか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、を前述した3成分組成図における特定の領域に対応する組成範囲内で用いている。これにより、通常の使用条件よりも温度域だけでなく、より高温域である150℃以上の温度条件下においても、（A）1，1，2－トリフルオロエチレ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。

30

【0093】

〔冷凍サイクルシステムの構成例〕

次に、本開示にかか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6（A）・（B）を参照しながら説明する。

【0094】

本開示にかか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。本開示にかか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。

40

【0095】

本開示にかか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6（A）のブロック図に模式的に示すように、本実施の形態にかかる空気調和装置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

50

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。

【0096】

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。

10

【0097】

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。

【0098】

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。

20

【0099】

図6（A）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。

30

【0100】

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。

【0101】

40

また、本開示にかか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6（B）のブロック図に模式的に示すように、本実施の形態にかかる冷蔵庫20は、図6（B）に示す圧縮機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。

【0102】

圧縮機21は、冷媒ガスを圧縮して、高温高压のガス冷媒にする。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压のガス冷媒にする。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

50

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。

【0103】

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。

【0104】

図 6 (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。

【0105】

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おいては、冷媒成分の主成分として (A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンを用いるとともに、副成分として (B) ジフルオロメタンを用いている。(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンは、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、(B) ジフルオロメタンは、(A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレンとともに併用することで、冷凍サイクル用作動媒体においての良好な冷媒性能を実現することができる。その結果、環境に与える影響を小さくしつつ効率的な冷凍サイクルシステムを実現することができる。

【0106】

しかも、本開示に係る冷凍サイクル用作動媒体は、不均化抑制剤として (C) 炭素数が 1 から 4 のいずれか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、を、前述した組成範囲内で用いている。これにより、圧縮機に何らかの異常が発生して圧縮機内の温度が上昇した場合であっても、不均化抑制剤により (A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレ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。その結果、連鎖的な不均化反応による煤の発生等を有効に回避することができるので、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の信頼性を向上させることができる。

【実施例】

【0107】

本開示について、実施例、比較例および参考例に基づいてより具体的に説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。当業者は本開示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。

【0108】

(不均化反応の実験系)

密閉型の耐圧容器 (耐圧硝子工業株式会社製ステンレス密閉容器 TVS-N2 [商品名]、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 (株式会社バルコム製 VESVM10-2m [商品名])、当該耐圧容器内の内部温度を測定する熱電対 (Conax Technologies 製 PL 熱電対 グランド PL-18-K-A 4-T [商品名])、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 (アズワン株式会社製 UH-1 series ミニミニウェルダ [商品名]) を取り付けた。

【0109】

さらに、冷媒成分の主成分である (A) 1, 1, 2-トリフルオロエチレン (SynQuest Laboratories 製、ヒドラス化学 (株) 販売、安定剤としてリモネン 5% (液相) で含有) のガスボンベと、冷媒成分の副成分である (B) ジフルオロメタン (ダイキン工業株式会社製) のガスボンベとを圧力調整可能となるように接続した。そして、耐圧容器全体を加熱するために 2 個のマントルヒータ (東京硝子器械株式会社製パイプ型マントルヒータ P-31 型および P-51 型 [いずれも商品名]) を設置するとともに、配管部分も加熱で

きるようにリボンヒータ（株式会社東京技術研究所製フレキシブルリボンヒータ 1 m、2 0 0 W）を設置した。

【0 1 1 0】

耐熱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（グラフテック株式会社製 G L 2 2 0 型〔商品名〕、サンプリング間隔最少 1 0 ミリ秒）に接続した。これにより、不均化反応の実験系を構築した。

【0 1 1 1】

（比較例 1）

前記実験系において、ガスボンベから耐圧容器内に（A）1，1，2-トリフルオロエチレンおよび（B）ジフルオロメタンを導入し、（B）ジフルオロメタンの含有量が 2 2 質量%となるように導入量を調整した。したがって、耐圧容器内における（A）～（C）成分の組成を三角座標で示すと（A，B，C）＝（7 8，2 2，0）となる。

10

【0 1 1 2】

（A）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、内部温度約 2 0 0 ℃で放電装置により放電を発生させ、データロガーにより内部圧力および内部温度を測定した。その結果、1 回の放電を発生させてから数秒で内部圧力および内部温度の上昇が確認された。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、相当量の煤の発生が確認された。

【0 1 1 3】

（比較例 2）

20

前記実験系において、ガスボンベから耐圧容器内に（A）1，1，2-トリフルオロエチレンのみを導入した以外は比較例 1 と同様にして、（A）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した。したがって、耐圧容器内における（A）～（C）成分の組成を三角座標で示すと（A，B，C）＝（1 0 0，0，0）となる。

【0 1 1 4】

その結果、1 回の放電を発生させてから数秒で内部圧力および内部温度の上昇が確認されるとともに、前記の通り耐圧容器の内部を確認したところ、相当量の煤の発生が確認された。

【0 1 1 5】

（参考例）

30

前記実験系において、ガスボンベから耐圧容器内に（A）1，1，2-トリフルオロエチレンのみを導入するとともに、不均化抑制剤として、（C）ハロアルカンである 1，1，1-トリフルオロ-2-ヨードエタン（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ ）を 2 5 質量%の添加量となるように添加した。したがって、耐圧容器内における（A）～（C）成分の組成を三角座標で示すと（A，B，C）＝（7 5，0，2 5）となる。

【0 1 1 6】

そして、比較例 1 と同様にして（A）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した。その結果、放電を 4 0 回以上繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。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が、煤の発生は見られなかった。

40

【0 1 1 7】

（実施例 1）

前記実験系において、ガスボンベから耐圧容器内に（A）1，1，2-トリフルオロエチレンおよび（B）ジフルオロメタンを導入し、（B）ジフルオロメタンの含有量が 4．5 質量%となるように導入量を調整した。また、不均化抑制剤として、（C）ハロアルカンである 1，1，1-トリフルオロ-2-ヨードエタン（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ ）を 2 5 質量%の添加量となるように添加した。したがって、耐圧容器内における（A）～（C）成分の組成を三角座標で示すと（A，B，C）＝（7 0．5，4．5，2 5）となり領域 S 1 または S 2 の組成範囲内に入っている（図 1、図 2、または図 3 参照）。

【0 1 1 8】

50

そして、比較例 1 と同様にして (A) 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した。その結果、放電を 4 回繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。

【0119】

(実施例 2)

(B) ジフルオロメタンの含有量が 9 質量%となるように導入量を調整した以外は、前記実施例 1 と同様にして (A) 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した。なお、耐圧容器内における (A) ~ (C) 成分の組成を三角座標で示すと (A, B, C) = (66, 9, 25) となり領域 S1 または S2 の組成範囲内に入っている (図 1、図 2、または図 3 参照)。その結果、放電を 20 回繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。

10

【0120】

(実施例 3)

(B) ジフルオロメタンの含有量が 15 質量%となるように導入量を調整した以外は、前記実施例 1 と同様にして (A) 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した。なお、耐圧容器内における (A) ~ (C) 成分の組成を三角座標で示すと (A, B, C) = (60, 15, 25) となり領域 S1 または S2 の組成範囲内に入っている (図 1、図 2、または図 3 参照)。

【0121】

その結果、放電を 40 回以上繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。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が、煤の発生は見られなかった。

20

【0122】

(実施例 4)

(B) ジフルオロメタンの含有量が 22 質量%となるように導入量を調整した以外は、前記実施例 1 と同様にして (A) 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した。なお、耐圧容器内における (A) ~ (C) 成分の組成を三角座標で示すと (A, B, C) = (53, 22, 25) となり領域 S1 または S2 の組成範囲内に入っている (図 1、図 2、または図 3 参照)。

【0123】

その結果、放電を 40 回以上繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。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が、煤の発生は見られなかった。

30

【0124】

(比較例 3)

(B) ジフルオロメタンの含有量が 9 質量%となるように導入量を調整するとともに、(C) ハロアルカンである 1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヨードエタンを 14.3 質量%の添加量となるように添加した以外は、前記実施例 1 と同様にして (A) 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した。なお、耐圧容器内における (A) ~ (C) 成分の組成を三角座標で示すと (A, B, C) = (76.7, 9, 14.3) となり領域 S1 の組成範囲内から外れている (図 1 または図 2 参照)。

40

【0125】

その結果、1 回の放電を発生させてから数秒で内部圧力および内部温度の上昇が確認されるとともに、前記の通り耐圧容器の内部を確認したところ、相当量の煤の発生が確認された。

【0126】

(比較例 4)

(B) ジフルオロメタンの含有量が 15 質量%となるように導入量を調整するとともに、(C) ハロアルカンである 1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヨードエタンを 14.3 質量%の添加量となるように添加した以外は、前記実施例 1 と同様にして (A) 1, 1, 2

50

ー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した。なお、耐圧容器内における(A)～(C)成分の組成を三角座標で示すと(A, B, C) = (70.7, 15, 14.3)となり領域S1の組成範囲内から外れている(図1または図2参照)。

【0127】

その結果、放電を40回以上繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。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が、煤の発生は見られなかった。しかしながら、冷凍サイクル用動作媒体として見た場合、十分な冷媒性能が得られるものではなかった。

【0128】

(実施例5)

(B)ジフルオロメタンの含有量が4.5質量%となるように導入量を調整するとともに、不均化抑制剤として、(C)ハロアルカンであるモノヨードエタン($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$)を25質量%の添加量となるように添加した以外は、前記実施例1と同様にして(A)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した。なお、耐圧容器内における(A)～(C)成分の組成を三角座標で示すと(A, B, C) = (70.5, 4.5, 25)となり領域S1またはS2の組成範囲内に入っている(図1、図2、または図3参照)。その結果、放電を3回繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。

【0129】

(実施例6)

(B)ジフルオロメタンの含有量が9質量%となるように導入量を調整した以外は、前記実施例5と同様にして(A)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した。なお、耐圧容器内における(A)～(C)成分の組成を三角座標で示すと(A, B, C) = (66, 9, 25)となり領域S1またはS2の組成範囲内に入っている(図1、図2、または図3参照)。その結果、放電を8回繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。

【0130】

(実施例7)

(B)ジフルオロメタンの含有量が15質量%となるように導入量を調整した以外は、前記実施例5と同様にして(A)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した。なお、耐圧容器内における(A)～(C)成分の組成を三角座標で示すと(A, B, C) = (60, 15, 25)となり領域S1またはS2の組成範囲内に入っている(図1、図2、または図3参照)。その結果、放電を11回繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。

【0131】

(実施例8)

(B)ジフルオロメタンの含有量が22質量%となるように導入量を調整した以外は、前記実施例5と同様にして(A)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した。なお、耐圧容器内における(A)～(C)成分の組成を三角座標で示すと(A, B, C) = (53, 22, 25)となり領域S1またはS2の組成範囲内に入っている(図1、図2、または図3参照)。

【0132】

その結果、放電を40回以上繰り返しても有意な昇圧および昇温は見られなかった。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が、煤の発生は見られなかった。

【0133】

(比較例5)

(B)ジフルオロメタンの含有量が9質量%となるように導入量を調整するとともに、(C)ハロアルカンであるモノヨードエタンを14.3質量%の添加量となるように添加した以外は、前記実施例5と同様にして(A)1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均

10

20

30

40

50

化反応の発生について確認した。なお、耐圧容器内における（Ａ）～（Ｃ）成分の組成を三角座標で示すと（Ａ，Ｂ，Ｃ）＝（７６．７，９，１４．３）となり領域Ｓ１の組成範囲内から外れている（図１または図２参照）。

【０１３４】

その結果、１回の放電を発生させてから数秒で内部圧力および内部温度の上昇が確認されるとともに、前記の通り耐圧容器の内部を確認したところ、相当量の煤の発生が確認された。

【０１３５】

（比較例、実施例および参考例の対比）

比較例１および２の結果から、前記実験系において、通常よりも高温条件（約２００℃）においても、耐圧容器内で放電を発生させることにより、１，１，２－トリフルオロエチレンに不均化反応が発生し、この不均化反応が連鎖して急激に進行することがわかる。この不均化反応の発生については、冷媒成分が（Ａ）１，１，２－トリフルオロエチレンだけの場合であっても、（Ａ）１，１，２－トリフルオロエチレンおよび（Ｂ）ジフルオロエタンを併用した場合であっても同様であることがわかる。

【０１３６】

これに対して、参考例および実施例１～８の結果から、（Ａ）１，１，２－トリフルオロエチレンおよび（Ｂ）ジフルオロエタンを併用するとともに、不均化抑制剤として（Ｃ）ハロアルカンを用い、さらに（Ａ）～（Ｃ）成分の組成が前述した組成範囲内であれば、通常よりも高温条件（約２００℃）であっても不均化反応を有効に抑制できることがわ

【０１３７】

また、比較例３～５の結果から、（Ａ）～（Ｃ）成分の組成が前述した組成範囲から外れれば、不均化反応を抑制できないか、抑制できるとしても、冷凍サイクル用作動媒体に求められる冷媒性能が十分でなくなることがわかる。

【０１３８】

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て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。

【産業上の利用可能性】

【０１３９】

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（エアーコンディショナー）、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】

【０１４０】

- 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

10

20

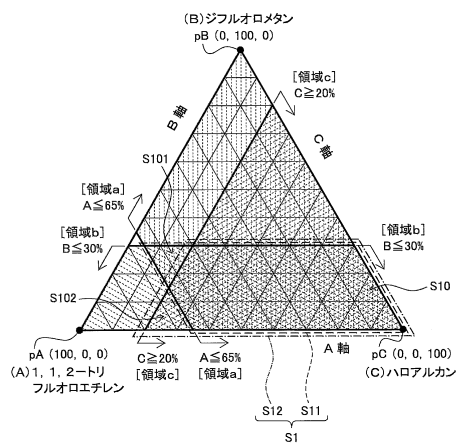
30

40

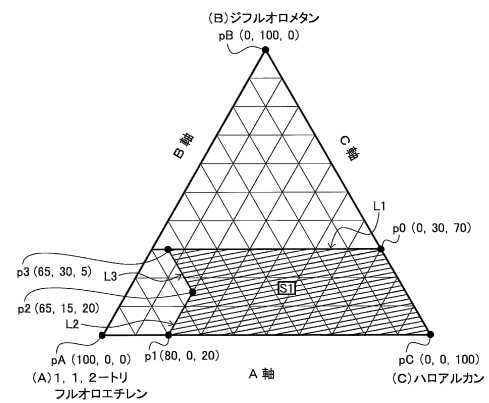
50

- 2 3 減圧装置
 2 4 蒸発器
 2 5 配管

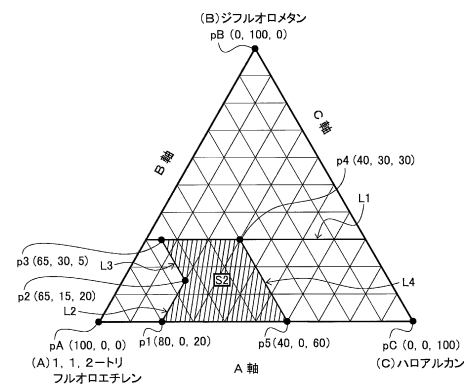
【図 1】



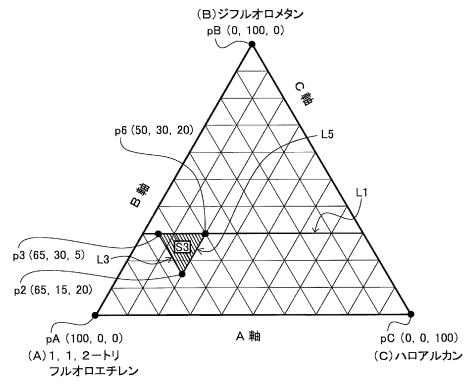
【図 2】



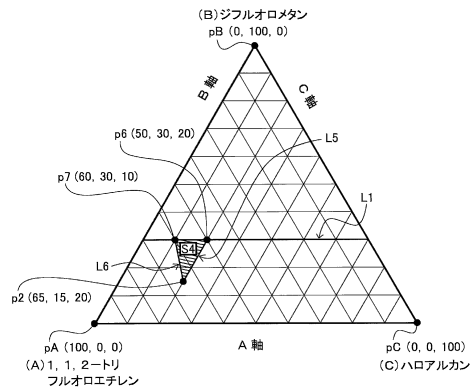
【図 3】



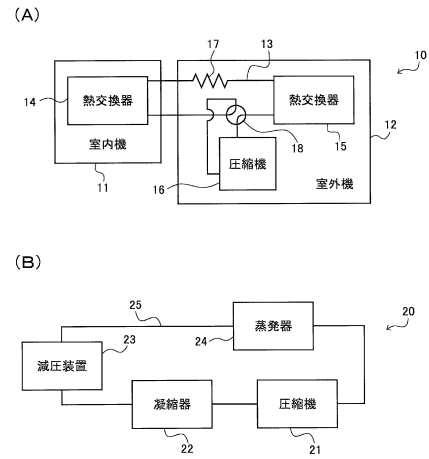
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2016/194847 (WO, A1)

特開2014-098166 (JP, A)

特表2008-504373 (JP, A)

特開2015-232318 (JP, A)

特開2017-145380 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K5/04、

F25B1/00、

CAplus/REGISTRY (STN)