

(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
2022年4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085544 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 3/56 (2006.01) *H02B 13/055* (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/037954
- (22) 国際出願日: 2021年10月13日(13.10.2021)
- (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 2020-177310 2020年10月22日(22.10.2020) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: チン 曾 我 環 (CHINSOGA, Tamaki);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 福島 正人 (FUKUSHIMA, Masato); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 速水 洋輝 (HAYAMIZU, Hiroki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTRIC EQUIPMENT

(54) 発明の名称: 電気設備

(57) Abstract: This electric equipment has a metal tank in which a conductor member is arranged, wherein the metal tank is filled with a dielectric, the dielectric comprising at least one selected from the group consisting of 1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene, and 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene, and the surface of the conductor member includes at least one selected from the group consisting of metal and metal oxide.

(57) 要約: 内部に導体部材が配置された金属タンクを有し、前記金属タンクに誘電体が充填され、前記誘電体が、1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、および1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンからなる群から選択される少なくとも1つを含み、前記導体部材の表面が、金属および金属酸化物からなる群から選択される1つ以上を含む電気設備。



WO 2022/085544 A1

明 細 書

発明の名称：電気設備

技術分野

[0001] 本開示は、電気設備に関する。

背景技術

[0002] ガス絶縁開閉装置などの電気設備は、高電圧が印加される導体を金属製のタンク内に収納し、タンク内に絶縁ガスとして誘電体を充填することで、絶縁性能が確保されている。従来、このような電気設備に使用される誘電体として、例えばSF₆が知られていた。しかし、SF₆は、絶縁性能が高いが、地球温暖化係数（GWP）が大きい。このため、環境負荷低減の観点から、SF₆を代替する誘電体として、ハイドロフルオロオレフィン（以下、HFOともいう。）やハイドロクロロフルオロオレフィン（以下、HCF Oともいう。）の使用が検討されている。特許文献1には、HFOを含む誘電体が電気絶縁に有用であるとされている。

[0003] 特許文献1：特表第2018-525327号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 幾何異性体を有するHFOおよびHCF Oは、温度条件および共存金属によって異性化反応が進行する。幾何異性体同士は沸点が異なることが多い。電気設備内で誘電体の異性化が進行し、誘電体の沸点が変わると、電気設備の絶縁性能が低下するおそれがある。

例えば、誘電体の異性化により誘電体の沸点が上がると、誘電体の凝縮温度が高くなり、タンク内で誘電体が液化することにより絶縁性能が低下するおそれがある。

また、誘電体の異性化により誘電体の沸点が下がると、タンク内の圧力が上昇するため、機器の設計上安全面で懸念がある。

[0005] 本開示は、上記問題に鑑みてなされ、絶縁ガスとして使用する誘電体の異

性が抑制された電気設備の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、以下の [1] ~ [6] を含む。

[1] 内部に導体部材が配置された金属タンクを有し、上記金属タンクに誘電体が充填され、

上記誘電体が、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、および1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンからなる群から選択される少なくとも1つを含み、

前記導体部材の表面が、金属および金属酸化物からなる群から選択される1つ以上を含む電気設備。

[2] 上記金属が、アルミニウム、銅、銀、すず、亜鉛、鉄、および、クロムからなる群から選択される少なくとも1種、またはアルミニウム、銅、銀、すず、亜鉛、鉄、および、クロムからなる群から選択される少なくとも1種を含む合金である、[1]に記載の電気設備。

[3] 上記誘電体が、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンのZ異性体およびE異性体、ならびに、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのZ異性体およびE異性体からなる群から選択される少なくとも1つを含む、[1]または[2]に記載の電気設備。

[4] 上記誘電体が、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンのZ異性体およびE異性体を含み、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの全質量において、Z異性体/E異性体で表される質量比が、99/1~50/50である、[1]~[3]のいずれかに記載の電気設備。

[5] 上記電気設備が、さらに、開閉器、遮断器、断路器、変圧器、抵抗、リアクトル、コンデンサ、および絶縁ケーブルからなる群から選択される設備を有している、[1]~[4]のいずれかに記載の電気設備。

[6] 内部に導体部材が配置された金属タンクを有し、前記金属タンクに誘電体が充填され、

前記誘電体が、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、および1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンからなる群から選択される少なくとも1つを含み、

160°Cの温度条件下で1008時間経過後にガスクロマトグラフで測定される、前記誘電体に含有されるZ異性体のピーク面積の初期値からの変化量 ΔZ および前記誘電体に含有されるZ異性体のピーク面積の初期値からの変化量 ΔE が下記式1及び下記式2を満たす電気設備。

$$\text{式1: } -1.0 \text{ area} \% \leq \Delta Z \leq 1.0 \text{ area} \%$$

$$\text{式2: } -1.0 \text{ area} \% \leq \Delta E \leq 1.0 \text{ area} \%$$

発明の効果

[0007] 本開示によれば、絶縁ガスとして使用する誘電体の異性化が抑制された電気設備を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本開示の電気設備の構成例を示した断面図である。

[図2]例1における $\Delta(\Delta Z)$ 、および例2における $\Delta(\Delta E)$ を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、図面を参照して本開示の電気設備について説明する。

図1は、本開示の電気設備の構成例を示した断面図である。なお、図1では、ガス電気設備の一例としてガス絶縁開閉装置が図示されている。

図1に示す電気設備10は、内部に導体部材12が配置された金属タンク11を有する。金属タンク11には、絶縁ガスとして誘電体（図示せず）が充填されている。

図1において、導体部材12は、支持部材13によって金属タンク11と絶縁された状態で支持されている。金属タンク11は、気密性の容器、空間等である。導体部材12には、高電圧が印加される。

[0010] ここで、導体部材12の表面は、金属および金属酸化物からなる群から選択される1つ以上を含む。

金属としては、アルミニウム、銅、銀、すず、亜鉛、鉄、および、クロムからなる群から選択される少なくとも1種、またはアルミニウム、銅、銀、すず、亜鉛、鉄、および、クロムからなる群から選択される少なくとも1種を含む合金が好ましい。

金属酸化物は、前述の金属が酸化した酸化物であっても、他の金属の酸化物であってもよい。金属酸化物は、酸化亜鉛、酸化鉄、および、酸化アルミニウムからなる群から選択される1つ以上であることが好ましい。

導体部材は、複数の材料からなってもよい。特にコア部分（導体部材の内部）は金属及び金属酸化物以外の他の材料からなってもよい。導体部材のコア部分が他の材料からなる場合、導体部材の表面の少なくとも一部は金属および金属酸化物からなる群から選択される1つ以上で被覆される。

[0011] 誘電体の異性を抑制する観点から、導体部材の表面の内、金属タンク11の内部に充填した誘電体と接触する部分の少なくとも一部が金属及び金属酸化物からなる群から選択される1つ以上であることが好ましい。

[0012] 電気設備10は、誘電体純度及び機器性能を維持するため、吸着剤乾燥材、酸補足剤等を装置内に封入してもよい。

吸着剤は、誘電体中の有機物質及び使用にともない発生する誘電体の分解生成物を吸着するものが好ましい。吸着剤は、例えば、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、吸着機能を有する金属酸化物、多孔質物質などを用いることができ、特に、ゼオライト、吸着機能を有する金属酸化物、多孔質物質が好ましい。吸着剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いたものでもよい。

[0013] ゼオライトとしては、シリカ／アルミナのモル比が5以上の合成ゼオライト（ハイシリカ合成ゼオライト）、陽イオンとしてプロトン（H）を持つ合成ゼオライト（プロトン交換合成ゼオライト）などが挙げられる。

吸着機能を有する金属酸化物は、CuO、Co₃O₄、MnO₂などが挙げられる。

多孔質物質としては、炭酸カルシウムをコーティングした多孔質物質など

が挙げられる。

乾燥剤は、誘電体中の水分を効率的に吸着するものが好ましく、例えば、カルシウム、硫酸カルシウム、特にドライエライト、炭酸カルシウム、水素化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、硫酸銅（Ⅰ）、酸化カルシウム、マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、ナトリウム、硫酸ナトリウム、アルミニウム、水素化リチウムアルミニウム、酸化アルミニウム、活性アルミナ、モンモリロナイト、五酸化燐、シリカゲル、セルロースフィルタなどが好ましい。乾燥剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0014] 本開示の電気設備10では、金属タンク11の内部に充填する誘電体が、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（以下、HCF O-1 2 2 4 y dともいう。）、および1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（以下、HF O-1 3 3 6 m z zともいう。）からなる群から選択される少なくとも1つを含む。

[0015] 電気設備10の使用時、導体部材12には高電圧が印加されるため、金属タンク11の内部は高温になる。特に導体部材12付近の領域は高温になりやすいと考えられる。上記した導体部材12の表面材料は、充填する誘電体の種類の組み合わせによっては、高温環境下において、金属タンク11の内部に誘電体として充填したHF OおよびHCF Oからなる群から選択される少なくとも1種の異性化反応の触媒として作用する。これにより、HF O及びHCF Oの異性化反応が進行しうると考えられる。

[0016] 本願発明者らは、金属タンク11の内部に充填する誘電体として、HCF O-1 2 2 4 y d、およびHF O-1 3 3 6 m z zからなる群から選択される少なくとも1つを使用し、かつ、導体部材の表面材料が所定の材料の場合、他のHCF OおよびHF O、例えば、後述する実施例で使用した1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（以下、HCF O-1 2 3 3 z dともいう。）に比べて、異性化反応が顕著に抑制されることを見出した。

[0017] (H C F O - 1 2 2 4 y d)

H C F O - 1 2 2 4 y d (C F₃C F = C H C I) は、炭素原子-炭素原子間に二重結合を有するオレフィンである。このため、大気中での寿命が短く、オゾン破壊係数および地球温暖化係数が小さい。

[0018] H C F O - 1 2 2 4 y d は、幾何異性体が存在することが知られており、H C F O - 1 2 2 4 y d の Z 異性体 (以下、H C F O - 1 2 2 4 y d (Z) ともいう。) の沸点は 15℃ であり、H C F O - 1 2 2 4 y d の E 異性体 (以下、H C F O - 1 2 2 4 y d (E) ともいう。) の沸点は 17℃ である。公知の製造方法により、H C F O - 1 2 2 4 y d (Z) と H C F O - 1 2 2 4 y d (E) との組成物が得られ、蒸留により両者を分離できる。

[0019] 金属タンク 11 の内部に充填する誘電体として、H C F O - 1 2 2 4 y d は、Z 異性体または E 異性体の一方のみを使用してもよいし、Z 異性体および E 異性体の両者を含むものを使用してもよい。

Z 異性体または E 異性体の一方のみを使用する場合、沸点がより低い H C F O - 1 2 2 4 y d (Z) の方が電気設備内で液化しにくく好ましい。

Z 異性体および E 異性体を含む組成物を使用する場合、生産性を考慮すると H C F O - 1 2 2 4 y d (Z) の割合が高い異性体組成物を使用することが好ましい。異性体組成物を使用する場合、誘電体として充填する H C F O - 1 2 2 4 y d の全質量において、H C F O - 1 2 2 4 y d (Z) / H C F O - 1 2 2 4 y d (E) で表される質量比 (Z/E 比) は、99/1~50/50 が好ましく、99/1~80/20 がより好ましく、99/1~95/5 が更に好ましい。

[0020] H C F O - 1 2 2 4 y d を製造する方法としては、例えば、(1) 1, 2-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン (以下、H C F C - 2 3 4 b b ともいう。) を脱塩化水素反応させる方法、(2) 1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (以下、C F O - 1 2 1 4 y a ともいう。) を水素還元させる方法等が挙げられる。

以下、それぞれの方法について詳述する。

[0021] (1) HCFC-234bbの脱塩化水素反応

HCFC-234bbを液相中で、溶媒に溶解した塩基（すなわち溶液状態の塩基）と接触させ、HCFC-234bbの脱塩化水素反応を行う。なお、HCFC-234bbは、例えば、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（以下、HFO-1234yfともいう。）と塩素を溶媒中で反応させることにより製造できる。

[0022] (2) CFO-1214yaを水素還元させる方法

CFO-1214yaを触媒存在下、水素を用いて還元することでHFO-1234yfに還元される。そしてHFO-1234yfへの還元反応の中間体としてHCFO-1224ydが得られる。また、HFO-1234yfへの還元反応においては、HCFO-1224yd以外に多種類の含フッ素化合物が副生する。CFO-1214yaは、例えば、3, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン等を原料として、相関移動触媒存在下にアルカリ水溶液で、または、クロム、鉄、銅、活性炭等の触媒存在下に気相反応で、脱フッ化水素反応させて製造する方法が知られている。

[0023] (HFO-1336mzz)

HFO-1336mzz ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) は、炭素原子-炭素原子間に二重結合を有するオレフィンである。このため、大気中での寿命が短く、オゾン破壊係数や地球温暖化係数が小さい。

[0024] HFO-1336mzzは、幾何異性体が存在することが知られており、HFO-1336mzzのZ異性体（以下、HFO-1336mzz (Z)ともいう。）の沸点は33℃であり、HFO-1336mzzのE異性体（以下、HFO-1336mzz (E)ともいう。）の沸点は7.5℃である。公知の製造方法により、HFO-1336mzz (Z)とHFO-1336mzz (E)とを含む組成物が得られ、蒸留により両者を分離できる。

[0025] 金属タンク11の内部に充填する誘電体として、HFO-1336mzzは、Z異性体またはE異性体の一方のみでもよいし、Z異性体およびE異性

体を含んでもよい。

Z異性体またはE異性体の一方のみを使用する場合、沸点がより低いHFO-1336mzz (E)の方が電気設備内で液化しにくく好ましい。

[0026] HFO-1336mzzを製造する方法としては、例えば、米国特許第7,795,482号および同第8,399,721号に開示されているとおり、触媒の存在下で $\text{CF}_3\text{-CCl}=\text{CCl-CF}_3$ を水素と接触させることによって調製できる。

[0027] また、HFO-1336mzzは、米国特許第8,436,216号に開示されているとおり、アミド溶媒および2,2'-ピピリジンの存在下、 $\text{CF}_3\text{-CHCl}_2$ を銅と接触させることによって調製できる。

[0028] また、HFO-1336mzzは、(1)ルテニウムを含む触媒の存在下、 $\text{CCl}_3\text{-CF}_3$ を水素と接触させて、1316mxx (2,3-ジクロロ-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン)を生成し；(2)銅、ニッケル、銅-ニッケル、又は銅-パラジウムを含有する触媒の存在下、1316mxxを水素と接触させて、E-又はZ-1326mzx (1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-クロロ-2-ブテン)を提供し；(3)四級アルキルアンモニウム塩の存在下、1326mzxをアルカリ金属水酸化物の水溶液と接触させて、ヘキサフルオロ-2-ブチンを含む組成物を提供し；(4)ヘキサフルオロ-2-ブチンを水素および触媒と接触させる(上記(1)から順番に上記(4)まで順番に行う)ことによって調製することができ、これは、国際公開第2015/120250号に開示されているとおりである。(1)~(4)以外の他の工程を含んでもよい。

[0029] また、HFO-1336mzzは、国際公開第2015/142981号に開示されているとおり、(1)3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンを四塩化炭素と接触させて、2,4,4,4-テトラクロロ-1,1,1-トリフルオロブタンを提供した後；(2)2,4,4,4-テトラクロロ-1,1,1-トリフルオロブタンを接触させることによって調製できる。

[0030] 金属タンク11の内部に充填する誘電体として、HCF O-1224y d

またはHFO-1336mzzのうち、一方のみ含んでもよいし、両者を含んでもよい。

金属タンク11の内部に充填する誘電体としては、HFO-1224ydが、電気設備内で異性化反応が進行した場合でもZ体とE体との沸点の差が小さいため、電気設備内で液化しにくいいため好ましい。

[0031] 金属タンク11の内部に充填されるHFO-1224ydおよびHFO-1336mzz合計の体積は、金属タンク11の内部に充填される誘電体全体の体積に対して、HFO-1224ydおよびHFO-1336mzzが気相状態のみで存在するために必要な凝縮温度を実現する観点から、70体積%以下、60体積%以下、50体積%以下、40体積%以下、30体積%以下、25体積%以下、20体積%以下、15体積%以下、10体積%以下、又は5体積%以下が好ましい。また、HFO-1224ydおよびHFO-1336mzz合計の体積は、金属タンク11の内部に充填される誘電体全体の体積に対して、絶縁性能及び消弧性能の観点から、1体積%以上、2体積%以上、又は3体積%以上が好ましい。

[0032] 金属タンク11の内部に充填する誘電体は、HFO-1224yd、およびHFO-1336mzz以外に他の誘電体を含んでもよい。他の誘電体の具体例を以下に示す。

他の誘電体としては、ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン、(E)-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンおよび(Z)-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンが挙げられる。これらの中でも、(E)-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン、(E)-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンおよび(Z)-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンが好ましい。

但し、他の誘電体として、幾何異性体を有するものを用いる場合、HFO-1224yd、およびHFO-1336mzzに比べて異性化反応が進行しやすいので、金属タンク11の内部への他の誘電体の充填量が多いと、

他の誘電体の異性化による電気設備への影響が問題となる。そのため、金属タンク 11 の内部に充填する誘電体中、上記他の誘電体のモル比率は 30% 以下が好ましく、20% 以下がより好ましく、10% 以下がさらに好ましく、5% 以下が特に好ましい。

[0033] 金属タンク 11 の内部に充填する誘電体は、第 1 の微量成分として、フルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、フルオロオレフィン、HCF₂O-1224 y d および HFO-1336 m z z 以外のクロロフルオロオレフィン、クロロフルオロアルキン、メタノール、エタノール、アセトン、ヘキサン、エチレンおよび一酸化炭素からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有してもよい。

[0034] フルオロカーボンとは、分子中にハロゲン原子としてフッ素原子を含むが塩素原子を含まない飽和炭化水素化合物をいう。フルオロカーボンは、分子中に水素原子を含んでもよいし含まなくともよい。

クロロフルオロカーボンとは、分子中にハロゲン原子としてフッ素原子および塩素原子を含む飽和炭化水素化合物をいう。クロロフルオロカーボンは、分子中に水素原子を含んでもよいし含まなくともよい。

フルオロオレフィンとは、分子中にハロゲン原子としてフッ素原子を含むが塩素原子を含まないエチレン系炭化水素化合物をいう。フルオロオレフィンは、分子中に水素原子を含んでもよいし含まなくともよい。

クロロフルオロオレフィンとは、分子中にハロゲン原子としてフッ素原子および塩素原子を含むエチレン系炭化水素化合物をいう。クロロフルオロオレフィンは、分子中に水素原子を含んでもよいし含まなくともよい。

クロロフルオロアルキンとは、分子中にハロゲン原子としてフッ素原子および塩素原子を含むアセチレン系炭化水素化合物をいう。クロロフルオロアルキンは、分子中に水素原子を含んでもよいし含まなくともよい。

[0035] フルオロカーボンとしては、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、

テトラフルオロメタン、トリフルオロメタンおよびフルオロエタンが挙げられる。

クロロフルオロカーボンとしては、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン、3, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンおよびクロロトリフルオロメタンが挙げられる。

HFO-1336mzz以外のフルオロオレフィンとしては、2, 4, 4, 4-テトラフルオロ-1-ブテン、およびテトラフルオロエチレンが挙げられる。

HCF O-1224yd以外のクロロフルオロオレフィンとしては、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(Z)-2-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、(E)-2-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび2-クロロ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロペンが挙げられる。

クロロフルオロアルキンとしては、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピンが挙げられる。

[0036] 上記した第1の微量成分としては、HCF O-1224yd若しくはHFO-1336mzzの製造の際に副生し不純物として誘電体中に存在する化合物、又はHCF O-1224yd若しくはHFO-1336mzzの製造の際に用いられる溶媒が挙げられる。

[0037] 金属タンク11の内部に充填する誘電体が第1の微量成分を含有する場合、第1の微量成分の質量基準の含有量は、さらなる安定性の確保の観点から、金属タンク11の内部に充填する誘電体全体（HCF O-1224yd、HFO-1336mzz及び他の誘電体の合計の質量。以下同様とする。）に対して、15000ppm以下が好ましく、10000ppm以下がより好ましい。

一方、第1の微量成分の含有量を低減する工程が簡略化できるという観点から、第1の微量成分の質量基準の含有量は、金属タンク11の内部に充填する誘電体全体に対して、4 ppm以上が好ましく、50 ppm以上がより好ましく、100 ppm以上がさらに好ましい。

[0038] 金属タンク11の内部に充填する誘電体は、第2の微量成分として、塩素、フッ化水素、塩化水素、酢酸、フッ化カルボニル、ホスゲン、トリフルオロ酢酸フルオリド、塩化ホルミルおよびクロロホルムからなる群より選択される少なくとも1種を含有してもよい。第2の微量成分を含有する場合、さらなる安定性の確保の観点から、第2の微量成分の質量基準の含有量は、金属タンク11の内部に充填する誘電体全体に対して、5000 ppm以下が好ましく、3000 ppm以下がより好ましく、1000 ppm以下がさらに好ましく、500 ppm以下がさらに好ましく、250 ppm以下がさらに好ましく、100 ppm以下がさらに好ましく、50 ppm以下がさらに好ましく、20 ppm以下がさらに好ましい。

一方、第2の微量成分の含有量を低減する工程が簡略化できるという観点から、第2の微量成分の質量基準の含有量は、金属タンク11の内部に充填する誘電体全体に対して、5 ppm以上が好ましく、10 ppm以上がより好ましい。

[0039] 金属タンク11の内部には、誘電体に加えて、希釈ガスとして、ヘリウム、キセノン、メタン、亜酸化窒素、窒素、二酸化炭素、空気および酸素からなる群から選択される少なくとも1種を充填してもよい。

金属タンク11の内部に誘電体に加えて、希釈ガスを充填する場合、金属タンク11内に充填される誘電体および希釈ガスの合計中の誘電体の体積比率は、誘電体が気相状態のみで存在するために必要な凝縮温度を実現する観点から、70体積%以下が好ましく、60体積%以下がより好ましく、50体積%以下がさらに好ましく、40体積%以下がさらに好ましく、30体積%以下がさらに好ましく、25体積%以下がさらに好ましく、20体積%以下がさらに好ましく、15体積%以下がさらに好ましく、10体積%以下が

さらに好ましく、5体積%以下がさらに好ましい。一方、絶縁性能および消弧性能の観点から、金属タンク11内に充填される誘電体および希釈ガスの合計中の誘電体の体積比率は、1体積%以上が好ましく、2体積%以上がより好ましく、3体積%以上がさらに好ましい。

[0040] 金属タンク11の内部に誘電体に加えて、希釈ガスを充填する場合、誘電体と希釈ガスとの望ましい組み合わせとしては、(E)-1-クロロ-2,3,3-テトラフルオロプロペンおよび(Z)-1-クロロ-2,3,3-テトラフルオロプロペンの少なくとも一方と、空気、窒素、酸素および二酸化炭素からなる群より選択される少なくとも1種との組み合わせ等が挙げられる。

[0041] 図1に示す電気設備10は、導体部材12を含む電路(電気回路)に沿って、電氣的に直列または並列に、各種設備を備えていてもよい。上記設備としては、例えば、電路を切断するための開閉器、遮断器、断路器等；電路の電圧を変化させるための変圧器、抵抗、リアクトル、コンデンサ等；および絶縁ケーブルが挙げられる。

このような開閉器、遮断器、断路器、変圧器、抵抗、リアクトル、コンデンサ等の設備の内部または外部の絶縁には、金属タンク11の内部に充填される誘電体および希釈ガス、並びに、水素、ヘリウム、SF₆、または、これらの混合ガスを用いてもよい。

[0042] また、上記設備の内部または外部の絶縁には、固体絶縁物、絶縁油、ゲル状の絶縁物等を用いてもよい。上記設備の内部または外部は、真空状態によって絶縁されていてもよい。

固体絶縁物としては、例えば、絶縁性の樹脂材等が挙げられる。絶縁性の樹脂材としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニル系、ポリエステル系、ナイロン系等の樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ系、ウレタン系等の樹脂が挙げられる。絶縁油としては、例えば、鉱物油、植物油、動物性油、フッ素系油等が挙げられる。

[0043] 本開示の電気設備は、160℃の温度条件下で1008時間経過後にガスクロマトグラフで測定される、誘電体に含有されるZ異性体のピーク面積の初期値からの変化量 ΔZ および誘電体に含有されるE異性体のピーク面積の初期値からの変化量 ΔE が下記式1及び下記式2を満たす。

$$\text{式1: } -1.0 \text{ area} \% \leq \Delta Z \leq 1.0 \text{ area} \%$$

$$\text{式2: } -1.0 \text{ area} \% \leq \Delta E \leq 1.0 \text{ area} \%$$

[0044] 誘電体の異性化をより抑制する観点から、前記 ΔZ および前記 ΔE は、下記式1-2及び下記式2-2を満たすことがより好ましく、下記式1-3及び下記式2-3を満たすことが更に好ましい。

$$\text{[0045] 式1-2: } -0.7 \text{ area} \% \leq \Delta Z \leq 0.7 \text{ area} \%$$

$$\text{式2-2: } -0.7 \text{ area} \% \leq \Delta E \leq 0.7 \text{ area} \%$$

$$\text{[0046] 式1-3: } -0.5 \text{ area} \% \leq \Delta Z \leq 0.5 \text{ area} \%$$

$$\text{式2-3: } -0.5 \text{ area} \% \leq \Delta E \leq 0.5 \text{ area} \%$$

[0047] 前記 ΔZ および前記 ΔE は、ガスクロマトグラフを用いて測定される。

ガスクロマトグラフとしては、例えば、アジレント・テクノロジー社製GCシステム7890Aが使用可能であり、GCカラムはDB-1が使用可能である。

[0048] 以下に前記 ΔZ および前記 ΔE の算出方法について記載する。

測定対象の誘電体が充填された電気設備（以下、測定対象と称する）を恒温槽内に設置した後、40℃に加熱する。測定対象内の気相部（誘電体を含む気体。以下同様とする。）のガスサンプルを採取し、ガスクロマトグラフで測定する。クロマトグラム中の誘電体に含有されるZ異性体および誘電体に含有されるE異性体のピークの面積（単位は「area%」である。）を算出し、各ピーク面積を初期値とする。Z異性体のピークの面積の初期値を Z_0 とし、E異性体のピークの面積の初期値を E_0 とする。

測定対象を恒温槽内で160℃の温度条件下で1008時間加熱を行った後、測定対象内の気相部からガスサンプルを採取し、ガスクロマトグラフで測定する。加熱後のガスサンプルを測定して得られたクロマトグラム中の、

誘電体に含有されるZ異性体のピークの面積 Z_{1008} および誘電体に含有されるE異性体のピークの面積 E_{1008} を算出する。

そして、Z異性体のピーク面積の初期値からの変化量 ΔZ ($Z_{1008} - Z_0$) およびE異性体のピーク面積の初期値からの変化量 ΔE ($E_{1008} - E_0$) を算出する。

実施例

[0049] 以下、例を挙げて本開示を詳細に説明する。例1、および例2は実施例であり、例3は比較例である。ただし本開示はこれらの例に限定されない。

[例1]

誘電体としてHCF O-1224 y d (純度99.4%、Z/E比=99.5/0.5)を使用した。

内容積200ccのステンレス鋼(SUS316)製耐圧容器(最高使用温度300℃、最高使用圧力20MPa)内に予め質量を計測したパイレックス(登録商標)製の内挿管を挿入した。金属片として、鋼鉄(SS400)片、銅片、およびアルミニウム片(各25mm×30mm×2mm)を1つずつ準備し、まとめて内挿管の上部から吊るした。

耐圧容器を密閉した後、容器内の真空排気を行った。次に、耐圧容器内に液化された誘電体を100g充填し、耐圧容器を恒温槽内に設置した。耐圧容器を40℃に加熱し、耐圧容器内の気相部のガスサンプルを採取し、ガスクロマトグラフで測定し、クロマトグラム中の検出されたHCF O-1224 y d (Z) およびHCF O-1224 y d (E) のピークの面積を算出した。これを開始時の初期値とした(以下同様とする)。

その後、耐圧容器を恒温槽内で160℃で保持し、28日(672hr)後から、7日(168hr)毎に、耐圧容器内の気相部からガスサンプルを採取し、ガスクロマトグラフでHCF O-1224 y dの異性化の進行を確認した。具体的には、クロマトグラム中の検出されたHCF O-1224 y d (Z) およびHCF O-1224 y d (E) のピークの面積の初期値からの変化量(ΔZ 、 ΔE 。単位は「area%」である(以下同様とする))。

) を求めた。

ガスクロマトグラフは、アジレント・テクノロジー社製GCシステム7890Aを使用し、GCカラムはDB-1を120m分取り付けた。

結果を下記表に示す。ΔZについては、図2にも示した。

[0050] [例2]

誘電体としてHFO-1336mzz（純度99.9%、Z/E比=100/0）を用いた以外は例1と同様の手順を実施して、ガスクロマトグラフでHFO-1336mzzの異性化の進行を確認した。具体的には、クロマトグラム中の検出されたHFO-1336mzz（Z）およびHFO-1336mzz（E）のピークの面積の初期値からの変化量（ΔZ、ΔE）を求めた。ΔZについては、図2にも示した。

[0051] [例3]

誘電体としてHCFO-1233zd（純度99.9%、Z/E比=0/100）を用いた以外は例1と同様の手順を実施して、ガスクロマトグラフでHCFO-1233zdの異性化の進行を確認した。具体的には、クロマトグラム中の検出されたHCFO-1233zd（Z）およびHCFO-1233zd（E）のピークの面積の初期値からの変化量（ΔZ、ΔE）を求めた。ΔEについては、図2にも示した。

[0052] [表1]

例		例1		例2		例3	
誘電体の種類		HCFO-1224yd		HFO-1336mzz		HCFO-1233zd	
異性体変化量		ΔZ (area%)	ΔE (area%)	ΔZ (area%)	ΔE (area%)	ΔZ (area%)	ΔE (area%)
経過時間 (hr)	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	672	-0.1	0.3	0.0	0.0	1.3	-1.3
	840	-0.3	0.3	0.0	0.0	1.7	-1.7
	1008	-0.2	0.5	-0.1	0.0	2.5	-2.5

[0053] 例1では、ΔZで示される異性化によるHCFO-1224yd（Z）の減少、およびΔEで示される異性化によるHCFO-1224yd（E）の増加が軽微であった。例2では、ΔZで示される異性化によるHFO-1336mzz（Z）の減少がほとんど確認できなかった。それに対し、例3で

は、 ΔE で示される異性化によるHCF O-1 2 3 3 z d (E)による減少、および、 ΔZ で示される異性化によるHCF O-1 2 3 3 z d (Z)の増加が顕著であった。

[0054] 例1では、誘電体として純度が99.4%であるHCF O-1 2 2 4 y dを用いても誘電体の異性化が抑制されることが示されている。また、例2では、誘電体として純度が99.9%であるHFO-1 3 3 6 m z zを用いても誘電体の異性化が抑制されることが示されている。そのため、誘電体に含まれるHCF O-1 2 2 4 y d及びHFO-1 3 3 6 m z zの濃度を70体積%以下、60体積%以下、50体積%以下、40体積%以下、30体積%以下、25体積%以下、20体積%以下、15体積%以下、10体積%以下、又は5体積%以下と低くした場合であっても誘電体の異性化が抑制されることが分かる。

[0055] 2020年10月22日に出願された日本国特許出願第2020-177310号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 内部に導体部材が配置された金属タンクを有し、前記金属タンクに誘電体が充填され、
- 前記誘電体が、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、および1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンからなる群から選択される少なくとも1つを含み、
- 前記導体部材の表面が、金属および金属酸化物からなる群から選択される1つ以上を含む電気設備。
- [請求項2] 前記金属が、アルミニウム、銅、銀、すず、亜鉛、鉄、および、クロムからなる群から選択される少なくとも1種、またはアルミニウム、銅、銀、すず、亜鉛、鉄、および、クロムからなる群から選択される少なくとも1種を含む合金である、請求項1に記載の電気設備。
- [請求項3] 前記誘電体が、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンのZ異性体およびE異性体、ならびに、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのZ異性体およびE異性体からなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項1または2に記載の電気設備。
- [請求項4] 前記誘電体が、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンのZ異性体およびE異性体を含み、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの全質量において、Z異性体/E異性体で表される質量比が、99/1~50/50である、請求項1~3のいずれか1項に記載の電気設備。
- [請求項5] 前記電気設備が、さらに、開閉器、遮断器、断路器、変圧器、抵抗、リアクトル、コンデンサ、および絶縁ケーブルからなる群から選択される設備を有している、請求項1~4のいずれか1項に記載の電気設備。
- [請求項6] 内部に導体部材が配置された金属タンクを有し、前記金属タンクに誘電体が充填され、

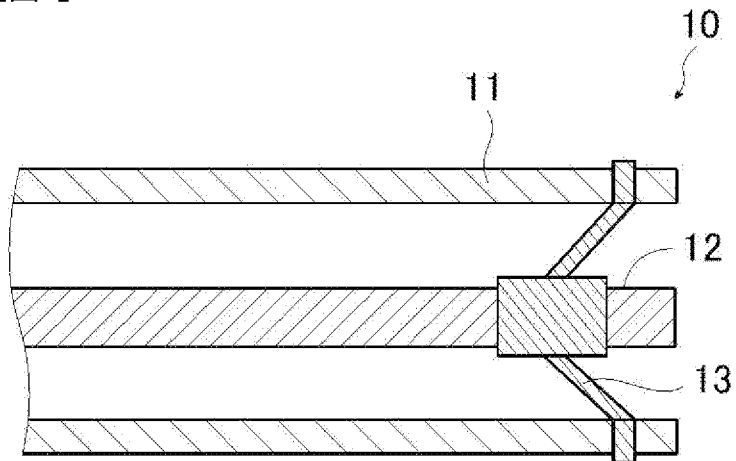
前記誘電体が、1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、および1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンからなる群から選択される少なくとも1つを含み、

160℃の温度条件下で1008時間経過後にガスクロマトグラフで測定される、前記誘電体に含有されるZ異性体のピーク面積の初期値からの変化量 ΔZ および前記誘電体に含有されるZ異性体のピーク面積の初期値からの変化量 ΔE が下記式1及び下記式2を満たす電気設備。

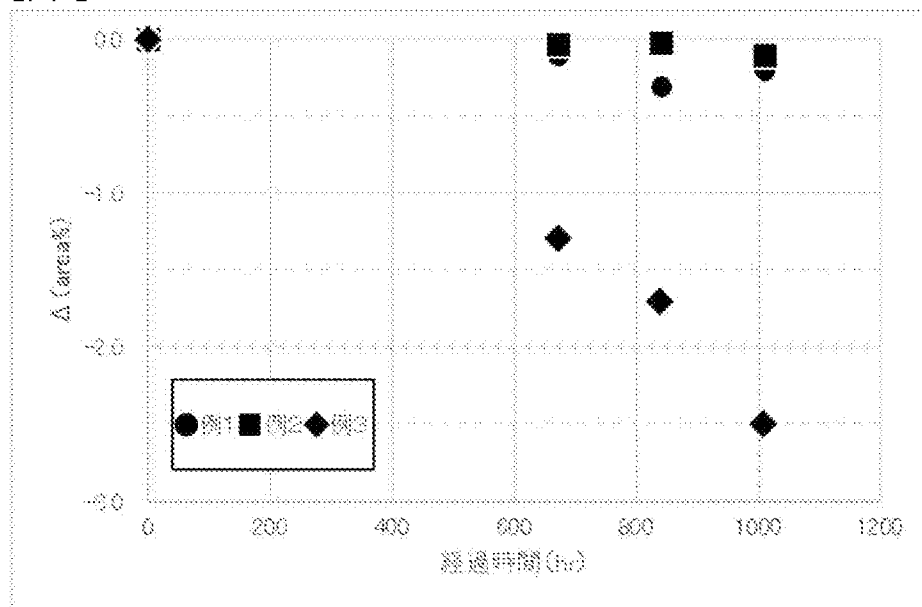
$$\text{式1: } -1.0 \text{ area} \% \leq \Delta Z \leq 1.0 \text{ area} \%$$

$$\text{式2: } -1.0 \text{ area} \% \leq \Delta E \leq 1.0 \text{ area} \%$$

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/037954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01B 3/56</i> (2006.01)i; <i>C09K 5/04</i> (2006.01)i; <i>H02B 13/055</i> (2006.01)i FI: H02B13/055 A; C09K5/04 F; H01B3/56		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01B3/56; C09K5/04; H02B13/055		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-514493 A (THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC) 21 May 2020 (2020-05-21) claims 5, 7, 25-27, paragraphs [0008]-[0015], tables 1, 5	1-3, 5
Y		5
A		4, 6
X	WO 2019/036049 A1 (THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC) 21 February 2019 (2019-02-21) claims 1, 3, p. 4, line 1 to p. 5, line 6, p. 81, line 1 to p. 81, line 16, table 1	1-4
Y		5
A		6
Y	JP 2018-525327 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 06 September 2018 (2018-09-06) paragraphs [0062]-[0065], [0112]-[0113]	5
A	JP 2012-8524 A (CANON INC) 12 January 2012 (2012-01-12)	1-6
<input 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 "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 25 November 2021		Date of mailing of the international search report 07 December 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/037954

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-514493	A	21 May 2020	US 2018/0264303 A1 claims 5, 7, 25-27, paragraphs [0006]-[0012], table 1	
				WO 2018/175367 A1	
				EP 3601467 A1	
				CA 3055425 A1	
				KR 10-2019-0132628 A	
				CN 110573590 A	
WO	2019/036049	A1	21 February 2019	JP 2020-531633 A claims 1, 3, paragraphs [0011]-[0015], [0293]-[0294], tables 1-4	
				US 2020/0230454 A1	
				EP 3668937 A1	
				CN 111183200 A	
JP	2018-525327	A	06 September 2018	US 2018/0141893 A1 paragraphs [0077]-[0080], [0165]-[0167]	
				EP 3303435 A1	
				TW 201714879 A	
				CN 107614560 A	
				KR 10-2018-0015719 A	
JP	2012-8524	A	12 January 2012	US 2012/0314294 A1	
				EP 2534192 A1	
				CN 102782012 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 3/56(2006.01)i; C09K 5/04(2006.01)i; H02B 13/055(2006.01)i FI: H02B13/055 A; C09K5/04 F; H01B3/56		
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）） H01B3/56; C09K5/04; H02B13/055 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2020-514493 A (ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミテッド ライアビリテイ カンパニー) 21.05.2020 (2020-05-21) 請求項 5, 7, 25-27, 段落 [0008] - [0015], 表1, 表5	1-3, 5
Y		5
A		4, 6
X	WO 2019/036049 A1 (ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミテッド ライアビリテイ カンパニー) 21.02.2019 (2019-02-21) 請求項 1, 3, 第4頁第1行-第5頁第6行, 第81頁第1行-同頁第16行, 表1	1-4
Y		5
A		6
Y	JP 2018-525327 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 06.09.2018 (2018-09-06) 段落 [0062] - [0065], [0112] - [0113]	5
A	JP 2012-8524 A (キヤノン株式会社) 12.01.2012 (2012-01-12)	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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 25.11.2021	国際調査報告の発送日 07.12.2021	
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） 内田 勝久 3T 3799 電話番号 03-3581-1101 内線 3368	

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/JP2021/037954

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-514493 A	21.05.2020	US 2018/0264303 A1 請求項5, 7, 25-27, 段落 [0006] - [0012], 表1 WO 2018/175367 A1 EP 3601467 A1 CA 3055425 A1 KR 10-2019-0132628 A CN 110573590 A	
WO 2019/036049 A1	21.02.2019	JP 2020-531633 A 請求項1, 3, 段落 [0011] - [0015], [0293] - [0294], 表1-4 US 2020/0230454 A1 EP 3668937 A1 CN 111183200 A	
JP 2018-525327 A	06.09.2018	US 2018/0141893 A1 段落 [0077] - [0080], [0165] - [0167] EP 3303435 A1 TW 201714879 A CN 107614560 A KR 10-2018-0015719 A	
JP 2012-8524 A	12.01.2012	US 2012/0314294 A1 EP 2534192 A1 CN 102782012 A	