

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-145380

(P2017-145380A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 5/04 (2006.01)	C09K 5/04	F
F25B 1/00 (2006.01)	C09K 5/04	C
	F25B 1/00	396Z
	C09K 5/04	E

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-102241 (P2016-102241)	(71) 出願人	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(22) 出願日	平成28年5月23日 (2016.5.23)	(74) 代理人	110000556 特許業務法人 有古特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2016-28715 (P2016-28715)	(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
(32) 優先日	平成28年2月18日 (2016.2.18)	(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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

(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

(57) 【要約】

【課題】 1, 1, 2 - トリフルオロエチレン (HFO 1123) 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。

【解決手段】 冷凍サイクル用作動媒体は、冷媒成分が少なくとも 1, 1, 2 - トリフルオロエチレンで構成されるとともに、 CH_mX_n (ただし、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、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、n および m の和は 4 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。) に示す構造を有するハロメタン (X が F のみの場合を除く) が添加されている。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

冷媒成分が少なくとも 1, 1, 2 - トリフルオロエチレンで構成されるとともに、
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、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、n および m の和は 4 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。)

に示す構造を有するハロメタン (X が F のみの場合を除く) が添加されていることを特徴とする、
冷凍サイクル用作動媒体。

【請求項 2】

前記ハロメタンの添加量は、前記冷媒成分および前記ハロメタンの全量を 100 モル%としたときに 10 モル% 以下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】

前記ハロメタンは、前記ハロゲン原子 X に臭素が含まれていることを特徴とする、
請求項 1 または 2 に記載の冷凍サイクル用作動媒体。

【請求項 4】

前記ハロメタンが、ジプロモメタン、プロモメタン、ジプロモジクロロメタン、またはトリフルオロヨードメタン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】

さらに、冷媒成分としてジフルオロメタンを含有することを特徴とする、
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 6】

請求項 1 から 5 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 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。代表的な H F C としては、混合冷媒の R 4 1 0 A (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、R 4 1 0 A は地球温暖化係数 (G W P) が大きいため、最近では、G W P のより小さい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。例えば、特許文献 1 には、H F O として、1, 1, 2 - トリフルオロエチレン (H F O 1 1 2 3) 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、ジフルオロメタン等の H F C 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 H F C 等に比べて安定性が低いため大気

10

20

30

40

50

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に開示されているように、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分解反応およびこの自己分解反応に続く重合反応(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、冷凍サイクル用動作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】

10

【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】特開2015-200480号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献2には、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に、別の冷媒成分を一定比率で混合させたり、併用される潤滑油(冷凍機油)に難燃剤を含有させたりすると手法が開示されている。

【0007】

20

しかしながら、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応については、不明な部分が多いため、不均化反応を有効に抑制または緩和できるような添加剤(不均化抑制剤)については特に知られていなかった。

【0008】

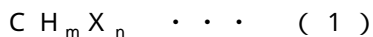
本発明はこのような課題を解決するためになされたものであって、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応を有効に抑制または緩和することが可能な冷凍サイクル用動作媒体と、これを用いた冷凍サイクルシステムとを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明にかかる冷凍サイクル用動作媒体は、前記の課題を解決するために、冷媒成分が少なくとも1, 1, 2-トリフルオロエチレンで構成されるとともに、不均化抑制剤として、次式(1)

30



(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、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、nおよびmの和は4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。)

に示す構造を有するハロメタン(XがFのみの場合を除く)が添加されている構成である。

【0010】

40

前記構成によれば、1, 1, 2-トリフルオロエチレン(HFO1123)を主成分とする冷媒成分に対して、不均化抑制剤として前記式(1)に示すハロメタンを添加している。このハロメタンは、不均化反応の連鎖分岐反応を引き起こすフッ素ラジカル、フルオロメチルラジカル、およびフルオロメチレンラジカル等のラジカルを良好に捕捉することが可能である。そのため、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。その結果、冷凍サイクル用動作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。

【0011】

また、本発明には、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

50

ルシステムも含まれる。

【発明の効果】

【0012】

本発明では、以上の構成により、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。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】(A)・(B)は、本発明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。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明にかかる冷凍サイクル用作動媒体は、冷媒成分が少なくとも1, 1, 2-トリフルオロエチレンで構成されるとともに、不均化抑制剤として、次式(1)に示す構造を有するハロメタン(XがFのみの場合を除く)が添加されている構成である。

【0015】



(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、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、nおよびmの和は4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。)

20

前記構成によれば、1, 1, 2-トリフルオロエチレン(HFO1123)を主成分とする冷媒成分に対して、不均化抑制剤として前記式(1)に示すハロメタンを添加している。このハロメタンは、不均化反応の連鎖分岐反応を引き起こすフッ素ラジカル、フルオロメチルラジカル、およびフルオロメチレンラジカル等のラジカルを良好に捕捉することが可能である。そのため、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。その結果、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。

【0016】

30

前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハロメタンの添加量は、前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を100モル%としたときに10モル%以下である構成であってもよい。

【0017】

前記構成によれば、不均化抑制剤であるハロメタンの添加量を制限するため、ハロメタンの過剰な添加による冷媒成分(冷凍サイクル用作動媒体)の性質に影響が及ぼされることを有効に回避することができる。

【0018】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハロメタンは、前記ハロゲン原子Xに臭素が含まれている構成であってもよい。

40

【0019】

前記構成によれば、不均化抑制剤であるハロメタンが臭素を含むため、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応をより一層良好に抑制または緩和することができる。

【0020】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハロメタンが、ジプロモメタン、プロモメタン、ジプロモジクロロメタン、またはトリフルオロヨードメタンである構成であってもよい。

【0021】

前記構成によれば、不均化抑制剤であるハロメタンがジプロモメタンまたはプロモメタンであるため、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応をさらに一層良好に抑制

50

または緩和することができる。

【0022】

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

【0023】

前記構成によれば、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンと同様に環境への影響が少なく、良好な冷媒成分であるジフルオロメタンを含有するため、冷凍サイクル用作動媒体として良好な性質を実現することができる。

【0024】

さらに、本発明には、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。

10

【0025】

前記構成によれば、前述した冷凍サイクル用作動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。

【0026】

以下、本発明の代表的な実施の形態を具体的に説明する。本発明にかか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1, 1, 2 - トリフルオロエチレン (HFO 1123) が用いられるとともに、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの不均化を抑制または緩和する不均化抑制剤として、特定の条件を満たすハロメタン (ハロゲン化メタン) が添加されている。

20

【0027】

なお、本発明にかかる冷凍サイクル用作動媒体には、冷媒成分として、1, 1, 2 - トリフルオロエチレン以外の化合物が含まれてもよい。また、本発明にかかる冷凍サイクル用作動媒体は、少なくとも冷媒成分および不均化抑制剤で構成されていればよいが、これら以外の成分を含んでもよい。

【0028】

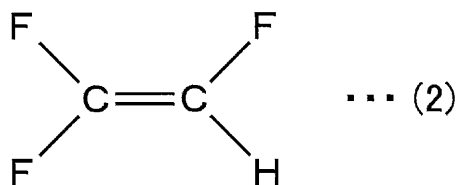
[冷媒成分]

本発明にかか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1, 1, 2 - トリフルオロエチレン (HFO 1123) が用いられる。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)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

【0029】

【化1】



40

【0030】

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, 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。

【0031】

しかしながら、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンは、この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、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

50

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。高温高圧状態において発熱等により発生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。

【0032】

本発明者らが鋭意検討した結果、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(CF₃ラジカル)、ジフルオロメチレンラジカル(CF₂ラジカル)等のラジカルであることが明らかとなった。そこで、Fラジカル、CF₃ラジカル、CF₂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)を冷凍サイクル用動作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、後述するような特定の条件を満たすハロメタン(ハロゲン化メタン)が好適な不均化抑制剤となり得ることを独自に見出した。

10

【0033】

ここで、本発明にかかる冷凍サイクル用動作媒体には、冷媒成分として、1,1,2-トリフルオロエチレン以外の化合物(他の冷媒成分)が含まれてもよい。代表的な他の冷媒成分としては、ジフルオロメタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、ヘプタフルオロシクロペンタン等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。

20

【0034】

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、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。これらの中でも、特に好ましい一例としては、ジフルオロメタン(R32)を挙げることができる。

30

【0035】

本発明にかかる冷凍サイクル用動作媒体においては、他の冷媒成分を含有する場合、全ての冷媒成分の半分以上が1,1,2-トリフルオロエチレンであればよい。したがって、本発明では、1,1,2-トリフルオロエチレンが冷媒成分の主成分であるということが出来る。なお、冷媒成分は、もちろん、1,1,2-トリフルオロエチレンのみで構成されてもよい。

【0036】

[不均化抑制剤]

本発明にかかる冷凍サイクル用動作媒体に添加される不均化抑制剤は、次に示す式(1)構造を有する(特定の条件を満たす)ハロメタンであればよい。

40

【0037】



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、nおよびmの和は4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。

【0038】

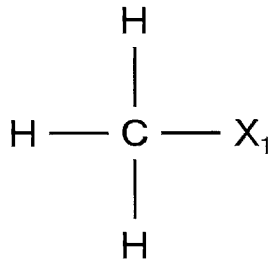
つまり、式(1)に示すハロメタンは、次式(11)に示すモノハロメタン、次式(12)に示すジハロメタン、次式(13)に示すトリハロメタン、および次式(14)に示すテトラハロメタンの少なくともいずれかであればよい。これら式(11)~(14)に

50

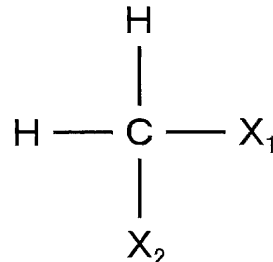
示すハロメタンにおける X_1 , X_2 , X_3 , および X_4 は、それぞれ独立して 1 個のハロゲン原子を示している。それゆえ、 $X_1 \sim X_4$ は、互いに異なる種類のハロゲン原子であってもよいし、少なくとも 2 個以上が同一種類で他が異なる種類のハロゲン原子であってもよいし、全てが同一種類のハロゲン原子であってもよい。

【 0 0 3 9 】

【 化 2 】

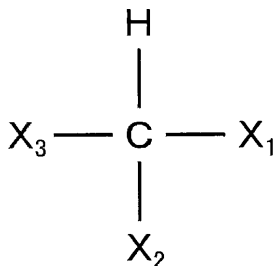


(11)

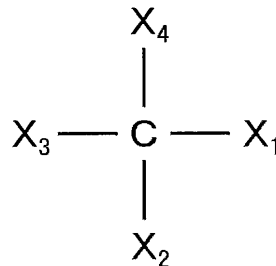


(12)

10



(13)



(14)

20

【 0 0 4 0 】

ただし、前記式 (1) 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、前述したように、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。

30

【 0 0 4 1 】

式 (1) 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 (CH_3I)、ジヨードメタン (CH_2I_2)、ジブロモメタン (CH_2Br_2)、プロモメタン (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)、プ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) 等が挙げられるが、特に限定されない。これら不均化抑制剤は、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。

40

【 0 0 4 2 】

これらの中でも、不均化抑制剤として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_2Br_2)、プロモメタン (CH_3Br)、ジブロモジクロロメタン (CBr_2Cl_2)、またはトリフルオロヨードメタン (CF_3I) 等を挙げるができる。

50

【0043】

本発明にかかる冷凍サイクル用作動媒体において、不均化抑制剤の冷媒成分に対する添加量は特に限定されないが、冷媒成分および不均化抑制剤の全量を100モル%としたときに、不均化抑制剤である式(1)に示すハロメタンの添加量は10モル%以下であると好ましい。つまり、不均化抑制剤の添加量の上限としては10モル%を挙げることができる。式(1)に示すハロメタンの添加量が10モル%を超えると、冷凍サイクル用作動媒体中において冷媒成分の総量に対する不均化抑制剤の添加量が多くなりすぎて、冷凍サイクル用作動媒体の性質に影響が生じる恐れがある。

【0044】

一方、不均化抑制剤の添加量の下限は、諸条件に応じて異なり、上限値のように好適な数値を限定し難い。例えば、冷媒成分中の1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量によっては、想定し得るフラジカルの発生量も異なる。具体的には、冷媒成分が1, 1, 2-トリフルオロエチレンのみで構成される場合と、50モル%の1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび50モル%のジフルオロメタンで構成される場合とでは、想定されるフラジカルの発生量は明らかに異なる。それゆえ、不均化抑制剤の添加量の下限は特に限定されない。

10

【0045】

なお、不均化抑制剤の添加量に影響を及ぼし得る諸条件は、冷媒成分中の1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量に限定されないことは言うまでもない。例えば、冷凍サイクルシステムを構成する各構成要素の具体的な種類、冷媒成分以外に併用される潤滑油等の成分等も、不均化抑制剤の添加量に影響を及ぼし得る。また、諸条件によっては、上限値も10モル%に必ずしも限定されず、不均化抑制剤(式(1)に示すハロメタン)は、10モル%を超えて添加されてもよい。

20

【0046】

ここで、式(1)に示すハロメタンの中には、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。しかしながら、式(1)に示すハロメタンは不均化抑制剤として冷凍サイクル用作動媒体に添加される添加剤であり、前述したように、そ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メ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。

30

【0047】

このように、本発明にかかる冷凍サイクル用作動媒体は、1, 1, 2-トリフルオロエチレンを主成分とする冷媒成分に対して、不均化抑制剤として式(1)に示すハロメタンを添加している。このハロメタンは、不均化反応の連鎖的な進行に際して生じるフラジカルを良好に捕捉することが可能である。そのため、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。その結果、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。

【0048】

[併用し得る他の成分]

40

本発明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、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と併用することができる。本発明にかかる冷凍サイクル用作動媒体は、前述したように、1, 1, 2-トリフルオロエチレンを主成分とする冷媒成分と、式(1)に示すハロメタ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。

【0049】

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

50

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。

【 0 0 5 0 】

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。

10

【 0 0 5 1 】

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、本発明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。

20

【 0 0 5 2 】

[冷凍サイクルシステムの構成例]

次に、本発明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 1 (A) ・ (B) を参照しながら説明する。

【 0 0 5 3 】

本発明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。本発明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。

30

【 0 0 5 4 】

本発明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 1 (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 1 0 は、室内機 1 1 および室外機 1 2、並びにこれらを接続する配管 1 3 を備えており、室内機 1 1 は熱交換器 1 4 を備え、室外機 1 2 は熱交換器 1 5、圧縮機 1 6、および減圧装置 1 7 を備えている。

【 0 0 5 5 】

室内機 1 1 の熱交換器 1 4 と室外機 1 2 の熱交換器 1 5 とは、配管 1 3 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 1 1 の熱交換器 1 4、圧縮機 1 6、室外機 1 2 の熱交換器 1 5、減圧装置 1 7 の順で配管 1 3 により環状に接続されている。また、熱交換器 1 4、圧縮機 1 6、および熱交換器 1 5 を接続する配管 1 3 には、冷暖房切替用の四方弁 1 8 が設けられている。なお、室内機 1 1 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 1 2 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 1 3 には、図示しない各種弁装置（四方弁 1 8 も含む）、ストレーナ等が設けられている。

40

【 0 0 5 6 】

室内機 1 1 が備える熱交換器 1 4 は、送風ファンにより室内機 1 1 の内部に吸い込まれた室内空気と、熱交換器 1 4 の内部を流れる冷媒との間で熱交換を行う。室内機 1 1 は、

50

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 1 2 が備える熱交換器 1 5 は、送風機により室外機 1 2 の内部に吸い込まれた外気と熱交換器 1 5 の内部を流れる冷媒との間で熱交換を行う。

【 0 0 5 7 】

なお、室内機 1 1 および室外機 1 2 の具体的な構成、あるいは、熱交換器 1 4 または熱交換器 1 5、圧縮機 1 6、減圧装置 1 7、四方弁 1 8、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。

【 0 0 5 8 】

図 1 (A) に示す空気調和装置 1 0 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 1 2 の圧縮機 1 6 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 1 8 を介して室外機 1 2 の熱交換器 1 5 に送出される。熱交換器 1 5 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 1 7 により減圧され、室内機 1 1 の熱交換器 1 4 に送出される。熱交換器 1 4 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 1 8 を介して室外機 1 2 の圧縮機 1 6 に戻る。圧縮機 1 6 はガス冷媒を圧縮して四方弁 1 8 を介して再び熱交換器 1 5 に吐出する。

10

【 0 0 5 9 】

また、暖房運転では、室外機 1 2 の圧縮機 1 6 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 1 8 を介して室内機 1 1 の熱交換器 1 4 に送出される。熱交換器 1 4 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 1 7 により減圧されて気液二相冷媒となり、室外機 1 2 の熱交換器 1 5 に送出される。熱交換器 1 5 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 1 6 に戻る。圧縮機 1 6 はガス冷媒を圧縮して四方弁 1 8 を介して再び室内機 1 1 の熱交換器 1 4 に吐出する。

20

【 0 0 6 0 】

また、本発明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 1 (B) のブロック図に模式的に示すように、本実施の形態にかかる冷蔵庫 2 0 は、図 1 に示す圧縮機 2 1、凝縮器 2 2、減圧装置 2 3、蒸発器 2 4、および配管 2 5 等を備えている。また、冷蔵庫 2 0 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。

30

【 0 0 6 1 】

圧縮機 2 1 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 2 2 は、冷媒を冷却して液化させる。減圧装置 2 3 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 2 4 は、冷媒を蒸発させて低温低圧のガス冷媒にする。圧縮機 2 1、凝縮器 2 2、減圧装置 2 3、および蒸発器 2 4 は、冷媒ガスを流通させる配管 2 5 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。

【 0 0 6 2 】

なお、圧縮機 2 1、凝縮器 2 2、減圧装置 2 3、蒸発器 2 4、配管 2 5、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 2 0 は、これら以外の公知の構成を備えていてもよい。

40

【 0 0 6 3 】

図 1 (B) に示す冷蔵庫 2 0 の動作の一例について具体的に説明する。圧縮機 2 1 はガス冷媒を圧縮して凝縮器 2 2 に吐出する。凝縮器 2 2 はガス冷媒を冷却して液冷媒とする。液冷媒は減圧装置 2 3 を通過することにより減圧され、蒸発器 2 4 に送られる。蒸発器 2 4 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 2 1 に戻る。圧縮機 2 1 はガス冷媒を圧縮して再び凝縮器 2 2 に吐出する。

【 0 0 6 4 】

このような空気調和装置 1 0 または冷蔵庫 2 0 は、前述した冷凍サイクル用動作媒体を

50

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。そのため、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。

【0065】

しかも、本発明にかかる冷凍サイクル用作動媒体は、冷媒成分として1, 1, 2-トリフルオロエチレンを用いているとともに、不均化抑制剤として、前記式(1)に示すハロメタンを含有している。それゆえ、冷凍サイクルが稼働中に発熱等が生じても、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの連鎖的な不均化反応の発生を回避、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。

10

【実施例】

【0066】

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。なお、以下の実施例における各種合成反応や物性等の測定・評価は次に示すようにして行った。

【0067】

(不均化反応の実験系)

20

密閉型の耐圧容器(耐圧硝子工業株式会社製テフロン内筒密閉容器TAF-SR[商品名]、内部容積50mL)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-A4-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-1seriesミニミニウェルダ[商品名])を取り付けるとともに、冷媒成分である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)のガスボンベを圧力調整可能となるように接続した。さらに、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GL220型[商品名]、サンプリング間隔最少10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。

30

【0068】

(比較例)

前記実験系において、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。このときの内部圧力(1, 1, 2-トリフルオロエチレンの圧力)は1.28MPaであった。

【0069】

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24(297.65K)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、放電から1~2秒で内部圧力7.867MPaおよび内部温度約884(1157.45K)が測定された。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、1.0gの煤が発生していた。

40

【0070】

(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ジプロモメタン(CH_2Br_2 、関東化学株式会社製)を5.0モル%の添加量となるように添加した。このとき、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの分圧は1.311MPaであり、ジプロモメタンの分圧は0.069MPaであった。

50

【0071】

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 27 (300 K) 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、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。

【0072】

(実施例 2)

前記実験系において、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、不均化抑制剤であるジプロモメタンを 9.0 モル% の添加量となるように添加した。このとき、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの分圧は 1.1648 MPa であり、ジプロモメタンの分圧は 0.1152 MPa であった。

10

【0073】

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 22 (295.65 K) 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、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。

【0074】

(実施例 3)

前記実験系において、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ジブロモジクロロメタン (CBr_2Cl_2 、株式会社ワコーケミカル製) を 1.0 モル% の添加量となるように添加した。このとき、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの分圧は 1.16 MPa であり、ジブロモジクロロメタンの分圧は 0.0117 MPa であった。

20

【0075】

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 23 (296.75 K) 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、放電 1 回後に有意な昇圧および昇温は見られなかった。

30

【0076】

(実施例 4)

前記実験系において、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トリフルオロヨードメタン (CF_3I 、SynQuest Laboratories 製) を 1.0 モル% の添加量となるように添加した。このとき、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの分圧は 1.1880 MPa であり、トリフルオロヨードメタンの分圧は 0.0120 MPa であった。

【0077】

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 21 (294.25 K) 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、放電後一瞬 1.5 MPa に上昇したものの昇温はほとんど見られなかった。

40

【0078】

(実施例 5)

前記実験系において、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、不均化抑制剤であるトリフルオロヨードメタンを 5.0 モル% の添加量となるように添加した。このとき、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの分圧は 1.1780 MPa であり、トリフルオロヨードメタンの分圧は 0.0620 MPa であった。

【0079】

50

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 22 (295.25 K) 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、放電後一瞬 1.5 MPa、61 (334 K) に上昇したものの極端な昇圧および昇温は見られなかった。

【0080】

(比較例および実施例の対比)

比較例の結果から、前記実験系において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。この不均化反応に際しては、内部圧力は 7.8 MPa に上昇し、内部温度は 880 (1157 K) に上昇した。

10

【0081】

一方、実施例 1 ~ 5 の結果から、前記式 (1) に示すハロメタンに該当するジプロモメタン、ジプロモジクロロメタン、またはトリフルオロヨードメタンを添加することで、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの不均化反応は有効に抑制されることがわかる。

【0082】

また、実施例 1、2 および 5 の結果から、前記式 (1) に示すハロメタンは、10 モル % 以下の添加量で不均化反応を有効に抑制できることもわかる。さらに、実施例 3 および 4 の結果から、前記式 (1) に示すハロメタン、例えば、ジプロモジクロロメタンまたはトリフルオロヨードメタンは、1.0 モル % という少ない添加量であっても、不均化反応の連鎖を有効に抑制できることがわかる。

20

【0083】

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。

【産業上の利用可能性】

【0084】

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。

30

【符号の説明】

【0085】

- 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

40

【 図 1 】

