

(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
2012 年 1 月 5 日 (05.01.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/001842 A1

(51) 国際特許分類：

F2SB 1/00 (2006.01)	C10M 133/38 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01)	C10M 135/00 (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01)	C10M 135/20 (2006.01)
C10M 105/18 (2006.01)	C10M 137/10 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01)	C10M 159/22 (2006.01)
C10M 107/24 (2006.01)	C10N 10/04 (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01)	C 層 薦 0 (2006.01)
C10M 129/10 (2006.01)	C 層 搬 0 (2006.01)
C10M 133/12 (2006.01)	C10N 40/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP20 11/001434

(22) 国際出願日： 2011 年 3 月 11 日 (11.03.2011)

(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 2010-15 1772 2010 年 7 月 2 日 (02.07.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について)：パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]：〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者：および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)：石田 貴規 (ISHIDA, Yoshinori).

(74) 代理人：阿部 伸一，外 (ABE, Shinichi et al.); 〒1710033 東京都豊島区高田 3 - 1 1 - 1 2 K T ビル 3 階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

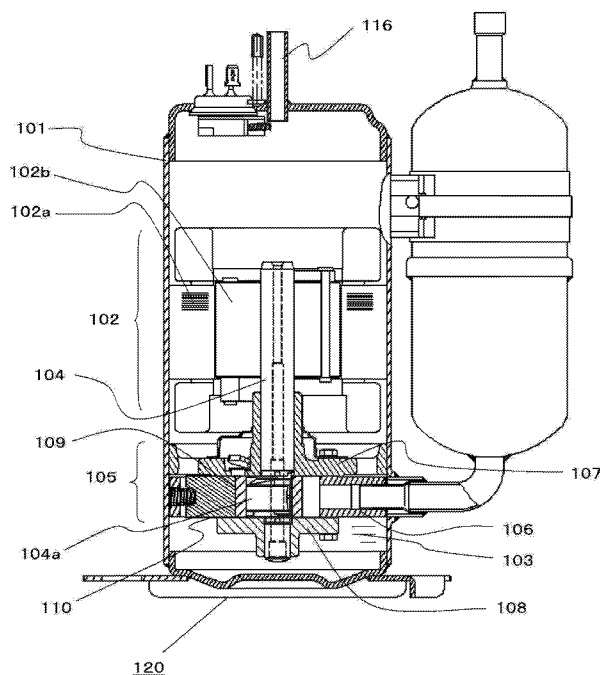
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: COMPRESSOR AND REFRIGERATION CYCLE DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称：圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置

[図1]



(57) Abstract: When a refrigerant which is mainly hydro-fluoro-olefins is used in a refrigeration cycle device, a metal which forms the cycle acts as a catalyst and decomposes and polymerises refrigerant comprising refrigerating oil and carbon double bonds, and there is a possibility of a drop in refrigerating ability due to compressor break-down or a loss of refrigerant flow amount in the refrigeration cycle. A refrigerant and a refrigerating oil (103) are sealed in a hermetically sealed container (101); the refrigerant is either hydro-fluoro-olefins having carbon double bonds in the composition thereof, or a mixture of hydro-fluoro-olefins which do not have carbon double bonds, with hydro-fluoro-olefins as a base component; the refrigerating oil (103) contains at least one kind of fixim among benzotriazole, dialkyldithiophosphate zinc, dialkyl selenium, metal phenates and organic nitrogen compounds.

(57) 要約：【課題】ハイドロフルオロオレフィンを主体とした冷媒を冷凍サイクル装置で使用する場合、サイクルを構成する金属が触媒として作用し、冷凍機油や炭素の二重結合を有する冷媒の分解及び重合して、圧縮機の故障や冷凍サイクル内での冷媒流量損失による冷凍能力の低下などの可能性がある。【解決手段】密閉容器 101 に、冷媒と冷凍機油 103 を密封し、前記冷媒は、組成中に炭素の二重結合を有するハイドロフルオロオレフィン、あるいはハイドロフルオロオレフィンをベース成分とし、二重結合を有しないハイドロフルオロカーボンとの混合物のいずれかとしたものであり、冷凍機油

103 中にベンゾトリアゾール、ジアルキルジチオリン酸亜鉛類、ジアルキルセレン、金属フエネート類、有機窒素化合物類のうち少なくとも 1 種を含有させる。



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NNLL, NNOO, PPLL, PPTT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BBFF, BBJJ, CCFF, CCGG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG) .

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

発 明 の 名 称 ： 圧 縮 機 及 び そ れ を 用 い た 冷 凍 サ イ ク ル 装 置

技 術 分 野

[0001] 本発明は、地球温暖化係数の低い炭素間に二重結合を有するハイドロフルオロオレフィンを主体とした冷媒を作動冷媒としたルームエアコン、冷蔵庫、空気調和装置に組み込まれる圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の信頼性向上に関する。

背景技術

[0002] 従来の圧縮機、及びそれを用いた冷凍サイクル装置では、作動冷媒としてオゾン層破壊係数ゼロのHFC（ハイドロフルオロカーボン）系冷媒（以下、HFC系冷媒と称する）を使用するように移行してきているが、このHFC系冷媒は一方で地球温暖化係数（Global Warming Potential、以下、GWPと称する）が非常に高いために、地球環境保護の観点から近年問題になってきている。そこでGWPの低い炭素間に二重結合を有するハイドロフルオロオレフィンを主体とした冷媒の検討が進められている。

[0003] 従来のHFC系冷媒を用いた圧縮機、冷凍サイクル装置を図6から図8を参照して説明する（例えば、特許文献1、2参照）。

[0004] 図6は、従来のHFC系冷媒下で使用されるロータリ圧縮機の縦断面図である。

[0005] 密閉容器1の上部にモータ2の固定子2aが固定され回転子2bで駆動されるシャフト4を有する圧縮機構部5が密閉容器1の下部に固定されている。圧縮機構部5のシリンダー6の上端に主軸受7、下端に副軸受8がボルト等で固定されている。シリンダー6内にはシャフト4の偏心部4aにピストン9が挿入され偏心回転を行う。

[0006] また、密閉容器1内には冷媒としてR410A（HFC32とHFC125の混合物）が封入されており、密閉容器1の底部には冷媒と相溶性のあるポリオールエステルからなる冷凍機油3が溜められている。

[0007] 図 7 は、従来の H F C 系冷媒下で使用されるロータリ圧縮機の横断面図である。シリンダー 6 の内面にピストン 9 が挿入されシャフト 4 の回転と共に回転し、ペーン 10 で仕切られた吸入室 13 および圧縮室 14 で冷媒を吸入および圧縮する構成になっている。

[0008] 以上のように構成されたロータリ圧縮機について、以下その動作、作用を説明する。

[0009] まず、シリンダー 6 に設けられた吸入口 12 より冷媒が吸入室 13 に吸入される。また、圧縮室 14 にある冷媒はピストン 9 の左方向の回転（矢印方向）とともに圧縮され、吐出切り欠き 15 を通って吐出口（図示せず）より密閉容器 1 内に吐出される。密閉容器 1 内に吐出された圧縮冷媒はモータ 2 のすき間を通して密閉容器 1 の上部にある吐出管 16 より吐出され、その際まわりにある冷凍機油のミストも一緒に吐出される。

[0010] ロータリ圧縮機構の構成上、摺動状態が最も厳しいところはペーン 10 の先端とピストン 9 の外周との接触部位である。ペーン 10 の背部 10b にはペーンバネ 11 以外に高圧の吐出圧力がかかりシリンダー内の圧力との差圧による大きな力が働いているため、ペーン 10 の先端部 10a とピストン 9 の外周との接触状態は境界潤滑となり高温の厳しい環境下にある。そこで、特許文献 2 のように、ペーン 10 に窒化処理を行ったり、その表面に C r N（窒化クロム）あるいは T i N（窒化チタン）イオンプレーティングを施したりして耐摩耗性を向上させて信頼性を確保している。

[0011] 次に、特許文献 2 に記載された H F C 系冷媒を吸入圧縮し、吐出するロータリ圧縮機 20 を配設した基本的な冷凍サイクル装置について図 8 を参照して説明する。

[0012] 図 8 に示すように、ロータリ圧縮機 20 は、低温、低圧の冷媒ガスを圧縮し、高温、高圧の冷媒ガスを吐出して凝縮器 21 に送る。凝縮器 21 に送られた H F C 系冷媒ガスは、その熱を空气中に放出しながら高温、高圧の冷媒液となり膨張機構 22（例えば、膨張弁、またはキャピラリチューブ）に送られる。膨張機構 22 を通過する高温、高圧の冷媒液は絞り効果により低温

、低圧の湿り蒸気となり蒸発器 23 へ送られる。蒸発器 23 に入った冷媒は周囲から熱を吸収して蒸発し、蒸発器 23 を出た低温、低圧の冷媒ガスはロータリ圧縮機 20 に吸い込まれ、以下同じサイクルが繰り返される。

先行技術文献

特許文献

[001 3] 特許文献 1 :特開平 11—236890 号公報

特許文献 2 :特開平 8—240362 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 4] しかしながら、炭素の二重結合を有するハイドロフルオロオレフィンを主体とした冷媒は安定性に課題がある。

[001 5] ハイドロフルオロオレフィンを主体とした冷媒を冷凍サイクル装置で使用する場合、サイクルを構成する部材はその殆どが金属（銅、鉄、アルミニウム）で形成されているので、部材自体が触媒として作用し、冷凍機油や炭素の二重結合を有する冷媒の分解及び重合の懸念がある。その中でも摺動部材、特にベーン 10 先端とピストン 9 の外周との接触部位を擁する圧縮機 20 内は摩擦により部材表面が活性化されており、触媒として作用し易い状態と考えられる。これにより、冷凍機油や冷媒の分解及び重合が加速されてスラッジが形成して、圧縮機の故障や冷凍サイクル内、例えば膨張機構 22（例えば、細管であるキャピラリチューブ）での冷媒流量損失による冷凍能力の低下などの可能性がある。

[001 6] 本発明は、従来技術の有するこのような問題点を鑑みてなされたものであり、冷凍機油や冷媒の分解、重合を抑制して、圧縮機とそれを用いた冷凍サイクル装置の信頼性を確保することを目的とする。

課題を解決するための手段

[001 7] 上記目的を達成するために、本発明は、冷媒と冷凍機油を密封し、前記冷媒は、組成中に炭素の二重結合を有するハイドロフルオロオレフィン、ある

いはハイドロフルオロオレフィンをベース成分とし、二重結合を有しないハイドロフルオロカーボンとの混合物のいずれかとしたものであり、前記冷凍機油中にベンゾトリアゾール、ジアルキルジチオリン酸亜鉛類、ジアルキルセレン、金属フェネート類、有機窒素化合物類のうち少なくとも１種を含有したもので、冷凍サイクルを構成する金属部材、特に圧縮機の摺動部材の表面に吸着膜を形成し、冷凍機油分子やハイドロフルオロオレフィンからなる冷媒分子と、金属部材との直接接触を抑制したり、冷凍機油中に存在する摩耗粉や溶出した金属と反応させて不活性な金属化合物を形成して触媒作用を抑制することで、冷媒や冷凍機油の劣化速度を低下させることができる。

発明の効果

- [001 8] 本発明は、冷凍サイクルを構成する金属部材、特に圧縮機摺動部材の表面に吸着膜を形成し、冷凍機油分子やハイドロフルオロオレフィンからなる冷媒分子と、金属部材との直接接触を抑制したり、冷凍機油中に浮遊する摩耗粉や溶出した金属と反応させて不活性な金属化合物を形成して触媒作用を抑制することで、冷媒や冷凍機油の劣化速度を低下させて、圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

図面の簡単な説明

- [001 9] [図1] 本発明の実施の形態１におけるロータリ圧縮機の縦断面図
[図2] 本発明の実施の形態１におけるロータリ圧縮機の横断面図
[図3] 本発明の実施の形態１における冷凍サイクル装置構成図
[図4] 本発明の実施の形態１におけるエージング時間と全酸価の特性相関図
[図5] 本発明の実施の形態２におけるエージング時間と全酸価の特性相関図
[図6] 従来のロータリ圧縮機の縦断面図
[図7] 従来のロータリ圧縮機の横断面図
[図8] 従来の冷凍サイクル装置構成図

発明を実施するための形態

- [0020] 第１の発明は、冷媒と冷凍機油を密封し、前記冷媒は、組成中に炭素の二重結合を有するハイドロフルオロオレフィン、あるいはハイドロフルオロオ

レフィンをベース成分とし、二重結合を有しないハイドロフルオロカーボンとの混合物のいずれかとしたものであり、前記冷凍機油中にベンゾトリアゾール、ジアルキルジチオリン酸亜鉛類、ジアルキルセレン、金属フエネート類、有機窒素化合物類のうち少なくとも1種を含有することにより、冷凍サイクルを構成する金属部材、特に圧縮機摺動部材の表面に吸着膜を形成し、冷凍機油分子やハイドロフルオロレフィンからなる冷媒分子と、金属部材との直接接触を抑制したり、冷凍機油中に浮遊する摩耗粉や溶出した金属と反応させて不活性な金属化合物を形成して触媒作用を抑制することで、冷媒や冷凍機油の劣化速度を低下させて、圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0021] 第2の発明は、第1の発明の冷凍機油中にアミン系酸化防止剤を含有させることにより、金属部材などによる触媒作用を抑えると共に、冷凍機油や冷媒の分解物である活性の高い連鎖伝播体を捕捉して冷媒や冷凍機油の酸化連鎖反応を抑制することで、相乗相加的に圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0022] 第3の発明は、第2の発明のアミン系酸化防止剤をフェニル—アルファ—ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミンのうち少なくとも1種とすることにより、汎用性の高い物質を使用するのでリーズナブルで、かつ冷媒や冷凍機油の劣化を抑制させることで、圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0023] 第4の発明は、第1の発明の冷凍機油中にフェノール系酸化防止剤を含有させることにより、金属部材などによる触媒作用を抑えると共に、冷凍機油や冷媒の分解物である活性の高い連鎖伝播体を捕捉して冷媒や冷凍機油の酸化連鎖反応を抑制することで、相乗相加的に圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0024] 第5の発明は、第4の発明のフェノール系酸化防止剤を2,6-ジータersharyーブチル—パラクレゾール (DBPC)、3-アリールベンゾフラン_2_オン (ヒドロキシカルボン酸の分子内環状エステル) のうち少なく

とも１種とすることにより、汎用性の高い物質を使用するのでリーズナブルで、かつ冷凍機油の劣化を抑制させることで、圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0025] 第６の発明は、第１の発明の冷凍機油中に硫黄・りん系酸化防止剤を含有させることにより、金属部材などによる触媒作用を抑えると共に、酸化劣化反応中に生成されるハイドロパーオキシドを分解し安定な化合物に換え酸化劣化の連鎖反応を抑制することで、相乗相加的に圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0026] 第７の発明は、第６に発明の硫黄・りん系酸化防止剤をジベンジルジサルファイド、ジセチルサルファイド、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリルジチオリン酸亜鉛（ＺｎＤＴＰ）のうち少なくとも１種とすることにより、汎用性の高い物質を使用するのでリーズナブルで、かつ冷凍機油の劣化を抑制させることで、圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0027] 第８の発明は、第１～７の発明のいずれか１つの発明において、ハイドロフルオロオレフィン（ HFO_{1234yf} ）とし、ハイドロフルオロカーボンをジフルオロメタン（ HFC_{32} ）とペンタフルオロエタン（ HFC_{125} ）とのいずれか一方又は両方とし、冷凍機油をポリビニルエーテル類、ポリオールエステル類あるいはポリアルキレングリコール類のいずれかとすることにより、 GWP が低く比容積の小さい冷凍能力の高い冷媒を確保することができ、かつ冷媒と相容性のある冷凍機油を使用できるので圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0028] 第９の発明は、冷媒を圧縮、凝縮、膨張、蒸発させる冷凍サイクルを形成する冷凍サイクル装置において、第１～８の発明のいずれか１つの発明の圧縮機を用いることを特徴とする冷凍サイクル装置であり、冷凍サイクルを構成する金属部材、特に圧縮機摺動部材の表面に吸着膜を形成し、冷凍機油分子やハイドロフルオロオレフィンからなる冷媒分子と、金属部材との直接接

触を抑制したり、冷凍機油中に浮遊する摩耗粉や溶出した金属と反応させて不活性な金属化合物を形成して触媒作用を抑制することで、冷媒や冷凍機油の劣化速度を低下させて、冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0029] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本実施の形態によって本発明が限定されるものではない。

[0030] (実施の形態 1)

図 1 は、本発明の実施の形態 1 におけるロータリ圧縮機の縦断面図を示している。

[0031] 密閉容器 101 の上部にモータ 102 の固定子 102a が固定され回転子 102b で駆動されるシャフト 104 を有する圧縮機構部 105 が密閉容器 101 の下部に固定されている。圧縮機構部 105 のシリンダー 106 の上端に主軸受 107、下端に副軸受 108 がボルト等で固定されている。シリンダー 106 内にはシャフト 104 の偏心部 104a にピストン 109 が挿入され偏心回転を行う。またこれら部材は、鉄、銅、アルミニウムなどといった金属材料から形成されている。

[0032] また、密閉容器 101 内には炭素間に二重結合を有するハイドロフルオロオレフィン (テトラフルオロプロペン : $\text{HFO}_{1234y}\text{f}$) が封入されている。密閉容器 101 の底部には、 $\text{HFO}_{1234y}\text{f}$ 冷媒と相溶性のあるポリオールエステルからなる冷凍機油 103 が溜められている。また、冷凍機油 103 中には、ベンゾトリアゾールが適量分散されている。

[0033] 図 2 は、本発明の実施の形態 1 におけるロータリ圧縮機の横断面図である。シリンダー 106 の内面にピストン 109 が挿入されシャフト 104 の回転と共に回転し、ベーン 110 で仕切られた吸入室 113 および圧縮室 114 で冷媒を吸入および圧縮する構成になっている。

[0034] 以上のように構成されたロータリ圧縮機について、以下その動作、作用を説明する。

[0035] まず、シリンダー 106 に設けられた吸入口 112 より HFC 系冷媒が吸

入室 113 に吸入される。また、圧縮室 114 にある冷媒はピストン 109 の左方向の回転（矢印方向）とともに圧縮され、吐出切り欠き 115 を通って吐出口（図示せず）より密閉容器 101 内に吐出される。密閉容器 101 内に吐出された冷媒ガスはモータ 102 のすき間を通して密閉容器 101 の上部にある吐出管 116 より吐出され、その際まわりにある冷凍機油のミストも一緒に吐出される。

[0036] ロータリ圧縮機構の構成上、摺動状態が最も厳しいところはベーン 110 の先端とピストン 109 の外周との接触部位である。ベーン 110 の背部 110b にはベーンバネ 111 以外に高圧の吐出圧力がかかりシリンダー 106 内の圧力との差圧による大きな力が働いているため、ベーン 110 の先端部 110a とピストン 109 の外周との接触状態は境界潤滑となり高温の厳しい環境下にある。境界潤滑とは、流体潤滑の様に十分な厚みの油膜を保持していない状況下で、摩擦部分の 2 面間に形成された吸着分子膜（境界膜）を隔てて摩擦が行われる状態をいう。

[0037] 次に、冷媒を吸入圧縮し、吐出する圧縮機 120 を配設した基本的な冷凍サイクル装置について図 3 を参照して説明する。図 3 に示すように、この冷凍サイクル装置は、圧縮機 120、凝縮器 121、膨張機構 122、蒸発器 123 を備えている。

[0038] 圧縮機 120 は、低温、低圧の冷媒ガスを圧縮し、高温、高圧の冷媒ガスを吐出して凝縮器 121 に送る。凝縮器 121 に送られた冷媒ガスは、その熱を空气中に放出しながら高温、高圧の冷媒液となり膨張機構 122（例えば、膨張弁、またはキャピラリチューブ）に送られる。膨張機構 122 を通過する高温、高圧の冷媒液は絞り効果により低温、低圧の湿り蒸気となり蒸発器 123 へ送られる。蒸発器 123 に入った冷媒は周囲から熱を吸収して蒸発し、蒸発器 123 を出た低温、低圧の冷媒ガスはロータリ圧縮機 120 に吸い込まれ、以下同じサイクルが繰り返される。

[0039] また、冷凍サイクル装置に使用されている部材は、圧縮機 120 も含め、いずれも殆どが、鉄、銅、アルミニウムなどといった金属材料から形成され

ている。

[0040] ここで、ロータリ圧縮機 120 の実機運転試験を行う前に、冷凍機油の劣化の経時変化を加速評価するべく、まず、オートクレーブ試験を実施した。耐圧容器（耐圧装置）の内部に対象ガス、液などを入れて、さらに高圧（場合によっては高温高圧）にすることで、容器内部に入れた物体内部で特定の化学反応を早く進行させるのがオートクレーブの原理である。

[0041] 耐圧ガラス管内に、冷凍機油を 30 g と、触媒となる銅、鉄、アルミニウムの直径 1.5 mm、長さ 50 mm 各 1 本を封入した後、これら一式をステンレスポンペに格納して真空引き後に冷媒を 30 g 封入した。冷凍機油、冷媒の劣化を促進させるために、水分 1000 ppm、空気 100 cc を併せて封入した。尚、いずれの組合せでも使用する冷凍機油は、従来の HFC 系冷媒で実際に使用されているポリオールエステル油である。

[0042] 試験に用いた冷媒と冷凍機油の組合せは（表 1）の通りである。

[0043] [表 1]

	冷媒	冷凍機油	
			添加剤 (ベンゾトリアゾール)
実施例 1	HFO1234yf	ポリオールエステル油	含有
比較例 1 条件 1	HFO1234yf	ポリオールエステル油	含有せず
比較例 1 条件 2	R410A	ポリオールエステル油	含有せず

[0044] 実施例 1 は、冷媒がテトラフルオロプロペン（HFO1234yf）、冷凍機油がベンゾトリアゾールを適量分散したポリオールエステル油の組合せである。

[0045] 尚、比較として、以下の 2 種の組合せを用いた。

[0046] 比較例 1 条件 1 は、冷媒が HFO1234yf、冷凍機油がポリオールエステル油の組合せである。比較例 1 条件 2 は、冷媒が従来の HFC 系冷媒である R410A（HFC32 と HFC125 の混合物）、冷凍機油がポリオールエステル油の組合せである。

[0047] テスト条件として、試験温度を 175℃、最大 500 時間として 1 つの組合せにつき 5 台ポンペを準備し、100 時間毎に 1 台ずつポンペを開放し、

冷凍機油の全酸価の経時変化を評価した。ここで、全酸価とは、試料 1 g 中に含まれている全酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム (m g) 数であり、酸価は潤滑油の使用における酸化の程度を知るためや、あるいは潤滑油の酸化試験および実用試験後の評価などに広く利用されている指標である。

[0048] 図 4 に、本発明の実施の形態 1 におけるエージング時間と全酸価の特性相関図を示す。

[0049] 図 4 から、比較例 1 条件 1 の場合では、試験開始から 100 時間以降急激に全酸価が増加し、最終的に新油の全酸価に比べて 150 倍程度高い値となった。また、比較例 1 条件 2 の場合では、試験開始から二次関数的にやや増加し、最終的に新油の全酸価の 50 倍程度の値となった。

[0050] 以下に、全酸価の経時変化について考察を述べる。

[0051] 冷凍機油については、高温に曝されたり、混入した空気や水分と攪拌されることで徐々に劣化していったと考えられる。冷凍機油の構成分子は、高温環境下で、混入した空気、水分により分解され、活性な遊離基ができる。遊離基は空気と反応し過氧化物ラジカル (以下、OH ラジカルと称する) が生成する。この遊離基や OH ラジカルは新たな冷凍機油の構成分子を酸化してハイドロパーオキシドとなり、新たな遊離基を作り、さらに連鎖が伝播され、次々と酸化されたものと考えられる。更に、封入した金属 (銅、鉄、アルミニウム) は、高温環境下にてその表面が活性化されることで、このような冷凍機油の劣化、酸化連鎖反応を加速させる触媒として作用していると考えられる。

[0052] 次に、比較例 1 条件 1 と条件 2 の増加の割合に大きな違いがある点については、封入された冷媒の分解のし易さによる影響であると考ええる。つまり、HFC 系冷媒である R410A は空気や水分により分解され難い極めて安定した物質であるのに対し、HFO 1234yf は構造上、炭素の二重結合を有しているため、高温環境下で空気などにより分解され易い物質であることに起因すると考える。即ち、比較例 1 条件 2 での全酸価の増加は、冷凍機油

の劣化、酸化によるものと考えられる。

[0053] H F O 1 2 3 4 y f が空気や金属触媒により分解されて発生したフッ化水素（フッ酸）を生成して、これが冷凍機油の分解を更に促進させた結果が、比較例 1 条件 1 と条件 2 の全酸価の増加の割合の違いに反映されたと考える。

[0054] このような冷凍機油や冷媒の劣化、酸化、分解が進むと、重合されて泥状のスラッジ生成につながる可能性が出てくる。圧縮機やそれを用いたサイクル装置では、スラッジにより、圧縮機の故障や、冷凍サイクル装置内の特に細管であるキャピラリチューブに詰まりが生じて冷凍能力低下につながる可能性がある。

[0055] これに対し、本実施の形態 1 である実施例 1 の場合では、冷凍機油であるポリオールエステル油中にベンゾトリアゾールを適量分散させることで、全酸価の増加を顕著に抑制し、最終時でも試験前の全酸価の 50 倍程度の増加に留まり、従来の H F C 系冷媒とほぼ同等レベルの全酸価に抑制されることがわかる。

[0056] これは、触媒として封入された金属（銅、鉄、アルミニウム）の表面にベンゾトリアゾールが吸着して薄い皮膜を形成し、ポリオールエステル油や H F O 1 2 3 4 y f 分子と金属が直接接触しないようにしたことと、油中に溶解した金属触媒によるポリオールエステル油や H F O 1 2 3 4 y f の劣化、酸化分解の促進作用を抑制することで、全酸価の増大の根本要因である遊離基や O H ラジカルの生成を抑制できたためと考えられる。

[0057] 次に、前述のロータリ圧縮機 120 の密閉容器 101 内に、上記実施例 1 の組合せの冷媒と冷凍機油と空気、水分も併せて封入して冷凍サイクル装置を組上げ、過負荷条件による 1000 時間運転を行った。

[0058] 試験後の冷凍機油の全酸価の測定の結果、全酸価の増加は従来の H F C 系冷媒でのそれとほぼ同等レベルであることを確認した。これにより、少量の空気や水分が冷凍サイクル中に混入した場合であっても、冷凍機油、冷媒の劣化、酸化の速度を遅くすることができる。また、H F O 1 2 3 4 y f を冷

媒とした場合であっても、ベンゾトリアゾールを添加するだけで、従来 H F C 冷媒対応のポリオールエステル油を使用することが可能となった。

[0059] これは、触媒として作用すると想定される冷凍サイクル装置を構成する各種金属部材、特に摩擦により活性化され易い圧縮機 120 内の摺動部分に対し、冷凍機油中に分散させたベンゾトリアゾールが吸着して薄い皮膜を形成し、冷凍機油や冷媒分子と金属部位が直接接触しないようにするのに加え、冷凍機油中の摩耗粉や溶解した金属とも反応して、不活性な金属化合物となり、触媒作用を顕著に抑制したためであると考えられる。

[0060] 以上の結果から、冷媒と冷凍機油を密封し、冷媒は、組成中に炭素の二重結合を有するハイドロフルオロオレフィン、あるいはハイドロフルオロオレフィンをベース成分とし、二重結合を有しないハイドロフルオロカーボンとの混合物のいずれかとしたものであり、冷凍機油中にベンゾトリアゾールを含有することにより、冷凍サイクルを構成する金属部材、特に圧縮機摺動部材の表面に吸着膜を形成し、冷凍機油分子やハイドロフルオロオレフィンからなる冷媒分子と、金属部材との直接接触を抑制したり、冷凍機油中に浮遊する摩耗粉や溶出した金属と反応させて不活性な金属化合物を形成して触媒作用を抑制することで、冷媒や冷凍機油の劣化速度を低下させて、圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0061] 尚、本実施の形態では、ベンゾトリアゾールを使用したガ、ジアルキルジチオリン酸亜鉛類、ジアルキルセレン、金属フエネート類、有機窒素化合物類のうち少なくとも 1 種を選択して用いても同様な効果が得られる。

[0062] また、本実施の形態で用いたテトラフルオロプロペン (H F O 1234 y f) は、二重結合を有さないハイドロフルオロカーボン (H F C 32、H F C 125) を混合させることで、非共沸混合冷媒にも関わらず温度差を小さくできて擬似共沸混合冷媒に挙動が近づくため、冷却サイクル装置の冷却性能や冷却性能係数 (Coefficient Of Performance : C O P) も改善することができる。本実施の形態では、H F O 1234 y f 冷媒単体で用いたが、混合冷媒を用いても同様の効果が得られる。

[0063] ここで、混合冷媒のGWPについては、5以上で750以下、望ましくは350以下となるように、それぞれ2成分混合もしくは3成分混合させる必要がある。HFO1234yfとHFC32とを混合してGWP350以下とするためにはHFO1234yfが49wt%以上とすることが望ましい。また、HFO1234yfとHFC125とを混合してGWP750以下とするためにはHFO1234yfが78.7wt%以上、さらにGWP350以下とするためにはHFO1234yfが91.1wt%以上とすることが望ましい。

[0064] これによつて、万一回収されない冷媒が大気に放出されても地球温暖化に対しその影響を極少に保つことができる。

[0065] 尚、本実施の形態では、冷凍機油としてHFCM234yfと相溶性のあるポリオールエステル油を用いたが、同様に相溶性のあるポリビニルエーテル、あるいはポリアルキレングリコールからなる冷凍機油を使用しても、冷凍サイクルに出て行った冷凍機油をロータリ圧縮機に回収することができ、同様に信頼性の高いロータリ圧縮機を得ることができる。また、HFC冷媒との混合冷媒としても、上記の冷凍機油は相溶性があるので、同様な効果が得られる。

[0066] また、本実施の形態によれば、ロータリ圧縮機を例に挙げて説明した力これ以外の圧縮方式の圧縮機、例えばスライディングベーンタイプなどの他のロータリ圧縮機や、スクロール圧縮機、レシプロ圧縮機にも適用しても同様の効果が得られる。

[0067] (実施の形態2)

以下、図5に基づいて本実施の形態の説明を進めるが、実施の形態1と同一構成については、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

[0068] ここで、ロータリ圧縮機120での実機運転試験を行う前に、冷凍機油の劣化の経時変化を加速評価するべく、まず、オートクレーブ試験を実施した。

[0069] 耐圧ガラス管内に、冷凍機油を30gと、触媒となる銅、鉄、アルミニウ

ムの直径 1.5 mm、長さ 50 mm 各 1 本を封入した後、これら一式をステンレスポンペに格納して真空引き後に冷媒を 30 g 封入した。冷凍機油、冷媒の劣化を促進させるために、水分 1000 ppm、空気 100 cc を併せて封入した。尚、いずれの組合せでも使用する冷凍機油は、従来の HFC 系冷媒で実際に使用されているポリオールエステル油である。

[0070] 試験に用いた冷媒と冷凍機油の組合せは (表 2) の通りである。

[0071] [表 2]

	冷媒	冷凍機油				
		ベース油	添加剤 (ベンゾトリアゾール)	酸化防止剤 (アミン系)	酸化防止剤 (フェノール系)	酸化防止剤 (硫黄・りん系)
実施例 2 条件 1	HFO1234yf	ポリオールエステル油	含有	含有	含有せず	含有せず
実施例 2 条件 2	HFO1234yf	ポリオールエステル油	含有	含有せず	含有	含有せず
実施例 2 条件 3	HFO1234yf	ポリオールエステル油	含有	含有せず	含有せず	含有
比較例 1 条件 1	HFO1234yf	ポリオールエステル油	含有せず	含有せず	含有せず	含有せず
比較例 1 条件 2	R410A	ポリオールエステル油	含有せず	含有せず	含有せず	含有せず

[0072] 本実施の形態における実施例 2 条件 1 は、冷媒がハイドロフルオロレフィンであるテトラフルオロプロペン (HFO1234yf)、冷凍機油がベンゾトリアゾールと、アミン系酸化防止剤であるフェニルアルファナフチルアミンを適量分散させたポリオールエステル油の組合せで、実施例 2 条件 2 は、冷媒が HFO1234yf、冷凍機油がベンゾトリアゾールと、フェノール系酸化防止剤である 2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール (DBPC) を適量分散させたポリオールエステル油の組合せで、実施例 2 条件 3 は、冷媒が HFO1234yf、冷凍機油がベンゾトリアゾールと、硫黄・りん系酸化防止剤であるジアルリジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) を適量分散させたポリオールエステル油の組合せである。

[0073] 尚、比較として、以下の 2 種の組合せを用いた。

[0074] 比較例 1 条件 1 は、冷媒がハイドロフルオロレフィンであるテトラフルオロプロペン (HFO1234yf)、冷凍機油がポリオールエステル油の組合せで、比較例 1 条件 2 は、冷媒が従来の HFC 系冷媒である R410A

、冷凍機油がポリオールエステル油の組合せである。

[0075] テスト条件として、試験温度を175℃、最大500時間として1つの組合せにつき各5台ポンベを準備し、100時間毎に1台ずつポンベを開放し、冷凍機油の全酸価の経時変化を評価した。

[0076] 図5に、本発明の実施の形態2におけるエージング時間と全酸価の特性相関図を示す。

[0077] 図5から、比較例1条件1の場合では、試験開始から100時間以降急激に全酸価が増加し、最終的に新油の全酸価に比べて150倍程度高い値となった。また、比較例1条件2の場合では、試験開始から二次関数的に増加するが、最終的に新油の全酸価の50倍程度の値となった。

[0078] 以下に、全酸価の経時変化について考察を述べる。

[0079] まず、冷凍機油については、高温に曝されたり、混入した空気や水分と攪拌されることで徐々に劣化していったと考えられる。冷凍機油の構成分子は、混入した空気、水分により分解され、活性な遊離基ができる。遊離基は空気と反応し過酸化物ラジカル（以下、OHラジカルと称する）が生成する。この遊離基やOHラジカルは新たな冷凍機油の構成分子を酸化してハイドロパーオキシドとなり、新たな遊離基を作り、さらに連鎖が伝播され、次々と酸化されたものと考えられる。更に、封入した金属（銅、鉄、アルミニウム）は、高温によりその表面が活性化されることで、このような冷凍機油の劣化、酸化連鎖反応を加速させる触媒として作用していると考えられる。

[0080] 次に、比較例1条件1と条件2の増加の割合の違いについては以下のように考える。これは、封入された冷媒による影響であり、つまり、HFC系冷媒であるR410Aは空気や水分により分解され難い安定した物質であるのに対し、HFO1234yfは構造上、炭素の二重結合を有しているため、空気などにより分解され易い物質であることに起因すると考える。即ち、比較例1条件2での全酸価の増加は、冷凍機油の劣化、酸化によるものと考えられる。

[0081] HFO1234yfが空気や金属触媒により分解されて発生したフッ化水

素（フッ酸）を生成することで、これが冷凍機油の分解を更に促進させた結果が、比較例 1 条件 1 と条件 2 の全酸価の増加の割合の違いに反映されていると考えられる。

[0082] このような冷凍機油や冷媒の劣化、酸化、分解が進むと、重合されて泥状のスラッジ生成につながる可能性が出てくる。圧縮機やそれを用いたサイクル装置では、スラッジにより、圧縮機の故障や、冷凍サイクル装置内の特に細管であるキャピラリチューブに詰まりが生じて冷凍能力低下につながる可能性がある。

[0083] これに対し、本実施の形態 2 である実施例 2 条件 1 の場合では、冷凍機油であるポリオールエステル油中にベンゾトリアゾールとフェニル—アルファ—ナフチルアミンを適量分散させることで、全酸価の増加を顕著に抑制し、試験 500 時間経過時でも試験前の全酸価の 10 倍程度にしか増加しないことがわかる。

[0084] これは、触媒として封入された金属（銅、鉄、アルミニウム）の表面にベンゾトリアゾールが吸着して薄い皮膜を形成し、ポリオールエステル油や HFO 1234yf 分子と金属が直接接触しないようにしたことと、油中に溶解した金属触媒によるポリオールエステル油や HFO 1234yf の劣化、酸化分解の促進作用を抑制したのに加えて、アミン系酸化防止剤であるフェニル—アルファ—ナフチルアミンが活性の高い連鎖伝播体（遊離基や OH ラジカル）を捕捉して連鎖反応を止めて酸化劣化を抑制したことによる相乗相加効果と考えられる。また、アミン系は、比較的高い温度範囲まで効果があるとされており、その効果も加味されていると考える。

[0085] また、本実施の形態 2 である実施例 2 条件 2 の場合では、冷凍機油であるポリオールエステル油中にベンゾトリアゾールと 2,6-ジターシャリー—ブチル—パラクレゾール（DBPC）を適量分散させることで、全酸価の増加を顕著に抑制し、試験 500 時間経過時でも試験前の全酸価の 20 倍程度にしか増加しないことがわかる。

[0086] これは、触媒として封入された金属（銅、鉄、アルミニウム）の表面にベ

ンゾトリアゾールが吸着して薄い皮膜を形成し、ポリオールエステル油やHFO1234yf分子と金属が直接接触しないようにしたことと、油中に溶解した金属触媒によるポリオールエステル油やHFO1234yfの劣化、酸化分解の促進作用を抑制したのに加えて、フェノール系酸化防止剤である2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール(DBPC)が活性の高い連鎖伝播体(OHラジカルなど)を捕捉して連鎖反応を止めて酸化劣化を抑制したことによる相乗相加効果と考えられる。

[0087] 本実施の形態2である実施例2条件3の場合では、冷凍機油であるポリオールエステル油中にベンゾトリアゾールとジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)を適量分散させることで、全酸価の増加を顕著に抑制し、試験500時間経過時でも試験前の全酸価の4倍程度にしか増加しないことがわかる。

[0088] これは、触媒として封入された金属(銅、鉄、アルミニウム)の表面にベンゾトリアゾールが吸着して薄い皮膜を形成し、ポリオールエステル油やHFO1234yf分子と金属が直接接触しないようにしたことと、油中に溶解した金属触媒によるポリオールエステル油やHFO1234yfの劣化、酸化分解の促進作用を抑制したのに加えて、硫黄・りん系酸化防止剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)が酸化劣化反応中に生成されるハイドロパーオキシドを分解し安定な化合物に換えて、連鎖開始反応を抑制したことによる相乗相加効果と考えられる。

[0089] 以上の結果から、実施例2条件1から条件3において、いずれの場合も全酸価の増大の根本要因である遊離基やOHラジカルの生成を複合的に抑制できたと考えられる。

[0090] 次に、前述のロータリ圧縮機120の密閉容器101内に、上記実施例2条件1から条件3の組合せの冷媒と冷凍機油に、空気、水分も併せて封入して冷凍サイクル装置を3台組上げ、過負荷条件による1000時間運転を行った。

[0091] 試験後の冷凍機油の全酸価の測定の結果、全酸価の増加の割合は従来のH

F C系冷媒でのそれに比べて顕著に小さいことを確認した。これにより、少量の空気や水分が冷凍サイクル中に混入した場合であっても、冷凍機油、冷媒の劣化、酸化の速度を遅くすることができる。また、H F O 1 2 3 4 y f を冷媒とした場合であっても、ベンゾトリアゾールとアミン系、フェノール系、あるいは硫黄・りん系酸化防止剤を添加すれば、従来H F C冷媒対応のポリオールエステル油を使用することも可能である。

[0092] これは、触媒として作用すると想定される冷凍サイクル装置を構成する各種金属部材、特に摩擦により活性化され易い圧縮機 1 2 0 内の摺動部分に対し、冷凍機油中に分散させたベンゾトリアゾールが吸着して薄い皮膜を形成し、冷凍機油や冷媒分子と金属部位が直接接触しないようにするのに加え、冷凍機油中の摩耗粉や溶解した金属と反応して、不活性な金属化合物となり、触媒作用を顕著に抑制したことに加え、フェニルアルファナフチルアミン、2, 6 - ジターシャリーブチルパラクレゾール (D B P C) を更に添加した場合では活性の高い連鎖伝播体 (O H ラジカルなど) を捕捉して連鎖反応を止めて酸化劣化を抑制したためであり、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (Z n D T P) の場合では、酸化劣化反応中に生成されるヒドロパーオキシドを分解し安定な化合物に換えて、連鎖開始反応を抑制したためによる相乗相加作用であると考えられる。

[0093] 以上の結果から、冷媒と冷凍機油を密封し、冷媒は、組成中に炭素の二重結合を有するヒドロフルオロオレフィン、あるいはヒドロフルオロオレフィンをベース成分とし、二重結合を有しないヒドロフルオロカーボンとの混合物のいずれかとしたものであり、冷凍機油中にベンゾトリアゾールと、アミン系の酸化防止剤であるフェニルアルファナフチルアミンを含有することにより、ロータリ圧縮機を構成する金属部材、特に摺動部材の表面に薄い吸着膜を形成し、冷凍機油分子や組成中に炭素の二重結合を有するヒドロフルオロオレフィンからなる冷媒と、金属部材との直接接触を抑制したり、冷凍機油中に浮遊する摩耗粉や溶出した金属と反応させて不活性な金属化合物を形成して触媒作用を抑制するのに加え、活性の高い連鎖伝播体 (

OHラジカルなど)を捕捉して連鎖反応を止めて酸化劣化を抑制したことで、冷凍機油の劣化速度を相乗相加的に低下させて、圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0094] 本実施の形態では、アミン系酸化防止剤としてフェニルアルファナフチルアミンを用いたが、ジアルキルジフェニルアミンを用いても同様な効果が得られる。

[0095] また、冷凍機油中にベンゾトリアゾールと、フェノール系酸化防止剤である2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール(DBPC)を含有することにより、ロータリ圧縮機を構成する金属部材、特に摺動部材の表面に薄い吸着膜を形成し、冷凍機油分子や組成中に炭素の二重結合を有するハイドロフルオロオレフィンからなる冷媒と、金属部材との直接接触を抑制したり、冷凍機油中に浮遊する摩耗粉や溶出した金属と反応させて不活性な金属化合物を形成して触媒作用を抑制するのに加え、活性の高い連鎖伝播体(OHラジカルなど)を捕捉して連鎖反応を止めて酸化劣化を抑制したことで、冷凍機油の劣化速度を相乗相加的に低下させて、圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0096] 本実施の形態では、フェノール系酸化防止剤として2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール(DBPC)を用いたが、3-アリールベンゾフラン-2-オン(ヒドロキシカルボン酸の分子内環状エステル)を用いても同様な効果が得られる。

[0097] また、冷凍機油中にベンゾトリアゾールと、硫黄・りん系酸化防止剤であるジアリルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)を含有することにより、ロータリ圧縮機を構成する金属部材、特に摺動部材の表面に薄い吸着膜を形成し、冷凍機油分子や組成中に炭素の二重結合を有するハイドロフルオロオレフィンからなる冷媒と、金属部材との直接接触を抑制したり、冷凍機油中に浮遊する摩耗粉や溶出した金属と反応させて不活性な金属化合物を形成して触媒作用を抑制するのに加え、酸化劣化反応中に生成されるハイドロパーオキシドを分解し安定な化合物に換えて、連鎖開始反応を抑制したことで、冷凍

機油の劣化速度を相乗相加的に低下させて、圧縮機及びそれを用いた冷凍サイクル装置の長期信頼性を確保することができる。

[0098] また、本実施の形態では、硫黄りん系酸化防止剤としてジアリルジチオリン酸亜鉛（Z n D T P）を用いたが、ジベンジルジサルファイド、ジセチルサルファイド、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を用いても同様な効果が得られる。

産業上の利用可能性

[0099] 上述したように、本発明にかかる圧縮機は、炭素間に2重結合を有するハイドロフルオロオレフィンをベース成分とし、2重結合を有しないハイドロフルオロカーボンと混合した冷媒下でも圧縮機の信頼性を確保することができるため、給湯器用圧縮機、カーエアコン用圧縮機、冷凍冷蔵庫用圧縮機、除湿機用圧縮機等の用途にも適用できる。

符号の説明

[0100] 101 密閉容器
102 モータ
102a 固定子
102b 回転子
103 冷凍機油
104 シャフト
104a 偏心部
105 圧縮機構部
106 シリンダー
107 主軸受
108 副軸受
109 ビストン
110 ベーン
110a 先端部
110b 基部

- 1 1 1 ベーンバネ
- 1 1 2 吸入口
- 1 1 3 吸入室
- 1 1 4 圧縮室
- 1 1 5 吐出切り欠き
- 1 1 6 吐出管
- 1 2 0 圧縮機
- 1 2 1 凝縮器
- 1 2 2 膨張機構
- 1 2 3 蒸発器

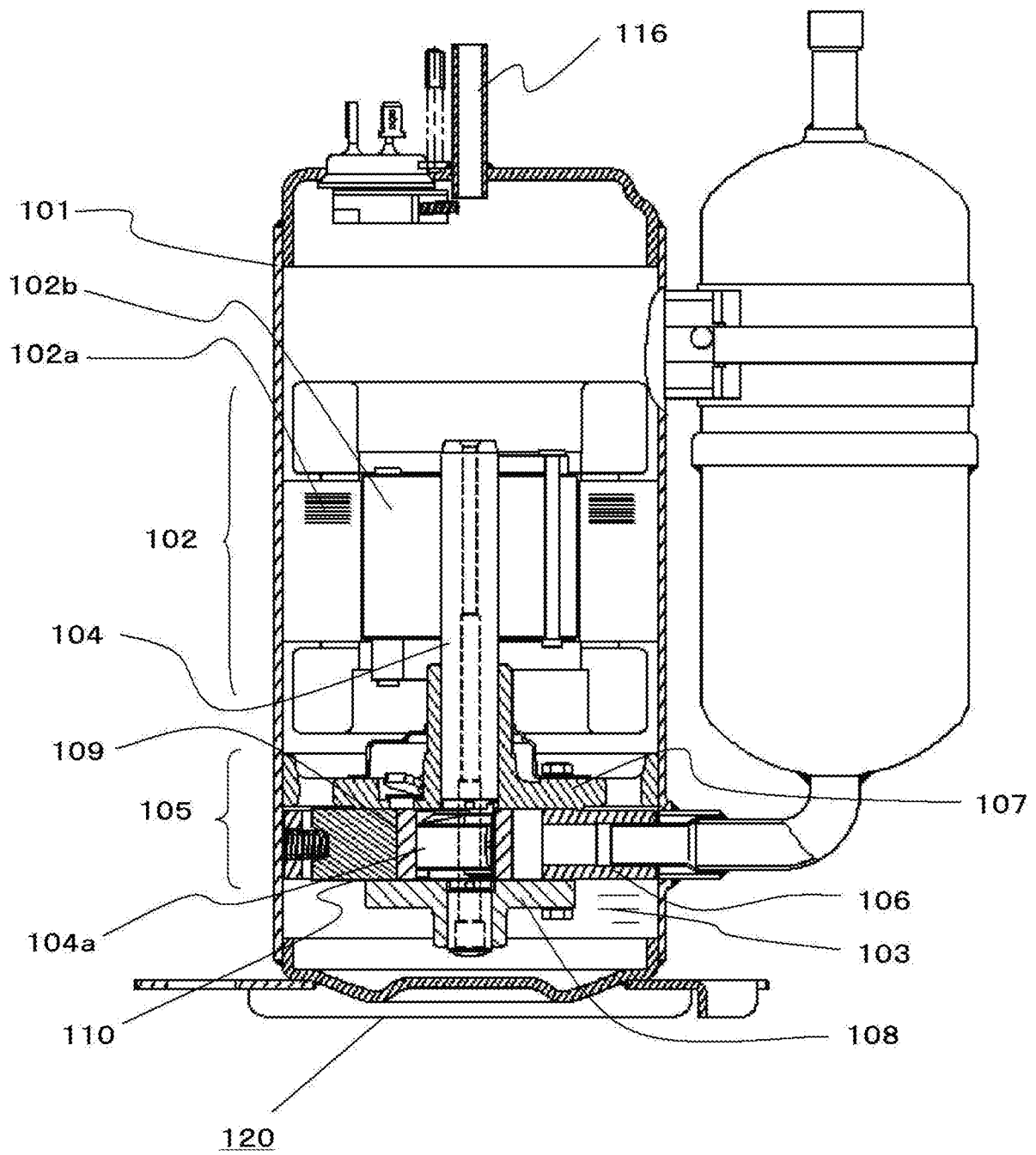
請求の範囲

- [請求項1] 冷媒と冷凍機油を密封し、前記冷媒は、組成中に炭素の二重結合を有するハイドロフルオロオレフィン、あるいはハイドロフルオロオレフィンをベース成分とし、二重結合を有しないハイドロフルオロカーボンとの混合物のいずれかとしたものであり、前記冷凍機油中にベンゾトリアゾール、ジアルキルジチオリン酸亜鉛類、ジアルキルセレン、金属フェネート類、有機窒素化合物類のうち少なくとも1種を含有した圧縮機。
- [請求項2] 前記冷凍機油中にアミン系酸化防止剤を含有させた請求項1に記載の圧縮機。
- [請求項3] 前記アミン系酸化防止剤は、フェニル—アルファ—ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミンのうち少なくとも1種とした請求項2に記載の圧縮機。
- [請求項4] 前記冷凍機油中にフェノール系酸化防止剤を含有させた請求項1に記載の圧縮機。
- [請求項5] 前記フェノール系酸化防止剤は、2, 6—ジターシャリ—ブチル—パラクレゾール (DBPC)、3—アリールベンゾフラン—2—オン (ヒドロキシカルボン酸の分子内環状エステル) のうち少なくとも1種とした請求項4に記載の圧縮機。
- [請求項6] 前記冷凍機油中に硫黄・りん系酸化防止剤を含有させた請求項1に記載の圧縮機。
- [請求項7] 前記硫黄・りん系酸化防止剤は、ジベンジルジサルファイド、ジセチルサルファイド、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) のうち少なくとも1種とした請求項6に記載の圧縮機。
- [請求項8] 前記ハイドロフルオロオレフィンをテトラフルオロプロペン (HFO 1234yf) とし、ハイドロフルオロカーボンをジフルオロメタン (HFC 32) とペンタフルオロエタン (HFC 125) とのいずれ

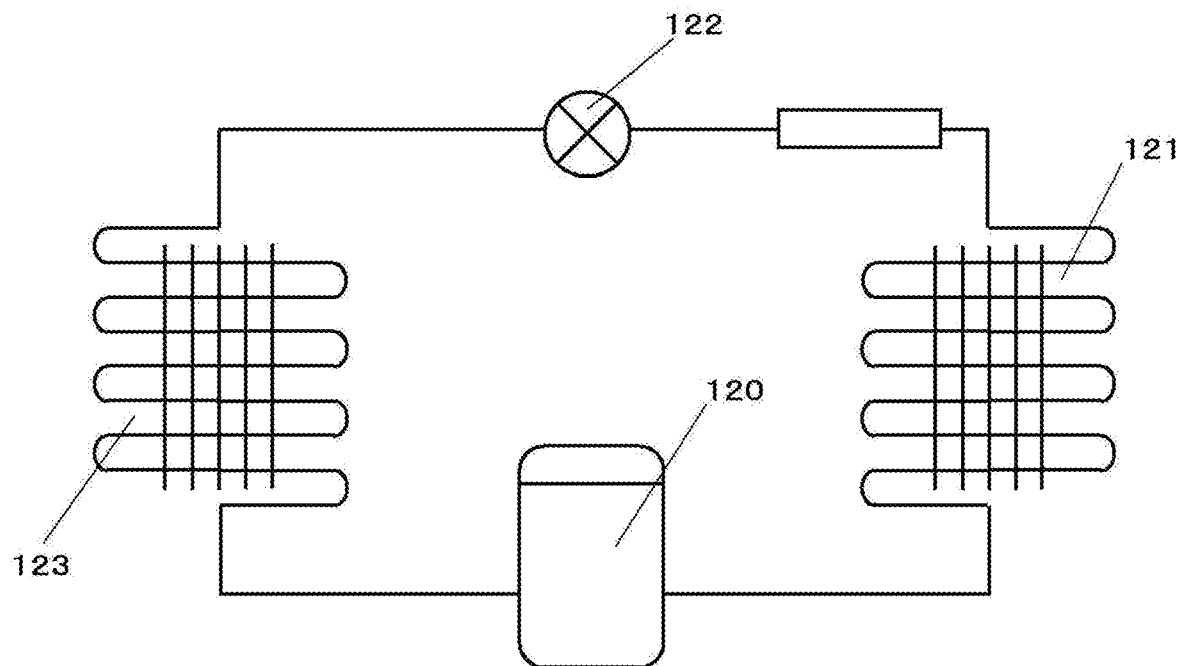
か一方又は両方とし、冷凍機油をポリビニルエーテル類、ポリオールエステル類あるいはポリアルキレングリコール類のいずれかとした請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の圧縮機。

[請求項 9] 冷媒を圧縮、凝縮、膨張、蒸発させる冷凍サイクルを形成する冷凍サイクル装置において、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の圧縮機を用いることを特徴とする冷凍サイクル装置。

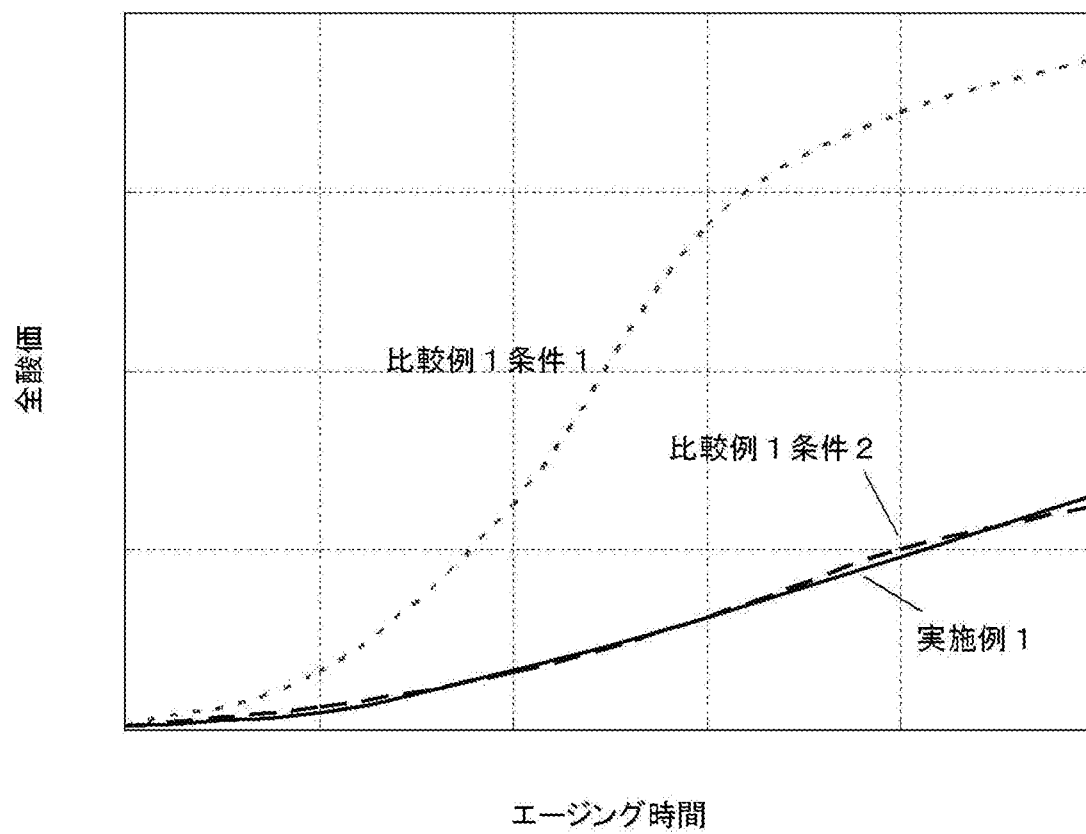
[図1]



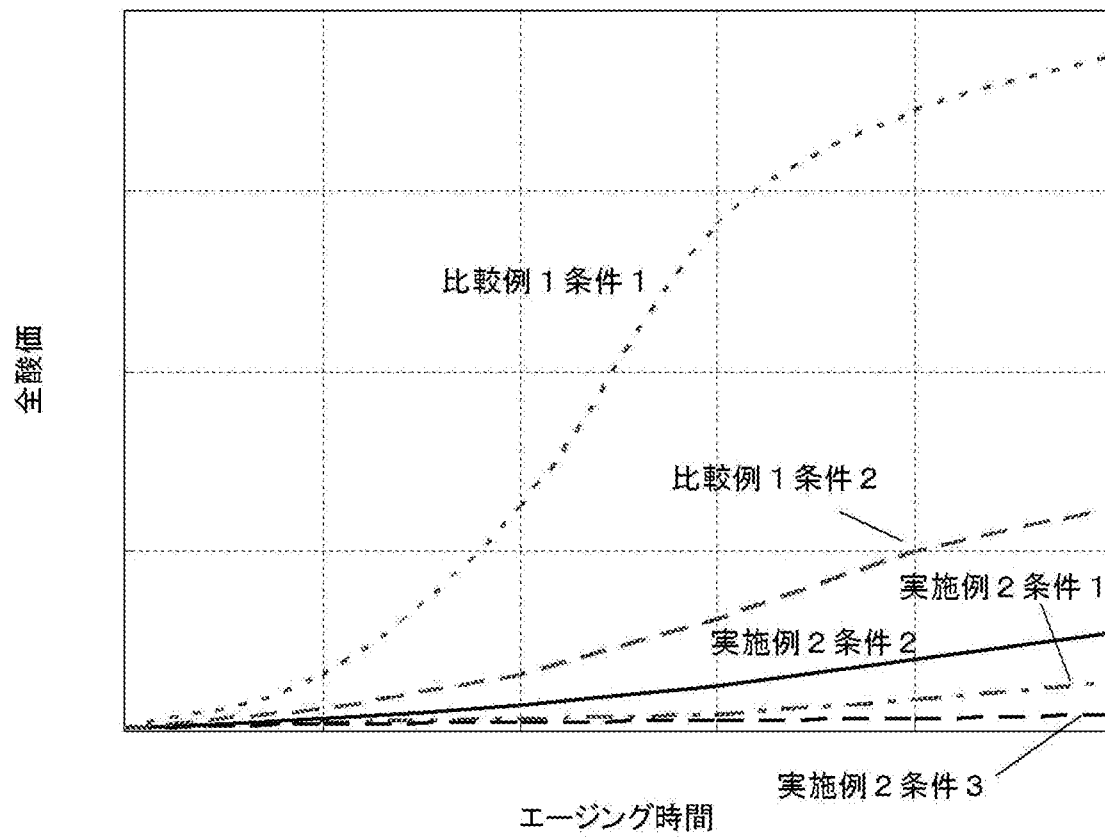
[図3]



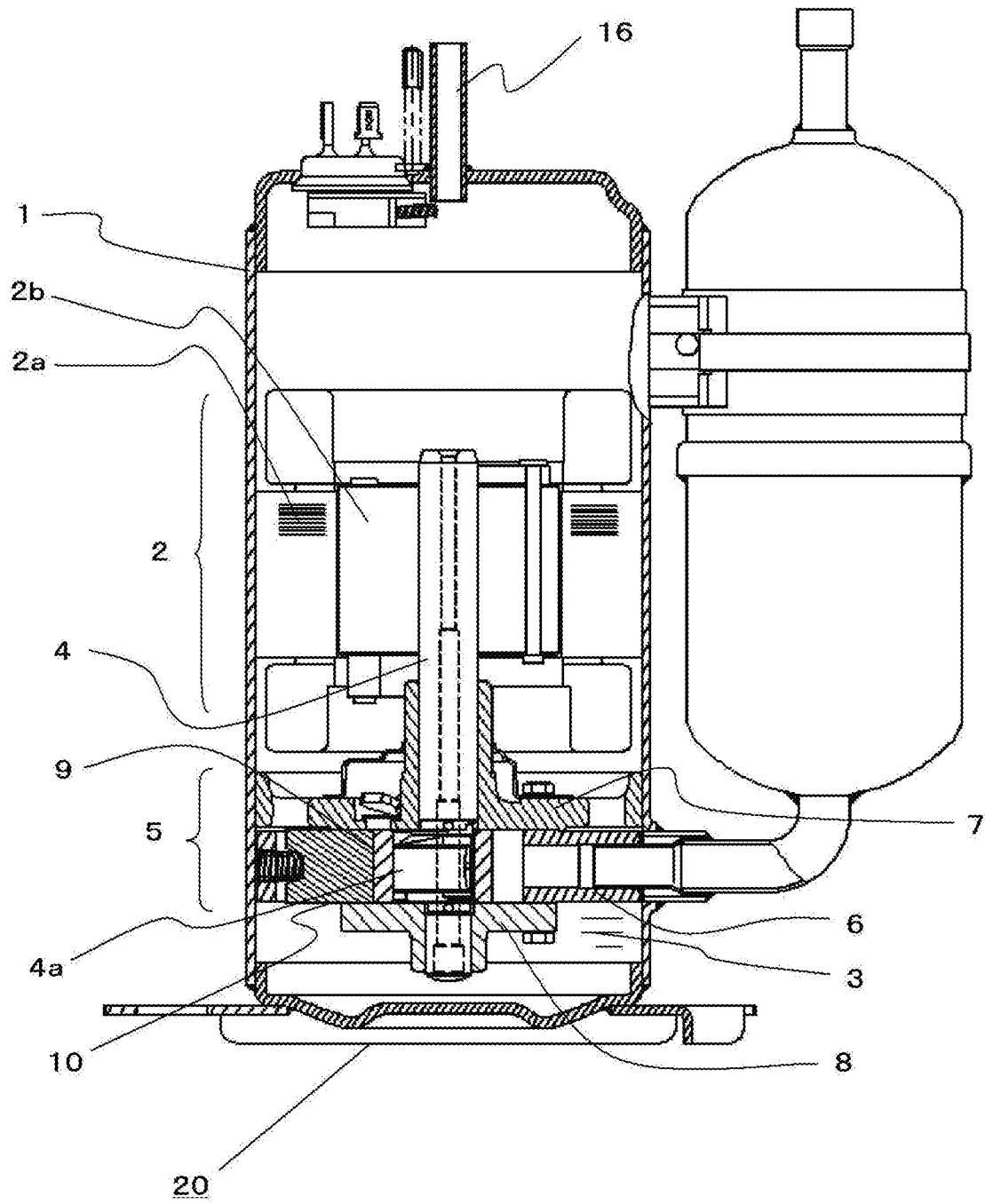
[図4]

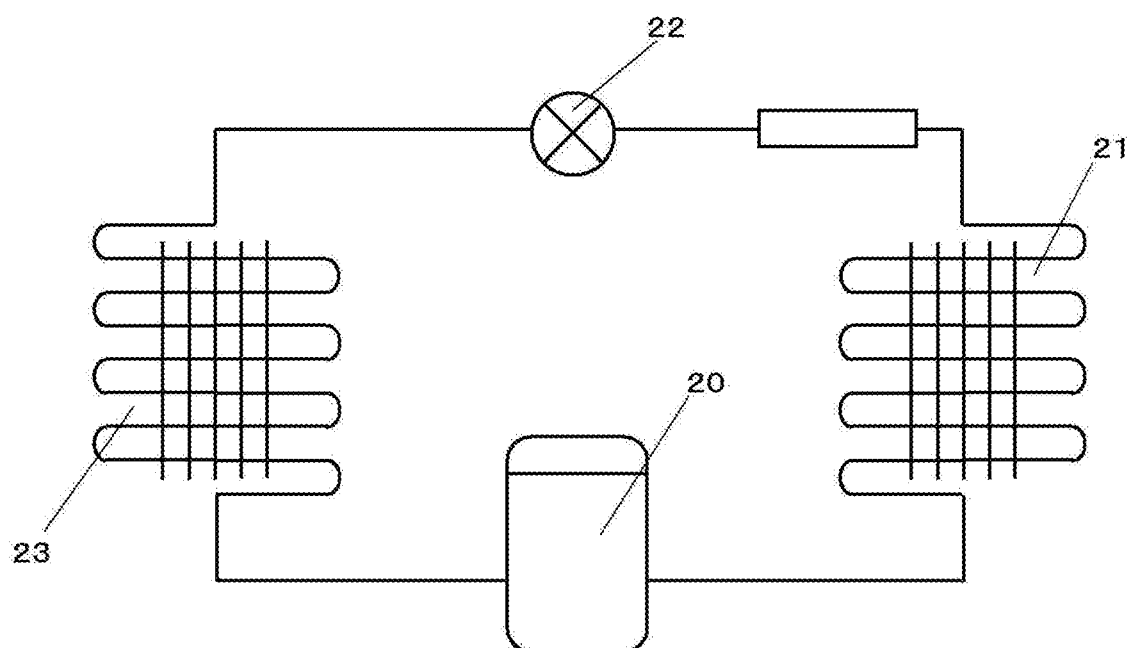


[図5]



[図6]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

F 25B1 / 00, C 09K5 / 04, C 10M169 / 04, C 10M1 05 / 18, C 10M1 05 / 38, C 10M1 07 / 24, C 10M1 07 / 34, C 10M1 29 / 10, C 10M1 33 / 12, C 10M1 33 / 38, C 10M1 35 / 00, C 10M135 / 20, C 10M1 37 / 10, C 10M1 59 / 22, C 10N1 00 / 04, C 10N3 00 / 00, C 10N3 00 / 10, C 10N4 00 / 30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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 Y	WO 2008 / 061079 A2 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims ; page 5, line 20 to page 6, line 16 ; example 1 & JP 2010-509488 A & US 2008/0157023 A1	1, 4-9 2-3, 8-9
X Y	JP 2009-74021 A (Nippon Oil Corp.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims ; paragraph s [0055], [0072] (Family : none)	1-9 2-3, 8-9
X Y	WO 2009/057475 A1 (Nippon Oil Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims ; paragraph s [0051], [0067] & CN 101827921 A & EP 2233553 A1 & KR 10-2010-0068276 A & US 2010/0282999 A1	1-9 2-3, 8-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
13 May, 2011 (13.05.11)Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001434

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-126979 A (Nippon Oil Corp.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims ; paragraph s [0072], [0088] (Family : none)	1-9 2-3, 8-9
P, X	WO 2011/024663 AI (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims ; paragraph [0116] ; examples & JP 2011-046880 A & JP 2011-046881 A & JP 2011-046882 A & JP 2011-046883 A & JP 2011-046884 A & JP 2011-046885 A & JP 2011-046886 A	1-9
P, X P, A	WO 2010/146841 AI (Sanden Corp.), 23 December 2010 (23.12.2010), claims ; example s & WO 2010/146842 AI & JP 2011-021870 A & JP 2011-021871 A	1, 8-9 2-7
P, X P, A	JP 2010-265429 A (Japan Sun Oil Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), claims ; example s (Family : none)	1, 4, 8-9 2-3, 5-7
P, X P, A	JP 2010-265428 A (Japan Sun Oil Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), claims ; example s (Family : none)	1, 4, 8-9 2-3, 5-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001434

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

F25B1 / 00 (2006.01)i, C09K5/04 (2006.01)i, C10M1 69/04 (2006.01)i,
C10M1 05/18 (2006.01)n, C10M1 05/38 (2006.01)n, C10M1 07/24 (2006.01)n,
C10M1 07/34 (2006.01)n, C10M1 29/10 (2006.01)n, C10M1 33/12 (2006.01)n,
C10M1 33/38 (2006.01)n, C10M1 35/00 (2006.01)n, C10M1 35/20 (2006.01)n,
C10M137/10 (2006.01)n, C10M1 59/22 (2006.01)n, C10N1 0/04 (2006.01)n,
C10N3 0/00 (2006.01)n, C10N30/10 (2006.01)n, C10N4 0/30 (2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))
Int.Cl. 特別ページ参照

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 (I P C))

Int.Cl. F25B1/00, C09K5/04, C10M169/04, C10M105/18, C10M105/38, C10M107/24, C10M107/34, C10M129/10,
C10M133/12, C10M133/38, C10M135/00, C10M135/20, C10M137/10, C10M159/22, C10N10/04, C10N30/00,
C10N30/10, C10N40/30

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 1 9 2 2 — 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 — 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 — 2 0 1 1 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 カテゴリー水	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 Y	W0 2008/061079 A2 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 2008. 05. 22 , 請求の範囲、第 5 頁第 20 行 - 第 6 頁第 16 行、実施例 1 & JP 2010-509488 A & US 2008/0157023 AI	1 , 4-9 2-3 , 8-9
X Y	JP 2009-74021 A (新日本石油株式会社) 2009. 04. 09 , 特許請求の範囲、段落 [0055] 、 [0072] (ファミリーなし)	1-9 2-3 , 8-9

☒ c 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

IA 「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」

IE 「国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの」

IL 「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)」

IO 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」

IP 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献」

IR 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの」

IX 「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」

IY 「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」

IX 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 — 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

江間 正起

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 0 4 8

C (続き) . 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 Y	Wo 2009/057475 A1 (新日本石油株式会社) 2009. 05. 07 , 請求の範囲、段落 [0051] 、 [0067] & CN 101827921 A & EP 2233553 A1 & KR 10-2010-0068276 A & US 2010/0282999 A1	1-9 2-3 , 8-9
X Y	JP 2009-126979 A (新日本石油株式会社) 2009. 06. 11, 特許請求の範囲、段落 [0072] 、 [0088] (ファミリーなし)	1-9 2-3, 8-9
P, X	Wo 2011/024663 A1 (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2011. 03. 03, 請求の範囲、段落 [0116] 、 実施例 & JP 2011-046880 A & JP 2011-046881 A & JP 2011-046882 A & JP 2011-046883 A & JP 2011-046884 A & JP 2011-046885 A & JP 2011-046886 A	1-9
P, X P, A	Wo 2010/146841 A1 (サンデン株式会社) 2010. 12. 23, 請求の範囲、実施例 & Wo 2010/146842 A1 & JP 2011-021870 A & JP 2011-021871 A	1, 8-9 2-7
P, X P, A	JP 2010-265429 A (日本サン石油株式会社) 2010. 11. 25, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 4, 8-9 2-3 , 5-7
P, X P, A	JP 2010-265428 A (日本サン石油株式会社) 2010. 11. 25, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 4, 8-9 2-3 , 5-7

発明の属する分野の分類

F2581/00 (2006.01) 1, C09/5/04 (2006.01) 1, C10M 169/04 (2006.01) 1, C10M 106/18 (2006.01) 1, C10M 106/38 (2006.01) 1, C1 環0 " 21 (2006.01) 1, C10M 107/34 (2006.01) 1, C10M 12 9/10 (2006.01) 1, C1 腸133/12 (2006.01) 1, C1 腸133/38 (2006.01) 1, C10M 136/20 (2006.01) 1, C10M 137/10 (2006.01) 1, C10M 169/22 (2006.01) 1, C10N 10/04 (2006.01) 1, C10N 30/00 (2006.01) 1, C10N 80/10 (2006.01) 1, C10N 40/30 (2006.01) 1