

(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  
2014年12月24日(24.12.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/203355 A1

- (51) 国際特許分類:  
F25B 1/00 (2006.01) F25B 43/00 (2006.01)  
C09K 5/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066867
- (22) 国際出願日: 2013年6月19日(19.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 三菱電機株式会社(MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊東 大輔(ITO, Daisuke); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 前山 英明(MAEYAMA, Hideaki); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 岡崎 多佳志(OKAZAKI, Takashi); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 宇賀神 裕樹(UGAJIN, Yuki); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号

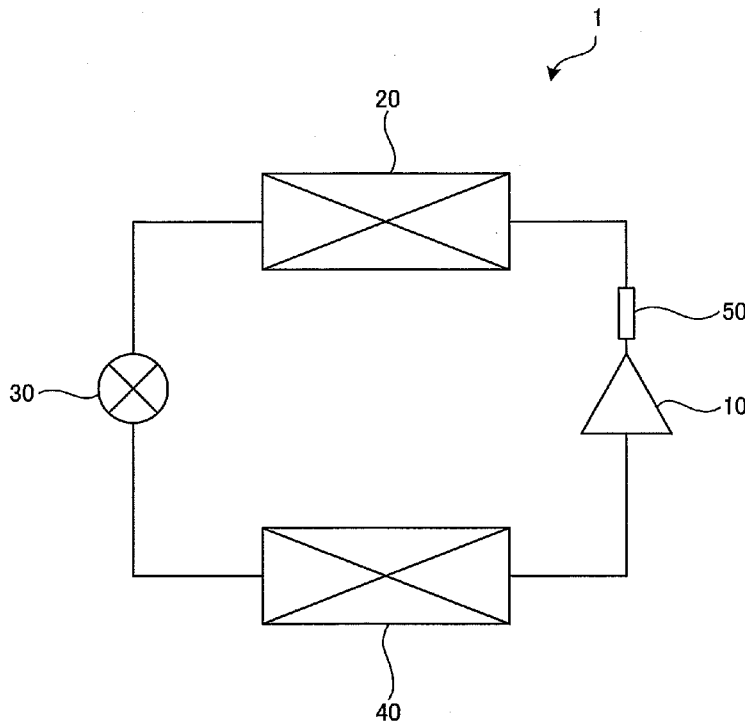
三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 央平(KATO, Yohei); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 小林 久夫, 外(KOBAYASHI, Hisao et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 虎ノ門ツインビルディング東棟8階 特許業務法人きさ特許商標事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: REFRIGERATION CYCLE DEVICE

(54) 発明の名称: 冷凍サイクル装置



(57) Abstract: A refrigeration cycle device (1) is characterized by: comprising a refrigerant circuit that has at least a compressor (10), a condenser (20), an expansion device (30), and an evaporator (40) and that circulates a refrigerant; using, as the refrigerant, an ethylene-based fluorohydrocarbon or a mixture containing an ethylene-based fluorohydrocarbon; and further comprising a dryer (50) that absorbs moisture in the refrigerant.

(57) 要約: 冷凍サイクル装置1は、少なくとも圧縮機10、凝縮器20、膨張装置30及び蒸発器40を有し冷媒を循環させる冷媒回路を備え、冷媒として、エチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物が用いられ、冷媒中の水分を吸湿するドライヤ50をさらに備えることを特徴とするものである。

WO 2014/203355 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称： 冷凍サイクル装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、冷凍サイクル装置に関するものである。

### 背景技術

[0002] カーエアコンの分野において用いられる低GWP（地球温暖化係数）冷媒として、プロピレン系フッ化炭化水素であるHFO-1234yf（ $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ）がある。

[0003] 一般的に、組成中に二重結合を有するプロピレン系フッ化炭化水素は、二重結合の存在により、分解や重合が発生しやすいという特徴を有する。特許文献1には、プロピレン系フッ化炭化水素の分解や重合を抑制するために、圧縮機の中で高温となり分解や重合が発生しやすい摺動部の表面を非金属部品で構成することが記載されている。

[0004] また、特許文献2には、耐熱性、耐薬品性等の優れたフッ素樹脂、含フッ素エラストマー製造用のモノマーとして有用なテトラフルオロエチレンに関する技術が記載されている。同文献には、テトラフルオロエチレンは極めて重合しやすいので、その重合を抑制するために、テトラフルオロエチレンを保存する際に重合禁止剤を添加することが記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-299649号公報

特許文献2：特開平11-246447号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] プロピレン系フッ化炭化水素であるHFO-1234yf冷媒では、標準沸点が $-29^{\circ}\text{C}$ と高く、従来、定置式の空気調和機に用いられていたR410A冷媒（標準沸点 $-51^{\circ}\text{C}$ ）等に比べて、動作圧力が低く吸入容積当たり

の冷凍能力が小さい。定置式の空気調和機にて、H F O - 1 2 3 4 y f 冷媒を使用し R 4 1 0 A 冷媒と同等の冷凍能力を得るには、冷媒の体積流量を増大しなければならず、圧縮機の押しのけ量増大のための課題や、体積流量増大に伴う圧力損失増加、効率低下の課題があった。

[0007] したがって、定置式の空気調和機用に低 G W P 冷媒を適用するためには、標準沸点の低い低 G W P 冷媒が適当である。一般的に、炭素数の少ない方が低沸点の冷媒となる傾向がある。このため、本願発明者らは、プロピレン系フッ化炭化水素（炭素数 3）よりも炭素数の少ないエチレン系フッ化炭化水素（炭素数 2）を冷媒として用いることを試みた。

[0008] しかしながら、エチレン系フッ化炭化水素は、プロピレン系フッ化炭化水素と同様に二重結合を含み、プロピレン系フッ化炭化水素よりもさらに反応性が高く、熱的・化学的に不安定で分解や重合が発生しやすい。このため、特許文献 1 に記載された技術だけでは分解や重合を抑制することが困難であるという問題点があった。

[0009] また、エチレン系フッ化炭化水素は、冷凍サイクル内で水分と反応すると分解してしまうため、冷媒として所望の性能を発揮できないという問題点があった。

[0010] 本発明は、上述のような問題点を解決するためになされたものであり、エチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物を冷媒として用いた際の冷媒の分解を抑制することができる冷凍サイクル装置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

[0011] 本発明に係る冷凍サイクル装置は、少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張装置及び蒸発器を有し冷媒を循環させる冷媒回路を備え、前記冷媒として、エチレン系フッ化炭化水素、又は前記エチレン系フッ化炭化水素を含む混合物が用いられ、前記冷媒中の水分を吸湿する吸湿手段をさらに備えることを特徴とするものである。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、冷媒中の水分を吸湿手段で吸湿することができるため、エチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物を冷媒として用いた際の冷媒の分解を抑制することができる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施の形態1に係る冷凍サイクル装置1の概略構成を示す冷媒回路図である。

[図2]本発明の実施の形態1に係る冷凍サイクル装置1において冷媒として用いられるエチレン系フッ化炭化水素の一例を示す図である。

[図3]本発明の実施の形態2に係る冷凍サイクル装置2の概略構成を示す冷媒回路図である。

[図4]エステル系油の加水分解の化学反応式を示す図である。

[図5]エーテル系油の脱水の化学反応式を示す図である。

[図6]本発明の実施の形態4に係る冷凍サイクル装置4の概略構成を示す冷媒回路図である。

[図7]本発明の実施の形態1に係る冷凍サイクル装置の構成の変形例を示す冷媒回路図である。

[図8]本発明の実施の形態1に係る冷凍サイクル装置の構成の他の変形例を示す冷媒回路図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 実施の形態1.

本発明の実施の形態1に係る冷凍サイクル装置について説明する。図1は、本実施の形態に係る冷凍サイクル装置1の概略構成を示す冷媒回路図である。図1に示すように、冷凍サイクル装置1は、圧縮機10、凝縮器20、膨張装置30及び蒸発器40が冷媒配管によってこの順に直列に接続された冷媒回路を有している。

[0015] 圧縮機10は、低温低圧の冷媒を吸入して圧縮し、高温高圧の冷媒にして吐出する流体機械である。凝縮器20は、圧縮機10から吐出された冷媒を、外部流体（例えば空気）との熱交換により凝縮させる熱交換器である。膨

張装置 30 は、凝縮器 20 で凝縮した冷媒を減圧膨張させ、低温低圧の気液二相冷媒として流出させるものである。膨張装置 30 としては、膨張弁又はキャピラリチューブ等が用いられる。蒸発器 40 は、膨張装置 30 から流出した気液二相冷媒を、外部流体（例えば空気）との熱交換により蒸発させる熱交換器である。

[0016] 上記の冷媒回路内を循環させる冷媒としては、R410Aと同様に低沸点冷媒である、エチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物が用いられる。図2は、本実施の形態に係る冷凍サイクル装置1において冷媒として用いられるエチレン系フッ化炭化水素の一例を示している。本例では、図2の最上段に示すトランス-1, 2ジフルオロエチレン（R1132（E））を冷媒として用いているが、図2の他の段に示すエチレン系フッ化炭化水素、又はそれ以外のエチレン系フッ化炭化水素を用いることもできる。具体的には、R1132（E）、シス-1, 2ジフルオロエチレン（R1132（Z））、1, 1ジフルオロエチレン（R1132a）、1, 1, 2トリフルオロエチレン（R1123）、フルオロエチレン（R1141）、又は、これらの組成においてフッ素（F）のうちの1個が別のハロゲン元素（Cl、Br、I又はAt）と置換されたもの、等のうちいずれか1つ又は複数を用いることができる。

[0017] 圧縮機10の内部（密閉容器の底部）には、圧縮機10の摺動部を潤滑するための冷凍機油が貯留されている。冷凍機油の一部は、冷媒と共に冷媒回路内を循環する。冷凍機油の粘度は、当該冷凍機油中への冷媒溶解込みも含めて圧縮機10の摺動部の潤滑に十分でかつ圧縮機効率を低減させないものが選ばれている。一般的に、冷凍機油（基油）の動粘度は、40℃において5～300cSt程度である。

[0018] 冷凍機油中には、冷媒の重合を抑制する重合禁止剤として、リモネンが0.1%～5%含有されている。冷凍機油に含有する重合禁止剤としては、ピカン、カンフェン、シメン、テルピネン等のテルペン炭化水素、あるいは、シトロネロール、チルピネオール、ボルネオール等のテルペンアルコールを

用いることもできる。

[0019] 本実施の形態で冷媒として用いられるエチレン系フッ化炭化水素は、組成中に二重結合を有しているため、熱的・化学的に不安定であり、化学反応による分解や重合が発生しやすい。このうち冷媒の重合反応は、上記の重合禁止剤による抑制が可能である。

[0020] 本実施の形態の冷凍サイクル装置 1 には、特に水分との反応による冷媒の加水分解を防止するために、ドライヤ 50 が設けられている。ドライヤ 50 は、冷媒中の水分を吸湿する吸湿手段として機能する。ドライヤ 50 は、例えば、管状の本体内に粒子状の乾燥剤が充填された構成を有しており、冷媒を通過させるとともに通過した冷媒中の水分を吸湿している。ドライヤ 50 は、冷媒回路のうち圧縮機 10 の吐出側（少なくとも凝縮器 20 よりも上流側）に設けられている。

[0021] 一般に、冷凍サイクル内の水分を除去するドライヤは、膨張装置の入口側に設けられることが多い。これは、膨張装置に流入する冷媒中に水分が含まれていると、膨張装置での冷媒の冷却と共に冷媒中の水分が氷結し、流路の閉塞が生じるおそれがあるためである。特に吸湿性の高い冷媒を使用する場合には、冷凍サイクル内の水分除去が重要となる。

[0022] これに対し、本実施の形態のドライヤ 50 は、主に、エチレン系フッ化炭化水素の加水分解を防止するために設けられる。エチレン系フッ化炭化水素の加水分解は、高温部分又は高圧部分で生じやすい。このため、本実施の形態のドライヤ 50 は、冷凍サイクル内においてエチレン系フッ化炭化水素の加水分解が生じやすい高温高圧部分、すなわち圧縮機 10 の吐出側に設けられている。

[0023] エチレン系フッ化炭化水素（例えば、R1132（E）、R1132（Z））の通常運転時の吐出温度は、R410A の吐出温度よりも若干低く、R1234yf（HFO-1234yf）の吐出温度よりも若干高い（運転条件に依存するが、例えば、R410A：100℃、R1234yf：80℃、R1132：90℃）。また、エチレン系フッ化炭化水素の分解開始温度

は、同様に二重結合を有する R 1 2 3 4 y f の分解開始温度よりも 10~20℃程度低い（例えば、R 4 1 0 A : 180℃、R 1 2 3 4 y f : 120℃、R 1 1 3 2 : 100℃）。したがって、エチレン系フッ化炭化水素における分解開始温度と通常運転時の吐出温度との温度差は、従来冷媒である R 4 1 0 A 及び R 1 2 3 4 y f よりも小さくなる（上記の例では、R 4 1 0 A : 80℃、R 1 2 3 4 y f : 40℃、R 1 1 3 2 : 10℃）。すなわち、エチレン系フッ化炭化水素を冷媒として用いた冷凍サイクルでは、通常運転時の吐出温度が冷媒自身の分解開始温度に近くなってしまふ。このため、エチレン系フッ化炭化水素を冷媒として用いた冷凍サイクルでは、R 4 1 0 A や R 1 2 3 4 y f を用いた冷凍サイクルと比較して、より低い吐出温度での運転が必要となる。言い換えれば、エチレン系フッ化炭化水素を冷媒として用いた冷凍サイクルでは、R 4 1 0 A や R 1 2 3 4 y f を用いた冷凍サイクルと比較して、より低い吐出温度で運転される。

[0024] 従来冷媒を用いた冷凍サイクルでは吐出温度が高いため、圧縮機 10 の吐出側にドライヤ 50 を設けると、冷凍機油の加水分解に伴う酸の発生によりドライヤ 50 内の乾燥剤が劣化しやすい。これに対し、エチレン系フッ化炭化水素を冷媒として用いた冷凍サイクルでは、吐出温度が低くなるため、圧縮機 10 の吐出側にドライヤ 50 を設けても、乾燥剤の劣化が少なくかつ水分除去率が向上する。また、圧縮機 10 の吐出側で冷媒中の水分を除去することにより、結果的に膨張装置 30 に流入する冷媒中の水分が減少するため、水分の氷結による膨張装置 30 の流路の閉塞も防ぐことができる。したがって、冷凍サイクル装置 1 の長期信頼性を向上させることができる。

[0025] なお、本例では圧縮機 10 の吐出側のみにドライヤ 50 を配置しているが、圧縮機 10 の吐出側及び膨張装置 30 の入口側の 2 箇所にドライヤを配置してもよい。これらのドライヤは、いずれも吸湿手段として機能する。これにより、冷媒からの水分除去率をさらに高めることができる。

[0026] 上記構成の冷凍サイクル装置 1 において、圧縮機 10 から吐出された高温高圧の冷媒は、まずドライヤ 50 に流入する。ドライヤ 50 では、流入した



冷媒中の水分が除去される。これにより、冷媒回路の高温高压部分（少なくともドライヤ50よりも下流側）における冷媒の加水分解が防止される。ドライヤ50から流出した冷媒は、凝縮器20に流入し、外部流体との熱交換によって冷却されて凝縮する。凝縮器20を通過する外部流体は、冷媒との熱交換によって加熱される。凝縮器20から流出した冷媒は、膨張装置30で減圧膨張する。減圧膨張した冷媒は、蒸発器40に流入し、外部流体との熱交換によって加熱されて蒸発する。蒸発器40を通過する外部流体は、冷媒との熱交換によって冷却される。蒸発器40から流出した冷媒は、圧縮機10に吸入されて再び圧縮される。冷凍サイクル装置1では、以上の動作が連続的に繰り返される。

[0027] 以上説明したように、本実施の形態に係る冷凍サイクル装置1は、少なくとも圧縮機10、凝縮器20、膨張装置30及び蒸発器40を有し冷媒を循環させる冷媒回路を備え、冷媒として、エチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物が用いられ、冷媒中の水分を吸湿する吸湿手段（本例では、ドライヤ50）をさらに備えることを特徴とするものである。

[0028] この構成によれば、冷媒中の水分をドライヤ50で吸湿することができるため、加水分解しやすいエチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物を冷媒として用いた場合であっても、冷媒の加水分解を抑制することができる。したがって、エチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物を冷媒として用いた冷凍サイクル装置1において、長期間にわたって冷媒に所望の性能を発揮させることができるため、冷凍サイクル装置1の長期信頼性を高めることができる。また、標準沸点が低くかつGWPの低いエチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を冷媒として用いることができるため、高効率でエネルギー消費量を削減でき、かつ環境性能の高い冷凍サイクル装置1が得られる。

[0029] また、本実施の形態に係る冷凍サイクル装置1は、吸湿手段は、冷媒を通過させるとともに通過した冷媒中の水分を吸湿する乾燥剤を備えたドライヤ

50を含み、ドライヤ50は、冷媒回路のうち圧縮機10の吐出側に設けられていることを特徴とするものである。

[0030] この構成によれば、エチレン系フッ化炭化水素の加水分解が生じやすい冷媒回路の高温部分において、冷媒中の水分をより確実に除去することができる。したがって、冷媒の加水分解をより効果的に抑制することができる。

[0031] 例えば、上記のエチレン系フッ化炭化水素は、R1141、R1132(E)、R1132(Z)、R1132a、R1123のいずれか一つを含むものである。

[0032] 実施の形態2.

本発明の実施の形態2に係る冷凍サイクル装置について説明する。図3は、本実施の形態に係る冷凍サイクル装置2の概略構成を示す冷媒回路図である。なお、実施の形態1の冷凍サイクル装置1と同一の機能及び作用を有する構成要素については、同一の符号を付してその説明を省略する。また、本実施の形態では、実施の形態1と同様に、エチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物が冷媒として用いられている。図3に示すように、本実施の形態に係る冷凍サイクル装置2では、ドライヤ50が膨張装置30の入口側に設けられている。

[0033] 本実施の形態では、冷凍機油として、組成中にエステル結合を有するエステル系合成油（例えば、エステル油、カーボネート油、ポリオールエステル油（POE）のうち少なくとも一つ）が用いられている。これらのエステル系油は極性が高く、水との親和性が高いため、比較的高い吸湿性を有する。したがって、本実施の形態において、吸湿性を有するエステル系油は、冷媒中の水分を吸湿する吸湿手段として機能する。

[0034] 本実施の形態に係る冷凍サイクル装置2は、吸湿手段は、吸湿性を有する冷凍機油を含むことを特徴とするものである。この構成によれば、冷凍機油によって冷媒中の水分を吸湿することができるため、冷媒の加水分解を抑制することができる。

[0035] また、本実施の形態に係る冷凍サイクル装置2は、冷凍機油は、エステル

結合を有する、エステル油、カーボネート油、ポリオールエステル油のうちいずれか少なくとも一つであることを特徴とするものである。この構成によれば、吸湿性の高いエステル油、カーボネート油、ポリオールエステル油等によって冷媒中の水分を吸湿することができるため、冷媒の加水分解を抑制することができる。

[0036] 実施の形態3.

本発明の実施の形態3に係る冷凍サイクル装置について説明する。本実施の形態に係る冷凍サイクル装置の冷媒回路は、例えば、図3に示した冷凍サイクル装置2の冷媒回路と同様の構成を有している。また、本実施の形態では、実施の形態1及び2と同様に、エチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物が冷媒として用いられている。本実施の形態では、冷凍機油として、組成中にエーテル結合（「-O-」）を有するエーテル系合成油（例えば、ポリビニールエーテル油（PVE）、ポリアルキレングリコール油（PAG）等）が用いられている。これらのエーテル系油は極性が高く、水との親和性が高いため、比較的高い吸湿性を有する。したがって、本実施の形態において、吸湿性を有するエーテル系油は、冷媒中の水分を吸湿する吸湿手段として機能する。

[0037] 本実施の形態に係る冷凍サイクル装置は、冷凍機油は、エーテル結合を有する、ポリアルキレングリコール油、ポリビニールエーテル油等のエーテル系油であることを特徴とするものである。この構成によれば、吸湿性の高いエーテル系油によって冷媒中の水分を吸湿することができるため、冷媒の加水分解を抑制することができる。

[0038] また、エーテル系油を用いる本実施の形態では、以下の理由により、エステル系油を用いる実施の形態2よりも優れた冷凍サイクル装置を実現できる。図4は、エステル系油の加水分解の化学反応式を示している。図4に示すように、エステル系油では、加水分解時にカルボン酸とアルコールが生成され、このカルボン酸が再び触媒となって図4に示す反応が繰り返し生じる。このため、エステル系油は、吸湿性はあるが安定性が低い。一方、図5は、

エーテル系油の脱水の化学反応式を示している。図5に示すように、エーテル系油では、水分を吸湿後、エーテル系化合物と水に分解（脱水）するため、分解後もエーテルの性質を損なわない。これにより、冷凍サイクル内の水分量を一定以下に抑制できる。したがって、本実施の形態によれば、冷媒の安定性だけでなく、冷凍機油の安定性にも優れた冷凍サイクル装置を実現できる。また、エーテル系油の反応では、エステル系油と異なり酸が生成されないため、酸による乾燥剤の化学的劣化も防止できる。

[0039] 実施の形態4.

本発明の実施の形態4に係る冷凍サイクル装置について説明する。図6は、本実施の形態に係る冷凍サイクル装置4の概略構成を示す冷媒回路図である。なお、実施の形態1の冷凍サイクル装置1と同一の機能及び作用を有する構成要素については、同一の符号を付してその説明を省略する。また、本実施の形態では、実施の形態1と同様に、エチレン系フッ化炭化水素、又はエチレン系フッ化炭化水素を含む混合物が冷媒として用いられている。図6に示すように、本実施の形態に係る冷凍サイクル装置4では、冷媒回路内に冷媒を充填するための冷媒充填口81が当該冷媒回路の低圧側（例えば、膨張装置30の出口から圧縮機10の入口までの間）に設けられている。冷媒充填口81は、分岐配管82及び分岐配管82に設けられたバルブ83を介して、膨張装置30の出口から蒸発器40の入口までの間の低圧配管に接続されているとともに、分岐配管84及び分岐配管84に設けられたバルブ85を介して、蒸発器40の出口から圧縮機10の入口までの間の低圧配管に接続されている。冷媒充填時には、冷媒充填口81に冷媒ポンペ86が接続されるとともに、バルブ83、85が開かれる。

[0040] 本例のドライヤ50は、冷媒充填口81に設けられている。また、ドライヤ50は、冷媒充填口81だけでなく、冷媒回路（冷凍サイクル）内（例えば、圧縮機10の吐出側、膨張装置30の入口側、等）にも併せて設けられていてもよい。また、ドライヤ50は、冷媒充填口81（冷凍サイクル装置4側）ではなく充填機器側（冷媒ポンペ86側）に設けられていてもよい。

エチレン系フッ化炭化水素冷媒は、R 4 1 0 AやR 1 2 3 4 y f等に比べて吸湿性が高いため、水と反応（脱水）しやすい。また、冷媒充填時には、冷媒回路内に水分が入りやすい。このため、冷媒充填時にドライヤ50を用いて水分を除去しながら冷媒を充填することにより、冷媒と水との反応を抑制できる。本実施の形態によれば、水分除去率が高く信頼性の高い冷凍サイクル装置4を実現できる。

[0041] 実施の形態5.

本発明の実施の形態5に係る冷凍サイクル装置について説明する。本実施の形態は、ドライヤ50が有する乾燥剤の細孔径に特徴を有している。乾燥剤は、多数の細孔を備えた細孔構造（多孔体構造）を有している。乾燥剤は、水分子を細孔内に吸着することにより、冷媒中の水分を吸湿するようになっている。細孔内に冷媒分子が吸着するのを防ぎ、水分子のみが吸着するようになれば、乾燥剤による水分除去率を高めることができる。水の分子径は0.28nmであり、エチレン系フッ化炭化水素冷媒の分子径は0.33～0.4nmである。このため、乾燥剤は、水の分子径と同等かそれより大きく、冷媒の分子径と同等かそれより小さい細孔径を有することが望ましい。本実施の形態では、乾燥剤が0.275nm以上0.334nm以下の細孔径を有するようにした。これにより、乾燥剤による水分除去率を高めることができ、冷媒から水分のみを効率良く取り除くことができる。

[0042] 実施の形態6.

本発明の実施の形態6に係る冷凍サイクル装置について説明する。一般に、冷凍機油の中には摩耗防止剤が含有される。摩耗防止剤は、自身が分解することで摺動部品の摩耗を防止する機能を有するが、この摩耗防止剤の分解物が、重合及び分解を生じやすいエチレン系フッ化炭化水素又はそれを含む混合物の分解物と反応して固形物を生成することが知られている。この固形物は、冷凍サイクル内の膨張弁又はキャピラリチューブなどの径の細い流路で堆積し、流路に詰まりを生じさせ、冷却不良を引き起こすおそれがある。本実施の形態では、冷凍機油を適切に選定し、摩耗防止剤を含まないように

した。これにより、摩耗防止剤の分解物と、エチレン系フッ化炭化水素又はそれを含む混合物の分解物と、の反応による固形物の発生を防止でき、冷媒回路上での詰まりを防止できる。したがって、長期にわたって良好な性能を保つことのできる冷凍サイクル装置を得ることができる。

[0043] その他の実施の形態.

本発明は、上記実施の形態に限らず種々の変形が可能である。

例えば、冷媒回路の構成は上記実施の形態で説明した構成に限られない。

図7は、実施の形態1に係る冷凍サイクル装置の構成の変形例を示す冷媒回路図である。図7に示すように、本変形例の冷凍サイクル装置では、圧縮機10の吸入側にアキュムレータ60が設けられている。アキュムレータ60は、蒸発器40から流出した冷媒を気液分離し、余剰冷媒を蓄える低圧側の気液分離器である。本変形例の冷凍サイクル装置によっても、実施の形態1と同様の効果が得られる。また、図7に示す冷媒回路の構成を実施の形態2～6に適用することもできる。これにより、実施の形態2～6のそれぞれと同様の効果が得られる。

[0044] 図8は、実施の形態1に係る冷凍サイクル装置の構成の他の変形例を示す冷媒回路図である。図8に示すように、本変形例の冷凍サイクル装置では、膨張装置30よりも下流側で蒸発器40よりも上流側に、膨張装置30から流出した冷媒を気液分離する気液分離器70が設けられている。気液分離器70で分離された液相冷媒は蒸発器40に供給され、気相冷媒は、蒸発器40をバイパスするバイパス配管71を介して圧縮機10の吸入側に供給される。本変形例の冷凍サイクル装置によっても、実施の形態1と同様の効果が得られる。また、図8に示す冷媒回路の構成を実施の形態2～6に適用することもできる。これにより、実施の形態2～6のそれぞれと同様の効果が得られる。

[0045] また、図7及び図8に示す冷媒回路以外の冷媒回路（例えば、エジェクタを備えた冷媒回路、中間熱交換器を備えた冷媒回路、四方弁を備えた冷媒回路、等）を実施の形態1～6に適用することもできる。これにより、実施の

形態 1 ～ 6 のそれぞれと同様の効果が得られる。

[0046] また、上記の各実施の形態や変形例は、互いに組み合わせて実施することが可能である。例えば、実施の形態 1 の冷凍サイクル装置 1 において、実施の形態 2 又は 3 で用いられる吸湿性を有する冷凍機油を用いてもよい。

### 符号の説明

[0047] 1、2、4 冷凍サイクル装置、10 圧縮機、20 凝縮器、30 膨張装置、40 蒸発器、50 ドライヤ、60 アクキュムレータ、70 気液分離器、71 バイパス配管、81 冷媒充填口、82、84 分岐配管、83、85 バルブ、86 冷媒ポンペ。

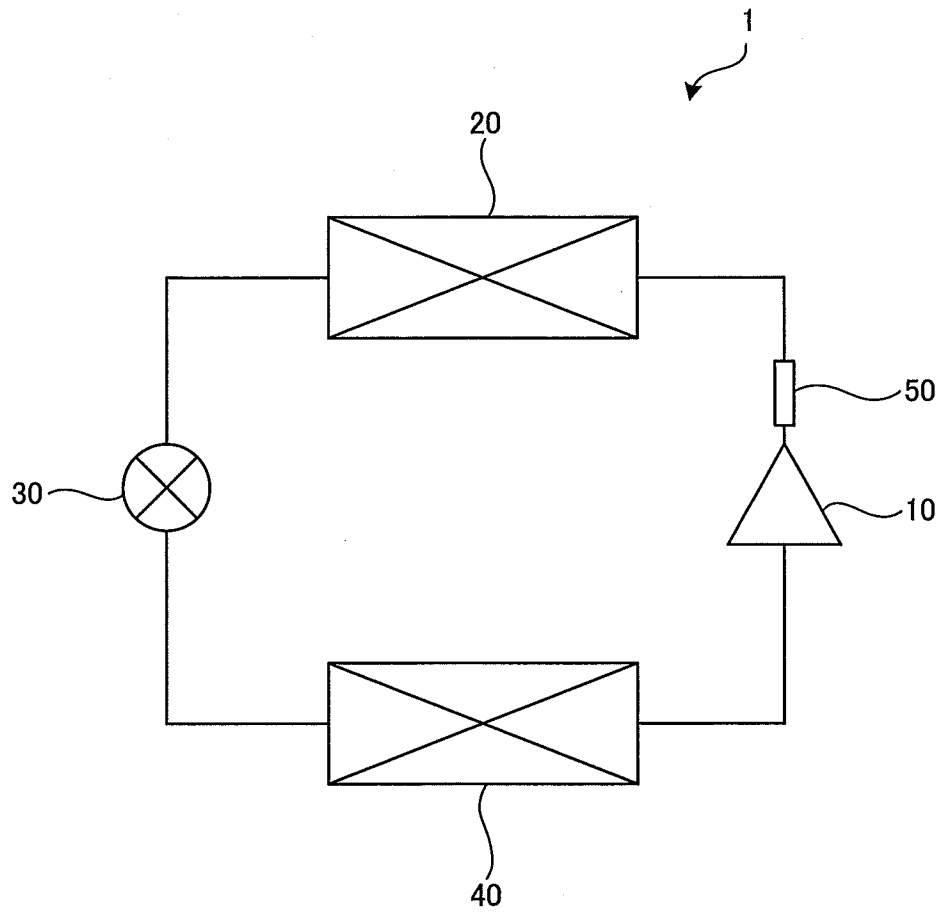
## 請求の範囲

- [請求項1]            少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張装置及び蒸発器を有し冷媒を循環させる冷媒回路を備え、
- 前記冷媒として、エチレン系フッ化炭化水素、又は前記エチレン系フッ化炭化水素を含む混合物が用いられ、
- 前記冷媒中の水分を吸湿する吸湿手段をさらに備えることを特徴とする冷凍サイクル装置。
- [請求項2]            前記吸湿手段は、前記冷媒を通過させるとともに通過した前記冷媒中の水分を吸湿するドライヤを含み、
- 前記ドライヤは、前記冷媒回路のうち前記圧縮機の吐出側に設けられていることを特徴とする請求項1に記載の冷凍サイクル装置。
- [請求項3]            前記吸湿手段は、前記冷媒を通過させるとともに通過した前記冷媒中の水分を吸湿するドライヤを含み、
- 前記ドライヤは、前記冷媒回路に前記冷媒を充填するための冷媒充填口に設けられていることを特徴とする請求項1に記載の冷凍サイクル装置。
- [請求項4]            前記ドライヤは乾燥剤を備えており、
- 前記乾燥剤は、0.275 nm以上0.334 nm以下の細孔径を有することを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の冷凍サイクル装置。
- [請求項5]            前記吸湿手段は、吸湿性を有する冷凍機油を含むことを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の冷凍サイクル装置。
- [請求項6]            前記冷凍機油は、エーテル結合を有する、ポリアルキレングリコール油、ポリビニールエーテル油等のエーテル系油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装置。
- [請求項7]            前記冷凍機油は、エステル結合を有する、エステル油、カーボネート油、ポリオールエステル油のうちいずれか少なくとも一つ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装置。



[請求項8] 前記エチレン系フッ化炭化水素は、フルオロエチレン（R 1 1 4 1）、トランス-1, 2ジフルオロエチレン（R 1 1 3 2（E））、シス-1, 2ジフルオロエチレン（R 1 1 3 2（Z））、1, 1ジフルオロエチレン（R 1 1 3 2 a）、1, 1, 2トリフルオロエチレン（R 1 1 2 3）のいずれか一つを含むことを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか一項に記載の冷凍サイクル装置。

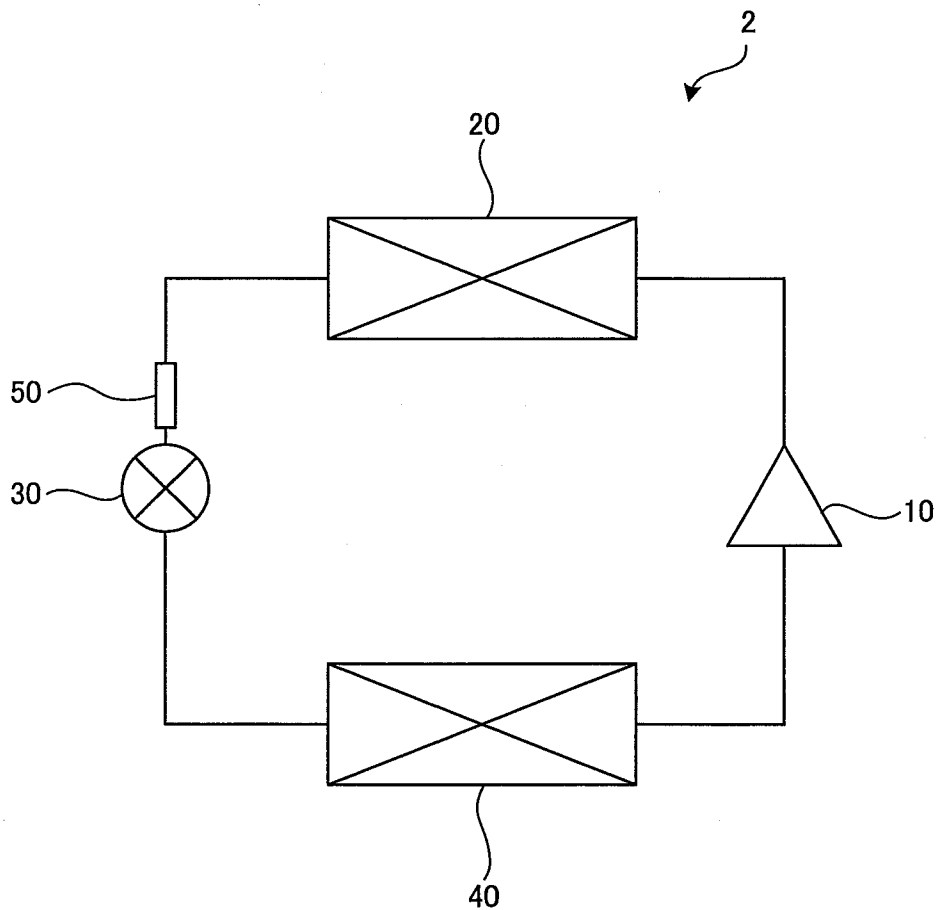
[図1]



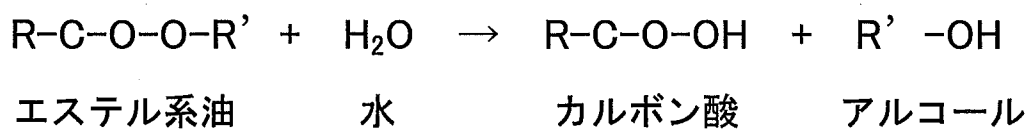
[図2]

名称	化学式
R1132(E)	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{F} & & \text{H} \end{array}$
R1132(Z)	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$
R1132a	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ \text{H} & & \text{F} \end{array}$
R1123	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$

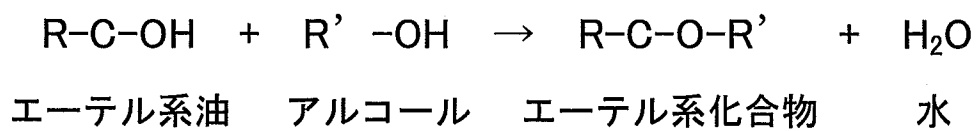
[図3]



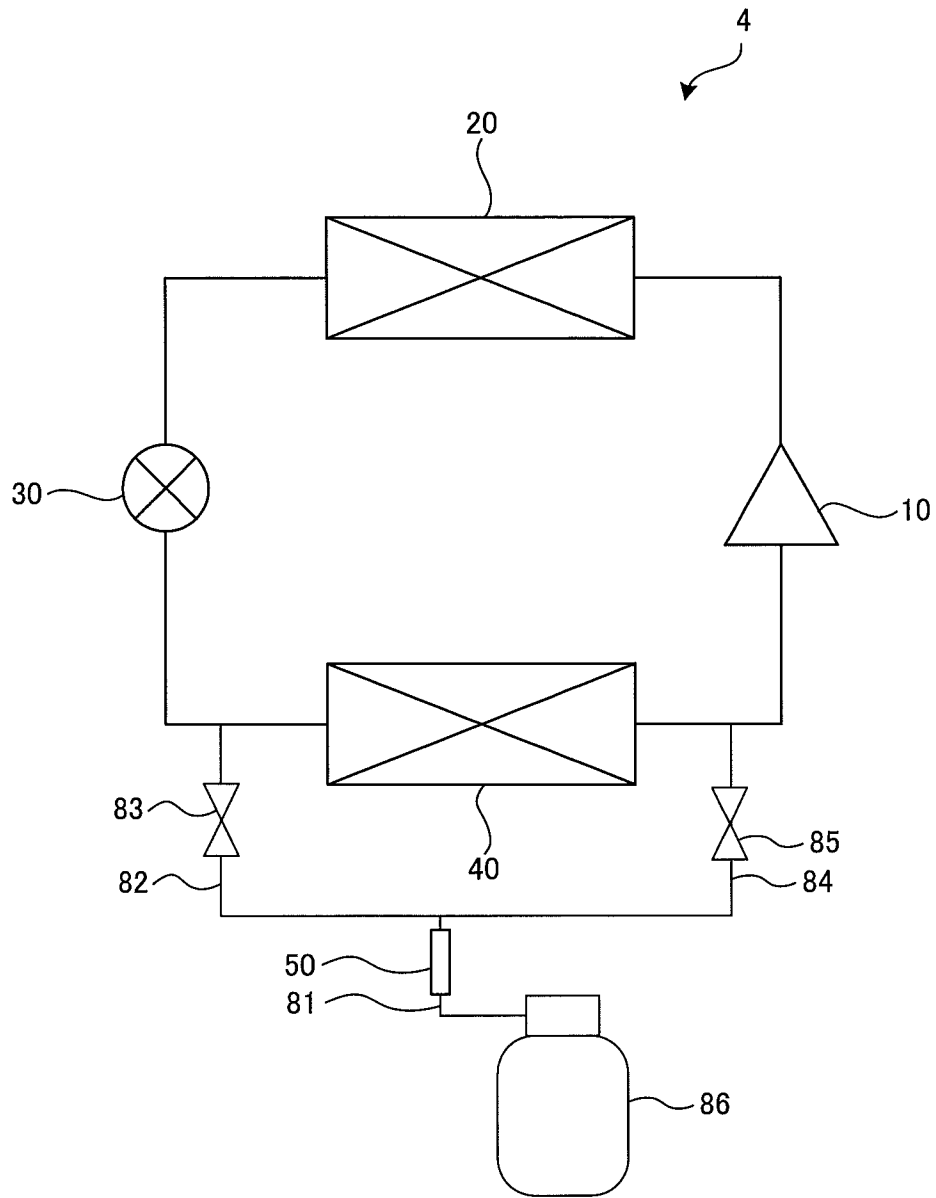
[図4]



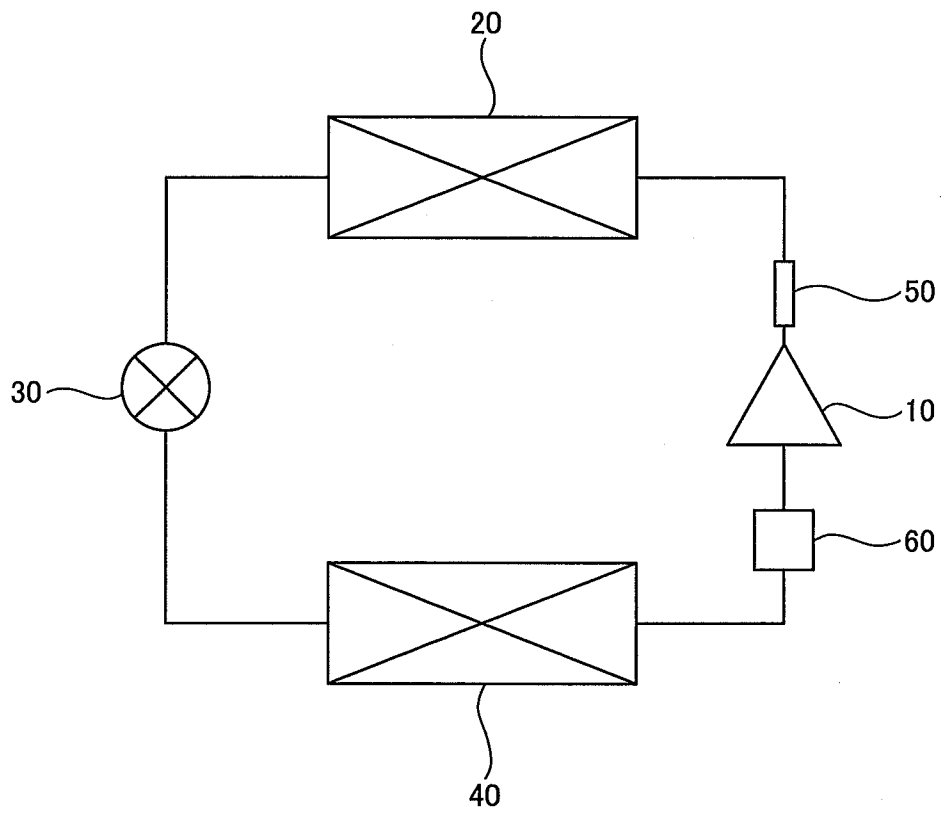
[図5]



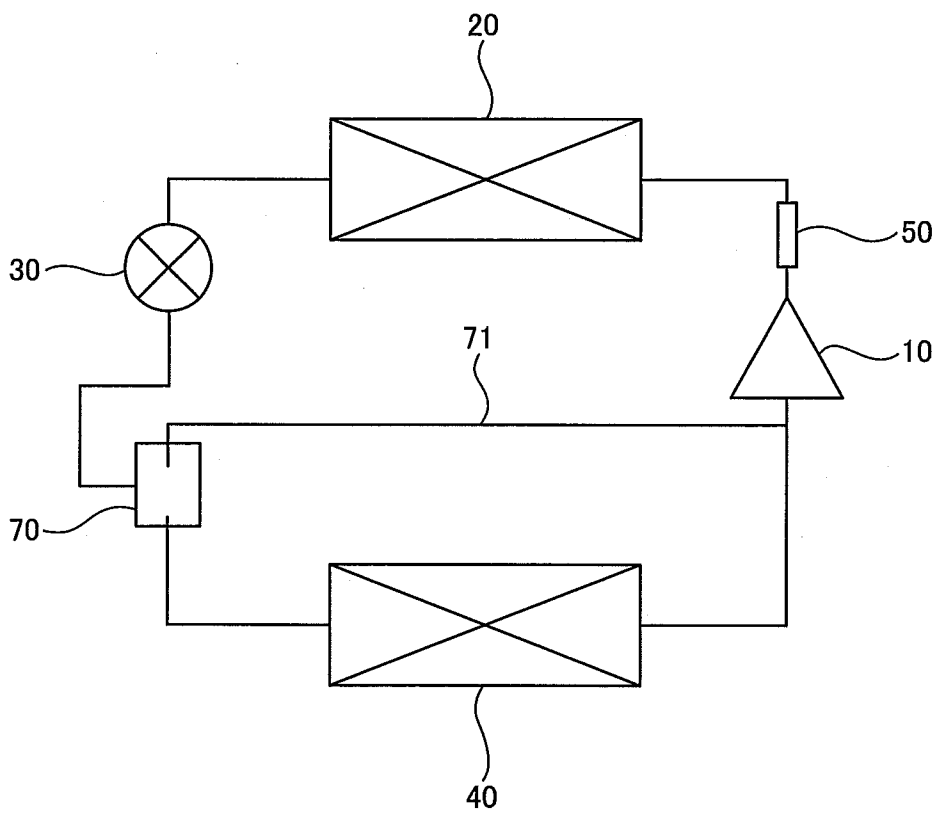
[図6]



[図7]



[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/066867

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
F25B1/00(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, F25B43/00(2006.01)i

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)  
F25B1/00, C09K5/04, F25B43/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2012-131994 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 12 July 2012 (12.07.2012), paragraphs [0018] to [0138] & US 2012/0132848 A1 & CN 102533392 A	1-8
Y	JP 10-506131 A (Solvay Fluor und Derivate GmbH), 16 June 1998 (16.06.1998), claims & US 6054064 A & EP 770114 A & WO 1996/001882 A1 & DE 19511444 A & BE 1008474 A & AT 173289 E & AU 2927895 A & ES 2127540 T & CA 2194704 A	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 September, 2013 (09.09.13)	Date of mailing of the international search report 17 September, 2013 (17.09.13)
--------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066867

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-43276 A (Daikin Industries, Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), paragraphs [0009] to [0045] (Family: none)	1-8
Y	JP 2011-237146 A (Panasonic Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), paragraphs [0002] to [0031]; fig. 1 (Family: none)	1-8
Y	JP 2012-57812 A (Hitachi Appliances, Inc.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0018] to [0041] (Family: none)	1-8
Y	JP 10-205936 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 August 1998 (04.08.1998), paragraphs [0014] to [0040]; fig. 1 to 2 (Family: none)	2,3
Y	JP 2003-302110 A (Matsushita Refrigeration Co.), 24 October 2003 (24.10.2003), paragraph [0051] (Family: none)	2,3
Y	JP 9-217970 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 August 1997 (19.08.1997), paragraphs [0014] to [0015]; fig. 2 & EP 789199 A2 & DE 69721603 D & DE 69734610 D & HK 1002561 A & CN 1162095 A & MY 129905 A	2,3
Y	JP 2001-272141 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 October 2001 (05.10.2001), paragraph [0007]; fig. 1 (Family: none)	2,3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. F25B1/00(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, F25B43/00(2006.01)i

## 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))

Int.Cl. F25B1/00, C09K5/04, F25B43/00

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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
Y	JP 2012-131994 A (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2012.07.12, 【0018】 - 【0138】 & US 2012/0132848 A1 & CN 102533392 A	1-8
Y	JP 10-506131 A (ソルヴェイ フルール ウント デリヴァーテ ゲ ゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 1998.06.16, 【特許請求の範囲】 & US 6054064 A & EP 770114 A & WO 1996/001882 A1 & DE 19511444 A & BE 1008474 A & AT 173289 E & AU 2927895 A & ES 2127540 T & CA 2194704 A	1-8

 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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的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

「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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.2013

国際調査報告の発送日

17.09.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
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)

新井 浩士

3M

4485

電話番号 03-3581-1101 内線 3377



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
Y	JP 2011-43276 A (ダイキン工業株式会社) 2011. 03. 03, 【0009】 - 【0045】 (ファミリーなし)	1 - 8
Y	JP 2011-237146 A (パナソニック株式会社) 2011. 11. 24, 【0002】 - 【0031】, 図1 (ファミリーなし)	1 - 8
Y	JP 2012-57812 A (日立アプライアンス株式会社) 2012. 03. 22, 【0018】 - 【0041】 (ファミリーなし)	1 - 8
Y	JP 10-205936 A (三洋電機株式会社) 1998. 08. 04, 【0014】 - 【0040】, 図1 - 2 (ファミリーなし)	2, 3
Y	JP 2003-302110 A (松下冷機株式会社) 2003. 10. 24, 【0051】 (ファミリーなし)	2, 3
Y	JP 9-217970 A (松下電器産業株式会社) 1997. 08. 19, 【0014】 - 【0015】, 図2 & EP 789199 A2 & DE 69721603 D & DE 69734610 D & HK 1002561 A & CN 1162095 A & MY 129905 A	2, 3
Y	JP 2001-272141 A (三洋電機株式会社) 2001. 10. 05, 【0007】, 図1 (ファミリーなし)	2, 3