

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6979565号  
(P6979565)

(45) 発行日 令和3年12月15日(2021.12.15)

(24) 登録日 令和3年11月18日(2021.11.18)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C09K</b>	<b>5/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	5/04	F
<b>F25B</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	5/04	C
			C09K	5/04	B
			F25B	1/00	396Z

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-79340 (P2017-79340)	(73) 特許権者	314012076
(22) 出願日	平成29年4月13日 (2017.4.13)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(65) 公開番号	特開2018-177969 (P2018-177969A)		大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(43) 公開日	平成30年11月15日 (2018.11.15)	(74) 代理人	100106116
審査請求日	令和2年2月5日 (2020.2.5)		弁理士 鎌田 健司
		(74) 代理人	100115554
			弁理士 野村 幸一
		(72) 発明者	鷗田 晃
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 桂司
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍サイクル装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

圧縮機構部と電動機部と潤滑油を収納した密閉型圧縮機、凝縮器、膨張手段、蒸発器を有する冷凍サイクル回路に、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンを含む作動媒体を封入した冷凍サイクル装置であって、前記作動媒体に前記1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤を添加するとともに、前記不均化抑制剤は前記潤滑油に対して溶解性を有し、前記冷凍サイクル装置停止中の前記不均化抑制剤が前記潤滑油に溶解したときの相溶密度が、前記作動媒体が前記潤滑油に溶解した時の相溶密度以上である冷凍サイクル装置。

【請求項2】

前記不均化抑制剤として、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)が添加されている請求項1記載の冷凍サイクル装置。

【請求項3】

前記不均化抑制剤として、炭素数2~5の飽和炭化水素を添加し、冷媒成分および前記不

均化抑制剤の全量を100質量%としたときに、前記1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量が40質量%以上であり、かつ、前記飽和炭化水素の含有量が0.6質量%以上10質量%以下の範囲内とした請求項1記載の冷凍サイクル装置。

【請求項4】

前記不均化抑制剤は、炭素数2～5の飽和炭化水素と、炭素数1または2であってハロゲン原子が全てフッ素の場合を除くハロアルカンと、を含有する構成とした請求項1記載の冷凍サイクル装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、HFO1123を含む作動媒体を用いる冷凍サイクル装置に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、冷凍サイクル装置は、圧縮機、必要に応じて四方弁、放熱器（または凝縮器）、キャピラリーチューブや膨張弁等の減圧器、蒸発器、等を配管接続して冷凍サイクルを構成し、その内部に冷凍サイクル用作動媒体（冷媒または熱媒体）を循環させることにより、冷却または加熱作用を行っている。

【0003】

これらの冷凍サイクル装置における冷凍サイクル用作動媒体としては、フロン類（フロン類はR またはR と記すことが、米国ASHRAE34規格により規定されている。以下、R またはR と示す）と呼ばれるメタンまたはエタンから誘導されたハロゲン化炭化水素が知られている。

【0004】

上記のような冷凍サイクル用冷媒としては、R410Aが多く用いられているが、R410A冷媒の地球温暖化係数（GWP）は2090と大きく、地球温暖化防止の観点から問題がある。

【0005】

そこで、地球温暖化防止の観点からは、GWPの小さな冷媒として、例えば、HFO1123（1, 1, 2-トリフルオロエチレン）や、HFO1132（1, 2-ジフルオロエチレン）が注目されている（例えば、特許文献1または特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2012/157764号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2012/157765号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、HFO1123（1, 1, 2-トリフルオロエチレン）や、HFO1132（1, 2-ジフルオロエチレン）は、R410Aなどの従来の冷媒に比べて安定性が低く、これに起因して、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。

【0008】

不均化反応は大きな熱放出を伴って圧力上昇するため、圧縮機や冷凍サイクル装置の信頼性を低下させる恐れがある。このため、HFO1123やHFO1132を圧縮機や冷凍サイクル装置に用いる場合には、この不均化反応を抑制する必要がある。不均化反応とは、狭義では自己分解反応のみであり、広義では自己分解反応およびこの自己分解反応に続く重合反応である。

【0009】

このような不均化反応は、過度に高温高圧となった冷媒雰囲気下、特に圧縮機内にて、

10

20

30

40

50

高エネルギーが付加されると、これが起点となって発生する。

【0010】

例えば、一例を挙げると、圧縮機を起動する際、起動時から急速に圧縮機の回転数を上昇させると、冷媒の吸入密度が急激に低下し、電動機部付近を冷媒により冷却できなくなって、電動機部の温度が急上昇する。そして、上記温度上昇によって電動機の固定子を構成する固定子巻線の絶縁紙が熔融破損し、導線同士でレイヤーショートと呼ばれる現象を引き起こす。これが高エネルギー源となって不均化反応を誘起することになる。

【0011】

そして、上記不均化反応が発生すると圧縮機内の圧力が異常に上昇し、圧縮機や冷凍サイクル装置の信頼性を低下させる恐れがある。

10

【0012】

そこで出願人はHFO1123(1,1,2-トリフルオロエチレン)や、HFO1132(1,2-ジフルオロエチレン)等の不均化反応を抑制または緩和する不均化抑制剤を添加した作動媒体を提案している。その半面、作動媒体に対する添加量が多くなると、作動媒体への影響が大きくなって冷凍サイクルの性能を低下させることになる。

【0013】

したがって、必要最小限の少ない不均化抑制剤によってその効果を確実に発揮させるようにする必要がある。

【0014】

本発明は、このような点に鑑みてなしたもので、不均化抑制剤の不均化抑制効果を効果的に発揮させて性能を低下させることなく信頼性を高めた冷凍サイクル装置の提供を目的としたものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、上記目的を達成するため、圧縮機部と電動機部と潤滑油を収納した密閉型圧縮機、凝縮器、膨張手段、蒸発器を有する冷凍サイクル回路に、1,1,2-トリフルオロエチレンを含む作動媒体を封入した冷凍サイクル装置において、前記作動媒体に前記1,1,2-トリフルオロエチレンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤を添加するとともに、前記不均化抑制剤は前記潤滑油に対して溶解性を有し、前記不均化抑制剤が前記潤滑油に溶解したときの相溶密度が、前記作動媒体が前記潤滑油に溶解した時の相溶密度以上である冷凍サイクル装置としてある。

30

【0016】

上記構成によれば、運転停止時、圧縮機内に溜まる潤滑油に不均化抑制剤が溶解していき、その相溶密度が大きいことから、不均化抑制剤は潤滑油の底部へと沈んで潤滑油底部から順次溜まることになる。そして、運転開始によって生じる潤滑油の吹き上がりにより不均化抑制剤は順次継続して作動媒体中に供給されるようになる。つまり、起動時から急速に圧縮機の回転数を上昇させて作動媒体の吸入密度が急激に低下し、電動機部付近を作動媒体により冷却できなくなってレイヤーショートが生じるような状態になったとき、前記不均化抑制剤は継続して電動機付近に供給され続けることになる。すなわち、必要な時に必要なところへ不均化抑制剤を供給し続け、不均化抑制剤の効果を強力に発揮可能とすることができる。したがって効果的に不均化反応を抑制でき、冷凍サイクル装置の信頼性を高めることができる。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明は、上記構成により、HFO1123を含む作動媒体を用いた信頼性の高い冷凍サイクル装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の実施の形態1に係る冷凍サイクル装置としての空気調和機を示す概略構成図

50

【図2】同実施の形態1に係る空気調和機の密閉型圧縮機を示す概略構成図

【発明を実施するための形態】

【0019】

第1の発明は、圧縮機構部と電動構部と潤滑油を収納した密閉型圧縮機、凝縮器、膨張手段、蒸発器を有する冷凍サイクル回路に、1, 1, 2-トリフルオロエチレンを含む作動媒体を封入した冷凍サイクル装置であって、前記作動媒体に前記1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応を抑制する不均化抑制剤を添加するとともに、前記不均化抑制剤は前記潤滑油に対して溶解性を有し、前記不均化抑制剤が前記潤滑油に溶解したときの相溶密度が、前記作動媒体が前記潤滑油に溶解した時の相溶密度以上である冷凍サイクル装置としてある。

10

【0020】

上記構成によれば、運転停止時、圧縮機内に溜まる潤滑油に不均化抑制剤が溶解していき、その相溶密度が大きいことから、不均化抑制剤は潤滑油の底部へと沈んで潤滑油底部から順次溜まることになる。そして、運転開始によって生じる潤滑油の吹き上がりにより不均化抑制剤は順次継続して作動媒体中に供給されるようになる。つまり、起動時から急速に圧縮機の高回転数を上昇させて作動媒体の吸入密度が急激に低下し、電動機部付近を作動媒体により冷却できなくなってレイヤーショートが生じるような状態になったとき、前記不均化抑制剤は継続して電動機付近に供給され続けることになる。すなわち、必要な時に不均化抑制剤を適量供給し続け、不均化抑制剤の効果を強力に発揮可能とすることができる。したがって効果的に不均化反応を抑制でき、冷凍サイクル装置の信頼性を高めることができる。

20

【0021】

第2の発明は、第1の発明において、前記不均化抑制剤は、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)である。

【0022】

前記構成によれば、不均化抑制剤となるハロメタンが、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。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、冷凍サイクル用作用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。

30

【0023】

第3の発明は、第1の発明において、前記不均化抑制剤は、炭素数2~5の飽和炭化水素を含有し、冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を100質量%としたときに、前記1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量が40質量%以上であり、かつ、前記飽和炭化水素の含有量が0.6質量%以上10質量%以下の範囲内である構成である。

40

【0024】

前記構成によれば、所定範囲内となっている飽和炭化水素が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。すなわち、1, 1, 2-トリフルオロエチレンの不均化反応では、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により連鎖分岐反応を引き起こすが、飽和炭化水素は、これらラジカルを良好に捕捉することができる。そのため、全冷媒成分中において1, 1, 2-トリフルオロエチレンの含有量を増加させても、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、冷凍サイクル用作用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。

50

## 【0025】

第4の発明は、第1の発明において、前記不均化抑制剤は、炭素数2～5の飽和炭化水素と、炭素数1または2であってハロゲン原子が全てフッ素の場合を除くハロアルカンと、を含有する構成である。

## 【0026】

前記構成によれば、均化抑制剤となる飽和炭化水素およびハロアルカンが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。すなわち、1,1,2-トリフルオロエチレンの不均化反応では、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により連鎖分岐反応を引き起こすが、飽和炭化水素およびハロアルカンは、いずれも、これらラジカルを良好に捕捉することができる。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。しかも、飽和炭化水素単独、または、ハロアルカン単独を不均化抑制剤として添加する場合よりも少ない量で不均化反応の抑制または進行の緩和を実現することも可能となる。その結果、作動媒体およびこれを用いた冷凍サイクル装置の信頼性を向上させることができる。

10

## 【0027】

以下、本発明の実施の形態について空気調和機を例にして図面を参照しながら説明する。なお、この実施の形態によって本発明が限定されるものではない。

## 【0028】

(実施の形態1)

図1は本発明の実施の形態1に係る空気調和機の概略構成図、図2は同空気調和機に用いた密閉型圧縮機の概略構成図である。

20

## 【0029】

本実施の形態の空気調和機10は、室内機11および室外機12、並びにこれらを接続する配管13を備えており、室内機11は熱交換器14を備え、室外機12は熱交換器15、圧縮機16、および減圧装置17を備えている。

## 【0030】

室内機11の熱交換器14と室外機12の熱交換器15とは、配管13で環状に接続され、これにより冷凍サイクルが形成されている。具体的には、室内機11の熱交換器14、圧縮機16、室外機12の熱交換器15、減圧装置17の順で配管13により環状に接続されている。また、熱交換器14、圧縮機16、および熱交換器15を接続する配管13には、冷暖房切換用の四方弁18が設けられている。なお、室内機11は、図示しない送風ファン、温度センサ、操作部等を備えており、室外機12は、図示しない送風機、アキュムレータ等を備えている。さらに、配管13には、図示しない各種弁装置(四方弁18も含む)、ストレーナ等が設けられている。

30

## 【0031】

室内機11が備える熱交換器14は、送風ファンにより室内機11の内部に吸い込まれた室内空気と、熱交換器14の内部を流れる冷媒(冷凍サイクル用作動媒体)との間で熱交換を行う。室内機11は、暖房時には熱交換により暖められた空気を室内に送風し、冷房時には熱交換により冷却された空気を室内に送風する。室外機12が備える熱交換器15は、送風機により室外機12の内部に吸い込まれた外気と熱交換器15の内部を流れる冷媒との間で熱交換を行う。

40

## 【0032】

冷凍サイクル中には冷媒(冷凍サイクル用作動媒体)が封入されており、圧縮機16がこの冷媒を圧縮して冷凍サイクル中を循環させている。この圧縮機16はいわゆる密閉型のロータリ式圧縮機で、内部に潤滑油が封入してある。

## 【0033】

上記圧縮機16は、図2に示すように、その外郭となる密閉容器161の内部に、電動機部162、圧縮機構部163が収納され、内部は高温高压の吐出冷媒と、潤滑油で満たされ、底部は潤滑油を溜める貯油部164となっている。電動機モータ162aは、所謂

50

ブラシレス・モータである。電動機部 1 6 2 は、圧縮機構部 1 6 3 に接続された回転子 1 6 2 b と、回転子 1 6 2 b の周囲に設けられた固定子 1 6 2 c とを備えている。

【 0 0 3 4 】

固定子 1 6 2 c には三相の固定子巻線が施され、固定子 1 6 2 c 上下方向の端部でコイルエンドを形成している。そして、三相の固定子巻線の端部はそれぞれリード線 1 6 5 となっている。つまり、固定子 1 6 2 c は、三相の固定子巻線のそれぞれから延びる 3 本のリード線 1 6 5 を備えている。3 本のリード線 1 6 5 の他端は、給電ターミナル 1 6 6 に接続される。給電ターミナル 1 6 6 は、3 つの端子を備え、それぞれの端子は、電動機駆動装置 1 1 5 に接続されている。

【 0 0 3 5 】

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 3 6 】

次に上記冷凍サイクル回路内に封入した冷媒（冷凍サイクル用作動媒体）について説明する。本実施の形態の空気調和機 1 0 に封入される作動媒体は、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、不均化抑制剤が添加してある。

【 0 0 3 7 】

上記不均化抑制剤は、前記潤滑油に対して溶解性を有し、前記不均化抑制剤が前記潤滑油に溶解したときの相溶密度が、前記冷媒（冷凍サイクル用作動媒体）が前記潤滑油に溶解した時の相溶密度以上になるものである。なお、不均化抑制剤の潤滑油に対する溶解度は温度または / および圧力が上昇するに従って低下する。

【 0 0 3 8 】

例えば、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 ) である。

【 0 0 3 9 】

前記ハロメタンは、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。

【 0 0 4 0 】

なお、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 ( C H <sub>3</sub> I )、ジヨードメタン ( C H <sub>2</sub> I <sub>2</sub> )、ジブロモメタン ( C H <sub>2</sub> B r <sub>2</sub> )、プロモメタン ( C H <sub>3</sub> B r )、ジクロロメタン ( C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> )、クロロヨードメタン ( C H <sub>2</sub> C l I )、ジブロモクロロメタン ( C H B r <sub>2</sub> C l )、四ヨウ化メタン ( C I <sub>4</sub> )、四臭化炭素 ( C B r <sub>4</sub> )、プロモトリクロロメタン ( C B r C l <sub>3</sub> )、ジブロモジクロロメタン ( C B r <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> )、トリブロモフルオロメタン ( C B r <sub>3</sub> F )、フルオロヨードメタン ( C H F I <sub>2</sub> )、ジフルオロジヨードメタン ( C F <sub>2</sub> I <sub>2</sub> )、ジブロモジフルオロメタン ( C B r <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )、トリフルオロヨードメタン ( C F <sub>3</sub> I ) 等が挙げられるが、特に限定されない。

【 0 0 4 1 】

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

10

20

30

40

50

られて用いられてもよい。

【0042】

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( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ )、プロモメタン( $\text{CH}_3\text{Br}$ )、またはジブロモジクロロメタン( $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ )を挙げることができる。

【0043】

ここで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%以下としてある。これにより不均化抑制剤であるハロメタン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。

10

【0044】

なお、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。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。

【0045】

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、ジブロモメタン、プロモメタン、またはジブロモジクロロメタンである構成であってもよい。不均化抑制剤であるハロメタンがジブ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または緩和することができる。

20

【0046】

更にまた、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、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。ジフルオロメタンは、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いため、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。

【0047】

次に上記のように構成した空気調和機10の作用効果について以下説明する。

【0048】

まず、空気調和機の基本的な動作を簡単に説明しておく。冷房運転または除湿運転では、室外機12の圧縮機16はガス冷媒を圧縮して吐出し、これによりガス冷媒は四方弁18を介して室外機12の熱交換器15に送出される。熱交換器15は外気とガス冷媒とを熱交換するので、ガス冷媒は凝縮して液化する。液化した液冷媒は減圧装置17により減圧され、室内機11の熱交換器14に送出される。熱交換器14では、室内空気との熱交換により液冷媒が蒸発してガス冷媒となる。このガス冷媒は、四方弁18を介して室外機12の圧縮機16に戻る。圧縮機16はガス冷媒を圧縮して四方弁18を介して再び熱交換器15に吐出する。

30

【0049】

また、暖房運転では、室外機12の圧縮機16はガス冷媒を圧縮して吐出し、これによりガス冷媒は四方弁18を介して室内機11の熱交換器14に送出される。熱交換器14では、室内空気との熱交換によりガス冷媒が凝縮して液化する。液化した液冷媒は、減圧装置17により減圧されて気液二相冷媒となり、室外機12の熱交換器15に送出される。熱交換器15は外気と気液二相冷媒とを熱交換するので、気液二相冷媒は蒸発してガス冷媒となり、圧縮機16に戻る。圧縮機16はガス冷媒を圧縮して四方弁18を介して再び室内機11の熱交換器14に吐出する。

40

【0050】

次に不均化抑制剤の作用効果について説明する。

【0051】

上記運転中、冷媒に添加した不均化抑制剤は、潤滑油中に溶解して圧縮機16の密閉容

50

器 1 6 1 内に液滴となって滞留するとともに、その一部は冷媒とともに冷凍サイクル中を循環する。

【 0 0 5 2 】

そして、上記運転を停止すると、不均化抑制剤は圧縮機 1 6 の貯油部 1 6 4 に溜まる潤滑油に溶解していき冷媒とともに前記貯油部 1 6 4 に溜まる。この時、不均化抑制剤が前記潤滑油に溶解したときの相溶密度が、前記冷媒が前記潤滑油に溶解した時の相溶密度よりも、大きいので、不均化抑制剤は潤滑油の底部へと沈んで潤滑油底部から順次溜まることになる。

【 0 0 5 3 】

この状態から運転を開始すると、運転開始によって生じる潤滑油の吹き上がりにより不均化抑制剤は順次継続して圧縮機 1 6 内の冷媒中に供給されるようになる。

10

【 0 0 5 4 】

つまり、起動時から急速に圧縮機 1 6 の回転数を上昇させて冷媒の吸入密度が急激に低下し、電動機部 1 6 2 付近を冷媒により冷却できなくなって温度上昇とともにレイヤーショットが生じやすくなった時に、不均化抑制剤が継続して電動機部 1 6 2 付近に供給され続けることになる。すなわち、必要な時に必要なところへ不均化抑制剤を供給し続け、不均化抑制剤の効果を強力に発揮可能とすることができる。

【 0 0 5 5 】

したがって、起動時から急速に圧縮機の回転数を上昇させようときでも効率よく確実に不均化反応を抑制することができる。

20

【 0 0 5 6 】

また、上記不均化抑制剤は電動機部 1 6 2 で不均化反応が生じやすいときに電動機部 1 6 2 付近に多く滞留するようになるので、添加量を少なくしても不均化抑制効果を効率よく発揮させることができる。

【 0 0 5 7 】

したがって、不均化抑制剤の添加量を増やして、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンで構成される冷媒成分（作動媒体）の熱的性質に影響を及ぼすことを回避でき、冷凍サイクルの性能も高く保持することができる。

【 0 0 5 8 】

なお、上記不均化抑制剤として、本実施の形態ではハロメタン（X が F のみの場合を除く）を例示したが、ハロメタン（X が F のみの場合を除く）以外に更に次のようなものがあげられる。

30

【 0 0 5 9 】

その一つは、炭素数 2 ~ 5 の飽和炭化水素であり、前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を 1 0 0 質量%としたときに、前記 1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの含有量が 4 0 質量%以上であり、かつ、前記飽和炭化水素の含有量が 0 . 6 質量%以上 1 0 質量%以下の範囲内としたものである。

【 0 0 6 0 】

この不均化抑制剤の場合不均化抑制作用は次の通りである。すなわち 1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの不均化反応では、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により連鎖分岐反応を引き起こすが、飽和炭化水素は、これらラジカルを良好に捕捉することができる。そのため、全冷媒成分中において 1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの含有量を増加させても、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、冷凍サイクル用作用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。

40

【 0 0 6 1 】

前記構成の冷凍サイクル用作用媒体においては、前記飽和炭化水素が、n - プロパンである構成であってもよい。

【 0 0 6 2 】

前記構成によれば、飽和炭化水素が n - プロパンであれば、より一層良好な不均化反応

50



抑制剤として作用する。

【 0 0 6 3 】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量における前記飽和炭化水素の含有量は、1.0質量%以上9.5質量%以下の範囲内である構成であってもよい。

【 0 0 6 4 】

前記構成によれば、飽和炭化水素の含有量が少なくとも前記の範囲内となるように1, 1, 2 - トリフルオロエチレンに混合されていれば、不均化反応をより一層有効に抑制したり急激な進行をより一層緩和したりすることができる。

【 0 0 6 5 】

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とともに、前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量における前記ジフルオロメタンの含有量は、60質量%未満である構成であってもよい。

【 0 0 6 6 】

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。

【 0 0 6 7 】

さらに不均化抑制剤としては次のようなものがある。すなわち、炭素数2～5の飽和炭化水素と、炭素数1または2であってハロゲン原子が全てフッ素の場合を除くハロアルカンと、を含有するものである。

【 0 0 6 8 】

この不均化抑制剤の場合不均化抑制作用は次の通りである。すなわち前記構成によれば、1, 1, 2 - トリフルオロエチレン (HFO 1123) を主成分とする冷媒成分に対して、不均化抑制剤として、飽和炭化水素およびハロアルカンを組み合わせて添加している。1, 1, 2 - トリフルオロエチレンの不均化反応では、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により連鎖分岐反応を引き起こすが、飽和炭化水素およびハロアルカンは、いずれも、これらラジカルを良好に捕捉することができる。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。

【 0 0 6 9 】

しかも、飽和炭化水素単独、または、ハロアルカン単独を不均化抑制剤として添加する場合

よりも少ない量で不均化反応の抑制または進行の緩和を実現することも可能となる。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。

【 0 0 7 0 】

前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハロアルカンが、次式(1)



(ただし、式(1)におけるXは、F, Cl, Br, Iからなる群より選択されるハロゲン原子であり、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、mおよびnの和は6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エタン(XがFのみの場合を除く)であるか、または、次式(2)



(ただし、式(2)におけるXはF, Cl, Br, Iからなる群より選択されるハロゲン原子であり、pは0以上の整数であるとともにqは1以上の整数であり、さらに、pおよびqの和は4であり、q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。)

10

20

30

40

50

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）である構成であってもよい。

【0071】

前記構成によれば、ハロアルカンとして、前記式（1）に示すハロエタンまたは前記式（2）に示すハロメタンを用いることになるので、不均化反応の抑制または進行の緩和を良好に実現することができる。

【0072】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記不均化抑制剤として、前記飽和炭化水素と、前記ハロエタンおよび前記ハロメタンの少なくとも一方とを含有している構成であってもよい。

【0073】

前記構成によれば、不均化抑制剤の組合せとして、[1]飽和炭化水素、ハロエタンおよびハロメタンの3種類の組合せ、[2]飽和炭化水素およびハロエタンの2種類の組合せ、あるいは、[3]飽和炭化水素およびハロメタンの2種類の組合せ、のいずれかの組合せを用いることになるので、不均化反応の抑制または進行の緩和を良好に実現することができる。

【0074】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記ハロエタンは、前記ハロゲン原子XがFおよびIの少なくともいずれかであり、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。

【0075】

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

【0076】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記飽和炭化水素がn-プロパンであり、前記ハロエタンが1,1,1-トリフルオロ-2-ヨードエタン（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ ）であり、前記ハロメタンがトリフルオロヨードメタン（ $\text{CF}_3\text{I}$ ）である構成であってもよい。

【0077】

前記構成によれば、飽和炭化水素およびハロアルカンとして前記の各化合物を用いることで、不均化反応の抑制または進行の緩和をより良好に実現することができる。

【0078】

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とともに、前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量における前記ジフルオロメタンの含有量は、60質量%未満である構成であってもよい。

【0079】

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。

【0080】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記冷媒成分および前記不均化抑制剤の全量を100質量%としたときに、前記不均化抑制剤の含有量は3質量%以下である構成であってもよい。

【0081】

前記構成によれば、飽和炭化水素およびハロアルカンの全量を3質量%以下に抑えても、不均化反応の抑制または進行の緩和を良好に実現することができる。それゆえ、少ない含有量（添加量）でも良好な不均化抑制剤として利用することができる。

【0082】

また、前記構成の冷凍サイクル用作動媒体においては、前記不均化抑制剤の含有量は1.2質量%以上である構成であってもよい。

10

20

30

40

50

## 【0083】

前記構成によれば、飽和炭化水素およびハロアルカンの全量が1.2質量%以上であれば、特に良好に不均化反応の抑制または進行の緩和を実現することができる。それゆえ少ない含有量（添加量）でも良好な不均化抑制剤として利用することができる。

## 【0084】

なお、不均化抑制剤としては更にリモネンやピカン、カンフェン、シメン、テルピネン等のテルペン類、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ノイド類のいずれか一種類を含む物質で構成することもできる。

## 【0085】

ここで、本発明にかかる冷凍サイクル用作動媒体には、いずれの場合も冷媒成分として、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。10  
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）等を挙げることもできるが、特に限定されない。

## 【0086】

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）を挙げることもできる。 20

## 【0087】

本発明にかかる冷凍サイクル用作動媒体においては、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。 30

## 【0088】

さらに、冷凍サイクル用作動媒体と併用する潤滑油成分は、冷凍サイクルシステムで公知の各種潤滑油を好適に用いることができる。具体的な潤滑油としては、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油、グリコール系潤滑油、アルキルベンゼン系潤滑油、フッ素系潤滑油、鉱物油、炭化水素系合成油等を挙げることもできるが、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。

## 【0089】

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。 40

## 【0090】

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 50

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。

【0091】

また、圧縮機には、スクロール式、ロータリ式、レシプロ式、スライディングベーン式等の様々な形式があるが、密閉型で且つ内部に潤滑油が封入されていれば、圧縮機の形式によらず同様の効果を発揮できる。また、アキュムレータやストレナ等の部品についても、圧縮機の形式によっては備える必要がない場合があるが、有無によらず同様の効果を発揮できる。

10

【0092】

以上、本実施の形態では、冷凍サイクル装置として空気調和機を例に挙げて説明したが、これは圧縮機、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冷凍サイクル装置であれば具体的な適用例は特に限定されず、例えば、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ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0093】

上述したように本発明は、不均化抑制剤の効果を確実に発揮させることができ、HFO 1123を含む作動媒体を用いた冷凍サイクル装置の信頼性を向上させることができる。したがって、住居及び業務用の各エアコン、カーエアコン、給湯器、冷凍冷蔵庫、ショーケース、除湿機等の用途に幅広く適用することができる。

20

【符号の説明】

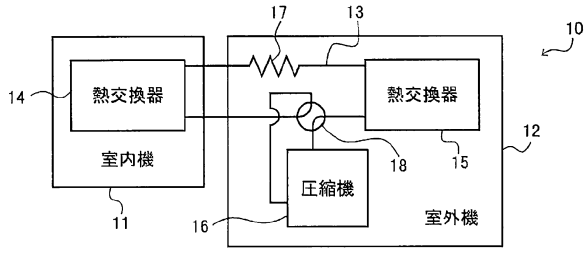
【0094】

- 10 空気調和機
- 11 室内機
- 12 室外機
- 13 配管
- 14、15 熱交換器
- 16 圧縮機
- 17 減圧装置
- 18 四方弁
- 161 密閉容器
- 162 電動機部
- 163 圧縮機構部
- 164 貯油部
- 165 リード線
- 166 給電ターミナル
- 162b 回転子
- 162c 固定子

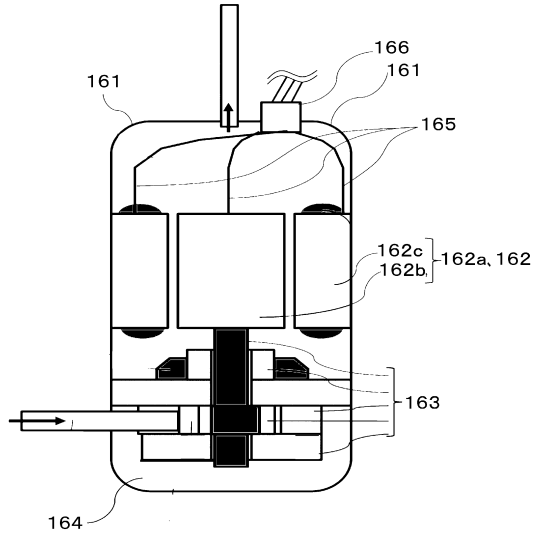
30

40

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

- (72)発明者 荻野 健  
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 室園 宏治  
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 高市 健二  
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 森本 敬  
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 藤田 雅也

- (56)参考文献 特開2015-200480(JP,A)  
国際公開第2015/125885(WO,A1)  
国際公開第2015/125876(WO,A1)  
特開2015-214930(JP,A)  
国際公開第2016/194847(WO,A1)  
国際公開第2012/157764(WO,A1)  
国際公開第2015/141679(WO,A1)  
特開2015-215130(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 5/00 - 5/20  
F25B 1/00 - 7/00