

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5379487号
(P5379487)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.		F I
C 1 O M 169/04	(2006.01)	C 1 O M 169/04
C O 9 K 5/04	(2006.01)	C O 9 K 5/04
C 1 O M 107/24	(2006.01)	C 1 O M 107/24
C 1 O M 107/34	(2006.01)	C 1 O M 107/34
C 1 O M 129/40	(2006.01)	C 1 O M 129/40

請求項の数 14 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-537473 (P2008-537473)
 (86) (22) 出願日 平成19年9月25日(2007.9.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/068549
 (87) 国際公開番号 W02008/041549
 (87) 国際公開日 平成20年4月10日(2008.4.10)
 審査請求日 平成22年5月31日(2010.5.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-269257 (P2006-269257)
 (32) 優先日 平成18年9月29日(2006.9.29)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100081765
 弁理士 東平 正道
 (72) 発明者 金子 正人
 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4
 (72) 発明者 池田 晴智
 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4
 審査官 安田 周史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧縮型冷凍機用潤滑油、及びそれを用いた冷凍装置

(57) 【特許請求の範囲】

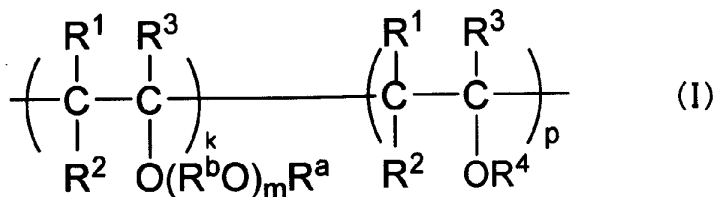
【請求項1】

一般式(I)及び/又は一般式(IV)で表される構造を有し、分子量が300~3,000の範囲にあるポリビニルエーテル系化合物と、有機カルボン酸アルカリ金属塩とを含み、

該ポリビニルエーテル系化合物が圧縮型冷凍機用潤滑油に70質量%以上含まれ、

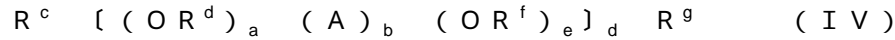
該有機カルボン酸アルカリ金属塩が圧縮型冷凍機用潤滑油中に0.001~0.1質量%含まれる圧縮型冷凍機用潤滑油。

【化1】



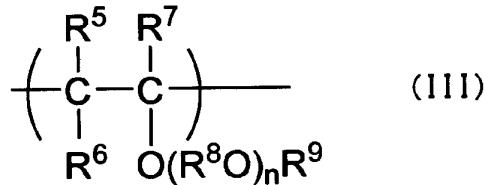
〔式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、R^bは炭素数2~4の二価の炭化水素基、R^aは、水素原子、炭素数1~20の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数1~20の置換基を有してもよい芳香族基、炭素数2~20のアシル基又は炭素数2~50の酸素含有炭化

水素基、 R^4 は炭素数1～10の炭化水素基を示し、 R^a 、 R^b 、 R^4 はそれらが複数ある場合にはそれぞれ同一であっても異なってもよく、 m はその平均値が1～50、 k は1～50、 p は2～25の数を示し、 k 及び p はそれらが複数ある場合にはそれぞれブロックでもランダムでもよい。また、複数の R^bO がある場合には、複数の R^bO は同一であっても異なってもよい。]



[式中、 R^c は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の炭化水素基、 R^d 及び R^f は炭素数2～4のアルキレン基、 a 及び e はその平均値が2～50で表され、 (A) は一般式(III)]

【化2】



(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 R^8 は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 R^9 は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、 n はその平均値が0～10の数を示し、 n が複数ある場合には構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、 $R^5 \sim R^9$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、又 R^8O が複数ある場合には、複数の R^8O は同一でも異なってもよい。)

で表され、 b は3以上、 d は1～6の整数を示す。 R^g は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の炭化水素基を示す。 OR^d 及び/又は OR^f と A はランダムでもブロックでもよい。]

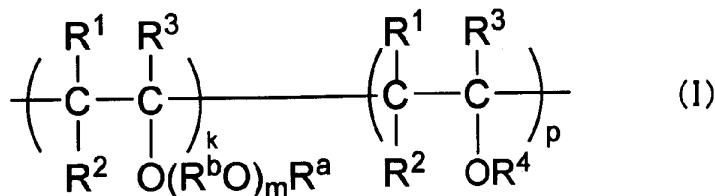
【請求項2】

重合開始剤の存在下、ビニルエーテル系化合物を重合させて得られた分子量が300～3,000の範囲にある、一般式(I)及び/又は一般式(IV)で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物と、有機カルボン酸アルカリ金属塩とを含む潤滑油であって、前記重合開始剤及びビニルエーテル系化合物の少なくとも一方が、アルキレングリコール残基又はポリオキシアルキレングリコール残基を含み、

該ポリビニルエーテル系化合物が圧縮型冷凍機用潤滑油に70質量%以上含まれ、

該有機カルボン酸アルカリ金属塩が圧縮型冷凍機用潤滑油中に0.001～0.1質量%含まれる圧縮型冷凍機用潤滑油。

【化3】



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 R^b は炭素数2～4の二価の炭化水素基、 R^a は、水素原子、炭素数1～20の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数1～20の置換基を有してもよい芳香族基、炭素数2～20のアシル基又は炭素数2～50の酸素含有炭化水素基、 R^4 は炭素数1～10の炭化水素基を示し、 R^a 、 R^b 、 R^4 はそれらが複数ある場

10

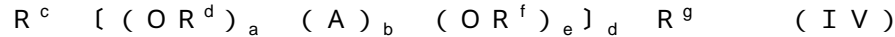
20

30

40

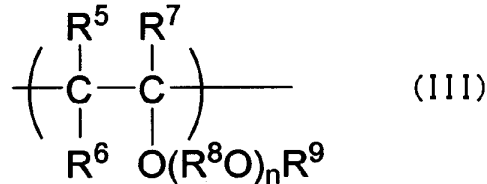
50

合にはそれぞれ同一であっても異なってもよく、 m はその平均値が1～50、 k は1～50、 p は2～25の数を示し、 k 及び p はそれらが複数ある場合にはそれぞれブロックでもランダムでもよい。また、複数の R^bO がある場合には、複数の R^bO は同一であっても異なってもよい。]



〔式中、 R^c は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の炭化水素基、 R^d 及び R^f は炭素数2～4のアルキレン基、 a 及び e はその平均値が2～50で表され、 (A) は一般式(III)〕

【化4】



〔式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、 R^8 は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 R^9 は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、 n はその平均値が0～10の数を示し、 n が複数ある場合には構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、 $R^5 \sim R^9$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、又 R^8O が複数ある場合には、複数の R^8O は同一でも異なってもよい。〕

で表され、 b は3以上、 d は1～6の整数を示す。 R^g は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の炭化水素基を示す。 OR^d 及び/又は OR^f と A はランダムでもブロックでもよい。〕

【請求項3】

有機カルボン酸アルカリ金属塩が、炭素数8～20のカルボン酸のアルカリ金属塩である請求項1又は2に記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

【請求項4】

前記有機カルボン酸アルカリ金属塩が、ラウリン酸リチウム、オレイン酸ナトリウム及びオレイン酸カリウムの少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

【請求項5】

前記有機カルボン酸アルカリ金属塩の溶解助剤が、該有機カルボン酸金属塩を基準として、5～100質量倍含まれる請求項1～4のいずれかに記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

【請求項6】

一般式(I)において、 m が2以上である請求項1又は2に記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

【請求項7】

一般式(IV)において、 (A) における $R^5 \sim R^7$ が共に水素原子、 n はその平均値が0～4の数でいずれか1つは1以上、及び R^8 が炭素数2～4の二価の炭化水素基である請求項1又は2に記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

【請求項8】

ポリビニルエーテル系化合物が、炭素/酸素モル比4.0以下のものである請求項1～5のいずれかに記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

【請求項9】

温度100における動粘度が1～50 mm^2/s である請求項1～5のいずれかに記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

10

20

30

40

50

【請求項 1 0】

粘度指数が 8 0 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

【請求項 1 1】

自然系冷媒用である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

【請求項 1 2】

自然系冷媒が、二酸化炭素冷媒、アンモニア冷媒、炭化水素冷媒のいずれか又はこれらの組み合わせである請求項 1 1 に記載の圧縮型冷凍機用潤滑油。

【請求項 1 3】

少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構及び蒸発器から構成される自然系冷媒用圧縮型冷凍機からなるとともに、自然系冷媒と請求項 1 1 に記載の圧縮型冷凍機用潤滑油を用いることを特徴とする冷凍装置。

10

【請求項 1 4】

前記自然系冷媒が二酸化炭素冷媒である請求項 1 3 に記載の冷凍装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は圧縮型冷凍機用潤滑油に関し、更に詳しくは、自然系冷媒を用いた圧縮型冷凍機用潤滑油、及びそれを用いた冷凍装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、冷凍機、例えば、圧縮機、凝縮器、膨張弁及び蒸発器からなる圧縮式冷凍サイクルには、冷媒として C F C (クロロフルオロカーボン) や H C F C (ハイドロクロロフルオロカーボン) が用いられており、又、それと併用して多数の潤滑油が製造され使用されてきた。

20

しかるに、従来冷媒として使用されてきたこのフロン化合物は、大気中に放出されたときに、オゾン層を破壊し、環境汚染問題を惹起する恐れがあると懸念されている。

近時、その環境汚染対策の面から、その代替となりうる H F C (ハイドロフルオロカーボン) の開発が進められ、既に、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (R - 1 3 4 a) をはじめ、環境汚染の恐れが少ない各種の所謂代替フロンが市場に出廻るようになって来ている。

30

しかしながら、このような H F C においても、地球温暖化能が高いなどの問題があり、近年このような問題のない自然系冷媒の使用等が考えられてきた。

【0 0 0 3】

一方、オゾン層の破壊や、地球温暖化の影響が殆んどない自然系冷媒として、炭酸ガス (二酸化炭素)、アンモニア、炭化水素ガスが近未来の冷媒として検討されている。

例えば、炭酸ガス (二酸化炭素) は環境に対して無害であり、人に対する安全性という観点では優れたものであり、更に、i) 経済的な最適水準に近い圧力、ii) 従来冷媒に比べ、非常に小さい圧力比、iii) 通常のオイルと機械の構造材料に対して優れた適合性、iv) いたる処で簡単に入手可能、v) 回収不要、非常に安価である、などの利点を有しており、従来から一部の冷凍機などの冷媒として使用されており、近年ではカーエアコンや給湯用ヒートポンプ用の冷媒としてその適用が検討されている。

40

一般に、圧縮型冷凍機は少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構 (膨張弁など)、蒸発器などで構成され、このような圧縮型冷凍機潤滑油においては冷凍装置の潤滑油である冷凍機油と冷媒の混合液体が、この密閉された系内を循環する構造となっている。

このような圧縮型冷凍機においては、装置の種類にもよるが、一般に、圧縮機内では高温、冷却器内では低温となるので、冷媒と潤滑油は低温から高温まで幅広い温度範囲内で相分離することなく、この系内を循環することが必要である。

【0 0 0 4】

一般に、冷媒と潤滑油が相分離せずに相溶している温度領域としては、- 2 0 以下から 0 以上の範囲であることが好ましく、特に高温側は 1 0 以上が好ましい。

50

もし、冷凍機の運転中に相分離が生じると、装置の寿命や効率に著しい悪影響を及ぼす。

例えば、圧縮機部分で冷媒と潤滑油の相分離が生じると、可動部が潤滑不良となって、焼き付きなどを起こして装置の寿命を著しく短くし、一方蒸発器内で相分離が生じると、粘度の高い潤滑油が存在するため熱交換の効率低下をもたらす。

また、圧縮型冷凍機用潤滑油は、冷凍機の可動部分を潤滑する目的で用いられることから、潤滑性能も当然重要となる。

特に、圧縮機内は高温となるため、潤滑に必要な油膜を保持できる粘度が重要となる。

必要とされる粘度は使用する圧縮機の種類、使用条件により異なるが、通常、冷媒と混合する前の潤滑油の粘度（動粘度）は、100 で $1 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ が好ましく、特に $5 \sim 20 \text{ mm}^2/\text{s}$ が好ましい。

これより粘度が低いと油膜が薄くなり潤滑不良を起こしやすく、高いと熱交換の効率が低下する。

一方で、カーエアコンのように寒冷地での使用を想定する場合、低温での始動性を確保するためには低温での潤滑油の粘度が高すぎないことが必要であり、流動点が低いことと、高い粘度指数が求められる。

通常、流動点は -20、好ましくは -30 以下、更に好ましくは -40 以下であり、粘度指数は少なくとも80以上、好ましくは100以上、更に好ましくは120以上である。

【0005】

更に、冷凍機油には冷媒相溶性、低温流動性の他に、潤滑性や加水分解安定性などの様々な特性が要求される。

しかしながら、これらの冷凍機油の特性は冷媒の種類に影響されやすく、従来より一般的に使用されているフロン系冷媒用冷凍機油を自然系冷媒、例えば、二酸化炭素冷媒と共に用いた場合には、多くの要求特性を満足することが困難であった。

【0006】

そこで、自然系冷媒、とりわけ二酸化炭素冷媒と共に用いるのに適した新規な冷凍機油の開発が進められており、ポリアルキレングリコール（PAG）は、二酸化炭素冷媒に対する相溶性が比較的低い、低温流動性、加水分解安定性も優れているので、二酸化炭素冷媒用冷凍機油の基材の一つとして注目されている（例えば、特許文献1参照）。

しかしながら、上記従来のPAG系冷凍機油は、二酸化炭素冷媒の比率が低い組成においては相溶性を示すものの、その相溶領域は必ずしも十分なものではない。

そこで、このような冷凍機油において十分な冷媒相溶性を得るためにPAGを低粘度化する方法があるが、その場合には潤滑性や安定性が不十分となるといった悪循環が生じやすい。

【0007】

【特許文献1】特開平10-46169号公報

【発明の開示】

【0008】

本発明は、このような状況下でなし遂げられたものであり、自然系冷媒、とりわけ二酸化炭素雰囲気下で、相溶性が良く、かつ粘度指数が高く、耐摩耗性、更には貯蔵安定性に優れた圧縮型冷凍機用潤滑油、及び該潤滑油を用いた冷凍装置を提供することを目的とするものである。

【0009】

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する圧縮型冷凍機用潤滑油を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するエーテル系化合物及び特定の有機カルボン酸アルカリ金属塩を主成分とする潤滑油により、上記課題を解決できることを見出した。

【0010】

すなわち、本発明は、

1. 分子中にアルキレングリコール単位又はポリオキシアリキレングリコール単位とピニ

10

20

30

40

50

ルエーテル単位とを有し、分子量が300～3,000の範囲にあるポリビニルエーテル系化合物と有機カルボン酸アルカリ金属塩を含むことを特徴とする圧縮型冷凍機用潤滑油

2. 重合開始剤の存在下、ビニルエーテル系化合物を重合させて得られた分子量が300～3,000の範囲にあるポリビニルエーテル系化合物と有機カルボン酸アルカリ金属塩を含む潤滑油であって、前記重合開始剤及びビニルエーテル系化合物の少なくとも一方が、アルキレングリコール残基又はポリオキシアルキレングリコール残基を含むことを特徴とする圧縮型冷凍機用潤滑油及び

3. 少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構及び蒸発器から構成される自然系冷媒用圧縮型冷媒循環システムからなるとともに、自然系冷媒と前記1又は2に記載の圧縮型冷凍機用潤滑油を用いることを特徴とする冷凍装置を提供するものである。

【0011】

本発明の潤滑油は、冷媒としての自然系冷媒との相溶性に優れるとともに、潤滑性能、特に耐摩耗性、更には貯蔵安定性に優れることから、自然系冷媒用圧縮型冷凍機の潤滑油として用いられる。

また、本発明の潤滑油は、二酸化炭素冷媒等自然系冷媒の混合冷媒用圧縮型冷凍機の潤滑油としても利用することができる。

更に、冷媒との相溶性を改善する目的で、他の圧縮型冷凍機用潤滑油、例えば、エステル化合物、ポリカーボネート化合物、鉱油、アルキルベンゼン、ポリアルファオレフィン等に混合して利用することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の冷凍装置における圧縮冷凍機の一例の要部縦断面図である。

【符号の説明】

【0013】

- 1：ケース
- 2：ステータ
- 3：モーターローラ
- 4：回転シャフト
- 5：巻線部
- 6：上部圧縮室
- 7：下部圧縮室
- 8：マフラ
- 9：アキュムレータ
- 10：サクションパイプ

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の圧縮型冷凍機用潤滑油（以下、単に潤滑油と称することがある。）には、2つの態様、すなわち、

1. 分子中にポリアルキレングリコール単位又はポリオキシアルキレングリコール単位とポリビニルエーテル単位とを有し、分子量が300～3,000の範囲にあるポリビニルエーテル系化合物と有機カルボン酸アルカリ金属塩を含むことを特徴とする潤滑油I、及び

2. 重合開始剤の存在下、ビニルエーテル系化合物を重合させて得られた分子量が300～3,000の範囲にあるポリビニルエーテル系化合物と有機カルボン酸アルカリ金属塩を含み、かつ前記重合開始剤及びビニルエーテル系化合物の少なくとも一方が、アルキレングリコール残基又はポリオキシアルキレングリコール残基を含むことを特徴とする潤滑油IIがある。

本発明においては、前記潤滑油I又はIIを満たす潤滑油としては、下記のポリビニルエ

10

20

30

40

50

ーテル系化合物 1 ~ 4 を含むものを挙げるができる。

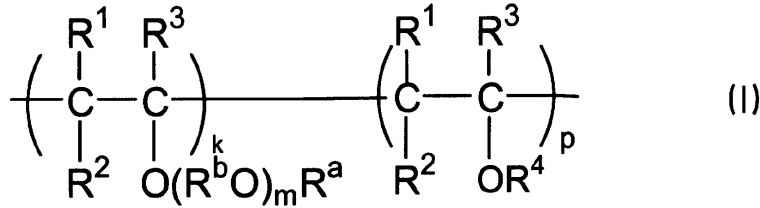
【 0 0 1 5 】

〔ポリビニルエーテル系化合物 1〕

ポリビニルエーテル系化合物 1 は、一般式 (I)

【 0 0 1 6 】

【化 1】



10

【 0 0 1 7 】

で表される構成単位を有するエーテル系化合物である。

式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 R^b は炭素数 2 ~ 4 の二価の炭化水素基、 R^a は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の置換基を有してもよい芳香族基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基又は炭素数 2 ~ 50 の酸素含有炭化水素基、 R^4 は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、 R^a 、 R^b 、 R^4 はそれらが複数ある場合にはそれぞれ同一であっても異なってもよく、 m はその平均値が 1 ~ 50、 k は 1 ~ 50、 p は 0 ~ 50 の数を示し、 k 及び p はそれらが複数ある場合にはそれぞれブロックでもランダムでもよい。

20

また、複数の R^bO がある場合には、複数の R^bO は同一であっても異なってもよい。

ここで、 R^1 ~ R^3 のうちの炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を示す。

30

なお、これらの R^1 、 R^2 及び R^3 の各々としては、特に水素原子が好ましい。

【 0 0 1 8 】

一方、 R^b で示される炭素数 2 ~ 4 の二価の炭化水素基としては、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、各種ブチレン基などの二価のアルキレン基がある。

なお、一般式 (I) における m は、 R^bO の繰返し数を示し、その平均値が 1 ~ 50、好ましくは 2 ~ 20、更に好ましくは 2 ~ 10、特に好ましくは 2 ~ 5 の範囲の数である。

40

R^bO が複数ある場合には、複数の R^bO は同一でも異なってもよい。

また、 k は 1 ~ 50、好ましくは 1 ~ 10、更に好ましくは 1 ~ 2、特に好ましくは 1、 p は 0 ~ 50、好ましくは 2 ~ 25、更に好ましくは 5 ~ 15 の数を示し、 k 及び p はそれらが複数ある場合にはそれぞれブロックでもランダムでもよい。

R^a のうち炭素数 1 ~ 20 の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基もしくは炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロ

50

ピルシクロヘキシル基，各種ジメチルシクロヘキシル基などである。

【0019】

R^aのうち炭素数1～20の置換基を有していてもよい芳香族基としては、具体的には、フェニル基、各種トリル基、各種エチルフェニル基、各種キシリル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などが挙げられる。

また、R^aのうち炭素数2～20のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピパロイル基、ベンゾイル基、トルオイル基などを挙げる事ができる。

更に、R^aのうち炭素数2～50の酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、1,1-ビスメトキシプロピル基、1,2-ビスメトキシプロピル基、エトキシプロピル基、(2-メトキシエトキシ)プロピル基、(1-メチル-2-メトキシ)プロピル基などを好ましく挙げる事ができる。

【0020】

一般式(I)において、R⁴で示される炭素数1～10の炭化水素基とは、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシルのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを示す。

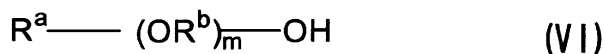
なお、R¹～R³，R^a，R^b及びm並びにR¹～R⁴は、それぞれ構成単位毎に同一であっても異なってもよい。

【0021】

当該ポリビニルエーテル系化合物1は、例えば一般式(VI)

【0022】

【化2】

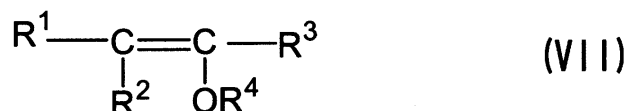


【0023】

で表されるアルキレングリコール化合物又はポリオキシアルキレングリコール化合物を開始剤とし、一般式(VII)

【0024】

【化3】



【0025】

で表されるビニルエーテル化合物を、重合させることにより得ることができる。

上記式において、R^a，R^b及びm及びR¹～R⁴は前記で説明した通りである。

具体的なアルキレングリコール化合物及びポリオキシアルキレングリコール化合物としては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメ

10

20

30

40

50

チルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルキレングリコールや、ポリオキシアルキレングリコール及びそれらのモノエーテル化合物などが挙げられる。

【0026】

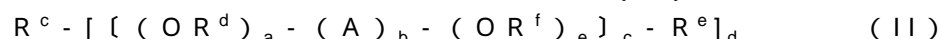
一方、一般式(VII)で表される示されるビニルエーテル系化合物としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-n-プロピルエーテル、ビニル-イソプロピルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニル-イソブチルエーテル、ビニル-sec-ブチルエーテル、ビニル-tert-ブチルエーテル、ビニル-n-ペンチルエーテル、ビニル-n-ヘキシルエーテル等のビニルエーテル類；1-メトキシプロペン、1-エトキシプロペン、1-n-プロポキシプロペン、1-イソプロポキシプロペン、1-n-ブトキシプロペン、1-イソブトキシプロペン、1-sec-ブトキシプロペン、1-tert-ブトキシプロペン、2-メトキシプロペン、2-エトキシプロペン、2-n-プロポキシプロペン、2-イソプロポキシプロペン、2-n-ブトキシプロペン、2-イソブトキシプロペン、2-sec-ブトキシプロペン、2-tert-ブトキシプロペン等のプロペン類；1-メトキシ-1-ブテン、1-エトキシ-1-ブテン、1-n-プロポキシ-1-ブテン、1-イソプロポキシ-1-ブテン、1-n-ブトキシ-1-ブテン、1-イソブトキシ-1-ブテン、1-sec-ブトキシ-1-ブテン、1-tert-ブトキシ-1-ブテン、2-メトキシ-1-ブテン、2-エトキシ-1-ブテン、2-n-プロポキシ-1-ブテン、2-イソプロポキシ-1-ブテン、2-n-ブトキシ-1-ブテン、2-イソブトキシ-1-ブテン、2-sec-ブトキシ-1-ブテン、2-tert-ブトキシ-1-ブテン、2-メトキシ-2-ブテン、2-エトキシ-2-ブテン、2-n-プロポキシ-2-ブテン、2-イソプロポキシ-2-ブテン、2-n-ブトキシ-2-ブテン、2-イソブトキシ-2-ブテン、2-sec-ブトキシ-2-ブテン、2-tert-ブトキシ-2-ブテンなどのブテン類が挙げられる。

これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。

【0027】

〔ポリビニルエーテル系化合物2〕

ポリビニルエーテル系化合物2は、一般式(II)



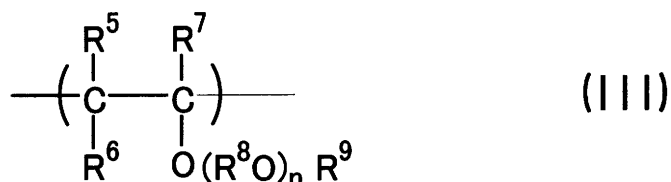
で表される構造を有するエーテル系化合物である。

前記一般式(II)において、 R^c は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアシル基又は結合部2~6個を有する炭素数1~10の炭化水素基、 R^d 及び R^f は炭素数2~4のアルキレン基、 a 及び e はその平均値が0~50、 c は1~20の整数、 R^e は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数2~10のアシル基で表され、 a 及び/又は e が2以上の場合は (OR^d) 及び/又は (OR^f) と (A) はランダムでもブロックでもよい。

(A) は、一般式(III)

【0028】

【化4】



【0029】

(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 R^8 は炭素数1~10の二価の炭化水素基又は炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 R^9 は水素原子、炭素数

10

20

30

40

50

1 ~ 20 の炭化水素基、 n はその平均値が 0 ~ 10 の数を示し、 n が複数ある場合には構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっていてもよく、 $R^5 \sim R^9$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっていてもよく、又 R^8O が複数ある場合には、複数の R^8O は同一でも異なっていてもよい。) で表され、 b は 3 以上、 d は 1 ~ 6 の整数、 a が 0 の場合、構成単位 A のうち、いずれか一つの n は 1 以上の整数を示す。

前記 R^c 及び R^e のうち炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシルのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などが挙げられ、炭素数 2 ~ 10 のアシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トルオイル基などを挙げるができる。

10

R^o のうち炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基などが挙げられる

【0030】

また、 R^o のうち結合部 2 ~ 6 個を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスルトール、ソルビトールなどの多価アルコールの水酸基を除いた残基を挙げるができる。

20

R^d で表される炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、各種ブチレン基などを挙げるができる。

【0031】

一般式(III)において、 $R^5 \sim R^7$ のうち炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基などのアリールアルキル基などを示す。

30

なお、これらの R^5 、 R^6 及び R^7 の各々としては、特に水素原子が好ましい。

【0032】

R^8 のうちの炭素数 1 ~ 10 の二価の炭化水素基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、フェニルエチレン基、1, 2-プロピレン基、2-フェニル-1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、各種ブチレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種ヘプチレン基、各種オクチレン基、各種ノニレン基、各種デシレン基などの二価の脂肪族基；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に 2 個の結合部位を有する脂環式基；各種フェニレン基、各種メチルフェニレン基、各種エチルフェニレン基、各種ジメチルフェニレン基、各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基；トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基；キシレン、ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などがある。

40

これらの中で炭素数 2 から 4 の脂肪族基が特に好ましい。

【0033】

50

また、 R^8 のうち炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基、メトキシエチレン基、メトキシメチルエチレン基、1,1-ビスメトキシメチルエチレン基、1,2-ビスメトキシメチルエチレン基、エトキシメチルエチレン基、(2-メトキシエトキシ)メチルエチレン基、(1-メチル-2-メトキシ)メチルエチレン基などを好ましく挙げるができる。

【0034】

更に、 R^9 のうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基などのアリールアルキル基などが挙げられる。

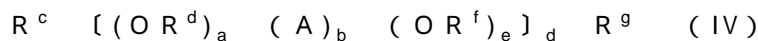
前記一般式(II)で表されるポリビニール系化合物2としては、潤滑油としての性能の点から、 R^c が水素原子で、 $a = 0$ 、 $c = 1$ 、 $d = 1$ であるもの、又は R^e が水素原子で、 $e = 0$ 、 $c = 1$ であるもの、あるいはこれらの両方を満たすものが好ましい。

また、(A)における $R^5 \sim R^7$ が共に水素原子、 n はその平均値が0～4の数でいずれか一つは1以上、及び R^8 が炭素数2～4の炭化水素基であるものが好ましい。

【0035】

〔ポリビニルエーテル系化合物3〕

ポリビニルエーテル系化合物3は、一般式(IV)



で表される構造を有するエーテル系化合物である。

一般式(IV)において、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 A 、 a 、 b 、 d 及び e は、一般式(II)と同じであり、 R^g は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の炭化水素基を示す。 a 及び/又は e が2以上の場合、 OR^d 及び/又は OR^f と A は、ランダムでもブロックでもよい。

a 及び e が共に0の場合、構成単位Aのうち、いずれか一つの n は1以上の整数を示す。

R^f で表される炭素数2～4のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、各種ブチレン基などを挙げるができる。

R^g のうち炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基及び結合部2～6個を有する炭素数1～10の炭化水素基としては、前記一般式(II)における R^c の説明において例示した基と同じ基を挙げるができる。

また、 R^9 のうち炭素数1～10のアルコキシ基としては、前記一般式(II)における R^e の説明において例示した基と同じ基を挙げるができる。

前記一般式(IV)で表されるポリビニルエーテル系化合物3としては、 R^c が水素原子で、 $a = 0$ であるもの、 R^g が水素原子で、 $d = 1$ 、 $e = 0$ であるもの、あるいはこれらの両方を満たすものが好ましい。

また、(A)における $R^5 \sim R^7$ が共に水素原子、 n はその平均値が0～4の数でいずれか一つは1以上、及び R^8 が炭素数2～4の炭化水素基であるものが好ましい。

【0036】

〔ポリビニルエーテル系化合物4〕

ポリビニルエーテル系化合物4は、(a)前記一般式(III)で表される構成単位と、(b)一般式(V)

【0037】

10

20

30

40

50

【化5】



【0038】

〔式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なってもよく、又 $R^{10} \sim R^{13}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。〕

10

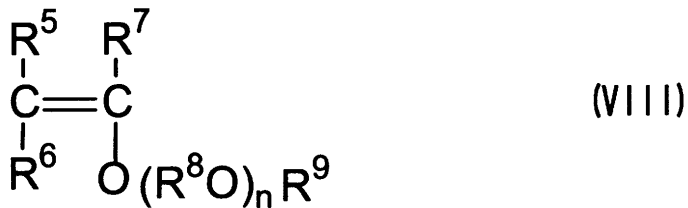
で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体である。

一般式(V)において、 $R^{10} \sim R^{13}$ のうち炭素数1～20の炭化水素基としては、前記一般式(III)における R^9 の説明において例示した基と同じ基を挙げることができる。

当該ポリビニルエーテル系化合物4は、例えば一般式(VIII)

【0039】

【化6】



20

【0040】

(式中、 $R^5 \sim R^9$ 及び n は前記と同じである。)

で表されるビニルエーテル系モノマーと、一般式(IX)

【0041】

【化7】



30

【0042】

(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は前記と同じである。)

で表されるオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーを共重合させることにより、製造することができる。

40

前記一般式(VIII)で表されるビニルエーテル系モノマーとしては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル- n -プロピルエーテル、ビニル-イソプロピルエーテル、ビニル- n -ブチルエーテル、ビニル-イソブチルエーテル、ビニル-*sec*-ブチルエーテル、ビニル-*tert*-ブチルエーテル、ビニル- n -ペンチルエーテル、ビニル- n -ヘキシルエーテル、ビニル-2-メトキシエチルエーテル、ビニル-2-エトキシエチルエーテル、ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル、ビニル-2-メトキシ-2-メチルエーテル、ビニル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル、ビニル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル、ビニル-1,4-ジメチル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル、ビニル-1,4,7-トリメチル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル、ビニル-2,6-ジオキサ-4-ヘプチルエーテル、ビニル-2,6,9-ト

50

リオキサ - 4 - デシルエーテル等のビニルエーテル類 ; 1 - メトキシプロペン、1 - エトキシプロペン、1 - n - プロポキシプロペン、1 - イソプロポキシプロペン、1 - n - ブトキシプロペン、1 - イソブトキシプロペン、1 - sec - ブトキシプロペン、1 - tert - ブトキシプロペン、2 - メトキシプロペン、2 - エトキシプロペン、2 - n - プロポキシプロペン、2 - イソプロポキシプロペン、2 - n - ブトキシプロペン、2 - イソブトキシプロペン、2 - sec - ブトキシプロペン、2 - tert - ブトキシプロペン等のプロペン類 ; 1 - メトキシ - 1 - ブテン、1 - エトキシ - 1 - ブテン、1 - n - プロポキシ - 1 - ブテン、1 - イソプロポキシ - 1 - ブテン、1 - n - ブトキシ - 1 - ブテン、1 - イソブトキシ - 1 - ブテン、1 - sec - ブトキシ - 1 - ブテン、1 - tert - ブトキシ - 1 - ブテン、2 - メトキシ - 1 - ブテン、2 - エトキシ - 1 - ブテン、2 - n - プロポキシ - 1 - ブテン、2 - イソプロポキシ - 1 - ブテン、2 - n - ブトキシ - 1 - ブテン、2 - イソブトキシ - 1 - ブテン、2 - sec - ブトキシ - 1 - ブテン、2 - tert - ブトキシ - 1 - ブテン、2 - メトキシ - 2 - ブテン、2 - エトキシ - 2 - ブテン、2 - n - プロポキシ - 2 - ブテン、2 - イソプロポキシ - 2 - ブテン、2 - n - ブトキシ - 2 - ブテン、2 - イソブトキシ - 2 - ブテン、2 - sec - ブトキシ - 2 - ブテン、2 - tert - ブトキシ - 2 - ブテンなどのブテン類が挙げられる。

これらのビニルエーテル系モノマーは、公知の方法により製造することができる。

一方、前記一般式 (IX) で表されるオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、各種アルキル置換スチレンなどが挙げられる。

【0043】

本発明においては、前記ビニルエーテル系化合物 1 ~ 4 は、対応するビニルエーテル系化合物及び所望により用いられるオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。

例えば、ビニルエーテル系モノマーについては、以下に示す方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。

重合の開始には、ブレンステッド酸類、ルイス酸類又は有機金属化合物類に対して、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。

ブレンステッド酸類としては、例えば、フッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。

ルイス酸類としては、例えば、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛、塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素が好適である。

また、有機金属化合物としては、例えば、ジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられる。

【0044】

これらと組み合わせる水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は任意のものを選択することができる。

ここで、アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール、tert - ブタノール、各種ペンタノール、各種ヘキサノール、各種ヘプタノール、各種オクタノールなどの炭素数 1 ~ 20 の飽和脂肪族アルコール、アリルアルコールなどの炭素数 3 ~ 10 の不飽和脂肪族アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルキレングリコールのモノエーテルなどが挙げられる。

ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のカルボン酸としては、例え

ば、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、*n*-吉草酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、ピバリン酸、*n*-カプロン酸、2,2-ジメチル酪酸、2-メチル吉草酸、3-メチル吉草酸、4-メチル吉草酸、エナント酸、2-メチルカプロン酸、カプリル酸、2-エチルカプロン酸、2-*n*-プロピル吉草酸、*n*-ノナン酸、3,5,5-トリメチルカプロン酸、カプリル酸、ウンデカン酸などが挙げられる。

【0045】

また、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のビニルエーテル類は重合に用いるものと同じのものであってもよいし、異なるものであってもよい。

このビニルエーテル類と該カルボン酸との付加物は、両者を混合して0~100程度の温度で反応させることにより得られ、蒸留などにより分離し、反応に用いることができるが、そのまま分離することなく反応に用いることもできる。

10

ポリマーの重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は水素が結合し、アセタール類を使用した場合は水素又は使用したアセタール類から一方のアルコキシ基が脱離したものとなる。

また、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由来のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものとなる。

【0046】

一方、停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。

20

また、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の場合は、ヘミアセタールのカルボン酸エステルとなる。

このようにして得られたポリマーの末端は、公知の方法により所望の基に変換することができる。

この所望の基としては、例えば、飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、ニトリル、アミドなどの残基を挙げることができるが、飽和の炭化水素、エーテル及びアルコールの残基が好ましい。

【0047】

一般式(VIII)で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、-80~150の間で開始することができ、通常は-80~50の範囲の温度で行うことができる。

30

また、重合反応は反応開始後10秒から10時間程度で終了する。

この重合反応における分子量の調節については、上記一般式(VIII)で表されるビニルエーテル系モノマーに対し、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。

更に、上記プレンステッド酸類やルイス酸類の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。

この重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。

該溶媒については、反応原料を必要量溶解し、かつ反応に不活性なものであればよく、特に制限はないが、例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好適に使用することができる。

40

なお、この重合反応はアルカリを加えることによって停止することができる。

重合反応終了後、必要に応じて、通常分離・精製方法を施すことにより、目的とするポリビニルエーテル系化合物が得られる。

【0048】

本発明の潤滑油I及びIIに、それぞれ含有されるポリビニルエーテル系化合物は、炭素/酸素モル比が4以下であることが好ましく、このモル比が4を超えると、二酸化炭素等自然系冷媒との相溶性が低下する。

50

該モル比の調整については、原料モノマーの炭素／酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。

すなわち、炭素／酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られ、炭素／酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

また、炭素／酸素モル比の調整は、上記ビニルエーテル系モノマーの重合方法で示したように、開始剤として使用する水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物と、モノマー類との組合せによっても可能である。

重合するモノマーより炭素／酸素モル比が大きいアルコール類、フェノール類などを開始剤として使用すれば、原料モノマーより炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られ、一方、メタノールやメトキシエタノールなどの炭素／酸素モル比の小さなアルコール類を用いれば、原料モノマーより炭素／酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【 0 0 4 9 】

更に、ビニルエーテル系モノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素／酸素モル比より炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。

【 0 0 5 0 】

本発明の圧縮型冷凍機用潤滑油は、前記ポリビニルエーテル系化合物を、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、特に好ましくは100質量%含むものである。

該ビニルエーテル化合物としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

30質量%以下の割合で併用できるポリビニルエーテル系化合物以外の潤滑油基油の種類については特に制限はない。

本発明の潤滑油においては、冷媒と混合する前の動粘度は、100 で1～50 mm² / sであることが好ましく、5～25 mm² / sであることが特に好ましい。

また、粘度指数は、好ましくは80以上、より好ましくは90以上、更に好ましくは100以上である。

更に、本発明の潤滑油は、炭素／酸素モル比が4以下であることが好ましく、このモル比が4を超えると二酸化炭素との相溶性が低下する。

【 0 0 5 1 】

本発明の圧縮型冷凍機用潤滑油は有機カルボン酸アルカリ金属塩を含むものである。

前記有機カルボン酸としては、炭素数8～20の脂肪族飽和モノカルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸が挙げられる。

好ましくは炭素数12～18のカルボン酸、より好ましくは炭素数12～18の不飽和カルボン酸である。

有機カルボン酸の具体例としては、さらに具体例を挙げると、

脂肪族飽和モノカルボン酸としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イコサン酸等の直鎖飽和酸、あるいは2,2-ジメチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、ジメチルヘキサン酸、2-n-プロピル-ペンタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、ジメチルオクタン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソステアリン酸イソアラキン酸、イソヘキサン酸等の分岐脂肪酸が挙げられる。

また、不飽和カルボン酸としては、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸などが挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸が挙げられ、芳香族カルボン酸としてはフタル酸、トリメリット酸、ピロメット酸などが挙げられる。

前記アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。

有機カルボン酸アルカリ金属塩の具体例としては、ラウリン酸リチウム、オレイン酸ナ

10

20

30

40

50

トリウム、オレイン酸カリウム等が挙げられる。

前記の有機カルボン酸アルカリ金属塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組合わせて用いてもよい。

有機カルボン酸アルカリ金属塩の配合量は、本発明の圧縮型冷凍機用潤滑油中に、通常、0.001～5質量%、好ましくは0.001～1質量%、より好ましくは0.001～0.1質量%である。

有機カルボン酸アルカリ金属塩の配合量が上記範囲内であると、特に耐摩耗性が向上し、しかも貯蔵安定性も良好である。

【0052】

なお、本発明において、前記有機カルボン酸アルカリ金属塩の溶解助剤を用いることができる。

10

溶解助剤の具体例としては、例えば、エチレングリコ-ル、ジエチレングリコ-ル、トリエチレングリコ-ル、テトラエチレングリコ-ル、プロピレングリコ-ル、ジプロピレングリコ-ル、1,4-ブチレングリコ-ル、2,3-ブチレングリコ-ル、ヘキシレングリコ-ル、オクチレングリコ-ル、グリセリングリコ-ル類及び多価アルコ-ル類が挙げられる。

溶解助剤の配合量は、有機カルボン酸アルカリ金属塩を基準として、通常、5～100質量倍程度である。

【0053】

また、本発明の圧縮型冷凍機用潤滑油には、一般に使用されている各種添加剤、例えば、本願発明の有機カルボン酸アルカリ金属塩以外の下記に例示する耐加重添加剤、極圧剤、油性剤等の潤滑性向上剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤、消泡剤等を所望に応じて適宜添加することができる。

20

【0054】

前記潤滑性向上剤としては、モノスルフィド類、ポリスルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、チオスルフィネート類、硫化油脂、チオカーボネート類、チオフェン類、チアゾール類、メタンスルホン酸エステル類などの有機硫黄化合物系のもの；リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩、リン酸エステル金属塩、有機ホスホン酸エステルなどのリン系化合物のもの；チオリン酸トリエステル類などのチオリン酸エステル系のもの；高級脂肪酸、ヒドロキシアリアル脂肪酸、多価アルコールエステル、含カルボン酸多価アルコールエステル、アクリル酸エステルなどの脂肪酸エステル系のもの；塩素化炭化水素類、塩素化カルボン酸誘導体などの有機塩素系のもの；フッ素化脂肪族カルボン酸類、フッ素化エチレン樹脂、フッ素化アルキルポリシロキサン類、フッ素化黒鉛などの有機フッ素化系のもの；高級アルコールなどのアルコール系のもの；チオリン酸塩類（ジアルキルジチオリン酸亜鉛）、チオカルバミン酸塩類、有機モリブデン化合物、有機スズ化合物、有機ゲルマニウム化合物、ホウ酸エステルなどの金属化合物系のものが使用できる。

30

【0055】

酸捕捉剤としては、グリシジルエーテル基含有化合物、 α -オレフィンオキサイド、エポキシ化脂肪酸モノエステル類、エポキシ化油脂、エポキシシクロアルキル基含有化合物などがある。

40

酸化防止剤としては、フェノール類（2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール）、芳香族アミン類（ α -ナフチルアミン）などが使用できる。

金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾール誘導体などがある。

消泡剤としては、シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン）、ポリメタクリレート類などがある。

清浄分散剤としては、スルホネート類、フェネート類、コハク酸イミド類などが使用できる。

粘度指数向上剤としては、ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、エチレン-プロピ

50

レン共重合体、スチレン - ジエン水素化共重合体などが使用できる。

これらの添加剤の配合量は、本発明の圧縮型冷凍機用潤滑油中に、通常、0.01 ~ 5 質量%程度である。

【0056】

また、本発明の潤滑油は、自然系冷媒用として好適である。

自然系冷媒としては、二酸化炭素（炭酸ガス）冷媒、アンモニア冷媒、炭化水素系冷媒などが挙げられる。

炭化水素系冷媒としては、イソブタン、ノルマルブタン、プロパンやこれらを混合したものを使用できる。

本発明の潤滑油は、二酸化炭素冷媒との相溶性に優れるとともに、潤滑性能に優れることから、二酸化炭素圧縮型冷媒循環システムの潤滑油として特に好適に用いられる。

また、本発明においては上記各自然系冷媒の混合冷媒、各種HFC冷媒と上記自然系冷媒単独又はその混合物、上記自然系冷媒とHFC冷媒、含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒との混合冷媒にも使用することもできる。

ここで、HFC冷媒としては、R134a、R410A、R404A、R407C等が挙げられる。

【0057】

次に、本発明の冷凍装置は、少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁など）及び蒸発器、あるいは圧縮機、凝縮器、膨張機構、乾燥器及び蒸発器を必須とする構成からなる圧縮型冷媒循環システムからなるとともに、好ましくは二酸化炭素等自然系冷媒と潤滑油（冷凍機油）として前記した本発明の潤滑油が使用される。

ここで、乾燥器中には、細孔径3.5 以下のゼオライトからなる乾燥剤を充填することが好ましい。

また、このゼオライトとしては、天然ゼオライトや合成ゼオライトを挙げることができる。

【0058】

本発明において、このような乾燥剤を用いれば、冷凍サイクル中の冷媒を吸収することなく、水分を効率よく除去できると同時に、乾燥剤自体の劣化による粉末化が抑制され、従って、粉末化によって生じる配管の閉塞や圧縮機摺動部への侵入による異常摩耗等の恐れがなくなり、冷凍装置を長期間にわたって安定的に運転することができる。

更に、本発明の冷凍装置は、上記冷凍装置の冷凍サイクルとしての循環システムを構成するものであって、圧縮機と電動機とが一つのカバーの中に覆われた内部高圧形あるいは内部低圧形の密閉式圧縮機、又は圧縮機の駆動部が外部にある開放型圧縮機、半密閉型圧縮機、キャンドモータ式圧縮機である。

【0059】

上記いずれの形式でも電動機（モーター）の固定子の巻線が、芯線（マグネットワイヤなど）をガラス転移温度130 以上のエナメルで被覆したもの、あるいはエナメル線をガラス転移温度50 以上のワニスで固定したものが好ましい。

また、このエナメル被覆は、ポリエステルイミド、ポリイミド、ポリアミドあるいはポリアミドイミド等の単一層あるいは複合層が好ましい。

特に、ガラス転移温度の低いものを下層に、ガラス転移温度の高いものを上層にして積層したエナメル被覆は、耐水性、耐軟化性、耐膨潤性に優れ、又機械的強度、剛性、絶縁性も高く、実用的にその利用価値は高い。

また、本発明の冷凍装置において、モーター部分の電気絶縁材料である絶縁フィルムについては、ガラス転移温度60 以上の結晶性プラスチックフィルムからなるものが好ましい。

特に、この結晶性プラスチックフィルムにはオリゴマー含有量が5 質量%以下のものが好適である。

このようなガラス転移温度60 以上の結晶性プラスチックとしては、例えば、ポリエーテルニトリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェ

10

20

30

40

50

ニレンサルファイド，ポリエーテルエーテルケトン，ポリエチレンナフタレート，ポリアミドイミドあるいはポリイミドを好適なものとして挙げることができる。

なお、上記モーターの絶縁フィルムは、前述の結晶性プラスチックフィルム単一層からなるものでもよいが、又ガラス転移温度の低いフィルム上に、ガラス転移温度の高いプラスチック層を被覆する複合フィルムとすることもできる。

【0060】

本発明の冷凍装置においては、圧縮機内部に防振用ゴム材を配設することができるが、その場合、防振用ゴム材はアクリロニトリル - ブタジエンゴム (NBR)，エチレン - プロピレン - ジエン系ゴム (EPDM, EPM)，水素化アクリロニトリル - ブタジエンゴム (HNBR)，シリコンゴム及びフッ素ゴム (FKM) から選ばれたものが好適に用いられ、特にゴム膨潤率が10質量%以下のものが好ましい。

10

更に、本発明の冷凍装置においては、圧縮機内部に各種の有機材料 (例えば、リード線被覆材、結束系、エナメル線、絶縁フィルムなど) を配設することができるが、その場合、該有機材料としては、その引張強度低下率が20%以下のものが好適に使用される。

更には、本発明の冷凍装置において、圧縮機内のガスケットの膨潤率が20%以下のものが好ましい。

【0061】

次に、本発明の冷凍装置の具体例としては、密閉型スクロール式圧縮機、密閉型シングル式圧縮機、密閉型往復式圧縮機、密閉型ロータリー式圧縮機などがある。

ここで、密閉型ロータリー式圧縮機の一例を添付図面に従って説明する。

20

図1は、本発明の冷凍装置の一種である密閉形ツインロータリー式圧縮機の一例の要部縦断面図であって、油溜めを兼ねた密閉容器であるケース1内に上段にモーター部 (電動機部)、下段に圧縮機部とが収納されている。モーター部は、ステータ (固定子) 2とモーターロータ (回転子) 3とからなり、モーターロータ3には回転シャフト4が嵌着されている。

また、ステータ2の巻線部5は、その芯線が通常はエナメル線で被覆され、更にこのステータ2のコア部と巻線部の間には、電気絶縁フィルムが挿着されている。

一方、圧縮機部は、上部圧縮室6と下部圧縮室7の二つの圧縮室からなる。

この圧縮機では、圧縮した冷媒ガスを上下の圧縮室6, 7から180度の位相差で交互に吐出する。

30

圧縮室では、円筒状の回転ピストンが内部に嵌め込まれたクランクにより駆動され、シリンダ壁面の一点に接して偏心回転する。

また、ブレードがばねで押し付けられ、先端が回転ピストンに常に接するよう往復運動を行う。

ここで、回転ピストンが偏心回転すると、ブレードにより分けられた二つの空間の一方の容積が減少し、冷媒ガスが圧縮される。圧力が所定値に達すると軸受フランジ面に設けられた弁が開き、冷媒ガスは外部へ吐き出される。

開放型圧縮機としてはカーエアコン、半密閉型圧縮機としては高速多気筒圧縮機、キャンモータ式圧縮機としてはアンモニア圧縮機が挙げられる。

【実施例】

40

【0062】

次に、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明は、以下の実施例によってなんら限定されるものでない。

【0063】

触媒調製例1

SUS316L製の2L容積オートクレーブに、ニッケル珪藻土触媒 (日揮化学社製、商品名N113) 6g及びイソオクタン300gを仕込んだ。オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、水素圧を3.0MPaGとして昇温し、140℃で30分間保持後、室温まで冷却した。

オートクレーブ内を窒素置換したのち、オートクレーブにアセトアルデヒドジエチルア

50

セタール 10 g を加え、再び窒素置換し、次いで水素置換後、水素圧を 3.0 MPaG として昇温した。

130 で 30 分間保持後、室温まで冷却した。

昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、アセトアルデヒドジエチルアセタールが反応することにより、水素圧力の減少が認められた。

圧力が減少し、3.0 MPaG 以下となった場合は水素を足し、3.0 MPaG とした。室温まで冷却後脱圧し、次いで、オートクレーブ内を窒素置換したのち、脱圧した。

【0064】

製造例 1

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン 60.5 g, ジエチレングリコールモノメチルエーテル 30.0 g ($2.50 \times 10^{-1} \text{ mol}$) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.296 g を仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル 216.3 g (3.00 mol) を 3 時間 35 分かけて加えた。

反応により発熱があるため、フラスコを氷水浴につけ反応液を 25 に保持した。

その後、反応液を 1 L 分液ロートに移し、5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 50 mL、次いで蒸留水 100 mL で 6 回洗浄したのち、ロータリーエバポレータを用いて減圧下に溶媒及び軽質分を除去し、粗製物 235.1 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で $79.97 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、100 で $9.380 \text{ mm}^2/\text{s}$ であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで、水素置換したのち、水素圧を 3.0 MPaG とし昇温した。

160 で 3 時間保持したのち、室温まで冷却した。

昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、反応の進行により水素圧力の減少が認められた。

水素圧力が減少した場合、適時水素を加えオートクレーブ内を 3.0 MPaG とした。

オートクレーブ内を窒素置換したのち脱圧し、反応液を回収、ろ過して触媒をとり除いた。

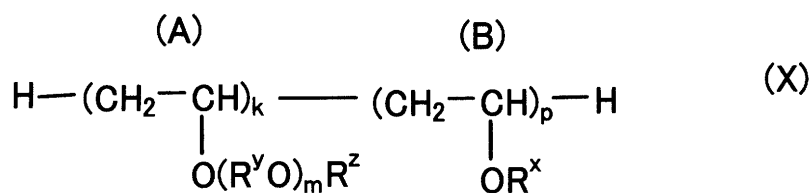
ろ液をロータリーエバポレータで減圧下に処理して溶媒及び軽質分を除去し、基油 1 を得た。収量は 88.5 g であった。

仕込みから推定される基油 1 の理論構造は、下記式 (X) より (A) $R^y = \text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $m = 2$ 、 $R^z = \text{CH}_3$ 、(B) $R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、(A) / (B) モル比 (k/p) = 1 / 11、 $k+p = 12$ (平均値)、分子量の計算値は 940 である。

また、炭素 / 酸素モル比は 3.64 である。

【0065】

【化 8】



【0066】

製造例 2

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン 60.5 g, ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 25.0 g ($1.69 \times 10^{-1} \text{ mol}$) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.200 g を仕込んだ。

10

20

30

40

50

次いで、エチルビニルエーテル 133.8 g (1.86 mol) を 3 時間かけて加えた。

その後、製造例 1 と同様にして、粗製物 151.8 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で 86.24 mm²/s、100 で 9.620 mm²/s であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例 1 と同様にして基油 2 を得た。収量は 92.4 g であった。

仕込みから推定される基油 2 の理論構造は、式 (X) より、(A) R^y = CH(CH₃)CH₂, m = 2、R^z = CH₃、(B) R^x = CH₂CH₃、(A) / (B) モル比 (k / p) = 1 / 10、k + p = 11 (平均値)、分子量の計算値は 896 である。

また、炭素 / 酸素モル比は、3.77 である。

【0067】

製造例 3

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、トルエン 60.5 g、トリエチレングリコールモノメチルエーテル 25.0 g (1.52 × 10⁻¹ mol) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.180 g を仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル 158.0 g (2.19 mol) を 2 時間 25 分かけて加えた。

その後製造例 1 と同様にして粗製物 174.7 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で 81.98 mm²/s、100 で 9.679 mm²/s であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例 1 と同様にして基油 3 を得た。収量は 93.0 g であった。

仕込みから推定される基油 3 の理論構造は、式 (X) より、(A) R^y = CH₂CH₂, m = 3、R^z = CH₃、(B) R^x = CH₂CH₃、(A) / (B) モル比 (k / p) = 1 / 13.4、k + p = 14.4 (平均値)、分子量の計算値は 1,157 である。

また、炭素 / 酸素モル比は、3.60 である。

【0068】

製造例 4

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン 60.5 g、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル 51.6 g (2.50 × 10⁻¹ mol) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.296 g を仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル 198.4 g (2.75 mol) を 3 時間 10 分かけて加えた。製造例 1 と同様にして粗製物 241.7 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で 83.13 mm²/s、100 で 9.755 mm²/s であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例 1 と同様にして基油 4 を得た。収量は 92.6 g であった。

仕込みから推定される基油 4 の理論構造は、式 (X) より、(A) R^y = CH(CH₃)CH₂, m = 3、R^z = CH₃、(B) R^x = CH₂CH₃、(A) / (B) モル比 (k / p) = 1 / 10、k + p = 11 (平均値)、分子量の計算値は 954 である。

また、炭素 / 酸素モル比は、3.71 である。

【0069】

製造例 5

10

20

30

40

50

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、トルエン 43 g, 2 - メトキシエタノール 6.09 g (8.00×10^{-2} mol モル) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.095 g を仕込んだ。

次いで、メトキシエチルビニルエーテル 102.1 g (1.00 mol) を 3 時間 35 分かけて加えた。

反応により発熱があるため、フラスコを氷水浴につけ反応液を 25 に保持した。反応終了後、反応液を 1 L 分液ポートに移し、10 質量% 水酸化ナトリウム水溶液を反応液がアルカリ性になるまで加えた。

その後、反応液を 1 L ナス型フラスコに移し、イオン交換樹脂を加えて攪拌し、中性にした。

この液をロータリーエバポレータを用いて減圧下に溶媒、水分及び軽質分を除去し、粗製物 106.4 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で $78.53 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、100 で $12.34 \text{ mm}^2/\text{s}$ であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g, 2 - メトキシエタノール 50 g 及び上記粗製物 68 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、水素圧を 3.0 MPaG とし昇温した。

160 で 3 時間保持したのち、室温まで冷却した。

昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、反応の進行により水素圧力の減少が認められた。

水素圧力が減少した場合、適時水素を加えオートクレーブ内を 3.0 MPaG とした。

オートクレーブ内を窒素置換したのち脱圧し、反応液を回収、ろ過して触媒をとり除いた。

ろ液をロータリーエバポレータで減圧下に処理して溶媒及び軽質分を除去し、基油 5 を得た。収量は 57.3 g であった。

仕込みから推定される基油 5 の理論構造は、式 (X) より (A) $R^y = \text{CH}_2\text{CH}_2$, $m = 1$, $R^z = \text{CH}_3$, (B) $p = 0$, $k = 12.5$ (平均値)、分子量の計算値は 1,277 である。

また、炭素 / 酸素モル比は 2.50 である。

【0070】

製造例 6

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン 60.5 g, ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル (平均分子量約 270) 50.0 g (1.85×10^{-1} mol) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.224 g を仕込んだ。次いで、エチルビニルエーテル 122.8 g (1.70 mol) を 1 時間 50 分かけて加えた。

その後、製造例 1 と同様にして粗製物 167.7 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で $67.23 \text{ mm}^2/\text{s}$, 100 で $8.991 \text{ mm}^2/\text{s}$ であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例 1 と同様にして基油 6 を得た。収量は 92.9 g であった。

仕込みから推定される基油 6 の理論構造は式 (X) より, (A) $R^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, $m = 4.1$ (平均値), $R^z = \text{CH}_3$, (B) $R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$, (A) / (B) モル比 (k/p) = 1/8.2, $k+p = 9.2$ (平均値)、分子量の計算値は 888 である。

また、炭素 / 酸素モル比は 3.62 である。

【0071】

10

20

30

40

50

製造例 7

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン 60.5 g, ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル (平均分子量約 320) 55.0 g ($1.72 \times 10^{-1} \text{mol}$) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.202 g を仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル 123.0 g (1.71mol) を 1 時間 50 分かけて加えた。

その後、製造例 1 と同様にして粗製物 172.6 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で $81.59 \text{mm}^2/\text{s}$, 100 で $10.50 \text{mm}^2/\text{s}$ であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例 1 と同様にして基油 7 を得た。収量は 93.3 g であった。

仕込みから推定される基油 7 の理論構造は式 (X) より, (A) $R^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, $m = 5.0$ (平均値), $R^z = \text{CH}_3$, (B) $R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$, (A) / (B) モル比 (k/p) = $1/8.9$, $k+p = 9.9$ (平均値)、分子量の計算値は 991 である。

また、炭素 / 酸素モル比は 3.60 である。

【0072】

製造例 8

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン 60.5 g, ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル (平均分子量約 390) 70.0 g ($1.79 \times 10^{-1} \text{mol}$) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.218 g を仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル 106.2 g (1.47mol) を 1 時間 35 分かけて加えた。

その後、製造例 1 と同様にして粗製物 168.8 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で $59.08 \text{mm}^2/\text{s}$, 100 で $8.930 \text{mm}^2/\text{s}$ であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例 1 と同様にして基油 8 を得た。収量は 92.9 g であった。

仕込みから推定される基油 8 の理論構造は式 (X) より, (A) $R^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, $m = 6.2$ (平均値), $R^z = \text{CH}_3$, (B) $R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$, (A) / (B) モル比 (k/p) = $1/7.2$, $k+p = 8.2$ (平均値)、分子量の計算値は 938 である。

また、炭素 / 酸素モル比は 3.50 である。

【0073】

製造例 9

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン 60.5 g, ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル (平均分子量約 440) 70.0 g ($1.59 \times 10^{-1} \text{mol}$) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.189 g を仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル 103.6 g (1.47mol) を 1 時間 30 分かけて加えた。

その後、製造例 1 と同様にして粗製物 167.2 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で $75.63 \text{mm}^2/\text{s}$, 100 で $10.75 \text{mm}^2/\text{s}$ であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例 1 と同様にして基油

10

20

30

40

50

9を得た。収量は93.0gであった。

仕込みから推定される基油9の理論構造は式(X)より、 $(A)R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 7.0$ (平均値)、 $R^z = CH_3$ 、 $(B)R^x = CH_2CH_3$ 、 $(A)/(B)$ モル比 $(k/p) = 1/8.2$ 、 $k+p = 9.2$ (平均値)、分子量の計算値は1,056である。

また、炭素/酸素モル比は3.51である。

【0074】

製造例10

1Lガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン60.6g、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル30.9g ($1.50 \times 10^{-1} \text{mol}$)及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体0.178gを仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル162.3g (2.25mol)を1時間44分かけて加えた。

その後、製造例1と同様にして粗製物189.4gを得た。

この粗製品の動粘度は40で257.3 mm^2/s 、100で20.03 mm^2/s であった。

次に、触媒調製例1で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン300g及び上記粗製物100gを入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで、水素置換したのち、製造例1と同様にして基油10を得た。収量は93.1gであった。

仕込みから推定される基油10の理論構造は式(X)より、 $(A)R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 3$ 、 $R^z = CH_3$ 、 $(B)R^x = CH_2CH_3$ 、 $(A)/(B)$ モル比 $(k/p) = 1/14$ 、 $k+p = 15$ (平均値)、分子量の計算値は1,242である。

また、炭素/酸素モル比は3.78である。

【0075】

製造例11

1Lガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン60.5g、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル(平均分子量約450)60.6g ($1.35 \times 10^{-1} \text{mol}$)及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体0.166gを仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル121.2g (1.68mol)を1時間20分かけて加えた。その後、製造例1と同様にして粗製物177.6gを得た。

この粗製品の動粘度は40で138.2 mm^2/s 、100で15.61 mm^2/s であった。

次に、触媒調製例1で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン300g及び上記粗製物100gを入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例1と同様にして基油11を得た。収量は93.7gであった。

仕込みから推定される基油11の理論構造は式(X)より、 $(A)R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 7.2$ (平均値)、 $R^z = CH_3$ 、 $(B)R^x = CH_2CH_3$ 、 $(A)/(B)$ モル比 $(k/p) = 1/11.4$ 、 $k+p = 12.4$ (平均値)、分子量の計算値は1,298である。

また、炭素/酸素モル比は3.58である。

【0076】

製造例12

1Lガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン60.5g、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル(平均分子量約640)76.6g ($1.20 \times 10^{-1} \text{mol}$)及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体0.148gを仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル108.2g (1.50mol)を1時間10分かけて加えた。

その後、製造例1と同様にして粗製物180.7gを得た。

この粗製品の動粘度は40 で152.1 mm²/s, 100 で18.36 mm²/sであった。

次に、触媒調製例1で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン300g及び上記粗製物100gを入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例1と同様にして基油12を得た。収量は94.9gであった。

仕込みから推定される基油12の理論構造は式(X)より、(A) R^y = CH(CH₃)CH₂, m = 10.5 (平均値), R^z = CH₃, (B) R^x = CH₂CH₃, (A)/(B)モル比(k/p) = 1/11.5, k+p = 12.5 (平均値)、分子量の計算値は1,497である。

10

また、炭素/酸素モル比は3.50である。

【0077】

製造例13

1Lガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン60.5g, ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル(平均分子量約915)112.9g(1.23 × 10⁻¹ mol)及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体0.148gを仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル72.1g(1.00 mol)を50分かけて加えた。その後、製造例1と同様にして粗製物178.6gを得た。

この粗製品の動粘度は40 で121.8 mm²/s, 100 で18.54 mm²/sであった。

20

次に、触媒調製例1で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン300g及び上記粗製物100gを入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例1と同様にして基油13を得た。収量は95.4gであった。

仕込みから推定される基油13の理論構造は式(X)より、(A) R^y = CH(CH₃)CH₂, m = 15.0 (平均値), R^z = CH₃, (B) R^x = CH₂CH₃, (A)/(B)モル比(k/p) = 1/7.1, k+p = 8.1 (平均値)、分子量の計算値は1,441である。

また、炭素/酸素モル比は3.31である。

【0078】

30

製造例14

1Lガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン60.5g, ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル(平均分子量約1250)149.2g(1.19 × 10⁻¹ mol)及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体0.148gを仕込んだ。

次いで、反応液温度を25 に保ちながらエチルビニルエーテル36.1g(0.50 mol)を50分かけて加えた。

その後、製造例1と同様にして粗製物179.4gを得た。

この粗製品の動粘度は40 で121.5 mm²/s, 100 で20.88 mm²/sであった。

次に、触媒調製例1で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン300g及び上記粗製物100gを入れた。

40

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例1と同様にして基油14を得た。収量は96.2gであった。

仕込みから推定される基油14の理論構造は式(X)より、(A) R^y = CH(CH₃)CH₂, m = 21.0 (平均値), R^z = CH₃, (B) R^x = CH₂CH₃, (A)/(B)モル比(k/p) = 1/3.2, k+p = 4.2 (平均値)分子量の計算値は1,508である。

また、炭素/酸素モル比は3.13である。

【0079】

製造例15

50

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、テトラヒドロフラン 60.5 g、ネオペンチルグリコール 25.5 g ($2.45 \times 10^{-1} \text{mol}$) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.579 g を仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル 176.7 g (2.45mol) を 2 時間 35 分かけて加えた。

反応により発熱があるため、フラスコを氷水浴につけ反応液を 25 に保持した。

その後、反応液に 5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 50 mL を加えて反応を停めたのち、イソオクタン 100 g を加え、ロータリーエバポレータを用いて減圧下に反応溶媒のテトラヒドロフランを除去した。

次いで、反応液を 1 L 分液ポートに移し下層を除去し、蒸留水 100 mL で 4 回洗浄したのち、ロータリーエバポレータを用いて減圧下に溶媒及び軽質分を除去し、粗製物 155.8 g を得た。

この粗製品の動粘度は 40 で $95.17 \text{mm}^2/\text{s}$ 、100 で $9.868 \text{mm}^2/\text{s}$ であった。

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、製造例 1 と同様にして基油 15 を得た。収量は 88.9 g であった。

仕込みから推定される基油 15 の理論構造は式 (II)、式 (III) より、 $R^c = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ 、 $R^d = \text{CHCH}_2$ 、 $R^e = R^5 = R^6 = R^7 = \text{H}$ 、 $n = 0$ 、 $R^9 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、1 分子中の b の合計は 8 (平均値)、 $a = 1$ 、 $c = 1$ 、 $d = 2$ であり分子量の計算値は 737 である。

また、炭素 / 酸素モル比は 4.10 である。

【0080】

製造例 16

1 L ガラス製セパラブルフラスコに、イソオクタン 50.6 g、エタノール 13.8 g ($3.00 \times 10^{-1} \text{mol}$) 及び三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.355 g を仕込んだ。

次いで、エチルビニルエーテル 216.3 g (3.00mol) を 3 時間かけて加えた。

反応により発熱があるため、フラスコを氷水浴につけ反応液を 25 に保持した。

全てのモノマーを加え終えてから更に 20 分攪拌を継続した後、エチレングリコールを 19.6 g ($3.16 \times 10^{-1} \text{mol}$) を加え、5 分間攪拌した。

ロータリーエバポレータを用いて溶媒及び脱離したエタノールを留去した後、反応液にイソオクタン 50 g を加えて 2 L 洗浄槽に移し、3 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 200 mL、次いで蒸留水 200 mL で 6 回洗浄した。

この洗浄液をロータリーエバポレータを用いて減圧下に溶媒及び軽質分を除去し、粗製物 207.8 g を得た。

【0081】

次に、触媒調製例 1 で調製した触媒入りオートクレーブを開放し、液層をデカンテーションで除去したのち、イソオクタン 300 g 及び上記粗製物 100 g を入れた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換したのち、水素圧を 3.0 MPaG とし昇温した。

160 で 6 時間保持したのち、室温まで冷却した。

昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、反応の進行により水素圧力の減少が認められた。

水素圧力が減少した場合、適時水素を加えオートクレーブ内を 3.0 MPaG とした。

オートクレーブ内を窒素置換したのち脱圧し、反応液を回収、ろ過して触媒をとり除いた。

ろ液をロータリーエバポレータで減圧下に処理して溶媒及び軽質分を除去し、末端に水

10

20

30

40

50

酸基を有するポリビニルエーテル粗製物 92.3 g を得た。

【0082】

30 mL ナス型フラスコに水素化ナトリウム（油性、60～72%）0.80 g を入れ、ヘキサンで洗浄して油分を取り除き、上記の末端に水酸基を有するポリビニルエーテル粗製物 73.8 g を加えた。

添加とともに発泡が認められ、水素化ナトリウムは溶解した。

この溶液を 200 mL オートクレーブに移し、トリエチレングリコールジメチルエーテル 30 mL とプロピレンオキシド 23.2 g ($4.00 \times 10^{-1} \text{ mol}$) を加え、昇温した。

110 で 8 時間保持した後、室温まで冷却した。

昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、反応の進行により圧力の減少が認められた。

【0083】

300 mL ナス型フラスコに水素化ナトリウム（油性、60～72%）5.20 g を入れ、ヘキサンで洗浄して油分を取り除いた後、トリエチレングリコールジメチルエーテル 40 mL と上記の重合液を加えた。

重合液の添加とともに発泡が認められた。

次いで、ヨウ化メチル 28.4 g ($2.00 \times 10^{-1} \text{ mol}$) を 2 時間 30 分かけて加えた。

すべてのヨウ化メチルを加え終えてから 3 時間攪拌を継続した後、少量のエタノールを加えて発泡がないことを確認後、イソオクタン 60 mL を加え、500 mL の分液ロートに移した。

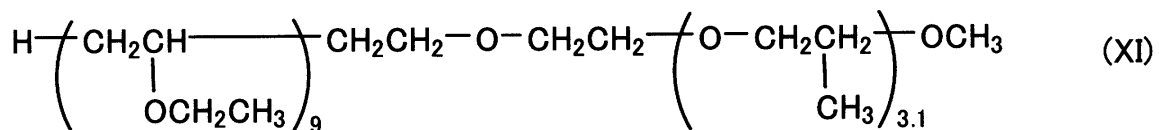
純水 60 mL で 10 回洗浄後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に溶媒を除去し、基油 16 を得た。収量は 93.2 g であった。

仕込み及び最終生成物の収量から推定される基油 16 の平均的な理論構造式は式 (XI) であり、分子量の計算値は 932 である。

また、炭素 / 酸素モル比は 3.57 である。

【0084】

【化9】



【0085】

なお、下記各性能は下記の方法で測定、評価した。

1. 動粘度

JIS K 2283 に準拠して試料油の 100 の動粘度と 40 の動粘度を測定した。

2. 粘度指数

JIS K 2283 に準拠し、得られた上記の動粘度から、粘度指数を求めた。

3. 流動点

JIS K 2269 に準拠して測定した。

4. 冷媒との相溶性試験

冷媒として二酸化炭素を用いて、JIS K 2211「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して各試料油の冷媒相溶性を評価した。

より具体的には、冷媒に対して、各試料油が 10、20、30 質量% になるように配合し、-50 から 20 まで徐々に温度を上げ、分離又は白濁した温度を測定した。

表 1 において、「20<」は 20 において分離又は白濁が見られないことを示す。

5. 摩耗試験

二酸化炭素雰囲気にした密閉ブロックオンリング試験機を用い、以下の条件で摩耗実験を行いブロック摩耗巾を測定した。

荷重：100N、回転数：1000rpm、試験時間：20分、温度：50℃、冷媒（二酸化炭素）の分圧：1MPa、ブロック/リング：A4032/モニクロ鉄

6. 貯蔵安定性試験

- 5 で5日間貯蔵後のスラッジ析出の有無を評価した。

【0086】

実施例1～16、比較例1、2

実施例1～16として、それぞれ製造例1～16で得られた基油1～16を用い、比較例1として、市販のポリアルキレングリコール（PAG油）〔出光興産（株）製、商品名：ダフニーハーメチックオイルPS〕を用い、比較例2として市販のポリアルキレングリコール（PAG油）〔出光興産（株）製、商品名：ダフニーハーメチックオイルPZ100S〕を用いた。

それぞれについて、動粘度（40℃、100℃）、粘度指数、流動点、及び相溶性を測定した。

その結果を表1及び表2に示す。

【0087】

【表1】

表 1

	潤滑油	動粘度mm ² /s		粘度指数	流動点(℃)	相溶性(℃)		
		@40℃	@100℃			油10質量%	油20質量%	油30質量%
実施例1	基油1	65.27	8.758	107	-40.0	11.2	17.1	17.1
実施例2	基油2	73.17	9.352	104	-37.5	8.6	13.5	20<
実施例3	基油3	69.91	9.351	111	-40.0	5.5	9.6	20<
実施例4	基油4	71.51	9.433	109	-40.0	5.2	10.6	20<
実施例5	基油5	69.99	11.47	158	-47.5	4.0	8.8	20<
実施例6	基油6	61.16	8.955	123	-40.0	0.2	5.7	20<
実施例7	基油7	75.09	10.46	124	-45.0	-7.0	-8.0	20<
実施例8	基油8	58.52	9.359	141	-47.5	-11.8	-5.0	6.7
実施例9	基油9	71.75	10.92	142	-42.5	-24.5	-10.1	20<
実施例15	基油15	92.81	10.37	92	-32.5	4.2	11.9	20<
実施例16	基油16	71.43	9.513	111	-37.5	5.6	10.2	20<
比較例1	市販油1	47.49	10.41	215	-52.5	分離	分離	分離

【0088】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	潤滑油	動粘度 mm^2/s		粘度 指数	流動点 ($^{\circ}\text{C}$)	相溶性 ($^{\circ}\text{C}$)		
		@ 40°C	@ 100°C			油 1 0 質量%	油 2 0 質量%	油 3 0 質量%
		実施例 1 0	基油 1 0			234.6	20.10	99
実施例 1 1	基油 1 1	135.9	16.29	128	-37.5	分離	20<	20<
実施例 1 2	基油 1 2	151.6	19.10	143	-35.0	-50	-50	20<
実施例 1 3	基油 1 3	118.5	18.54	176	-45.0	分離	-49.0	-40.3
実施例 1 4	基油 1 4	96.17	17.10	194	-42.5	分離	-50.0	-50.0
比較例 2	市販油 2	104.9	20.10	217	-42.5	分離	分離	分離

【0089】

表 1 には、実施例及び比較例のうち、100 動粘度が $10\text{mm}^2/\text{s}$ 前後の基油の物性値を示す。実施例 1 ~ 9、15、16 の本発明の基油は、比較例 1 の P A G 油と比較して、何れも相溶性がよい。

本発明のこれらの基油は、特にカーエアコン用潤滑油に適している。

表 2 には、実施例及び比較例のうち、100 動粘度が $20\text{mm}^2/\text{s}$ 前後の基油の物性値を示す。

実施例 1 0 ~ 1 4 の本発明の基油は、比較例 2 の P A G 油と比較して、何れも相溶性がよい。

本発明のこれらの基油は、特にショーケースや自動販売機及び給湯器用潤滑油に適している。

【0090】

実施例 1 7 ~ 2 2、比較例 3 ~ 5

実施例 1 7 ~ 2 2、比較例 3 ~ 5 として、それぞれ製造例 4、9、12 及び 13 で得られた基油 4、9、12 及び 13、下記の有機カルボン酸金属塩、溶解助剤、極圧剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、消泡剤を用い、得られた潤滑油について、性能評価を行なった。

その結果を表 3 に示す。

1. 潤滑性向上剤：有機カルボン酸金属塩

オレイン酸カリウム (A 1)、オレイン酸ナトリウム (A 2)、ラウリン酸リチウム (A 3)、オレイン酸カルシウム (A 4)、オレイン酸鉄 (A 5)、オレイン酸鉛 (A 6)

2. 溶解助剤：ジプロピレングリコール (B 1)

3. 極圧剤：トリクレジルホスフェート (C 1)

4. 酸捕捉剤： C_{14} - オレフィンオキサイド (D 1)

5. 酸化防止剤：2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール (E 1)

6. 消泡剤：シリコン系消泡剤 (F 1)

【0091】

10

20

30

40

【 表 3 】

表 3

潤滑油No.	実施例17 潤滑油1	実施例18 潤滑油2	実施例19 潤滑油3	実施例20 潤滑油4	実施例21 潤滑油5	実施例22 潤滑油6	比較例3 潤滑油7	比較例4 潤滑油8	比較例5 潤滑油9
4	96.4				96.4	96.4	96.4	96.4	96.4
9		96.4							
12			96.4						
13				96.4					
A1	0.1	0.1	0.1	0.1					
A2					0.1				
A3						0.1			
A4							0.1		
A5								0.1	
A6									0.1
B1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
F1	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
ブロッック摩耗量(mm)	0.9	0.9	0.9	0.9	1.1	1.2	-	-	-
貯蔵安定性試験	析出無	析出無	析出無	析出無	析出無	析出無	析出有	析出有	析出有

配合量
(質量%)

【 0 0 9 2 】

表 1 ~ 3 から、本発明の潤滑油は、冷媒としての自然系冷媒との相溶性に優れるとともに、潤滑性能、特に耐摩耗性、更には貯蔵安定性に優れている。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 3 】

本発明の潤滑油及び自然系冷媒を使用することによって、本発明の冷凍装置は、圧縮型冷凍機としての冷凍システム、空調システム、カーエアコンシステム、ショーケース、給

10

20

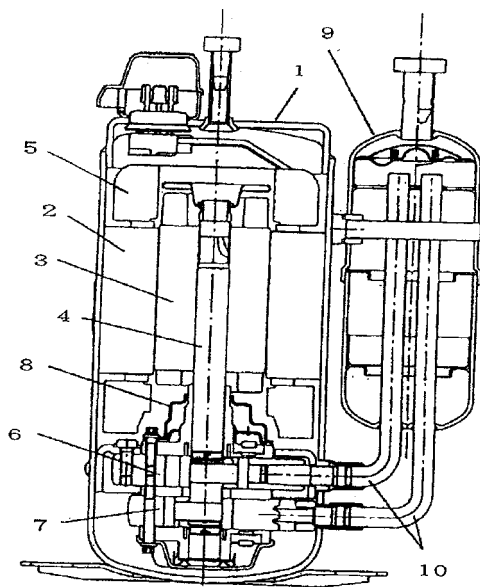
30

40

50

湯機、自動販売機、冷蔵庫等コンプレッサー型式の圧縮型冷凍機として有効に利用できる。
。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 0 M	129/42 (2006.01)	C 1 0 M	129/42
C 1 0 M	129/52 (2006.01)	C 1 0 M	129/52
C 1 0 N	10/02 (2006.01)	C 1 0 N	10:02
C 1 0 N	20/02 (2006.01)	C 1 0 N	20:02
C 1 0 N	20/04 (2006.01)	C 1 0 N	20:04
C 1 0 N	30/00 (2006.01)	C 1 0 N	30:00 A
C 1 0 N	30/06 (2006.01)	C 1 0 N	30:00 Z
C 1 0 N	40/30 (2006.01)	C 1 0 N	30:06
		C 1 0 N	40:30

(56)参考文献 特開2001-011480(JP,A)
 特開2001-003072(JP,A)
 国際公開第01/012763(WO,A1)
 国際公開第00/053704(WO,A1)
 国際公開第96/011246(WO,A1)
 特開平06-240278(JP,A)
 特開平06-240279(JP,A)
 国際公開第01/019875(WO,A1)
 国際公開第01/002521(WO,A1)
 国際公開第95/015367(WO,A1)
 国際公開第93/024435(WO,A1)
 特開平10-147682(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 M 1 0 7 / 2 4
 C 1 0 M 1 0 7 / 3 4
 C 1 0 M 1 2 9 / 4 0
 C 1 0 M 1 2 9 / 4 2
 C 1 0 M 1 2 9 / 5 2