

(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  
2024年5月23日(23.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/106516 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 105/38 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)  
C09K 5/04 (2006.01) C10N 40/30 (2006.01)  
C10M 107/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/041343

(22) 国際出願日: 2023年11月16日(16.11.2023)

(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 2022-185131 2022年11月18日(18.11.2022) JP

(71) 出願人: E N E O S 株式会社 (ENEOS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP). ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES,

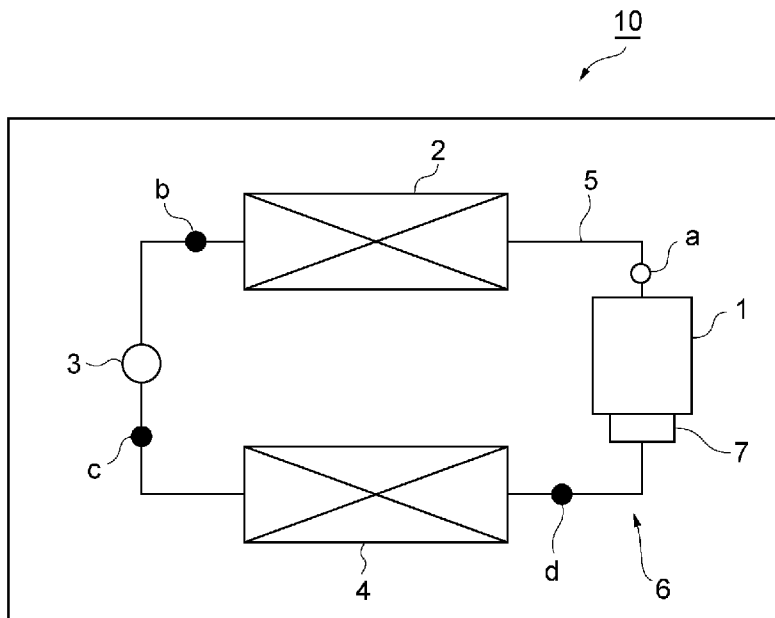
LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田1丁目13番1号大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 水谷 祐也 (MIZUTANI Yuya); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 岡崎 素也 (OKAZAKI Motoya); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 尾形 英俊 (OGATA Hidetoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 川口 昌輝 (KAWAGUCHI Masaki); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 慧 (GOTO Satoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: WORKING FLUID COMPOSITION AND REFRIGERATOR

(54) 発明の名称: 作動流体組成物及び冷凍機

[図1]



(57) Abstract: A working fluid composition containing a refrigeration oil and a refrigerant that contains trans-1,2-difluoroethylene (HFO-1132(E)) and 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf), wherein the refrigerant fraction of the working fluid composition is 80 mass% or less at 80 ° C and 2.5 MPa, and the refrigeration oil contains: at least one base oil selected from the group consisting of polyol esters and polyvinyl ethers; a carbodiimide-based acid scavenger; and a phenolic oxidation inhibitor.



WO 2024/106516 A1

(74) 代理人:長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 冷凍機油と、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (E)) 及び 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) を含む冷媒と、を含有する作動流体組成物であって、80℃、2.5MPaにおける作動流体組成物の冷媒分率が80質量%以下であり、冷凍機油が、ポリオールエステル及びポリビニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種の基油と、カルボジイミド系酸捕捉剤と、フェノール系酸化防止剤と、を含む、作動流体組成物。

## 明 細 書

**発明の名称**： 作動流体組成物及び冷凍機

### 技術分野

[0001] 本発明は、作動流体組成物及び冷凍機に関する。

### 背景技術

[0002] 地球温暖化防止のため、環境への負担が少ない低GWPの冷媒を用いた冷凍機（冷凍装置、空調装置等）の開発は、ますます重要性を増している。従来、家庭用エアコン又は車載用エアコンにおいてはR404A、R134a等の飽和フッ化炭化水素冷媒が使用されているが、近年では、飽和フッ化炭化水素冷媒を代替可能な冷媒として、HFO-1234yfのような不飽和フッ化炭化水素冷媒を使用した冷凍機の検討が進められている（例えば特許文献1参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-255966号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 冷媒は、冷凍機内において、摺動部材を潤滑するための冷凍機油と共存しており、いわゆる作動流体組成物の状態で存在している。この作動流体組成物の特性は冷凍機の特性に影響を与えるものであり、冷媒と冷凍機油とを適切に組み合わせることにより、所望の特性を有する作動流体組成物を設計することが重要となる。

[0005] 本発明の一側面は、新規な作動流体組成物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

[0006] 本発明者らは、特定の基油及び添加剤を含有する冷凍機油と、トランス-1,2-ジフルオロエチレン（HFO-1132（E））及び2,3,3,3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）を含む冷媒とを組み

合わせ、添加剤が特定の条件を満たし、かつ冷媒分率が特定の範囲となるような新規な作動流体組成物を完成させた。また、本発明者らは、この新規な作動流体組成物が、一側面において、冷媒としてHFO-1234yf単体を用いた作動流体組成物に比べて、同じ温度・圧力条件において冷媒溶解粘度を高くし得ること、及び、特定の基油及び添加剤を含有する冷凍機油以外の冷凍機油を用いた場合に比べて、安定性に優れることを見出した。

[0007] 本発明は、以下の側面を含む。

[1] 冷凍機油と、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (E)) 及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) を含む冷媒と、を含有する作動流体組成物であって、80℃、2.5MPaにおける作動流体組成物の冷媒分率が80質量%以下であり、冷凍機油が、ポリオールエステル及びポリビニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種の基油と、カルボジイミド系酸捕捉剤と、フェノール系酸化防止剤と、を含む、作動流体組成物。

[2] 80℃、2.5MPaにおける作動流体組成物の冷媒溶解粘度が $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である、[1]に記載の作動流体組成物。

[3] 油分率10～30質量%における作動流体組成物の二層分離温度が-30℃以下である、[1]又は[2]に記載の作動流体組成物。

[4] 冷凍機油がリン含有摩耗防止剤を含有しない、[1]～[3]のいずれかに記載の作動流体組成物。

[5] 基油が、ポリオールエステルを含み、ポリオールエステルが、多価アルコールと脂肪酸とのエステルを含む、[1]～[4]のいずれかに作動流体組成物。

[6] 圧縮機と、凝縮器と、膨張機構と、蒸発器とを有する冷媒循環システムを備える冷凍機であって、冷媒循環システム内に、[1]～[5]のいずれかに記載の作動流体組成物が充填されている、冷凍機。

## 発明の効果

[0008] 本発明の一側面によれば、新規な作動流体組成物を提供することができる

。この新規な作動流体組成物は、一側面において、冷媒としてH F O - 1 2 3 4 y f 単体を用いた作動流体組成物に比べて、同じ温度・圧力条件において冷媒溶解粘度を高くし得るとともに、特定の基油及び添加剤を含有する冷凍機油以外の冷凍機油を用いた場合に比べて、安定性に優れる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]冷凍機の一実施形態を示す模式図である。

[図2]H F O - 1 1 3 2 ( E ) 及びH F O - 1 2 3 4 y f の混合冷媒におけるH F O - 1 1 3 2 ( E ) 分率と、当該混合冷媒の沸点との関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面を適宜参照しながら、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0011] 本発明の一実施形態は、冷凍機油と、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (H F O - 1 1 3 2 ( E ) ) 及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 y f ) を含む冷媒と、を含有する作動流体組成物である。

[0012] 冷凍機油は、基油と、カルボジイミド系酸捕捉剤と、フェノール系酸化防止剤と、を含む。

[0013] 基油は、ポリオールエステル及びポリビニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種である。ポリオールエステルは、多価アルコールと脂肪酸とのエステルを含む。脂肪酸は、好ましくは飽和脂肪酸である。脂肪酸の炭素数は、好ましくは4~20、より好ましくは4~18、更に好ましくは4~9、特に好ましくは5~9である。ポリオールエステルは、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化されずに水酸基のまま残っている部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、また部分エステルと完全エステルとの混合物であってもよい。ポリオールエステルの水酸基価は、好ましくは10 mg KOH/g以下、より好ましくは5 mg KOH/g以下、更に好ましくは3 mg KOH/g以下で

ある。

- [0014] ポリオールエステルを構成する脂肪酸のうち、炭素数4～20の脂肪酸の割合は、好ましくは20～100モル%、より好ましくは50～100モル%、更に好ましくは70～100モル%、特に好ましくは90～100モル%である。
- [0015] 炭素数4～20の脂肪酸としては、具体的には、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸及びイコサン酸が挙げられる。これらの脂肪酸は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。脂肪酸は、好ましくは $\alpha$ 位及び/又は $\beta$ 位に分岐を有する脂肪酸であり、より好ましくは、2-メチルプロパン酸、2-メチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸及び2-エチルヘキサデカン酸から選ばれ、更に好ましくは、2-メチルプロパン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸から選ばれる。
- [0016] 脂肪酸は、これらの脂肪酸のうち、好ましくは炭素数4～9の分岐脂肪酸を含む。脂肪酸に占める炭素数4～9の分岐脂肪酸の割合は、好ましくは20～100モル%、より好ましくは50～100モル%、更に好ましくは70～100モル%、特に好ましくは90～100モル%である。
- [0017] 脂肪酸は、炭素数4～20の脂肪酸以外の脂肪酸を含んでいてもよい。炭素数4～20の脂肪酸以外の脂肪酸は、例えば炭素数21～24の脂肪酸であってよい。炭素数21～24の脂肪酸は、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸等であってよく、直鎖状であっても分岐状であってもよい。
- [0018] ポリオールエステルを構成する多価アルコールは、好ましくは2～6個の水酸基を有する多価アルコールである。多価アルコールの炭素数は、好ましくは4～12、より好ましくは5～10である。多価アルコールは、好まし

くは、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、トリメチロールブタン、ジエー（トリメチロールプロパン）、トリー（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのヒンダードアルコールであり、冷媒との相溶性及び加水分解安定性に特に優れることから、より好ましくは、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、又はペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとの混合アルコールである。

[0019] ポリオールエステルは、コンプレックスエステルを含んでもよい。コンプレックスエステルは、例えば以下の（C 1）又は（C 2）の方法で合成されるコンプレックスエステルであってよい。

（C 1）多価アルコールと多塩基酸とのモル比を調整して、多塩基酸のカルボキシル基の一部がエステル化されずに残存するエステル中間体を合成し、次いでその残存するカルボキシル基を一価アルコールでエステル化する方法

（C 2）多価アルコールと多塩基酸とのモル比を調整して、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化されずに残存するエステル中間体を合成し、次いでその残存する水酸基を一価脂肪酸でエステル化する方法

[0020] 上記（C 1）の方法により得られるコンプレックスエステルは、冷凍機油としての使用時に加水分解に伴う強い酸の生成を抑制できるため、上記（C 2）の方法により得られるコンプレックスエステルに比べて安定性の点で優れる傾向にある。そのため、コンプレックスエステルは、好ましくは、安定性のより高い上記（C 1）の方法により得られるコンプレックスエステルである。

[0021] コンプレックスエステルは、好ましくは、2～4個の水酸基を有する多価アルコールから選ばれる少なくとも一種と、炭素数6～12の多塩基酸から選ばれる少なくとも一種と、炭素数4～18の一価アルコール及び炭素数2～12の一価脂肪酸から選ばれる少なくとも一種とから合成されるエステルである。

[0022] 2～4個の水酸基を有する多価アルコールとしては、ネオペンチルグリコ

ール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。2～4個の水酸基を有する多価アルコールは、コンプレックスエステルを基油として用いたときに好適な粘度を確保し、良好な低温特性を得られる観点から、好ましくは、ネオペンチルグリコール及びトリメチロールプロパンから選ばれ、幅広く粘度調整のできる観点から、より好ましくはネオペンチルグリコールである。

[0023] 潤滑性に優れる観点から、コンプレックスエステルを構成する多価アルコールは、好ましくは、2～4個の水酸基を有する多価アルコールに加えて、ネオペンチルグリコール以外の炭素数2～10の二価アルコールを更に含有してもよい。ネオペンチルグリコール以外の炭素数2～10の二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-ペンタンジオール等が挙げられる。当該二価アルコールは、基油の特性に優れる観点から、好ましくはブタンジオールである。ブタンジオールとしては、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオールなどが挙げられる。ブタンジオールは、良好な特性が得られる観点から、好ましくは1,3-ブタンジオール及び1,4-ブタンジオールから選ばれる。ネオペンチルグリコール以外の炭素数2～10の二価アルコールの量は、2～4個の水酸基を有する多価アルコール1モルに対して、好ましくは1.2モル以下、より好ましくは0.8モル以下、更に好ましくは0.4モル以下である。

[0024] 炭素数6～12の多塩基酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。当該多塩基酸は、合成されたエステルの特性のバランスに優れ、入手が容易である観点から、好ましくはアジピン酸及びセバシン酸から選ばれ、より好ましくはアジピン酸である。炭素数6～12の多塩基酸の量は、2～4個の水酸基を有する多価アルコール1モルに対して、好ましくは0.4モル

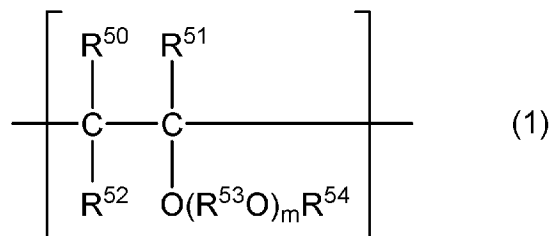
～4モル、より好ましくは0.5モル～3モル、更に好ましくは0.6モル～2.5モルである。

[0025] 炭素数4～18の一価アルコールとしては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ドデカノール、オレイルアルコールなどの一価脂肪族アルコールが挙げられる。これらの一価アルコールは、直鎖状であっても分岐状であってもよい。炭素数4～18の一価アルコールは、特性のバランスの点から、好ましくは炭素数6～10の一価アルコールであり、より好ましくは炭素数8～10の一価アルコールである。当該一価アルコールは、合成されたコンプレックスエステルの低温特性が良好になる観点から、更に好ましくは2-エチルヘキサノール及び3,5,5-トリメチルヘキサノールから選ばれる。

[0026] 炭素数2～12の一価脂肪酸としては、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸などが挙げられる。これらの一価脂肪酸は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。炭素数2～12の一価脂肪酸は、好ましくは炭素数8～10の一価脂肪酸であり、これらの中でも低温特性の観点から、より好ましくは2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸である。

[0027] ポリビニルエーテルは、下記式(1)で表される構造単位を有する。

[化1]



式(1)中、 $\text{R}^{50}$ 、 $\text{R}^{51}$ 及び $\text{R}^{52}$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭化水素基を表し、 $\text{R}^{53}$ は2価の炭化水素基又は2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を表し、 $\text{R}^{54}$ は炭化水素基を表し、 $m$ は0以上の整数を表す。 $m$ が2以上である場合には、複数の $\text{R}^{53}$ は互いに同一で

も異なってもよい。

[0028]  $R^{50}$ 、 $R^{51}$ 及び $R^{52}$ で表される炭化水素基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、また、好ましくは8以下、より好ましくは7以下、更に好ましくは6以下である。 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ 及び $R^{52}$ の少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ 及び $R^{52}$ の全てが水素原子であることがより好ましい。

[0029]  $R^{53}$ で表される2価の炭化水素基及びエーテル結合酸素含有炭化水素基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは6以下である。 $R^{53}$ で示される2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基は、例えばエーテル結合を形成する酸素を側鎖に有する炭化水素基であってもよい。

[0030]  $R^{54}$ は、好ましくは炭素数1~20の炭化水素基である。この炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アリール基、アリールアルキル基などが挙げられる。当該炭化水素基は、好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基である。

[0031]  $m$ は、好ましくは0以上、より好ましくは1以上、更に好ましくは2以上であり、また、好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは16以下である。ポリビニルエーテルを構成する全構造単位における $m$ の平均値は、好ましくは0~10である。

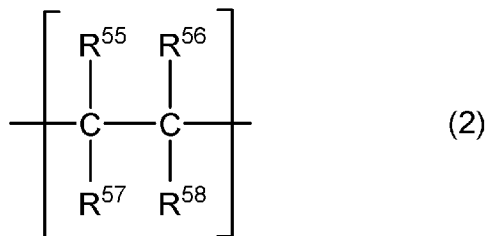
[0032] ポリビニルエーテルは、式(1)で表される構造単位から選ばれる一種で構成される単独重合体であってもよく、式(1)で表される構造単位から選ばれる二種以上で構成される共重合体であってもよく、式(1)で表される構造単位と他の構造単位とで構成される共重合体であってもよい。ポリビニルエーテルが共重合体であることにより、冷凍機油の冷媒との相溶性を満足しつつ、潤滑性、絶縁性、吸湿性等を一層向上させることができる。この際、原料となるモノマーの種類、開始剤の種類、共重合体における構造単位の比率等を適宜選択することにより、上記の冷凍機油の諸特性を所望のものとする。

することが可能となる。共重合体は、ブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであってもよい。

[0033] ポリビニルエーテルが共重合体である場合、当該共重合体は、好ましくは上記式(1)で表され且つR<sup>54</sup>が炭素数1~3のアルキル基である構造単位(1-1)と、上記式(1)で表され且つR<sup>54</sup>が炭素数3~20のアルキル基である構造単位(1-2)と、を有する。構造単位(1-2)におけるR<sup>54</sup>の炭素数は、好ましくは3~10、更に好ましくは3~8である。構造単位(1-1)におけるR<sup>54</sup>は特に好ましくはエチル基であり、構造単位(1-2)におけるR<sup>54</sup>は、特に好ましくはイソブチル基である。ポリビニルエーテルが上記の構造単位(1-1)及び(1-2)を有する共重合体である場合、構造単位(1-1)と構造単位(1-2)とのモル比は、好ましくは5:95~95:5、より好ましくは20:80~90:10、更に好ましくは70:30~90:10である。当該モル比が上記範囲内であると、冷媒との相溶性をより向上させることができ、かつ吸湿性を低くすることができる傾向にある。

[0034] ポリビニルエーテルは、上記式(1)で表される構造単位のみで構成されるものであってもよいが、下記式(2)で表される構造単位を更に有する共重合体であってもよい。この場合、共重合体はブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであってもよい。

[化2]

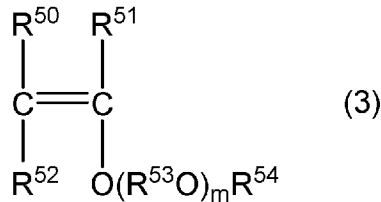


式(2)中、R<sup>55</sup>~R<sup>58</sup>は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表す。

[0035] ポリビニルエーテルは、例えば、式(1)で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーの重合、又は、式(1)で表される構造単位に対

応するビニルエーテル系モノマーと式（２）で表される構造単位に対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとの共重合により製造される。式（１）で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーとしては、下記式（３）で表されるモノマーが好適である。

[化3]

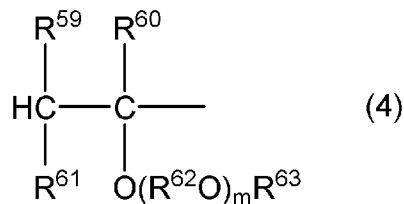


式（３）中、 $\text{R}^{50}$ 、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$ 、 $\text{R}^{54}$ 及び $m$ は、それぞれ式（１）中の $\text{R}^{50}$ 、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$ 、 $\text{R}^{54}$ 及び $m$ と同一の定義内容を示す。

[0036] ポリビニルエーテルは、好ましくは、以下の末端構造（Ⅰ）又は（ⅠⅠ）を有する。

[0037] （Ⅰ）一方の末端が、式（４）又は（５）で表され、かつ他方の末端が式（６）又は（７）で表される構造。

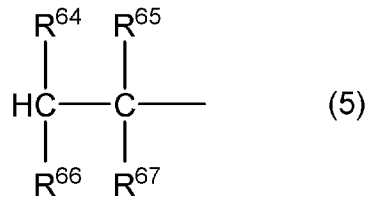
[0038] [化4]



式（４）中、 $\text{R}^{59}$ 、 $\text{R}^{60}$ 及び $\text{R}^{61}$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示し、 $\text{R}^{62}$ は炭素数１～１０の２価の炭化水素基又は２価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 $\text{R}^{63}$ は炭素数１～２０の炭化水素基を示し、 $m$ は式（１）中の $m$ と同一の定義内容を示す。 $m$ が２以上の場合には、複数の $\text{R}^{62}$ は互いに同一でも異なってもよい。

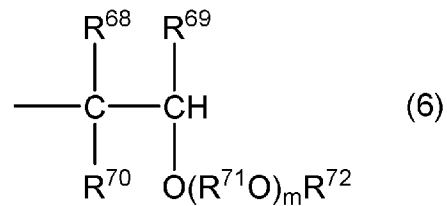
[0039]

[化5]



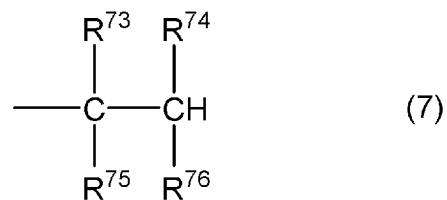
式(5)中、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 及び $R^{67}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。

[0040] [化6]



式(6)中、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 及び $R^{70}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{71}$ は炭素数1～10の2価の炭化水素基又は2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 $R^{72}$ は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $m$ は式(1)中の $m$ と同一の定義内容を示す。 $m$ が2以上の場合には、複数の $R^{71}$ は互いに同一でも異なっていてもよい。

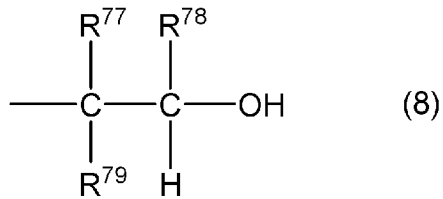
[0041] [化7]



式(7)中、 $R^{73}$ 、 $R^{74}$ 、 $R^{75}$ 及び $R^{76}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。

[0042] (11) 一方の末端が上記式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が下記式(8)で表される構造。

[化8]



式(8)中、 $\text{R}^{77}$ 、 $\text{R}^{78}$ 及び $\text{R}^{79}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示す。

[0043] このようなポリビニルエーテルの中でも、以下に挙げる(P1)、(P2)、(P3)、(P4)及び(P5)のポリビニルエーテルが基油として特に好適である。

(P1) 一方の末端が式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が式(6)又は(7)で表される構造を有し、式(1)における $\text{R}^{50}$ 、 $\text{R}^{51}$ 及び $\text{R}^{52}$ がいずれも水素原子、 $m$ が0～4の整数、 $\text{R}^{53}$ が炭素数2～4の2価の炭化水素基、 $\text{R}^{54}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(P2) 式(1)で表される構造単位のみを有するものであって、一方の末端が式(4)で表され、かつ他方の末端が式(6)で表される構造を有し、式(1)における $\text{R}^{50}$ 、 $\text{R}^{51}$ 及び $\text{R}^{52}$ がいずれも水素原子、 $m$ が0～4の整数、 $\text{R}^{53}$ が炭素数2～4の2価の炭化水素基、 $\text{R}^{54}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(P3) 一方の末端が式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が式(8)で表される構造を有し、式(1)における $\text{R}^{50}$ 、 $\text{R}^{51}$ 及び $\text{R}^{52}$ がいずれも水素原子、 $m$ が0～4の整数、 $\text{R}^{53}$ が炭素数2～4の2価の炭化水素基、 $\text{R}^{54}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(P4) 式(1)で表される構造単位のみを有するものであって、一方の末端が式(5)で表され、かつ他方の末端が式(8)で表される構造を有し、式(1)における $\text{R}^{50}$ 、 $\text{R}^{51}$ 及び $\text{R}^{52}$ がいずれも水素原子、 $m$ が0～4の整数、 $\text{R}^{53}$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基、 $\text{R}^{54}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(P5) 上記(P1)、(P2)、(P3)及び(P4)のいずれかであっ

て、式（１）における $R^{54}$ が炭素数１～３の炭化水素基である構造単位と該 $R^{54}$ が炭素数３～２０の炭化水素基である構造単位とを有するポリビニルエーテル。

[0044] ポリビニルエーテルの重量平均分子量は、好ましくは５００以上、より好ましくは６００以上であり、また、好ましくは３０００以下、より好ましくは２０００以下、更に好ましくは１５００以下である。ポリビニルエーテルの重量平均分子量が５００以上であると、冷凍機油は冷媒共存下での潤滑性に優れる。重量平均分子量が３０００以下であると、低温条件下で冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が広くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害を抑制できる。

[0045] ポリビニルエーテルの数平均分子量は、好ましくは５００以上、より好ましくは６００以上であり、また、好ましくは３０００以下、より好ましくは２０００以下、更に好ましくは１５００以下である。ポリビニルエーテルの数平均分子量が５００以上であると、冷凍機油は冷媒共存下での潤滑性に優れる。数平均分子量が３０００以下であると、低温条件下で冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が広くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害を抑制できる。

[0046] ポリビニルエーテルの重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれGPC分析により得られる重量平均分子量及び数平均分子量（ポリスチレン（標準試料）換算値）を意味する。重量平均分子量及び数平均分子量は、例えば以下のように測定することができる。

[0047] 溶剤としてクロロホルムを使用し、希釈してポリビニルエーテル濃度を１質量％とした溶液を調製する。その溶液を、GPC装置（Waters Alliance 2695）を用いて分析を行う。溶剤の流速は $1\text{ ml}/\text{min}$ 、分析可能分子量１００から１００００のカラムを使用し、屈折率検出器を用いて分析を実施する。なお、分子量が明確なポリスチレン標準を用いてカラム保持時間と分子量との関係を求め、検量線を別途作成した上で、得られた保持時間から試料の分子量を決定する。

- [0048] ポリビニルエーテルの不飽和度は、好ましくは $0.04 \text{ meq/g}$ 以下、より好ましくは $0.03 \text{ meq/g}$ 以下、更に好ましくは $0.02 \text{ meq/g}$ 以下である。ポリビニルエーテルの過酸化物価は、好ましくは $10.0 \text{ meq/kg}$ 以下、より好ましくは $5.0 \text{ meq/kg}$ 以下、更に好ましくは $1.0 \text{ meq/kg}$ 以下である。ポリビニルエーテルのカルボニル価は、好ましくは $100$ 重量ppm以下、より好ましくは $50$ 重量ppm以下、更に好ましくは $20$ 重量ppm以下である。ポリビニルエーテルの水酸基価は、好ましくは $10 \text{ mg KOH/g}$ 以下、より好ましくは $5 \text{ mg KOH/g}$ 以下、更に好ましくは $3 \text{ mg KOH/g}$ 以下である。
- [0049] 本明細書における不飽和度、過酸化物価及びカルボニル価は、それぞれ日本油化学会制定の基準油脂分析試験法により測定した値をいう。すなわち、本明細書における不飽和度は、試料にウイス液（ICI-酢酸溶液）を反応させ、暗所に放置し、その後、過剰のICIをヨウ素に還元し、ヨウ素分をチオ硫酸ナトリウムで滴定してヨウ素価を算出し、このヨウ素価をビニル当量に換算した値（ $\text{meq/g}$ ）をいう。本明細書における過酸化物価は、試料にヨウ化カリウムを加え、生じた遊離のヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、この遊離のヨウ素を試料 $1 \text{ kg}$ に対するミリ当量数に換算した値（ $\text{meq/kg}$ ）をいう。本明細書におけるカルボニル価は、試料に2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを作用させ、発色性あるキノイドイオンを生ぜしめ、この試料の $480 \text{ nm}$ における吸光度を測定し、予めシナムアルデヒドを標準物質として求めた検量線を基に、カルボニル量に換算した値（重量ppm）をいう。本明細書における水酸基価は、JIS K0070:1992に準拠して測定された水酸基価を意味する。
- [0050] 基油の $40^\circ\text{C}$ における動粘度は、好ましくは $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $4 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、好ましくは $1000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $400 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。基油の $100^\circ\text{C}$ における動粘度は、好ましくは $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、好ましくは

100 mm<sup>2</sup>/s 以下、より好ましくは 50 mm<sup>2</sup>/s 以下である。本明細書における動粘度は、JIS K2283:2000 に準拠して測定された動粘度を意味する。

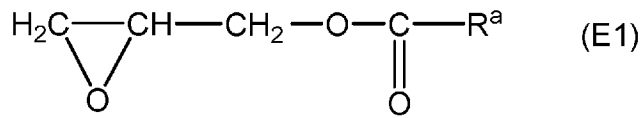
- [0051] 基油の含有量は、冷凍機油全量基準で、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、又は90質量%以上であってよい。
- [0052] カルボジイミド系酸捕捉剤は、公知のカルボジイミド系酸捕捉剤であってよい。冷凍機油がカルボジイミド系酸捕捉剤を含むことによって、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (E)) 及び 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) を含む冷媒との共存下で好適な安定性が得られ、エポキシ系酸捕捉剤のみを使用する場合よりも、酸捕捉剤の総量を抑えつつ、より高い効果を得ることができる。
- [0053] カルボジイミド系酸捕捉剤の例としては、ジアルキルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、及びビス(アルキルフェニル)カルボジイミドが挙げられる。カルボジイミド系酸捕捉剤は、好ましくはビス(アルキルフェニル)カルボジイミドである。
- [0054] ジアルキルカルボジイミドの例としては、ジイソプロピルカルボジイミド及びジシクロヘキシルカルボジイミドが挙げられる。ビス(アルキルフェニル)カルボジイミドの例としては、ジトリルカルボジイミド、ビス(イソプロピルフェニル)カルボジイミド、ビス(ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド、ビス(トリイソプロピルフェニル)カルボジイミド、ビス(ブチルフェニル)カルボジイミド、ビス(ジブチルフェニル)カルボジイミド、及びビス(ノニルフェニル)カルボジイミドが挙げられる。
- [0055] カルボジイミド系酸捕捉剤の含有量は、冷凍機油全量基準で、0.01質量%以上、0.02質量%以上、又は0.03質量%以上であってよく、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.2質量%以下又は0.1質量%以下であってよい。
- [0056] 冷凍機油は、酸捕捉剤として、上記のカルボジイミド系酸捕捉剤のみを含んでよく、カルボジイミド系酸捕捉剤に加えて、エポキシ系酸捕捉剤を更に

含んでもよい。冷凍機油は、作動流体組成物の安定性をより高めるために、酸捕捉剤として、好ましくは、カルボジイミド系酸捕捉剤及びエポキシ系酸捕捉剤の双方を含む。

[0057] エポキシ系酸捕捉剤としては、グリシジルエステル系酸捕捉剤、グリシジルエーテル系酸捕捉剤、 $\alpha$ オレフィンオキシド系酸捕捉剤、ジエポキシ系酸捕捉剤、脂環式エポキシ系酸捕捉剤等が挙げられる。エポキシ系酸捕捉剤は、グリシジルエステル系酸捕捉剤及びグリシジルエーテル系酸捕捉剤からなる群より選ばれる少なくとも一種であってよく、好ましくはグリシジルエーテル系酸捕捉剤である。

[0058] グリシジルエステル系酸捕捉剤は、下記式（E1）で表される化合物であってよい。

[化9]



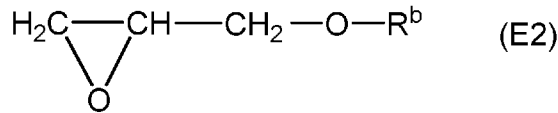
式中、 $\text{R}^a$ は、アリール基、アルキル基、又はアルケニル基を表す。

[0059]  $\text{R}^a$ で表されるアルキル基の炭素数は、5以上であってよく、18以下であってよい。当該炭素数が5以上であると、酸捕捉剤の安定性が確保され、水分、脂肪酸、酸化劣化物と反応する前に分解したり、酸捕捉剤同士が重合する自己重合を起こしたりするのを抑制でき、目的の機能が得られやすくなる。当該炭素数が18以下であると、冷媒との溶解性が良好に保たれ、冷凍機内で析出して冷却不良などの不具合を生じにくくすることができる。

[0060] 式（E1）で表されるグリシジルエステル系酸捕捉剤の具体例としては、グリシジルベンゾエート、グリシジルネオデカノエート、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルアクリレート、及びグリシジルメタクリレートが挙げられる。

[0061] グリシジルエーテル系酸捕捉剤は、下記式（E2）で表される化合物であってよい。

[化10]



式中、R<sup>b</sup>は、アリアル基又はアルキル基を表す。

[0062] R<sup>b</sup>で表されるアルキル基の炭素数は、5以上であってよく、18以下であってよい。当該炭素数が5以上であると、酸捕捉剤の安定性が確保され、水分、脂肪酸、酸化劣化物と反応する前に分解したり、酸捕捉剤同士が重合する自己重合を起こしたりするのを抑制でき、目的の機能が得られやすくなる。当該炭素数が18以下であると、冷媒との溶解性が良好に保たれ、冷凍機内で析出して冷却不良などの不具合を生じにくくすることができる。

[0063] 式(E2)で表されるグリシジルエーテル系酸捕捉剤の具体例としては、n-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、及び2-エチルヘキシルグリシジルエーテルが挙げられる。

[0064] グリシジルエーテル系酸捕捉剤は、式(E2)で表される化合物以外であってもよい。そのようなグリシジルエーテル系酸捕捉剤の具体例としては、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロルプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、及びポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルが挙げられる。

[0065] 冷凍機油がエポキシ系酸捕捉剤を含有する場合、エポキシ系酸捕捉剤の含

有量は、冷凍機油全量基準で、0.01質量%以上、0.03質量%以上、又は0.1質量%以上であってよく、5質量%以下、3質量%以下、又は1質量%であってよい。

[0066] 冷凍機油がエポキシ系酸捕捉剤を含有することにより、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (E)) 及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) を含む冷媒との共存下で好適な安定性が得られる。ただし、当該冷媒との共存下では、例えばHFO-1234yfのみを含む冷媒との共存下に比べて、冷凍機油中の酸捕捉剤が消費されやすい傾向にあるため、エポキシ系酸捕捉剤の含有量をより多くすることが有効となり得る。すなわち、冷凍機油に含有させるエポキシ系酸捕捉剤の量は、例えば、HFO-1234yfのみを含む冷媒との共存下で使用される冷凍機油中のエポキシ系酸捕捉剤の量に対して、好ましくは1倍以上であり、1.2倍以上、1.4倍以上、1.5倍以上、又は2倍以上であってよく、10倍以下、5倍以下、3倍以下、又は2倍以下であってよい。

[0067] フェノール系酸化防止剤は、公知のフェノール系酸化防止剤であってよい。フェノール系酸化防止剤の例としては、2, 6-ジ-tert.-ブチル-p-クレゾール (DBPC)、2, 6-ジ-tert.-ブチル-フェノール、及び4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジ-tert.-ブチル-フェノール) が挙げられる。

[0068] フェノール系酸化防止剤の含有量は、冷凍機油全量基準で、0.01質量%以上、0.1質量%以上、0.2質量%以上、又は0.3質量%以上であってよく、5質量%以下、3質量%以下、又は1質量%以下であってよい。

[0069] 冷凍機油は、リン化合物を更に含有してよく、好ましくはリン含有摩耗防止剤 (リン含有極圧剤とも呼ばれる) を更に含有してよい。リン含有摩耗防止剤 (リン含有極圧剤) としては、リン系摩耗防止剤 (リン系極圧剤)、及びリン・硫黄系摩耗防止剤 (リン・硫黄系極圧剤) が挙げられる。リン系摩耗防止剤としては、例えば、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リ

ン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられる。リン酸エステルとしては、トリクレジルホスフェート（TCP）、トリフェニルホスフェート（TPP）、アルキル化トリフェニルホスフェート等のトリアリールホスフェート、及びトリアルキルホスフェート等が挙げられる。リン・硫黄系摩耗防止剤としては、トリフェニルフォスフォロチオネート（TPPT）等が挙げられる。

[0070] リン含有摩耗防止剤の含有量は、例えば、冷凍機油全量基準で、0.01質量%以上、0.1質量%以上、又は0.5質量%以上であってよく、5質量%以下、3質量%以下、又は2質量%以下であってよい。

[0071] 冷凍機油がリン含有摩耗防止剤を含有する場合、更に優れた安定性を得るために、冷凍機油に含まれるエポキシ系酸捕捉剤及びリン含有摩耗防止剤が、1.5以下のP/E比率を有してよい。P/E比率は、冷凍機油全量基準でのリン含有摩耗防止剤の含有量にリン含有摩耗防止剤1分子の分子量あたりのリン原子数を乗じた値と、冷凍機油全量基準でのエポキシ系酸捕捉剤の含有量にエポキシ系酸捕捉剤1分子の分子量あたりのエポキシ基の数を乗じた値との比率であり、具体的には、下記式（A）で表される。

$$P/E \text{ 比率} = (W_P \times N_P / M_P) / (W_E \times N_E / M_E) \quad \dots (A)$$

式中、

$W_P$ は冷凍機油全量基準でのリン含有摩耗防止剤の含有量（質量%）、

$N_P$ はリン含有摩耗防止剤1分子中のリン原子の数、

$M_P$ はリン含有摩耗防止剤の分子量、

$W_E$ は冷凍機油全量基準でのエポキシ系酸捕捉剤の含有量（質量%）、

$N_E$ はエポキシ系酸捕捉剤1分子中のエポキシ基の数、

$M_E$ はエポキシ系酸捕捉剤の分子量

をそれぞれ表す。

[0072] なお、冷凍機油が二種以上のリン含有摩耗防止剤や二種以上のエポキシ系酸捕捉剤を含有する場合は、それぞれのリン含有摩耗防止剤の $W_P \times N_P / M_P$ の総計値、それぞれのエポキシ系酸捕捉剤の $W_E \times N_E / M_E$ の総計の値を用い

る。

- [0073] P/E比率は、安定性を更に向上させる観点から、1.4以下、1.3以下、1.2以下、1.1以下、1.0以下、0.9以下、0.8以下、又は0.7以下であってもよく、好ましくは、0.65以下、0.5以下、0.35以下、又は0.2以下であり、酸価の増加を抑制する点では0.1以下又は0であってもよい。P/E比率は、耐摩耗性を更に向上させる観点又はフッ素イオンの生成抑制の観点からは、好ましくは、0.15以上、0.2以上、0.5以上、0.65以上、又は0.65超であってもよい。
- [0074] 一実施形態において、冷凍機油における上述したリン含有摩耗防止剤又はリン化合物の含有量は、冷凍機油全量基準で、0.1質量%未満、0.05質量%未満、又は0.01質量%未満であってもよい。また、一実施形態において、冷凍機油は、上述したリン含有摩耗防止剤を含有しなくてもよく、リン化合物を含有しなくてもよい。同様に、一実施形態において、作動流体組成物は、上述したリン含有摩耗防止剤を含有しなくてもよく、リン化合物を含有しなくてもよい。
- [0075] 冷凍機油は、例えば、金属不活性化剤を更に含有してよい。金属不活性化剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体等が挙げられる。金属不活性化剤の含有量は、例えば、冷凍機油全量基準で、0.0001質量%以上、0.0005質量%以上、又は0.0008質量%以上であってもよく、1質量%以下、0.1質量%以下、又は0.01質量%以下であってもよい。
- [0076] 冷凍機油は、例えば、摩擦調整剤（油性剤とも呼ばれる）を更に含有してもよい。摩擦調整剤としては、エステル系摩擦調整剤、アミン系摩擦調整剤、エーテル系摩擦調整剤、アルコール系摩擦調整剤、酸系摩擦調整剤等が挙げられる。摩擦調整剤の含有量は、例えば、冷凍機油全量基準で、0.01質量%以上、0.05質量%以上、又は0.1質量%以上であってもよく、10質量%以下、5質量%以下、又は1質量%以下であってもよい。
- [0077] 冷凍機油は、その他の添加剤を更に含有してもよい。その他の添加剤とし

ては、消泡剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤、防錆剤等が挙げられる。

[0078] 冷凍機油の40℃における動粘度は、例えば、 $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、 $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、又は $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよく、 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、 $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、又は $400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。冷凍機油の100℃における動粘度は、 $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上又は $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよく、 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下又は $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。

[0079] 冷凍機油の酸価は、例えば $0.1\text{ mg KOH/g}$ 以下であってよく、好ましくは $0.05\text{ mg KOH/g}$ 以下又は $0.02\text{ mg KOH/g}$ 以下である。本明細書における酸価は、JIS K2501:2003「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」に準拠して測定された酸価を意味する。

[0080] 冷凍機油の水酸基価は、例えば $40\text{ mg KOH/g}$ 以下であってよく、好ましくは、 $20\text{ mg KOH/g}$ 以下、 $10\text{ mg KOH/g}$ 以下、又は $5\text{ mg KOH/g}$ 以下であり、 $0\text{ mg KOH/g}$ 以上又は $1\text{ mg KOH/g}$ 以上であってよい。

[0081] 冷凍機油の過酸化物価は、好ましくは $10.0\text{ meq/kg}$ 以下、より好ましくは $5.0\text{ meq/kg}$ 以下、更に好ましくは $1.0\text{ meq/kg}$ 以下である。

[0082] 冷凍機油の体積抵抗率は、例えば $1 \times 10^{-6}\text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上であってよく、好ましくは、 $1 \times 10^{-4}\text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上、 $1 \times 10^{-3}\text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上、 $1 \times 10^{-2}\text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上、 $1 \times 10^{-1}\text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上、又は $1 \times 10\text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上である。本明細書における体積抵抗率は、JIS C2101:1999「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定された25℃での値を意味する。

[0083] 以上説明したような冷凍機油のより具体的な組成例を以下に示す。なお、表中の略称は、それぞれ以下の成分を意味する。また、表中の( )内は、冷凍機油全量を基準とした当該成分の含有量(質量%)の範囲であり、基油の含有量はその残部である。例えば、組成例1は、酸捕捉剤CDIを0.01~1質量%、フェノール系酸化防止剤DBPCを0.1~2質量%、リン含

有摩耗防止剤TAPを0.5～3質量%含有し、残部が基油Es1である組成を意味する。

[0084] [基油]

Es1：ペンタエリスリトール（PE）／ジペンタエリスリトール（DiPE）と2-エチルヘキサン酸（iC8酸）／3,5,5-トリメチルヘキサン酸（iC9酸）とのエステル

PE／DiPE（モル比）：50／50～100／0又は70／30～95／5

iC8酸／iC9酸（モル比）：20／80～80／20又は40／60～60／40

[0085] Es2：ペンタエリスリトール（PE）／ジペンタエリスリトール（DiPE）と2-メチルプロパン酸（iC4酸）／iC8酸及びiC9酸の一方又は両方とのエステル

PE／DiPE（モル比）：50／50～100／0又は70／30～95／5

iC4酸／iC8酸及びiC9酸の一方又は両方（モル比）：20／80～80／20又は70／30～30／70

[0086] Es3：ペンタエリスリトール（PE）／ジペンタエリスリトール（DiPE）と2-メチルブタン酸（iC5酸）／iC8酸及びiC9酸の一方又は両方とのエステル

PE／DiPE（モル比）：50／50～100／0又は70／30～95／5

iC5酸及びiC6酸の一方又は両方／iC8酸及びiC9酸の一方又は両方（モル比）：20／80～80／20又は70／30～30／70

[0087] Es4：ペンタエリスリトール（PE）／ジペンタエリスリトール（DiPE）とn-ペンタン酸（nC5酸）及びn-ヘプタン酸（nC7酸）の一方又は両方／iC8酸及びiC9酸の一方又は両方とのエステル

PE／DiPE（モル比）：50／50～100／0又は70／30～95／5

5 / 5

$n$  C 5 酸及び  $n$  C 7 酸の一方又は両方 /  $i$  C 8 酸及び  $i$  C 9 酸の一方又は  
両方 (モル比) : 20 / 80 ~ 80 / 20 又は 70 / 30 ~ 30 / 70

[0088] E s 5 : 下記の E s 6 (コンプレックスエステル)、又は E s 6 と E s 1 ~  
E s 4 のいずれかのペンタエリスリトール / 炭素数 4 ~ 9 の脂肪酸エステル  
との混合エステル

E s 6 / E s 1 ~ E s 4 (質量比) : 100 / 0 ~ 99 / 1、5 / 95 ~  
50 / 50 又は 10 / 90 ~ 40 / 60

[0089] E s 6 : ネオペンチルグリコール、又は、ネオペンチルグリコール及びブタ  
ンジオールと、アジピン酸と、炭素数 4 ~ 9 の一価脂肪族アルコール又は炭  
素数 4 ~ 9 の脂肪酸とのコンプレックスエステル

[0090] [酸捕捉剤]

C D 1 : カルボジイミド系酸捕捉剤 (ジイソプロピルカルボジイミド、ビス  
(2, 6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド、又はビス(2, 6-  
ジイソブチルフェニル)カルボジイミド)

G E s : グリシジルエステル系酸捕捉剤 (グリシジルネオデカノエート、グ  
リシジル 2, 2-ジメチルオクタノエート、又はグリシジルベンゾエート)

G E t : グリシジルエーテル系酸捕捉剤 (2-エチルヘキシルグリシジルエ  
ーテル又は 4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル)

C y E : 脂環式エポキシ系酸捕捉剤 (シクロヘキセンオキシド又は 3', 4'  
'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカル  
ボキシレート)

O l e :  $\alpha$ オレフィンオキシド系酸捕捉剤 (炭素数 12 及び / 又は炭素数 1  
4 の  $\alpha$ オレフィンオキシド)

[0091] [フェノール系酸化防止剤]

D B P C : 2, 6-ジ-tert.-ブチル-p-クレゾール

[0092] [リン含有摩耗防止剤]

T A P : トリアリール / トリアルキルホスフェート (トリフェニルホスフェ

ート、トリクレジルホスフェート、トリ（*t*-ブチルフェニル）ホスフェート、トリ（プロピルフェニル）ホスフェート、トリブチルホスフェート、又はトリオクチルホスフェート）

[0093] [表1]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
1	Es1	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
2	Es1	GDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
3	Es1	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
4	Es1	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
5	Es1	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
6	Es1	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
7	Es1	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
8	Es1	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
9	Es1	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
10	Es1	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
11	Es1	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
12	Es1	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
13	Es1	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
14	Es1	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0094]

[表2]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
15	Es1	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
16	Es1	CDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
17	Es1	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
18	Es1	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
19	Es1	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
20	Es1	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
21	Es1	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
22	Es1	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
23	Es1	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
24	Es1	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
25	Es1	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
26	Es1	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
27	Es1	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
28	Es1	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0095]

[表3]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
29	Es2	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
30	Es2	CDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
31	Es2	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
32	Es2	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
33	Es2	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
34	Es2	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
35	Es2	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
36	Es2	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
37	Es2	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
38	Es2	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
39	Es2	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
40	Es2	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
41	Es2	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
42	Es2	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0096]

[表4]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
43	Es2	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
44	Es2	CDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
45	Es2	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
46	Es2	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
47	Es2	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
48	Es2	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
49	Es2	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
50	Es2	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
51	Es2	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
52	Es2	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
53	Es2	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
54	Es2	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
55	Es2	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
56	Es2	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0097]

[表5]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
57	Es3	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
58	Es3	CDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
59	Es3	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
60	Es3	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
61	Es3	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
62	Es3	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
63	Es3	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
64	Es3	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
65	Es3	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
66	Es3	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
67	Es3	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
68	Es3	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
69	Es3	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
70	Es3	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0098]

[表6]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
71	Es3	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
72	Es3	CDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
73	Es3	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
74	Es3	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
75	Es3	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
76	Es3	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
77	Es3	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
78	Es3	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
79	Es3	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
80	Es3	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
81	Es3	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
82	Es3	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
83	Es3	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
84	Es3	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0099]

[表7]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
85	Es4	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
86	Es4	CDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
87	Es4	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
88	Es4	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
89	Es4	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
90	Es4	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
91	Es4	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
92	Es4	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
93	Es4	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
94	Es4	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
95	Es4	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
96	Es4	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
97	Es4	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
98	Es4	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0100]

[表8]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
99	Es4	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
100	Es4	CDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
101	Es4	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
102	Es4	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
103	Es4	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
104	Es4	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
105	Es4	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
106	Es4	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
107	Es4	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
108	Es4	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
109	Es4	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
110	Es4	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
111	Es4	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
112	Es4	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0101]

[表9]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
113	Es5	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
114	Es5	CDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
115	Es5	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
116	Es5	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
117	Es5	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
118	Es5	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
119	Es5	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
120	Es5	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
121	Es5	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
122	Es5	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
123	Es5	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
124	Es5	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
125	Es5	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
126	Es5	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0102]

[表10]

組成例	基油	酸捕捉剤	フェノール系 酸化防止剤	リン含有 摩耗防止剤
127	Es5	CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
128	Es5	CDI(0.05-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
129	Es5	CDI(0.01-1)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
130	Es5	CDI(0.01-1)+GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
131	Es5	CDI(0.01-1)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
132	Es5	CDI(0.01-1)+GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
133	Es5	CDI(0.01-1)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
134	Es5	CDI(0.01-1)+CyE(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
135	Es5	CDI(0.01-1)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
136	Es5	CDI(0.01-1)+Ole(1-4)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
137	Es5	CDI(0.02-5)+GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
138	Es5	CDI(0.02-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
139	Es5	CDI(0.02-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
140	Es5	CDI(0.02-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0103] 冷媒は、HFO-1132 (E) 及びHFO-1234yfを含む混合冷媒（以下、この冷媒を単に「混合冷媒」ともいう）である。混合冷媒におけるHFO-1132 (E) 分率（HFO-1132 (E) 及びHFO-1234yfの合計量に対するHFO-1132 (E) の割合）は、1質量%以上であってよく、90質量%以下であってよく、より低温にて熱を取り出すために、混合冷媒を低沸点化及び高圧化できる観点から、好ましくは、5質量%以上、10質量%以上、又は15質量%以上であってよく、安定性向上及び耐燃性の観点から、好ましくは、80質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、又は25質量%以下であってよい。

[0104] HFO-1132 (E) 分率が上記範囲であると、高温高圧条件での作動

流体組成物における冷媒溶解粘度を、HFO-1234yf 単体冷媒を使用した場合に比べ、より高くでき、冷媒圧縮機の耐摩耗性をより高めることができる。すなわち、本発明の他の一実施形態において、HFO-1132 (E) は、HFO-1234yf 及び冷凍機油を含む作動流体組成物における冷媒溶解粘度改良剤として有用であるといえることができる。また、本発明の他の一実施形態は、HFO-1234yf 及び冷凍機油を含む作動流体組成物において、冷媒としてHFO-1132 (E) を混合して使用することによる冷媒溶解粘度向上方法であるといえることもできる。これらの実施形態において、冷媒圧縮機の耐摩耗性、及び信頼性の向上が期待できる。さらに、冷媒溶解粘度を高く改善できることで、HFO-1234yf を用いた冷凍機に使用される従来の冷凍機油の低粘度グレード化を進めることができる。これにより、より低温領域での冷凍機油の低粘度化を進めることも可能となる。

[0105] 冷媒は、HFO-1132 (E) 及びHFO-1234yf のみを含んでよく、HFO-1132 (E) 及びHFO-1234yf に加えて、その他の冷媒を更に含んでもよい。その他の冷媒としては、飽和フッ化炭化水素 (HFC)、HFO-1132 (E) 及びHFO-1234yf 以外の不飽和フッ化炭化水素 (HFO) 等が挙げられる。

[0106] 飽和フッ化炭化水素としては、例えば、ジフルオロメタン (R32)、トリフルオロメタン (R23)、ペンタフルオロエタン (R125)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (R134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (R134a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (R143a)、1, 1-ジフルオロエタン (R152a)、フルオロエタン (R161)、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン (R227ea)、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (R236ea)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (R236fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (R245fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (R365mfc) 等が挙げられる。冷媒

は、これらの飽和フッ化炭化水素の一種又は二種以上を含んでよい。

[0107] 一実施形態において、冷媒は、HFO-1132 (E)、HFO-1234yf、及びジフルオロメタン (R32) を含んでよく、HFO-1132 (E)、HFO-1234yf、及びジフルオロメタン (R32) のみからなってもよい。これらの場合、HFO-1132 (E) の含有量は、冷媒全量基準で、10質量%以上、15質量%以上、又は20質量%以上であってよく、45質量%以下、40質量%以下、又は35質量%以下であってよい。HFO-1234yfの含有量は、冷媒全量基準で、35質量%以上、40質量%以上、又は45質量%以上であってよく、65質量%以下、60質量%以下、又は55質量%以下であってよい。R32の含有量は、冷媒全量基準で、10質量%以上、15質量%以上、又は20質量%以上であってよく、40質量%以下、35質量%以下、又は30質量%以下であってよい。このような冷媒の具体例としては、R479A (HFO-1132 (E) 28質量% (±2質量%)、HFO-1234yf 50.5質量% (±2質量%)、及びR32 21.5質量% (±2質量%) からなる冷媒) が挙げられる。このようなR32を含む混合冷媒のGWP (AR5) は、500以下、300以下、200以下、又は160以下であってよく、0以上、10以上、又は50以上であってよい。

[0108] HFO-1132 (E) 及びHFO-1234yf以外の不飽和フッ化炭化水素としては、例えば、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (HFO-1225ye)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze)、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ye)、3, 3, 3-トリフルオロプロペン (HFO-1243zf)、トリフルオロエチレン (HFO-1123)、シス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (Z))、1, 1-ジフルオロエチレン (HFO-1132a) 等が挙げられる。

[0109] 冷媒の沸点は、例えば-30℃以下であってよく、好ましくは、-35℃以下又は-40℃以下であってよく、-60℃以上、-55℃以上、又は-

50℃以上であってよい。本明細書における冷媒の沸点は、冷媒の液相が大気圧（101.3kPa）となる温度を意味する。

[0110] 冷媒の体積抵抗率は、例えば $1 \times 10^{-6} \text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上であってよく、好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上、 $1 \times 10^{-3} \text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上、又は $1 \times 10^{-2} \text{ T}\Omega \cdot \text{m}$ 以上である。

[0111] 冷媒の80℃における飽和蒸気圧は、例えば3MPa以上であってよく、好ましくは、3.5MPa以上又は3.7MPa以上であってよく、5MPa以下又は4MPa以下であってよい。冷媒の40℃における飽和蒸気圧は、例えば1.1MPa以上であってよく、好ましくは、1.2MPa以上又は1.3MPa以上であってよく、2.5MPa以下又は2MPa以下であってよい。

[0112] 冷媒は、微燃性であってよい。具体的には、冷媒は、ASHRAE (The American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers) 34の燃焼性区分におけるA2区分又はA2L区分に含まれる冷媒であってよい。

[0113] 冷媒は、HFO-1234yfにHFO-1132(E)を混合した混合冷媒とすることにより、例えば-20℃以下、好ましくは-30℃以下又は-40℃以下のような、より低温環境下においても熱を取り出せる暖房用ヒートポンプとしても有用である。この混合冷媒は、下記表11及び表12に示すように、-40℃においても暖房用ヒートポンプに使える沸点（-40℃以下）及び飽和圧力（-40℃で正圧）を有しており、GWP(AR4)が5~7、GWP(AR5)が1以下、後述する燃焼区分が2Lとなるような、HFO-1132(E)及びHFO-1234yfを含む混合冷媒が好ましい。なお、下記表中、E、Hは、上記低温環境下における暖房方法が電気ヒーターとなることを意味し、H、Pはヒートポンプの適用が可能であることを意味する。

[0114]

[表11]

冷媒 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HFO-1132(E)	0	10	12.1	15	20	25	30	35	40
HFO-1234yf	100	90	87.9	85	80	75	70	65	60
沸点(°C)	-29.5	-38.8	-40	-41.4	-43.3	-44.7	-45.9	-46.9	-47.7
GWP(AR4)	4	5	5	5	5	6	6	6	6
GWP(AR5)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
飽和圧力(20°C) MPa	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-
飽和圧力(40°C) MPa	-	-	-	-	-	-	1.592	-	1.745
飽和圧力(45°C) MPa	1.154	-	-	-	1.607	-	1.795	1.883	1.966
飽和圧力(-10°C) MPa	0.222	-	-	0.35	-	-	0.425	-	0.461
飽和圧力(-40°C) kPaG	-39	-4.4	0.9	7.5	17.2	25.3	32.3	38.4	43.9
ASHRAE 燃焼区分	2L	2L	2L	2L	2L	2L	2L	2L	2L
暖房方法	E.H	E.H	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P

[0115] [表12]

冷媒 No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
HFO-1132(E)	45	50	53.5	55	60	65	70	72	75	23
HFO-1234yf	55	50	46.5	45	40	35	30	28	25	77
沸点(°C)	-48.4	-49.1	-	-49.6	-50.2	-50.5	-	-51.2	-51.4	-44.6
GWP(AR4)	7	7	7	7	8	8	8	8	9	-
GWP(AR5)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
飽和圧力(20°C) MPa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.94
飽和圧力(40°C) MPa	1.817	-	1.95	1.95	2.012	-	2.128	-	-	-
飽和圧力(45°C) MPa	-	2.123	-	-	-	-	-	-	-	-
飽和圧力(-10°C) MPa	-	0.492	-	-	-	-	-	-	-	-
飽和圧力(-40°C) kPaG	48.8	53.4	-	57.5	61.4	65	-	69.6	71.5	-
ASHRAE 燃焼区分	2L	2L	2L	2	2	2	2	2	2	2L
暖房方法	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P

[0116] このような混合冷媒のHFO-1132(E)及びHFO-1234yfの合計量に占めるHFO-1132(E)の比率は、好ましくは12.1質量%以上、より好ましくは15質量%以上、20質量%以上又は25質量%以上であり、好ましくは53.5質量%以下、より好ましくは50質量%以下又は45質量%以下である。このような混合冷媒には、HFO-1132(E)の比率が25質量%以下又は25質量%未満の混合冷媒、例えばR-474A(HFO-1132(E) 23質量%(±2質量%)及びHFO

−1234yf 77質量% (±2質量%) ) だけでなく、HFO−1132 (E) の比率が25質量%以上の混合冷媒の双方が含まれる。特に、HFO−1132 (E) 及びHFO−1234yf の合計量に占めるHFO−1132 (E) の比率が25質量%以上、25質量%超、30質量%以上、32.5質量%以上、又は35質量%以上とすることで、混合冷媒の沸点を下げ、より低温での熱の取り出しが可能となるだけでなく、作動流体組成物における冷媒分率 (冷媒溶解度) を低下させ、作動流体組成物の粘度 (冷媒溶解粘度 (単位  $\text{mm}^2/\text{s}$ )) を高く維持でき、冷媒圧縮機摺動部の信頼性を高めることができる。また、HFO−1132 (E) 及びHFO−1234yf の合計量に占めるHFO−1132 (E) の比率を50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、30質量%未満、25質量%以下、又は25質量%未満とすることで、より安定性に優れた作動流体組成物を得ることができる。

[0117] 作動流体組成物における冷凍機油の含有量は、例えば、冷媒100質量部に対して、1質量部以上又は2質量部以上であってよく、500質量部以下又は400質量部以下であってよい。

[0118] 80℃、2.5MPaにおける作動流体組成物の冷媒分率 (冷凍機油及び冷媒の合計量に対する冷媒の割合。作動流体組成物における冷媒溶解量ともいう。本明細書において同様。) は、80質量%以下であり、好ましくは、60質量%以下、40質量%以下、35質量%以下、又は30質量%以下であってよく、10質量%以上又は20質量%以上であってよい。

[0119] 80℃、2.5MPaにおける作動流体組成物の冷媒溶解粘度は、HFO−1234yf 単体冷媒の場合に比べ高粘度とすることができ、例えば  $1\text{mm}^2/\text{s}$  以上であってよく、好ましくは、 $1.5\text{mm}^2/\text{s}$  以上、 $2\text{mm}^2/\text{s}$  以上、又は  $2.5\text{mm}^2/\text{s}$  以上であってよく、 $4\text{mm}^2/\text{s}$  以下であってよい。

[0120] 80℃、2MPaにおける作動流体組成物の冷媒分率は、同様に、例えば30質量%以下であってよく、好ましくは、28質量%以下、25質量%以

下、23質量%以下又は20質量%以下であってよく、5質量%以上又は15質量%以上であってよい。

[0121] 80℃、2MPaにおける作動流体組成物の冷媒溶解粘度は、同様に、例えば2.2mm<sup>2</sup>/s以上であってよく、好ましくは、2.5mm<sup>2</sup>/s以上、3mm<sup>2</sup>/s以上、3.5mm<sup>2</sup>/s以上、又は3.7mm<sup>2</sup>/s以上であってよく、5mm<sup>2</sup>/s以下であってよい。

[0122] 80℃、1.5MPaにおける作動流体組成物の冷媒分率は、同様に、例えば20質量%以下であってよく、好ましくは、18質量%以下、16質量%以下、又は15質量%以下であってよく、5質量%以上、8質量%以上、又は10質量%以上であってよい。

[0123] 80℃、1.5MPaにおける作動流体組成物の冷媒溶解粘度は、同様に、例えば3.5mm<sup>2</sup>/s以上であってよく、好ましくは、4mm<sup>2</sup>/s以上、4.5mm<sup>2</sup>/s以上、又は5mm<sup>2</sup>/s以上であってよく、10mm<sup>2</sup>/s以下、8mm<sup>2</sup>/s以下、又は6mm<sup>2</sup>/s以下であってよい。

[0124] この作動流体組成物は、高い冷媒溶解粘度を有する点で優れている。例えば、この作動流体組成物の冷媒溶解粘度は、HFO-1234yfのみを含む冷媒を用いた場合に比べて高い。80℃、2MPaにおける作動流体組成物の冷媒溶解粘度は、HFO-1234yfのみを含む冷媒を用いた場合の同条件における作動流体組成物の冷媒溶解粘度に対して、1.1倍以上、1.2倍以上、1.5倍以上、又は1.8倍以上、3倍以下又は2.5倍以下になり得る。

[0125] 80℃、冷媒分率20質量%における作動流体組成物の冷媒溶解粘度は、例えば5mm<sup>2</sup>/s以下又は4mm<sup>2</sup>/s以下であってよく、好ましくは3mm<sup>2</sup>/s以上又は3.3mm<sup>2</sup>/s以上であってよい。

[0126] 油分率（冷凍機油及び冷媒の合計量に対する冷凍機油の割合。本明細書において同様。）1～99質量%、特に10～30質量%における作動流体組成物の二層分離温度は、例えば-30℃以下であってよく、好ましくは、-40℃以下、-50℃以下、又は-60℃以下であってよい。

- [0127] 作動流体組成物の体積抵抗率は、例えば  $1 \times 10^{-6} \text{ T}\Omega \cdot \text{m}$  以上であってよく、好ましくは  $1 \times 10^{-4} \text{ T}\Omega \cdot \text{m}$  以上、 $1 \times 10^{-3} \text{ T}\Omega \cdot \text{m}$  以上、又は  $1 \times 10^{-2} \text{ T}\Omega \cdot \text{m}$  以上である。冷凍機油として、精製度の高いポリビニルエーテル又はポリオールエステル、特にポリオールエステルを用いることで、より高い体積抵抗率の作動流体組成物を得ることができる。
- [0128] 以上説明した作動流体組成物は、冷凍機の冷媒循環システム内に充填されている。すなわち、本発明の他の一実施形態は、冷媒循環システムを備える冷凍機であって、冷媒循環システム内に上述した作動流体組成物が充填されている、冷凍機である。
- [0129] 図1は、冷凍機の一実施形態を示す模式図である。図1に示すように、冷凍機10は、圧縮機（冷媒圧縮機）1と、凝縮器（ガスクーラー）2と、膨張機構3（キャピラリ、膨張弁等）と、蒸発器（熱交換器）4とが流路5で順次接続された冷媒循環システム6を少なくとも備えている。一実施形態において、冷媒循環システム6は、液体状の冷媒が直接圧縮機1内に流入することを抑制・防止するために、蒸発器4と圧縮機1の間（圧縮機1の側面）にアキュムレータ7を更に有している。
- [0130] 冷媒循環システム6においては、まず、圧縮機1から流路5内に吐出された高温（通常  $70 \sim 120^\circ\text{C}$ ）の冷媒が、凝縮器2にて高密度の流体（超臨界流体等）となる。続いて、冷媒は、膨張機構3が有する狭い流路を通ることによって液化し、さらに蒸発器4にて気化して低温（通常  $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ ）となる。冷凍機10による冷房は、冷媒が蒸発器4において気化する際に周囲から熱を奪う現象を利用している。
- [0131] 圧縮機1内においては、高温（通常  $70 \sim 120^\circ\text{C}$ ）条件下で、少量の冷媒と多量の冷凍機油とが共存する。圧縮機1から流路5に吐出される冷媒は、気体状であり、少量（通常  $1 \sim 10$  体積%）の冷凍機油をミストとして含んでいるが、このミスト状の冷凍機油中には少量の冷媒が溶解している（図1中の点a）。
- [0132] 凝縮器2内においては、気体状の冷媒が圧縮されて高密度の流体となり、

比較的高温（通常40～80℃）条件下で、多量の冷媒と少量の冷凍機油とが共存する（図1中の点b）。さらに、多量の冷媒と少量の冷凍機油との混合物は、膨張機構3、蒸発器4に順次送られて急激に低温（通常-40～0℃）となり（図1中の点c, d）、再び圧縮機1に戻される。

[0133] 圧縮機1内が高圧である場合は、液体状の冷媒が直接圧縮機1内に流入する可能性があり、これを抑制・防止するために、上述したように、蒸発器4と圧縮機1の間（圧縮機1の側面）にアキュムレータ7が配置されている。寝込み状態においては、圧縮機1内に大量の液体状の冷媒が存在することもあり、起動時には冷凍機油粘度が急激に低下して潤滑不足になる場合もあり、液体状の冷媒が溶解した場合でも適切な粘度を維持する必要がある。

[0134] このような冷凍機10としては、冷凍装置、空調装置等が挙げられる。冷凍装置としては、例えば、冷蔵庫、冷凍冷蔵庫、自動販売機、化学プラント等における冷却装置等が挙げられる。空調装置としては、例えば、自動車用エアコンディショナー、住宅用エアコンディショナー、パッケージエアコンディショナー、除湿器等が挙げられる。冷凍機10が、電気自動車、ハイブリッド自動車等の電動自動車、特にエンジンの排熱を利用できない電気自動車用のエアコンディショナーである場合も、上述した作動流体組成物を用いることにより、例えば、-20℃以下、-30℃以下又は-40℃以下の極低温環境下であっても、電気ヒーターを用いずにヒートポンプとして熱を取り出すことができるため、電動自動車のバッテリー消費を抑制し、航続距離を伸ばすことが可能となる。

## 実施例

[0135] 以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0136] （冷凍機油1）

基油1（ポリオールエステル（ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールと、2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのエステル）、40℃動粘度：90.2 mm<sup>2</sup>/s、100℃動粘度：9.

7 mm<sup>2</sup>/s) に、エポキシ系酸捕捉剤 (2-エチルヘキシルグリシジルエーテル) 0.5 質量%、カルボジイミド系酸捕捉剤 (ビス-(2,6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド) 0.05 質量%、及びフェノール系酸化防止剤 (2,6-ジ-tert.-ブチル-p-クレゾール) 0.5 質量%を配合した冷凍機油 1 (P/E 比率=0) を用意した。なお、各添加剤の含有量は、冷凍機油全量を基準とした質量%である (以下同様)。

[0137] (冷凍機油 2)

上記基油 1 に、エポキシ系酸捕捉剤 (2-エチルヘキシルグリシジルエーテル) 0.5 質量%、カルボジイミド系酸捕捉剤 (ビス-(2,6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド) 0.05 質量%、フェノール系酸化防止剤 (2,6-ジ-tert.-ブチル-p-クレゾール) 0.5 質量%、及びリン含有摩耗防止剤 (トリクレジルホスフェート) 1 質量%を配合した冷凍機油 2 (P/E 比率=1.01) を用意した。

[0138] (冷凍機油 3)

基油 2 (ポリアルキレングリコール (ポリプロピレングリコールジメチルエーテル)、40°C 動粘度: 40.1 mm<sup>2</sup>/s、100°C 動粘度: 9.3 mm<sup>2</sup>/s) に、エポキシ系酸捕捉剤 ( $\alpha$ オレフィンオキシド)、フェノール系酸化防止剤 (2,6-ジ-tert.-ブチル-p-クレゾール)、及びリン含有摩耗防止剤 (トリクレジルホスフェート) を、冷凍機油全量を基準として合計量で 5.4 質量%、P/E 比率=0.12 となるように配合した冷凍機油 3 を用意した。

[0139] (冷凍機油 4)

上記基油 1 に、エポキシ系酸捕捉剤 (グリシジルネオデカノエート) 0.5 質量%、フェノール系酸化防止剤 (2,6-ジ-tert.-ブチル-p-クレゾール) 0.5 質量%、及びリン含有摩耗防止剤 (トリクレジルホスフェート) 1 質量%を配合した冷凍機油 4 (P/E 比率=1.2) を用意した。

[0140] (冷凍機油 5 及び 6)

冷凍機油 1 及び 2 のそれぞれにおける基油 1 に代えて、基油 3（ポリオールエステル（ペンタエリスリトールと、2-エチルヘキサン酸及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのエステル）、40℃動粘度：68.5 mm<sup>2</sup>/s、100℃動粘度：8.3 mm<sup>2</sup>/s）を用いた以外は、冷凍機油 1 及び 2 のそれぞれと同様に冷凍機油 5 及び 6 を用意した。

[0141]（混合冷媒）

HFO-1234yf（沸点：-29.5℃、GWP（AR5）：<1）に、トランス-1,2-ジフルオロエチレン（HFO-1132（E））（沸点：-52.5℃、GWP（AR5）：<1）を混合した混合冷媒（この混合冷媒の諸データは表 11 及び表 12 に示したとおりである）冷媒のうち、ASHRAE 燃焼区分が 2L となりうる冷媒として、以下の混合冷媒 1 及び混合冷媒 2 を用意した。

混合冷媒 1：HFO-1132（E） 35 質量%及び HFO-1234yf 65 質量%からなる混合冷媒

混合冷媒 2：HFO-1132（E） 23 質量%及び HFO-1234yf 77 質量%からなる混合冷媒

なお、HFO-1132（E）及び HFO-1234yf の混合冷媒における HFO-1132（E）分率（HFO-1132（E）及び HFO-1234yf の合計量に対する HFO-1132（E）の割合。本明細書において同様。）と、当該混合冷媒の沸点との関係を図 2 に示す。

[0142] また、HFO-1132（E）及び HFO-1234yf にジフルオロメタン（R32）を更に混合した下記混合冷媒 3 も用意した。

混合冷媒 3：HFO-1132（E） 28 質量%、HFO-1234yf 50.5 質量%、及び R32 21.5 質量%からなる混合冷媒（HFO-1132（E）及び HFO-1234yf の合計量に占める HFO-1132（E）の比率：35.7 質量%）

[0143] さらに、混合冷媒 1 及び混合冷媒 2 を約 7：3 の割合で混合した下記混合冷媒 4 も用意した。

混合冷媒 4 : H F O - 1 1 3 2 ( E ) 3 1 . 5 質量%及び H F O - 1 2 3 4 y f 6 8 . 5 質量%からなる混合冷媒

[0144] [圧力-温度-溶解度特性、及び冷媒溶解粘度の評価]

以下の手順で、混合冷媒 1 ~ 3 又は H F O - 1 2 3 4 y f 単体と、冷凍機油 1 とからなる作動流体組成物における圧力-温度-溶解度特性と、冷媒溶解粘度とを評価した。

まず、振動式粘度計を入れた 4 0 0 m l の耐圧容器に冷凍機油 1 を入れ、容器内を真空脱気した後、前記混合冷媒 1 又は 2 を入れて作動流体組成物を調製した。続いて、温度 3 0 ~ 8 0 ° C 、絶対圧力 0 . 5 ~ 約 4 M P a の範囲内で、作動流体組成物の温度及び耐圧容器内の圧力を変化させて、各温度及び各圧力での作動流体組成物の体積及び絶対粘度を測定した。得られた測定値に加えて、冷媒ガス密度、充填した冷凍機油及び冷媒の量、作動流体組成物の質量等を用いて、作動流体組成物における冷媒分率（冷媒溶解量）（質量%）及び動粘度（冷媒溶解粘度）（ $\text{mm}^2/\text{s}$ ）を算出した。得られた結果から、3 0 ° C ~ 8 0 ° C の 1 0 ° C ごとの冷媒分率（冷媒溶解度）-圧力線図と、冷媒分率（冷媒溶解度）0 ~ 4 0 質量%の 1 0 質量%ごとの温度-粘度（冷媒溶解粘度）線図を作成した。

[0145] 上記の各評価結果から、主要な温度及び圧力における冷媒分率及び冷媒溶解粘度を抜き出して、下記表 1 3 に示す。冷媒として H F O - 1 2 3 4 y f 単体を用いた比較例 1 - 1 との比較において、同じ温度・圧力条件では、混合冷媒 1 ~ 3 をそれぞれ用いた実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 では、冷媒分率（冷媒溶解量）が小さく、また、冷媒溶解粘度も高い傾向にあった。特に、比較例 1 - 1 では、8 0 ° C において、圧力が 2 . 2 M P a を超えると急激に冷媒分率（冷媒溶解量）が増加し、冷媒溶解粘度が  $1 \text{ mm}^2/\text{s}$  を下回る傾向にあるが、H F O - 1 1 3 2 ( E ) を混合して、8 0 ° C 、2 . 5 M P a における冷媒分率を 8 0 質量%以下にすることによって、冷媒溶解粘度を  $1 \text{ mm}^2/\text{s}$  以上とすることができ、高温高圧下における信頼性も高めることができると考えられる。このことは、H F O - 1 2 3 4 y f 及び H F O - 1 1 3 2 ( E )

を含む混合冷媒において、HFO-1132 (E) の混合比率が25質量%未満の混合冷媒2だけでなく、当該混合比率が25質量%以上の混合冷媒1、及びR32を更に混合した混合冷媒3においても確認された。

[0146] [表13]

冷凍機油 1	温度 (°C)	80				
	圧力 (MPa)	1.5	2	2.2	2.3	2.5
実施例 1-1 (混合冷媒 1)	冷媒分率 (質量%)	14	20	21	23.5	26
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	5.8	3.8	3.2	3.0	2.8
実施例 1-2 (混合冷媒 2)	冷媒分率 (質量%)	14	21	24	27	30
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	5.5	3.6	3.1	2.8	2.3
実施例 1-3 (混合冷媒 3)	冷媒分率 (質量%)	12	15	17	18	19
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	6.8	4.5	3.9	3.6	3.4
比較例 1-1 (HFO-1234yf 単体)	冷媒分率 (質量%)	22	32	40	47	95
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	3.6	2.0	1.4	<1.0	<1.0

[0147] また、上記の各評価結果から、温度80°Cで、冷媒分率10~40質量%における冷媒溶解粘度を抜き出して、下記表14に示す。混合冷媒1を用いた実施例1-1では、HFO-1234yf単体を用いた比較例1-1との比較において、同じ冷媒分率では同等レベルの冷媒溶解粘度が維持されていた。また、同様に、0°Cにおける冷媒溶解粘度を比較したところ、同じ冷媒分率では、混合冷媒1を使用した場合のほうが、HFO-1234yf単体を使用した場合に比べて、より低粘度となる傾向にあり、低温流動性に優れ

る傾向にあった。

[0148] [表14]

冷凍機油 1	温度 (°C)	80			
	冷媒分率 (質量%)	10	20	30	40
実施例 1-1 (混合冷媒 1)	圧力 (MPa)	1.1	2.0	2.8	3.3
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	8.0	3.8	2.1	1.2
実施例 1-2 (混合冷媒 2)	圧力 (MPa)	1.2	1.9	2.5	2.9
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	7.2	3.8	2.3	1.5
実施例 1-3 (混合冷媒 3)	圧力 (MPa)	1.3	2.6	3.5	4.2
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	6.9	3.1	1.6	0.9
比較例 1-1 (HFO-1234yf 単体)	圧力 (MPa)	0.7	1.4	1.9	2.2
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	7.5	4.1	2.3	1.3

[0149] 冷凍機油 2 も、各温度及び各圧力において、冷凍機油 1 と同等の冷媒分率及び冷媒溶解粘度を示した。

[0150] また、実施例 1-2 における冷凍機油 1 に代えて冷凍機油 5 を用いた作動流体組成物（実施例 1-4）、及び比較例 1-1 における冷凍機油 1 に代えて冷凍機油 5 を用いた作動流体組成物（比較例 1-2）について、上記と同様に圧力-温度-溶解度特性、及び冷媒溶解粘度の評価を行った。結果を表 15 に示す。冷凍機油 6 を用いた流体組成物については、実施例 1-4 と同等の数値となり得る。

[0151]

[表15]

冷凍機油 5	温度 (°C)	80					
	圧力 (MPa)	1.0	1.5	1.9	2.0	2.5	2.9
実施例 1-4 (混合冷媒 2)	冷媒分率 (質量%)	10	15	20	22	30	40
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	6.0	4.5	3.3	3.0	2.0	1.3
比較例 1-2 (HFO-1234yf単体)	冷媒分率 (質量%)	14.5	22	28	30.5	66	※
	冷媒溶解粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	5.1	3.2	2.3	2.0	0.4	※

\*飽和蒸気圧を超えるため測定値なし

[0152] なお、実施例 1-1 における混合冷媒 1 に代えて混合冷媒 4 を用いた作動流体組成物（実施例 1-5）では、その圧力-温度-溶解度特性及び冷媒溶解粘度の値は、実施例 1-1 及び 1-2 の流体組成物の間の特性及び値となり得る。

[0153] 表 13~15 の結果について、圧力 (MPa) - 冷媒溶解粘度 (mm<sup>2</sup>/s) の関係をプロットすると、混合冷媒 1~3 を用いた実施例 1-1~1-4 では、HFO-1234yf 単体を用いた比較例 1-1 又は比較例 1-2 よりも、圧力に対する冷媒溶解粘度が高い傾向が確認できる（図示せず）。

[0154] [安定性の評価 1]

JIS K2211-09（オートクレーブテスト）に準拠し、安定性の評価 1 を実施した。具体的には、試料（冷凍機油 1 及び 3 のそれぞれにおける水分量を 10 質量 ppm 未満に調整したもの）30g をオートクレーブに秤取し、触媒（鉄、銅、アルミの線、いずれも外径 1.6mm × 長さ 50mm）と、混合冷媒 1 及び 2 のいずれか 30g とを封入した後、175℃で 336 時間加熱した。加熱後の試料の酸価（JIS C2101）を測定した。また、加熱後の試料中の極性化合物を水に抽出した後に、水中のフッ素イ

オン量を J I S K O 1 0 2 に準拠してイオンクロマトグラム法で測定した。結果を表 1 6 に示す。

[0155] [表16]

			実施例 2-1	比較例 2-1
冷凍機油 No.			1	3
安定性の 評価 1	混合冷媒 1	酸価 (mgKOH/g)	0.00	2.3
		フッ素イオン量 (ppm)	<2	100
	混合冷媒 2	酸価 (mgKOH/g)	0.01	2.2
		フッ素イオン量 (ppm)	<2	90

[0156] [安定性の評価 2]

試料として、冷凍機油 1 及び 3 のそれぞれにおける水分量を 1 0 0 0 質量 ppm に調整したものをを用いた以外は、安定性の評価 1 と同様にして、加熱後の試料の酸価及びフッ素イオン量を測定した。結果を表 1 7 に示す。

[0157] [表17]

			実施例 3-1	比較例 3-1
冷凍機油 No.			1	3
安定性の 評価 2	混合冷媒 1	酸価 (mgKOH/g)	0.01	1.9
		フッ素イオン量 (ppm)	<2	76
	混合冷媒 2	酸価 (mgKOH/g)	0.01	2.3
		フッ素イオン量 (ppm)	<2	98

[0158] [安定性の評価 3]

試料として、冷凍機油 1 ~ 3 のそれぞれにおける水分量を 5 0 0 質量 ppm に調整したものをを用い、また、混合冷媒 1 及び 2 中の空気量が 1 0 0 0 質量 ppm となるように調整した以外は、安定性の評価 1 と同様にして、加熱後の試料の酸価及びフッ素イオン量を測定した。結果を表 1 8 に示す。

[0159]

[表18]

			実施例 4-1	実施例 4-2	比較例 4-1	参考例 4-1
冷凍機油 No.			1	2	3	4
安定性の 評価 3	混合冷媒 1	酸価 (mgKOH/g)	0.1	0.34	3.8	>1
		フッ素イオン量 (ppm)	38	7	380	-
	混合冷媒 2	酸価 (mgKOH/g)	0.19	-	-	>1
		フッ素イオン量 (ppm)	37	-	-	-

## [0160] [二層分離温度の評価]

JIS K2211:2009「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、以下の手順で二層分離温度を評価した。

耐圧ガラス容器に冷凍機油 1～6 のいずれかを入れ、真空脱気した後に、上記の混合冷媒 1～4 のいずれかを、油分率 1～99 質量% の範囲（典型的には臨界溶解温度が得られる 10～30 質量%）となるよう封入し、作動流体組成物を調製した。この作動流体組成物を 20℃ から徐々に冷却していき、作動流体組成物が相分離又は白濁する温度を二層分離温度として評価した。その結果、冷凍機油 1、2、4～6 を用いた場合、油分率 10～30 質量% における作動流体組成物の二層分離温度は、-60℃ 以下であった。なお、冷凍機油 3 と混合冷媒 2 を用いた場合、油分率 10～30 質量% における作動流体組成物の二層分離温度は、-46～-42℃ であった。

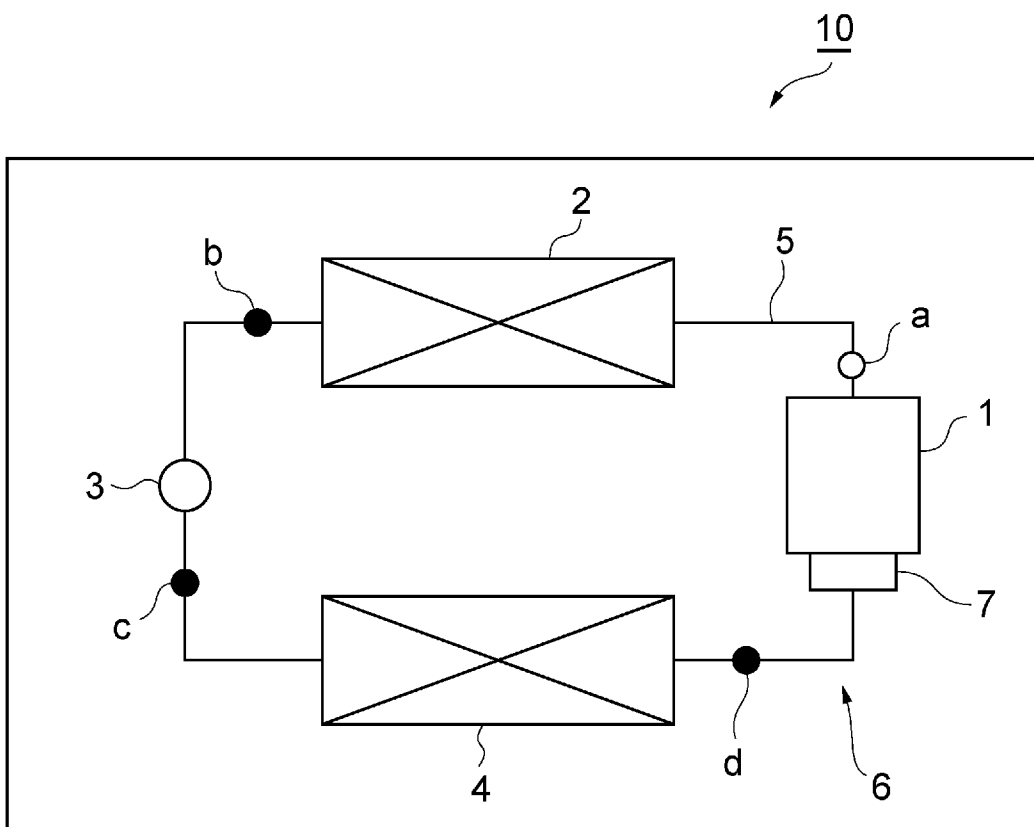
## 符号の説明

[0161] 1…圧縮機、2…凝縮器、3…膨張機構、4…蒸発器、5…流路、6…冷媒循環システム、7…アキュムレータ、10…冷凍機。

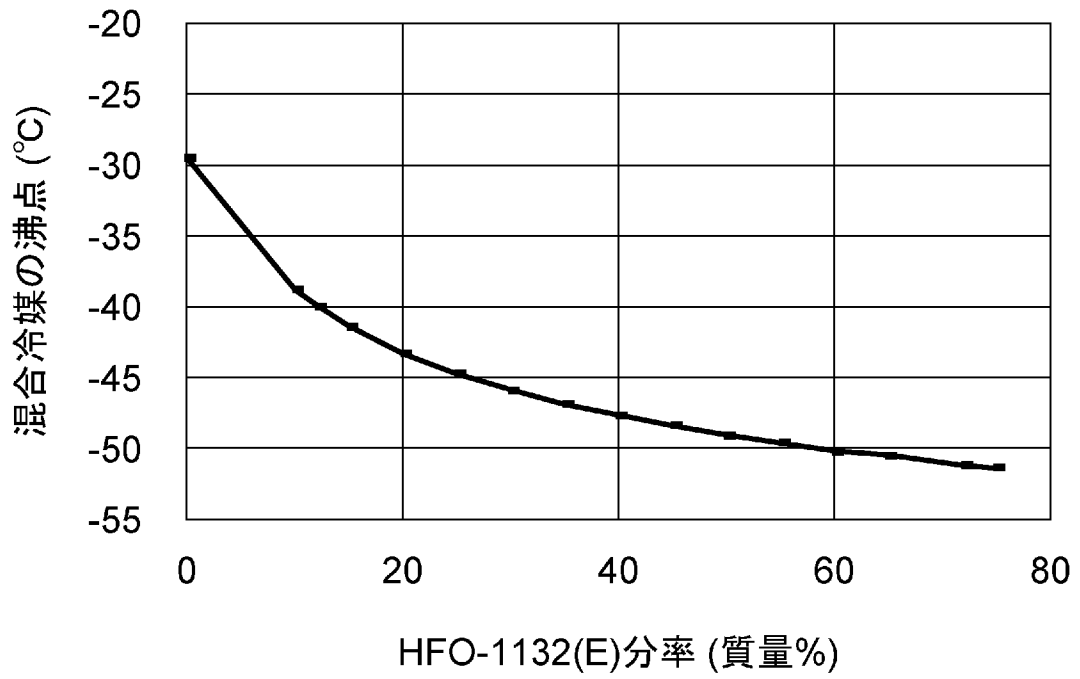
## 請求の範囲

- [請求項1] 冷凍機油と、  
トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (E)) 及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) を含む冷媒と、  
を含有する作動流体組成物であって、  
80℃、2.5MPaにおける前記作動流体組成物の冷媒分率が80質量%以下であり、  
前記冷凍機油が、  
ポリオールエステル及びポリビニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種の基油と、  
カルボジイミド系酸捕捉剤と、  
フェノール系酸化防止剤と、  
を含む、作動流体組成物。
- [請求項2] 80℃、2.5MPaにおける前記作動流体組成物の冷媒溶解粘度が $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である、請求項1に記載の作動流体組成物。
- [請求項3] 油分率10～30質量%における前記作動流体組成物の二層分離温度が-30℃以下である、請求項1に記載の作動流体組成物。
- [請求項4] 前記冷凍機油がリン含有摩耗防止剤を含有しない、請求項1に記載の作動流体組成物。
- [請求項5] 前記基油が、前記ポリオールエステルを含み、  
前記ポリオールエステルが、多価アルコールと脂肪酸とのエステルを含む、請求項1に記載の作動流体組成物。
- [請求項6] 圧縮機と、凝縮器と、膨張機構と、蒸発器とを有する冷媒循環システムを備える冷凍機であって、  
前記冷媒循環システム内に、請求項1～5のいずれか一項に記載の作動流体組成物が充填されている、冷凍機。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/041343

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C10M 105/38**(2006.01)i; **C09K 5/04**(2006.01)i; **C10M 107/24**(2006.01)i; **C10N 30/00**(2006.01)n; **C10N 40/30**(2006.01)n  
 FI: C10M105/38; C09K5/04 F; C10M107/24; C10N30:00 Z; C10N40:30

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)

C10M105/38; C09K5/04; C10M107/24; C10N30/00; C10N40/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/186670 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 10 December 2015 (2015-12-10) claims, paragraphs [0052]-[0124], [0159]-[0179], working fluids 7, 9, 17, 19, examples 22, 30, 40, 85, 93, 103, 148, 156, 166, etc.	1-6
Y	JP 2011-52032 A (HITACHI APPLIANCES, INC.) 17 March 2011 (2011-03-17) paragraphs [0031], [0039]-[0043], table 3, examples 4-5, etc.	1-6
Y	WO 2020/050022 A1 (HITACHI-JOHNSON CONTROLS AIR CONDITIONING, INC.) 12 March 2020 (2020-03-12) paragraphs [0073]-[0075]	1-6
A	WO 2015/186671 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 10 December 2015 (2015-12-10) claims, examples, etc.	1-6



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  
 “D” document cited by the applicant in the international application  
 “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

**24 January 2024**

Date of mailing of the international search report

**06 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/041343**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/137166 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 17 September 2015 (2015-09-17) claims, examples, etc.	1-6
-----		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/041343**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/186670	A1	10 December 2015	US 2017/0058174 A1 claims, paragraphs [0060]- [0135], [0180]-[0199], working fluids 7, 9, 17, 19, examples 22, 30, 40, 85, 93, 103, 148, 156, 166, etc. EP 3153561 A1 CN 106414653 A	
JP	2011-52032	A	17 March 2011	CN 102003840 A KR 10-2011-0023764 A	
WO	2020/050022	A1	12 March 2020	(Family: none)	
WO	2015/186671	A1	10 December 2015	US 2017/0058172 A1 claims, examples, etc. EP 3153567 A1 CN 106414682 A	
WO	2015/137166	A1	17 September 2015	US 2017/0015935 A1 claims, examples, etc. EP 3118284 A1 CN 106103668 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C10M 105/38(2006.01)i; C09K 5/04(2006.01)i; C10M 107/24(2006.01)i; C10N 30/00(2006.01)n; C10N 40/30(2006.01)n FI: C10M105/38; C09K5/04 F; C10M107/24; C10N30:00 Z; C10N40:30		
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）） C10M105/38; C09K5/04; C10M107/24; C10N30/00; 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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	WO 2015/186670 A1 (旭硝子株式会社) 10.12.2015 (2015-12-10) 請求の範囲, [0052]-[0124], [0159]-[0179], 作動媒体7, 9, 17, 19, 実施例22, 30, 40, 85, 93, 103, 148, 156, 166等	1-6
Y	JP 2011-52032 A (日立アプライアンス株式会社) 17.03.2011 (2011-03-17) [0031], [0039]-[0043], 表3, 実施例4-5等	1-6
Y	WO 2020/050022 A1 (日立ジョンソンコントロールズ空調株式会社) 12.03.2020 (2020-03-12) [0073]-[0075]	1-6
A	WO 2015/186671 A1 (旭硝子株式会社) 10.12.2015 (2015-12-10) 請求の範囲, 実施例等	1-6
A	WO 2015/137166 A1 (J X日鉱日石エネルギー株式会社) 17.09.2015 (2015-09-17) 請求の範囲, 実施例等	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	24.01.2024	国際調査報告の発送日 06.02.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  林 建二 4V 6119  電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/041343

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/186670	A1	10.12.2015	US	2017/0058174	A1	特許請求の範囲, [0060]- [0135], [0180]-[0199], 作 動媒体7, 9, 17, 19, 実施例 22, 30, 40, 85, 93, 103, 148, 156, 166 等 EP 3153561 A1 CN 106414653 A
JP	2011-52032	A	17.03.2011	CN	102003840	A	
				KR	10-2011-0023764	A	
WO	2020/050022	A1	12.03.2020	(ファミリーなし)			
WO	2015/186671	A1	10.12.2015	US	2017/0058172	A1	特許請求の範囲, 実施例等 EP 3153567 A1 CN 106414682 A
				EP	3153567	A1	
				CN	106414682	A	
WO	2015/137166	A1	17.09.2015	US	2017/0015935	A1	特許請求の範囲, 実施例等 EP 3118284 A1 CN 106103668 A
				EP	3118284	A1	
				CN	106103668	A	