

(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
2016年1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/009884 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 107/24 (2006.01) *C10N 20/00* (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01) *C10N 20/02* (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01) *C10N 30/08* (2006.01)
F25B 1/00 (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069480
- (22) 国際出願日: 2015年7月7日(07.07.2015)
- (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 2014-147615 2014年7月18日(18.07.2014) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松本 知也 (MATSUMOTO, Tomoya); 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2-5番2号 虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: REFRIGERATOR OIL COMPOSITION, AND REFRIGERATION DEVICE

(54) 発明の名称: 冷凍機油組成物、及び冷凍装置

(57) Abstract: A refrigerator oil composition for a refrigerant comprising an unsaturated fluorinated compound having carbon-carbon unsaturated bonds, represented by general formula (I): $C_2F_pR_{4-p}$ [in the formula, R independently represents a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom or an iodine atom, and p is an integer 1-3], the refrigerator oil composition comprising a base oil (P) containing at least one kind selected from a polyvinyl ether, a polyalkylene glycol, a poly(oxy)alkylene glycol or a copolymer of a monoether or polyvinyl ether of same, and a polyol ester, the dynamic viscosity of the base oil (P) at 100°C being 2.00-50.00m²/s, and the hydroxyl value being not more than 5.0mgKOH/g. The refrigerator oil composition exhibits excellent compatibility with a refrigerant comprising an unsaturated fluorinated compound having specific C2 atoms, and exhibits excellent thermal stability.

(57) 要約: 一般式 (I) : $C_2F_pR_{4-p}$ [式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を示し、pは1~3の整数である。] で表される炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒用の冷凍機油組成物であって、ポリビニルエーテル類、ポリアルキレングリコール類、ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体、及びポリオールエステル類から選ばれる1種以上からなる基油(P)を含有し、基油(P)の100°Cにおける動粘度が2.00~50.00mm²/sであって、水酸基価が5.0mgKOH/g以下である、冷凍機油組成物を提供する。当該冷凍機油組成物は、炭素数2の特定の原子を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒との相溶性に優れると共に、熱安定性にも優れる。

WO 2016/009884 A1

明 細 書

発明の名称： 冷凍機油組成物、及び冷凍装置

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機油組成物、及び当該冷凍機油組成物を用いた冷凍装置に関する。

背景技術

[0002] 一般に、圧縮型冷凍装置は、少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁等）、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と冷凍機油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。

[0003] 従来、冷凍装置用冷媒として、例えば、クロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）等が使用されてきた。しかしながら、これらの冷媒は、環境問題の原因となる塩素原子を含む化合物であるため、ハイドロフルオロカーボン（HFC）等の塩素原子を含有しない代替冷媒が検討されている。

このようなハイドロフルオロカーボンとしては、例えば、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（R134a）、ジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）、1, 1, 1-トリフルオロエタン（R143a）等の飽和フッ化炭化水素冷媒が注目されるようになり、例えば、カーエアコンシステムには、主にR134aが使用されてきた。

[0004] しかしながら、このようなハイドロフルオロカーボンについても、地球温暖化の面で影響が懸念される。例えば、R134aよりもさらに地球温暖化係数（GWP）の低い代替冷媒が求められている。

特許文献1には、従来使用されてきたR134a等に比べて、地球温暖化係数（GWP）が小さく、地球温暖化への影響が少ない冷媒として、1, 1, 2-トリフルオロエチレン（R1123）を含む不飽和フッ化炭化水素冷媒が開示されている。

[0005] また、圧縮型冷凍装置においては、装置の種類にもよるが、一般的に、圧

縮機内では高温となる一方、冷却器内では低温となるので、冷媒と冷凍機油の混合液体は、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、冷凍装置内を循環することが必要である。もし、冷凍装置の運転中に、冷媒と冷凍機油との間で相分離が生じると、冷凍装置の寿命及び冷凍効率の著しい低下を招く。そのため、冷凍機油には、用いる冷媒に対する優れた相溶性が求められる。

さらに、冷凍機油は、圧縮型冷凍装置内に一旦充填されると交換が困難であるため、長期間の使用に対しても劣化を抑制し得る程度の優れた熱安定性も要求される。

[0006] 例えば、特許文献2には、ジフルオロメタン（R32）冷媒との相溶性に優れた冷凍機油として、炭素／酸素のモル比を特定の範囲に調整したポリビニルエーテル系化合物を含む冷凍機用潤滑油が開示されている。

また、特許文献3には、フッ化エーテル化合物等の特定の極性構造を有する冷媒との相溶性に優れ、熱安定性等も良好である冷凍機油として、特定の含酸素化合物を主成分として含む冷凍機用潤滑油組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2014-98166号公報

特許文献2：WO2014/051108号

特許文献3：特開2012-251170号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、特許文献1には、1, 1, 2-トリフルオロエチレン（R1123）を含む冷媒と共に用いる冷凍機油として、含酸素系合成油、フッ素系潤滑油、鉱物油等の一般的なものが列挙されている。

しかしながら、特許文献1では、これら列挙された冷凍機油について、R1123冷媒との相溶性や熱安定性等の検討は一切なされていない。

なお、特許文献2は、ジフルオロメタン（R32冷媒）に適した冷凍機油に関する文献であり、特許文献3は、フッ化エーテル化合物等の冷媒に用いられる冷凍機油に関する文献である。これらの特許文献においては、各文献に開示された冷凍機油とR1123等の冷媒との相溶性についての検討はなされていない。

[0009] 本発明は、炭素数2の特定の原子を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒との相溶性に優れると共に、熱安定性にも優れた冷凍機油組成物、及び当該冷凍機油組成物と当該不飽和フッ化化合物を含む冷媒とを用いた冷凍装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の含酸素化合物から選択され、特定の性状を有する基油を含む冷凍機油組成物が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち本発明の一態様としては、以下の[1]及び[2]が提供される。

[1] 下記一般式(1)



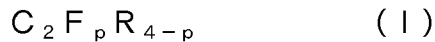
[式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を示し、pは1～3の整数である。]

で表される炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒用の冷凍機油組成物であって、

ポリビニルエーテル類、ポリアルキレングリコール類、ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体、及びポリオールエステル類から選ばれる1種以上からなる基油(P)を含有し、

基油(P)の100℃における動粘度が2.00～50.00mm²/sであって、水酸基価が5.0mgKOH/g以下である、冷凍機油組成物。

[2] 上記[1]に記載の冷凍機油組成物と、下記一般式(1)



[式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を示し、pは1～3の整数である。]

で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒とを用いた、冷凍装置。

発明の効果

[0012] 本発明の冷凍機油組成物は、炭素数2の特定の原子を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒との相溶性に優れると共に、熱安定性にも優れる。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書において、「炭化水素基」とは、炭素原子及び水素原子のみから構成されている基を意味する。「炭化水素基」には、直鎖又は分岐鎖から構成される「脂肪族基」、芳香性を有しない飽和又は不飽和の炭素環を1以上有する「脂環式基」、ベンゼン環等の芳香性を示す芳香環を1以上有する「芳香族基」が含まれる。

[0014] 本明細書において、「環形成炭素数」とは、原子が環状に結合した構造の化合物の当該環自体を構成する原子のうちの炭素原子の数を表す。当該環が置換基によって置換される場合、置換基に含まれる炭素は環形成炭素数には含まない。

また、環形成原子数とは、原子が環状に結合した構造の化合物の当該環自体を構成する原子の数を表す。環を構成しない原子（例えば環を構成する原子の結合手を終端する水素原子）や、当該環が置換基によって置換される場合の置換基に含まれる原子は環形成原子数には含まない。

[0015] また、「置換もしくは無置換」との記載における置換基としては、炭素数1～10（好ましくは1～6、より好ましくは1～3）のアルキル基；環形成炭素数3～10（好ましくは3～8、より好ましくは5又は6）のシクロアルキル基；環形成炭素数6～18（好ましくは6～12）のアリール基；ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；アミノ基等が挙げられる。

これらの置換基は、さらに上述の任意の置換基により置換されていてもよい。

また、「置換もしくは無置換」との記載における「無置換」とは、これらの置換基で置換されておらず、水素原子が結合していることを意味する。

[0016] [冷凍機油組成物]

本発明の冷凍機油組成物は、前記一般式(1)で表される炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物(以下、「不飽和フッ化化合物(1)」ともいう)を含む冷媒用に用いられるものである。



上記一般式(1)中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を示すが、環境面の観点から、水素原子が好ましい。また、pは1~3の整数であり、好ましくは2又は3である。

なお、Rが複数存在する場合、複数のRは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。ただし、本発明の一態様においては、Rが複数存在する場合、複数のRは、互いに同一であることが好ましい。

なお、当該不飽和フッ化化合物(1)は、単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0017] 不飽和フッ化化合物(1)は、炭素-炭素不飽和結合を1つ有し、且つフッ素原子を1~3個(好ましくは2又は3個)有する、フッ素含有エチレン系化合物である。

不飽和フッ化化合物(1)としては、地球温暖化係数(GWP)が低い冷媒とする観点から、モノフルオロエチレン(R1141)、1,1,2-トリフルオロエチレン(R1123)、1,1-ジフルオロエチレン(R1132a)、及び1,2-ジフルオロエチレン(R1132)から選ばれる1種以上が好ましく、1,1,2-トリフルオロエチレン(R1123)がより好ましい。

特に、本発明の冷凍機油組成物は、地球温暖化係数(GWP)が低い、1,1,2-トリフルオロエチレン(R1123)を含む冷媒との相溶性に優

れる。そのため、本発明の一態様の冷凍機油組成物としては、1, 1, 2-トリフルオロエチレン (R 1 1 2 3) を含む冷媒用の冷凍機油組成物であることが好ましい。

[0018] また、本発明の一態様の冷凍機油組成物としては、不飽和フッ化化合物 (I) と共に、ハイドロフルオロカーボン (HFC) を含む冷媒用の冷凍機油組成物であることが好ましい。

当該ハイドロフルオロカーボン (HFC) としては、後述の冷媒が挙げられる。

[0019] [冷凍機油組成物]

本発明の冷凍機油組成物は、ポリビニルエーテル類 (PVE)、ポリアルキレングリコール類 (PAG)、ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体 (ECP)、及びポリオールエステル類 (POE) から選ばれる1種以上から構成される基油 (P) を含有する。

[0020] 基油 (P) としては、不飽和フッ化化合物 (I) を含む冷媒との相溶性を温度によらずに良好とする観点、並びに、冷凍機油組成物の熱安定性向上の観点から、PVE及びPAGから選ばれる1種以上を含むことが好ましく、PVE及びPAGから選ばれる1種以上からなることがより好ましく、PVEから選ばれる1種以上からなることが更に好ましい。

以下、基油 (P) を構成するPVE、PAG、ECP、POEについて説明する。

[0021] <ポリビニルエーテル類 (PVE)>

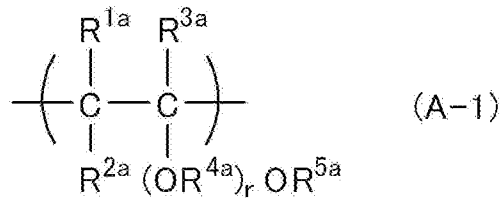
ポリビニルエーテル類 (PVE) としては、ビニルエーテルに由来する構成単位を1種以上有する重合体が挙げられる。なお、基油 (P) 中にPVEが含まれる場合、当該PVEは、単独で又は2種以上を併用してもよい。

このようなPVEの中でも、冷媒との相溶性の観点から、ビニルエーテルに由来する構成単位を1種以上有し、側鎖に炭素数1~4のアルキル基を有する重合体が好ましい。

なお、当該重合体の側鎖に有する当該アルキル基としては、冷媒との相溶性をより向上させる観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0022] また、PVEの中でも、下記一般式(A-1)で表される構成単位を1種以上有する重合体(A1)であることが好ましい。

[0023] [化1]



[0024] 上記式(A-1)中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~8の炭化水素基を示す。 R^{4a} は、炭素数2~10の2価の炭化水素基を示す。 R^{5a} は、炭素数1~10の炭化水素基を示す。

また、 r は、 OR^{4a} で表される単位の数の平均値であって、0~10の数を示すが、好ましくは0~5の数、より好ましくは0~3の数、更に好ましくは0である。

なお、前記一般式(A-1)中に OR^{4a} が複数存在する場合、複数の OR^{4a} は、同一であってもよく、異なってもよい。

また、 r が0である場合、前記一般式(A-1)中の炭素原子(C)と OR^{5a} との結合は単結合であり、当該炭素原子(C)と OR^{5a} とは直接結合する。

[0025] R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} として選択し得る炭素数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、*sec*-ブチル基、及び*tert*-ブチル基等の各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基等のアルキル基；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等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等のアリール基；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等のアリールアルキル基；等が挙げられる。

なお、本明細書において、「各種XXX基」との表現にて、XXX基として考えられるすべての異性体を包含している。

R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} として選択し得る当該炭化水素基の炭素数としては、好ましくは1～6、より好ましくは1～4、更に好ましくは1～3である。

[0026] R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} としては、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

なお、 R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0027] R^{4a} として選択し得る炭素数2～10の2価の炭化水素基としては、例えば、エチレン基、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、各種デシレン基等の2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等の脂環式化合物の2価の残基である脂環式基；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、各種ナフチレン等の2価の芳香族基；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等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とにそれぞれ一価の結合部位を有する2価のアルキル芳香族基；キシレン、ジエチルベンゼン等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2価のアルキル芳香族基；等が挙げられる。

R^{4a} として選択し得る当該炭化水素基の炭素数としては、好ましくは2～6、より好ましくは2～4である。

R^{4a}としては、炭素数2～10の2価の脂肪族基が好ましく、炭素数2～4の2価の脂肪族基がより好ましい。

[0028] R^{5a}として選択し得る炭素数1～10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、*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、各種デシル基等のアルキル基；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等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、各種ナフチル基等のアリール基；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等のアリールアルキル基；等が挙げられる。

R^{5a}として選択し得る前記炭化水素基の炭素数としては、好ましくは1～8、より好ましくは1～6である。

[0029] R^{5a}としては、冷媒との相溶性をより向上させる観点から、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましく、メチル基がより更に好ましい。

[0030] 本発明の一態様において、重合体(A1)が、R^{5a}がエチル基である構成単位(α 1)を有することが好ましい。

構成単位(α 1)の含有量としては、重合体(A1)が有する構成単位の全量(100質量%)基準で、好ましくは30～100質量%、より好ましくは40～100質量%、更に好ましくは50～100質量%である。

[0031] また、本発明の一態様において、重合体(A1)が、R^{5a}がエチル基である構成単位(α 1)と、R^{5a}がメチル基である構成単位(α 2)とを有する共重合体であってもよい。

当該共重合体において、構成単位(α 1)と構成単位(α 2)との質量比

〔 $\alpha 1 / \alpha 2$ 〕としては、好ましくは30/70~99/1、より好ましくは40/60~95/5、更に好ましくは50/50~90/10である。

[0032] また、重合体(A1)中の構成単位($\alpha 1$)及び($\alpha 2$)の合計含有量としては、重合体(A1)が有する構成単位の全量(100質量%)基準で、好ましくは70~100質量%、より好ましくは80~100質量%、更に好ましくは90~100質量%、より更に好ましくは95~100質量%である。

[0033] 重合体(A1)において、前記一般式(A-1)で表される構成単位の単位数(重合度数)としては、基油(P)の100℃における動粘度が2.00~50.00mm²/sの範囲に属するように適宜設定すればよい。

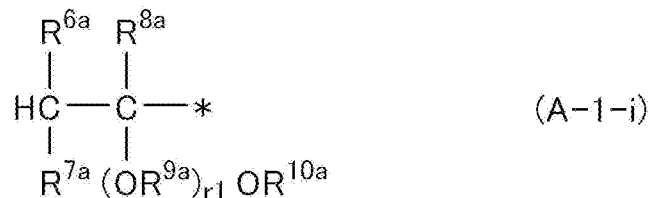
また、重合体(A1)は、前記一般式(A-1)で表される構成単位を1種のみ有する単独重合体であってもよく、当該構成単位を2種以上有する共重合体であってもよい。

なお、当該共重合体の共重合の形態としては、特に制限はなく、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

[0034] 重合体(A1)の末端部分には、飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、アミド、ニトリル等に由来の一価の基を導入してもよい。

本発明の一態様において、重合体(A1)の一方の末端が下記一般式(A-1-i)で表される基であることが好ましい。

[0035] [化2]



[0036] 上記一般式(A-1-i)中、*は前記一般式(A-1)で表される構成単位中の炭素原子との結合位置を示す。

上記一般式(A-1-i)中、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及び R^{8a} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~8の炭化水素基を示すが、水素原子又は炭素数

1～6の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

なお、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及び R^{8a} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

R^{6a} 、 R^{7a} 、及び R^{8a} として選択し得る炭素数1～8の炭化水素基としては、前記一般式(A-1)中の R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} として選択し得る炭素数1～8の炭化水素基として列挙したものと同一ものが挙げられる。

[0037] 上記一般式(A-1-i)中、 R^{9a} は、炭素数2～10の2価の炭化水素基を示すが、炭素数2～6の2価の炭化水素基が好ましく、炭素数2～4の2価の脂肪族基がより好ましい。

また、 r_1 は、 OR^{9a} で表される単位の数々の平均値であって、0～10の数を示すが、好ましくは0～5の数、より好ましくは0～3の数、更に好ましくは0である。

なお、前記一般式(A-1-i)中に OR^{9a} が複数存在する場合、複数の OR^{9a} は、同一であってもよく、異なってもよい。

また、 r_1 が0である場合、前記一般式(A-1-i)中の炭素原子(C)と OR^{10a} との結合は単結合であり、当該炭素原子(C)と OR^{10a} とは直接結合する。

[0038] R^{9a} として選択し得る炭素数2～10の2価の炭化水素基としては、前記一般式(A-1)中の R^{4a} として選択し得る炭素数2～10の2価の炭化水素基として列挙したものと同一ものが挙げられる。

[0039] 上記一般式(A-1-i)中、 R^{10a} は、炭素数1～10の炭化水素基を示すが、炭素数1～8の炭化水素基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましい。

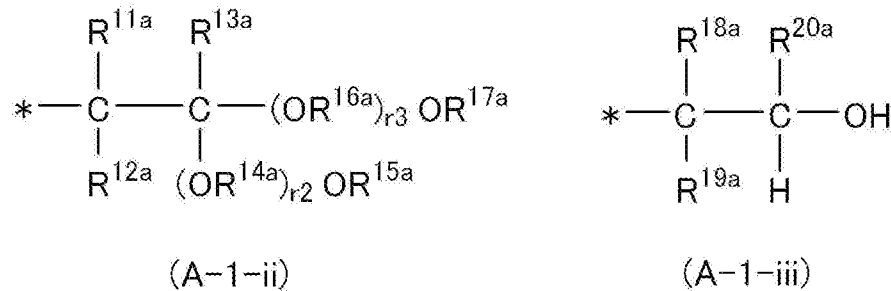
なお、 R^{10a} としては、前記一般式(A-1-i)中の r_1 が0である場合には、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、 r_1 が1以上である場合には、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

R^{10a} として選択し得る炭素数1～10の炭化水素基としては、前記一般式

(A-1) 中の R^{5a} として選択し得る炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基として列挙したものと同一ものが挙げられる。

[0040] また、重合体 (A1) において、一方の末端が前記一般式 (A-1-i) で表される基であり、他方の末端が、前記一般式 (A-1-i) で表される基、下記一般式 (A-1-ii) で表される基、下記一般式 (A-1-iii) で表される基、及びオレフィン性不飽和結合を有する基のいずれかであることが好ましい。

[0041] [化3]



[0042] 上記一般式 (A-1-ii) 及び (A-1-iii) 中、R^{11a}、R^{12a}、R^{13a}、R^{18a}、R^{19a}、及び R^{20a} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を示し、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましい。これらは、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

R^{11a}、R^{12a}、R^{13a}、R^{18a}、R^{19a}、及び R^{20a} として選択し得る上記炭化水素基としては、前記一般式 (A-1) 中の R^{1a}、R^{2a}、及び R^{3a} として選択し得る炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基として列挙したものと同一ものが挙げられる。

[0043] 上記一般式 (A-1-ii) 中、R^{14a} 及び R^{16a} は、それぞれ独立に、炭素数 2 ~ 10 の 2 価の炭化水素基を示し、炭素数 2 ~ 6 の 2 価の炭化水素基が好ましく、炭素数 2 ~ 4 の 2 価の脂肪族基がより好ましい。R^{14a} 及び R^{16a} として選択し得る上記 2 価の炭化水素基としては、前記一般式 (A-1) 中の R^{4a} として選択し得る 2 価の炭化水素基と同じものが挙げられる。

[0044] r_2 及び r_3 は、それぞれ OR^{14a} 及び OR^{16a} で表される単位の数の平均値であって、それぞれ独立に、0～10の数を示すが、好ましくは0～5の数、より好ましくは0～3の数、更に好ましくは0である。

前記一般式 (A-1-ii) 中に OR^{14a} 及び OR^{16a} が複数存在する場合には、複数の OR^{14a} 及び複数の OR^{16a} は、同一であってもよく、異なってもよい。

また、 r_2 が0である場合、前記一般式 (A-1-ii) 中の炭素原子 (C) と $-OR^{15a}$ との結合は単結合であり、当該炭素原子 (C) と $-OR^{15a}$ とは直接結合する。同様に、 r_3 が0である場合、前記一般式 (A-1-ii) 中の炭素原子 (C) と $-OR^{17a}$ との結合は単結合であり、当該炭素原子 (C) と $-OR^{17a}$ とは直接結合する。

[0045] R^{15a} 及び R^{17a} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基を示すが、炭素数1～8の炭化水素基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましい。

なお、 R^{15a} としては、 r_2 が0である場合には、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、 r_2 が1以上である場合には、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。同様に、 R^{17a} としては、 r_3 が0である場合には、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、 r_3 が1以上である場合には、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

[0046] <ポリオキシアルキレングリコール類 (PAG)>

ポリオキシアルキレングリコール類 (PAG) としては、下記一般式 (B-1) で表される化合物 (B1) であることが好ましい。なお、基油 (P) 中に PAG が含まれる場合、当該 PAG は、単独で又は2種以上を併用してもよい。



[0047] 上記式 (B-1) 中、 R^{1b} は、水素原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数2～10のアシル基、炭素数1～10の2～6価の炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数3～10の複素環基を示す。

R^{2b} は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。

R^{3b} は、水素原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数2～10のアシル基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数3～10の複素環基を示す。

[0048] n は、1～6の整数であり、好ましくは1～3の整数、より好ましくは1である。

なお、 n は、前記一般式(B-1)中の R^{1b} の結合部位の数に応じて定められる。例えば、 R^{1b} がアルキル基やアシル基の場合には、 n は1となり、 R^{1b} が炭化水素基又は複素環基であり、当該基の価数が2、3、4、5、及び6価である場合、 n はそれぞれ2、3、4、5及び6となる。

m は、 OR^{2b} で表される単位の数の平均値であって、1以上の数を示し、好ましくは $m \times n$ の平均値が6～80となる数である。なお、当該 m の値は、基油(P)の100℃における動粘度が2.00～50.00 mm²/sの範囲に属するように適宜設定される値であり、当該動粘度が所定の範囲内に属するように調整されていれば、特に制限はない。

なお、 OR^{2b} が複数存在する場合、複数の OR^{2b} は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、 n が2以上の場合、1分子中の複数の R^{3b} は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0049] R^{1b} 及び R^{3b} して選択し得る前記1価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、*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、各種デシル基等のアルキル基；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等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、各種ナフチル基等のアリーール基；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等のアリアルキル基；等が挙げられる。なお、上記アルキル基は直鎖及び分岐鎖のいずれであってもよい。

当該1価の炭化水素基の炭素数としては、冷媒との相溶性の観点から、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、更に好ましくは1～3である。

[0050] R^{1b}及びR^{3b}として選択し得る前記炭素数2～10のアシル基が有する炭化水素基部分は、直鎖、分岐鎖、環状のいずれであってもよい。当該アルキル基部分としては、上述のR^{1b}及びR^{3b}として選択し得る炭化水素基のうち炭素数1～9のものが挙げられる。

なお、当該アシル基の炭素数としては、冷媒との相溶性の観点から、好ましくは2～10、より好ましくは2～6である。

[0051] R^{1b}として選択し得る前記2～6価の炭化水素基としては、上述のR^{1b}として選択し得る1価の炭化水素基から更に水素原子を1～5個除いた残基や、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサン等の多価アルコールから水酸基を除いた残基等が挙げられる。

なお、当該2～6価の炭化水素基の炭素数としては、冷媒との相溶性の観点から、好ましくは2～10、より好ましくは2～6である。

[0052] R^{1b}及びR^{3b}として選択し得る前記複素環基としては、酸素原子含有複素環基、又は硫黄原子含有複素環基が好ましい。なお、当該複素環基は、飽和環であってもよく不飽和環であってもよい。

当該酸素原子含有複素環基としては、例えば、エチレンオキシド、1, 3-プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、及びヘキサメチレンオキシド等の酸素原子含有飽和複素環や、アセチレンオキシド、フラン、ピラン、オキシシクロヘプタトリエン、イソベンゾフラン、及びイソクロメン等の酸素原子含有不飽和複素環が有する水素原子を1～6個除いた残基が挙げられる。

また、当該硫黄原子含有複素環基としては、例えば、エチレンスルフィド、トリメチレンスルフィド、テトラヒドロチオフェン、テトラヒドロチオピラン、及びヘキサメチレンスルフィド等の硫黄原子含有飽和複素環や、アセチレンスルフィド、チオフェン、チアピラン、及びチオトリピリデン等の硫黄原子含有不飽和複素環等が有する水素原子を1～6個除いた残基が挙げられる。

[0053] また、 R^{1b} 及び R^{3b} として選択し得る前記複素環基は、置換基を有していてもよく、当該置換基が前記一般式(B-1)中の酸素原子と結合してもよい。当該置換基としては、上述のとおりであるが、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

なお、当該複素環基の環形成原子数としては、冷媒との相溶性の観点から、好ましくは3～10、より好ましくは3～6である。

[0054] R^{2b} として選択し得る前記アルキレン基としては、例えば、ジメチレン基($-CH_2CH_2-$)、エチレン基($-CH(CH_3)-$)等の炭素数2のアルキレン基；トリメチレン基($-CH_2CH_2CH_2-$)、プロピレン基($-CH(CH_3)CH_2-$)、プロピリデン基($-CHCH_2CH_3-$)、イソプロピリデン基($-C(CH_3)_2-$)等の炭素数3のアルキレン基；テトラメチレン基($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$)、1-メチルトリメチレン基($-CH(CH_3)CH_2CH_2-$)、2-メチルトリメチレン基($-CH_2CH(CH_3)CH_2-$)、ブチレン基($-C(CH_3)_2CH_2-$)等の炭素数4のアルキレン基が挙げられる。

なお、 R^{2b} が複数存在する場合、複数の R^{2b} は、互いに同一であってもよく、2種以上のアルキレン基の組み合わせであってもよい。

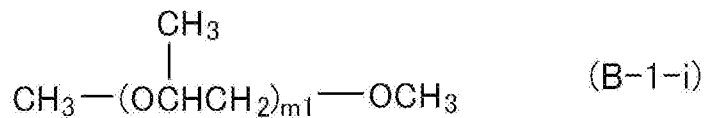
これらの中でも、 R^{2b} としては、プロピレン基($-CH(CH_3)CH_2-$)が好ましい。

[0055] なお、前記一般式(B-1)で表される化合物(B1)において、オキシプロピレン単位($-OCH(CH_3)CH_2-$)の含有量は、化合物(B1)中のオキシアルキレン単位(OR^{2b})の全量(100モル%)基準で、好ま

しくは50～100モル%、より好ましくは65～100モル%、更に好ましくは80～100モル%である。

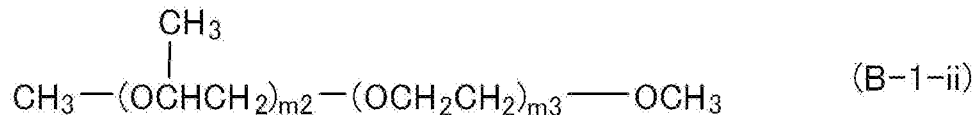
[0056] 化合物(B1)の中でも、下記一般式(B-1-i)で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、下記一般式(B-1-ii)で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、下記一般式(B-1-iii)で表されるポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、及びポリオキシプロピレングリコールジアセテートからなる群より選ばれる1種以上が好ましい。

[0057] [化4]



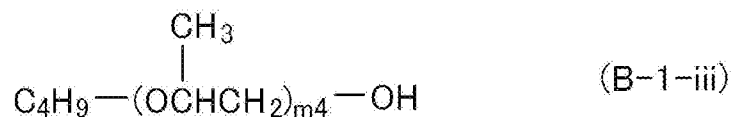
(上記式(B-1-i)中、m1は、オキシプロピレン単位の数の平均値であって、1以上の数を示し、好ましくは6～80である。)

[0058] [化5]



(上記式(B-1-ii)中、m2及びm3は、それぞれオキシプロピレン単位及びオキシエチレン単位の数の平均値であって、それぞれ独立に、1以上の数を示し、好ましくはm2+m3の値が6～80となる数である。)

[0059] [化6]



(上記式(B-1-iii)中、m4は、オキシプロピレン単位の数の平均値であって、1以上の数を示し、好ましくは6～80の数である。)

[0060] なお、上記式(B-1-i)中のm1、上記式(B-1-ii)中のm2及

びm3、並びに上記式(B-1-iii)中のm4は、基油(P)の100℃における動粘度が2.00~50.00mm²/sの範囲に属するように適宜設定される値であり、当該動粘度が所定の範囲内に属するように調整されていれば、特に制限はない。

[0061] (ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体(ＥＣＰ))

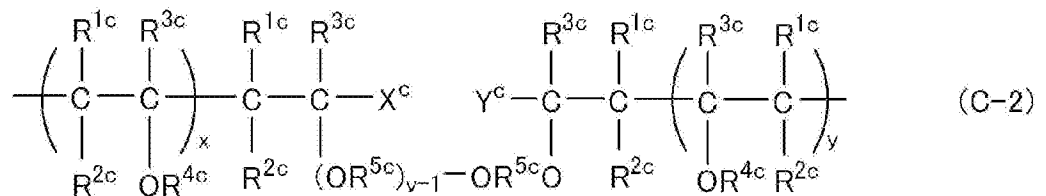
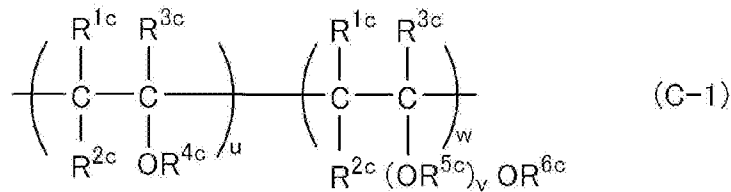
ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体(ＥＣＰ)としては、ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルに由来の構成単位と、ポリビニルエーテルに由来の構成単位とを有する共重合体であればよい。

なお、「ポリ(オキシ)アルキレングリコール」とは、ポリアルキレングリコール及びポリオキシアルキレングリコールの両方を指す。

また、基油(P)中にＥＣＰが含まれる場合、当該ＥＣＰは、単独で又は2種以上を併用してもよい。

このようなＥＣＰの中でも、下記一般式(C-1)で表される共重合体(C1)又は下記一般式(C-2)で表される共重合体(C2)であることが好ましい。

[0062] [化7]



[0063] 上記式(C-1)及び(C-2)中、R^{1c}、R^{2c}、及びR^{3c}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示す。

R^{4c}は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基を示す。

R^{5c}は、それぞれ独立に、炭素数2～4のアルキレン基を示す。

R^{6c}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、置換基もしくは無置換の環形成炭素数3～20の脂環式基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～24の芳香族基、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を示す。

なお、R^{1c}、R^{2c}、R^{3c}、R^{4c}、R^{5c}、及びR^{6c}が複数存在する場合には、それぞれが構成単位ごとに同一であってもよく、異なってもよい。

X^c及びY^cは、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。

[0064] 上記式(C-1)及び(C-2)中のvは、OR^{5c}で表される単位の数の平均値であって、1以上の数を示し、好ましくは1～50である。OR^{5c}が複数存在する場合、複数のOR^{5c}は、同一であってもよく、異なってもよい。なお、「OR^{5c}」は、ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルに由来の構成単位を示すものである。

上記式(C-1)中のuは、0以上の数を示し、好ましくは0～50であり、wは、1以上の数を示し、好ましくは1～50である。

上記式(C-2)中のx及びyは、それぞれ独立に、1以上の数を示し、好ましくは1～50である。

なお、上記v、u、w、x、yの値は、基油(P)の100℃における動粘度が2.00～50.00 mm²/sの範囲に属するように適宜設定される値であり、当該動粘度が所定の範囲内に属するように調整されていれば、特に制限はない。

[0065] なお、共重合体(C1)及び共重合体(C2)の共重合の形態としては、特に制限はなく、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

[0066] R^{1c}、R^{2c}、及びR^{3c}として選択し得る炭素数1～8の炭化水素基としては、前記一般式(A-1)中のR^{1a}、R^{2a}、及びR^{3a}として選択し得る炭素

数 1～8 の 1 価の炭化水素基と同じものが挙げられる。

R^{1c} 、 R^{2c} 、及び R^{3c} として選択し得る前記炭化水素基の炭素数としては、好ましくは 1～8、より好ましくは 1～6、更に好ましくは 1～3 である。

R^{1c} 、 R^{2c} 、及び R^{3c} としては、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1～8 のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基がより好ましい。

また、 R^{1c} 、 R^{2c} 、及び R^{3c} の少なくとも一つが水素原子であることが好ましく、 R^{1c} 、 R^{2c} 、及び R^{3c} のすべてが水素原子であることがより好ましい。

[0067] R^{4c} として選択し得る炭素数 1～10 の炭化水素基としては、前記一般式 (A-1) 中の R^{5a} として選択し得る炭素数 1～10 の炭化水素基と同じものが挙げられる。

R^{4c} として選択し得る前記炭化水素基の炭素数としては、好ましくは 1～8、より好ましくは 1～6、更に好ましくは 1～4 である。

[0068] R^{5c} として選択し得る前記アルキレン基としては、前記一般式 (B-1) 中の R^{2b} として選択し得る炭素数 2～4 のアルキレン基と同じものが挙げられるが、プロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$) が好ましい。

なお、共重合体 (C1) 又は共重合体 (C2) において、オキシプロピレン単位 ($-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$) の含有量は、共重合体 (C1) 又は共重合体 (C2) 中のポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルに由来の構成単位であるオキシアルキレン (OR^{5b}) の全量 (100 モル%) 基準で、好ましくは 50～100 モル%、より好ましくは 65～100 モル%、更に好ましくは 80～100 モル%である。

[0069] R^{6c} として選択し得る炭素数 1～20 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、*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

基等が挙げられる。

当該アルキル基との炭素数としては、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、更に好ましくは1～3である。

[0070] R^{6°}として選択し得る環形成炭素数3～20の脂環式基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられる。

当該脂環式基の環形成炭素数としては、好ましくは3～10、より好ましくは3～6である。

なお、当該脂環式基は、上述の置換基を有していてもよく、当該置換基としては、アルキル基が好ましい。

[0071] R^{6°}として選択し得る環形成炭素数6～24の芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基等が挙げられる。

当該芳香族基の環形成炭素数としては、好ましくは6～18、より好ましくは6～12である。

なお、当該芳香族基は、上述の置換基を有していてもよく、当該置換基としては、アルキル基が好ましい。

[0072] R^{6°}として選択し得る環形成炭素数2～20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、ピパロイル基、ベンゾイル基、トルオイル基等が挙げられる。

当該アシル基の炭素数としては、好ましくは2～10、より好ましくは2～6である。

[0073] R^{6°}として選択し得る炭素数2～50の酸素含有炭化水素基としては、例えば、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) プロピル基等が挙げられる。

当該炭素含有炭化水素基の炭素数としては、好ましくは2~20、より好ましくは2~10、更に好ましくは2~6である。

[0074] X^c、Y^cとして選択し得る炭素数1~20の炭化水素基としては、炭素数1~20（好ましくは1~10、より好ましくは1~6、更に好ましくは1~3）のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~20（好ましくは3~10、より好ましくは3~6）のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、炭素数7~20（好ましくは7~13）のアリーラルキル基等が挙げられる。

[0075] (ポリオールエステル類 (POE))

ポリオールエステル類 (POE) としては、例えば、ジオール又はポリオールと脂肪酸とのエステルが挙げられる。なお、基油 (P) 中に POE が含まれる場合、当該 POE は、単独で又は2種以上を併用してもよい。

このような POE の中でも、ジオール又は水酸基数が3~20のポリオールと炭素数3~20の脂肪酸とのエステルが好ましい。

[0076] ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等が挙げられる。

[0077] ポリオールとしては、例えば、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- (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)、トリー (ペンタエリスリトール)、グリセリン、ポリグリセリ

ン（グリセリンの2～20量体）、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール；キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレンジトース等の糖類；並びに、これらの部分エーテル化物及びメチルグルコシド（配糖体）等が挙げられる。

これらの中でも、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、ジエー（ペンタエリスリトール）、トリー（ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールが好ましい。

[0078] 脂肪酸の炭素数としては、潤滑性能の観点から、好ましくは3以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは5以上、より好ましくは8以上であり、また、冷媒との相溶性の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは12以下、より更に好ましくは10以下である。

なお、上記の脂肪酸の炭素数には、当該脂肪酸が有するカルボキシ基（-COOH）の炭素原子も含まれる。

また、脂肪酸としては、直鎖状脂肪酸、分岐状脂肪酸の何れであってもよいが、潤滑性能の観点から、直鎖状脂肪酸が好ましく、加水分解安定性の観点から、分岐状脂肪酸が好ましい。更に、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸の何れであってもよい。

[0079] 脂肪酸としては、例えば、イソ酪酸、プロピオン酸、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、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、イコサン酸、オレイン酸等の直鎖又は分岐のもの、あるいは α 炭素原子が4級であるい

わゆるネオ酸等が挙げられる。

さらに具体的には、イソ酪酸、吉草酸（*n*-ペンタン酸）、カプロン酸（*n*-ヘキサン酸）、エナント酸（*n*-ヘプタン酸）、カプリル酸（*n*-オクタン酸）、ペラルゴン酸（*n*-ノナン酸）、カプリン酸（*n*-デカン酸）、オレイン酸（*cis*-9-オクタデセン酸）、イソペンタン酸（3-メチルブタン酸）、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等が好ましい。

[0080] POEとしては、ポリオール全ての水酸基がエステル化されずに残った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の混合物であってもよいが、完全エステルであることが好ましい。

[0081] POEの中でも、より加水分解安定性に優れるとの観点から、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-（トリメチロールプロパン）、トリ-（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）、トリ-（ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールのエステルが好ましく、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、及びペンタエリスリトールのエステルがより好ましく、さらに冷媒との相溶性及び加水分解安定性が特に優れるとの観点から、ペンタエリスリトールのエステルが更に好ましい。

[0082] 好ましいPOEの具体例としては、例えば、ネオペンチルグリコールとイソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の中から選ばれる一種又は二種以上の脂肪酸とのジエステル；トリメチロールエタンとイソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチル

ルヘキサン酸の中から選ばれる一種又は二種以上の脂肪酸とのトリエステル；トリメチロールプロパンとイソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の中から選ばれる一種又は二種以上の脂肪酸とのトリエステル；トリメチロールブタンとイソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の中から選ばれる一種又は二種以上の脂肪酸とのトリエステル；ペンタエリスリトールとイソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の中から選ばれる一種又は二種以上の脂肪酸とのテトラエステル等が好ましい。

[0083] なお、二種以上の脂肪酸とのエステルとは、一種の脂肪酸とポリオールとのエステルを二種以上混合したものでもよい。POEの中でも、低温特性の向上、及び冷媒との相溶性の観点から、ポリオールと二種以上の混合脂肪酸とのエステルが好ましく、水酸基数が2~20のポリオールと二種以上の炭素数3~20の混合脂肪酸とのエステルがより好ましい。

[0084] [基油(P)の性状]

本発明の冷凍機油組成物中に含有する基油(P)の100℃における動粘度は、2.00~50.00 mm²/sである。

当該動粘度が2.00 mm²/s未満であると、潤滑性能(耐荷重性)及びシール性が劣る傾向にある。一方、当該動粘度が50.00 mm²/sを超えると、前記一般式(1)で表される不飽和フッ化化合物(1)を含む冷媒との相溶性が劣る。

そのため、基油(P)の100℃における動粘度としては、潤滑性能(耐荷重性)及びシール性の向上の観点から、好ましくは3.00 mm²/s以上

、より好ましくは4.00 mm²/s以上、更に好ましくは5.00 mm²/s以上であり、また、不飽和フッ化化合物(1)を含む冷媒との相溶性を温度によらずに良好とする観点から、好ましくは40.00 mm²/s以下、より好ましくは30.00 mm²/s以下、更に好ましくは25.00 mm²/s以下、より更に好ましくは15.00 mm²/s以下である。

[0085] また、本発明の冷凍機油組成物中に含有する基油(P)の粘度指数としては、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、更に好ましくは80以上である。

なお、本明細書において、基油(P)の動粘度及び粘度指数は、JIS K 2283 : 1983に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて測定した値を意味する。

[0086] また、本発明の冷凍機油組成物中に含有する基油(P)の水酸基価は5.0 mg KOH/g以下である。

基油(P)の水酸基価が5.0 mg KOH/gを超えると、冷凍機油組成物の熱安定性が低下し、酸価の増加や冷凍機油組成物の変色を招く。

そのため、基油の水酸基価としては、冷凍機油組成物の熱安定性の向上の観点から、好ましくは4.5 mg KOH/g以下、より好ましくは4.0 mg KOH/g以下、更に好ましくは3.5 mg KOH/g以下、より更に好ましくは3.0 mg KOH/g以下である。

なお、本明細書において、基油(P)の水酸基価は、JIS K 0070 : 1992に準じ、中和滴定法により測定した値を意味する。

[0087] 本発明の一態様において、基油(P)の酸価としては、好ましくは0.1 mg KOH/g以下、より好ましくは0.05 mg KOH/g以下である。

なお、本明細書において、基油(P)の酸価は、JIS K 2501 : 2003に準じ、指示薬光度滴定法(左記JIS規格における付属書1参照)により測定した値を意味する。

[0088] 本発明の一態様において、基油(P)の水分量としては、熱安定性、加水分解安定性、及び電気絶縁性の向上の観点から、好ましくは500 ppm以

下、より好ましくは400ppm以下、更に好ましくは300ppm以下である。

なお、本明細書において、基油（P）の水分量は、JIS K 2275：1996に準じ、カールフィッシャー式滴定法により測定した値を意味する。

[0089] 本発明に一態様において、基油（P）の体積抵抗率としては、漏れ電流防止の観点から、好ましくは0.01（TΩ・m）以上、より好ましくは0.05（TΩ・m）以上、更に好ましくは0.1（TΩ・m）以上である。

なお、本明細書において、基油（P）の体積抵抗率は、JIS C 2101：2010に準じて測定した値を意味する。

[0090] 本発明の一態様において、基油（P）の表面張力としては、基油を冷媒と共に効率良く冷凍サイクル中を循環させるという観点から、好ましくは0.02～0.04（N/m）である。

なお、本明細書において、基油（P）の表面張力は、JIS K 2241：2000に準じて測定した値を意味する。

[0091] 本発明の冷凍機油組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、基油（P）以外の他の基油を含有してもよい。

基油（P）以外の他の基油としては、例えば、基油（P）には該当しない、ポリエステル類、ポリカーボネート類、 α -オレフィンオリゴマーの水素化物、脂環式炭化水素化合物、及びアルキル化芳香族炭化水素化合物等の合成油や、鉱油が挙げられる。

本発明の冷凍機油組成物に含まれる基油中の基油（P）の含有量は、当該冷凍機油組成物に含まれる基油の全量（100質量%）基準で、好ましくは50～100質量%、より好ましくは70～100質量%、更に好ましくは90～100質量%、より更に好ましくは98～100質量%、特に好ましくは100質量%である。

[0092] なお、本発明の一態様の冷凍機油組成物に含まれる基油は、ポリビニルエーテル類を90～100質量%（好ましくは98～100質量%）含む基油

、ポリアルキレングリコール類を90～100質量%（好ましくは98～100質量%）含む基油、ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体を90～100質量%（好ましくは98～100質量%）含む基油、もしくは、ポリオールエステル類を90～100質量%（好ましくは98～100質量%）含む基油であることが好ましい。

特に、本発明の一態様の冷凍機油組成物に含まれる基油は、ポリビニルエーテル類のみからなる基油、ポリアルキレングリコール類のみからなる基油、ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体からなる基油、もしくは、ポリオールエステル類からなる基油であることがより好ましい。

[0093] 本発明の冷凍機油組成物中の基油（P）を含む基油の含有量は、当該冷凍機油組成物の全量（100質量%）基準で、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは97質量%以上である。

[0094] [添加剤]

本発明の冷凍機油組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、さらに一般的な添加剤を含有してもよい。

そのような添加剤として、冷凍機油組成物の安定性向上の観点から、極圧剤、酸化防止剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、金属不活性化剤、防錆剤、油性剤、及び消泡剤からなる群より選ばれる1種以上の添加剤を含有することが好ましく、少なくとも極圧剤、酸化防止剤、及び酸捕捉剤を含有することがより好ましい。

これらの添加剤の合計含有量は、冷凍機油組成物の全量（100質量%）基準で、好ましくは0～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%、更に好ましくは0.1～3質量%である。

[0095] <極圧剤>

極圧剤としては、リン系極圧剤、カルボン酸の金属塩、及び硫黄系極圧剤が好ましい。

リン系極圧剤としては、例えば、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル、及びこれらのアミン塩等が挙げられる。

これらの中でも、極圧性及び摩擦特性の向上の観点から、トリクレジルホスフェート、トリチオフェニルホスフェート、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、ジオレイルヒドロゲンホスファイト、及び2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトから選ばれる1種以上が好ましい。

[0096] カルボン酸の金属塩としては、例えば、炭素数3～60（好ましくは3～30）のカルボン酸の金属塩等が挙げられる。

これらの中でも、炭素数12～30の脂肪酸、及び炭素数3～30のジカルボン酸の金属塩から選ばれる1種以上が好ましい。

また、金属塩を構成する金属としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。

[0097] 硫黄系極圧剤としては、例えば、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリサルファイド、チオカーバメート類、チオテルペン類、ジアルキルチオジプロピオネート類等が挙げられる。

[0098] 極圧剤の含有量は、潤滑性及び安定性の観点から、冷凍機油組成物の全量（100質量%）基準で、好ましくは0.001～5質量%、より好ましくは0.005～3質量%である。

[0099] <酸化防止剤>

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤から選ばれる1種以上が好ましい。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）等が挙げられる。

アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

酸化防止剤の含有量は、安定性及び酸化防止性能の観点から、冷凍機油組成物の全量（100質量%）基準で、好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.05～3質量%である。

[0100] <酸捕捉剤>

酸捕捉剤としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、 α -オレフィンオキシド、エポキシ化大豆油等のエポキシ化合物等が挙げられる。

これらの中でも、基油との相溶性の観点から、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、及び α -オレフィンオキシドから選ばれる1種以上が好ましい。

前記アルキルグリシジルエーテルのアルキル基及び前記アルキレングリコールグリシジルエーテルのアルキレン基の炭素数としては、好ましくは3～30、より好ましくは4～24、更に好ましくは6～16である。また、当該アルキル基及びアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

また、前記 α -オレフィンオキシドの炭素数としては、好ましくは4～50、より好ましくは4～24、更に好ましくは6～16である。

酸捕捉剤の含有量は、安定性向上、酸捕捉性能、及びスラッジ発生の抑制の観点から、冷凍機油組成物の全量（100質量%）基準で、好ましくは0.005～5質量%、より好ましくは0.05～3質量%である。

[0101] <酸素捕捉剤>

酸素捕捉剤としては、例えば、脂肪族不飽和化合物、二重結合を有するテルペン類等が挙げられる。

脂肪族不飽和化合物としては、不飽和炭化水素が好ましく、具体的には、オレフィンや、ジエン、トリエン等のポリエン等が挙げられる。なお、上記オレフィンとしては、酸素との反応性が高いとの観点から、1-テトラデ

セン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン等の α -オレフィンが好ましい。

また、上記以外の脂肪族不飽和化合物としては、酸素との反応性が高いとの観点から、分子式 $C_{20}H_{30}O$ で表されるビタミンA（(2E, 4E, 6E, 8E)-3,7-ジメチル-9-(2,6,6-トリメチルシクロヘキセ-1-イル)ノナ-2,4,6,8-テトラエン-1-オール）等の共役二重結合を有する不飽和脂肪族アルコールが好ましい。

二重結合を有するテルペン類としては、二重結合を有するテルペン系炭化水素が好ましく、酸素との反応性が高いとの観点から、 α -ファルネセン（ $C_{15}H_{24}$: 3,7,11-トリメチルドデカ-1,3,6,10-テトラエン）及び β -ファルネセン（ $C_{15}H_{24}$: 7,11-ジメチル-3-メチリデンドデカ-1,6,10-トリエン）がより好ましい。

[0102] <金属不活性化剤>

金属不活性化剤としては、例えば、N-[N, N'-ジアルキル（炭素数3~12のアルキル基）アミノメチル] トリアゾール等が挙げられる。

[0103] <防錆剤>

防錆剤としては、例えば、金属スルホネート、脂肪族アミン類、有機亜リン酸エステル、有機リン酸エステル、有機スルホン酸金属塩、有機リン酸金属塩、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等が挙げられる。

[0104] <油性剤>

油性剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪族飽和又は不飽和モノカルボン酸；ダイマー酸、水添ダイマー酸等の重合脂肪酸；リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシ脂肪酸；ラウリルアルコール、オレイルアルコール等の脂肪族飽和又は不飽和モノアルコール；ステアリルアミン、オレイルアミン等の脂肪族飽和又は不飽和モノアミン；ラウリン酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪族飽和又は不飽和モノカルボン酸アミド；グリセリン、ソルビトール等の多価アルコールと脂肪族飽

和又は不飽和モノカルボン酸との部分エステル；等が挙げられる。

[0105] <消泡剤>

消泡剤としては、例えば、シリコン油、フッ素化シリコン油等のシリコン系消泡剤等が挙げられる。

[0106] [冷凍機油組成物の特性]

本発明の冷凍機油組成物は、炭素数2の特定の原子を有する不飽和フッ化合物を含む冷媒との相溶性に優れると共に、熱安定性にも優れる。

[0107] 本発明の一態様の冷凍機油組成物の1, 1, 2-トリフルオロエチレン (R1123) との低温側での二層分離温度としては、好ましくは -10°C 以下、より好ましくは -20°C 以下、更に好ましくは -30°C 以下、より更に好ましくは -40°C 以下、特に好ましくは -50°C 以下である。

また、本発明の一態様の冷凍機油組成物の1, 1, 2-トリフルオロエチレン (R1123) との高温側での二層分離温度としては、好ましくは 30°C 以上、より好ましくは 40°C 以上、更に好ましくは 45°C 以上、より更に好ましくは 50°C 以上である。

なお、本明細書において、上記の低温側又は高温側での二層分離温度は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

[0108] 本発明の一態様の冷凍機油組成物について、実施例に記載の「水分混合シールドチューブ試験」を施した後の当該冷凍機油組成物の酸価としては、好ましくは 0.1 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.05 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 0.02 mg KOH/g 以下、より更に好ましくは 0.01 mg KOH/g 未満である。

[0109] [冷凍装置用組成物]

本発明の冷凍機油組成物は、前記一般式(1)で表される炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化合物(1)を含む冷媒と共に混合し、冷凍装置用組成物として、冷凍装置に充填されることが好ましい。

当該冷凍装置用組成物において、本発明の冷凍機油組成物と前記冷媒との含有量比〔冷凍機油組成物/冷媒〕としては、質量比で、好ましくは $1/9$

9～90／10、より好ましくは5／95～70／30である。

なお、本明細書において、「冷凍機油組成物」は、基油（P）と、必要に応じて配合される上述の添加剤を含むものを指し、「冷凍装置用組成物」とは、当該冷凍機油組成物に冷媒を混合したものを指す。

[0110] 当該冷凍装置用組成物に含まれる冷媒中の不飽和フッ化化合物（I）の含有量は、地球温暖化係数（GWP）が低い冷媒とする観点から、当該冷媒の全量（100質量％）基準で、好ましくは20～100質量％、より好ましくは30～100質量％、更に好ましくは40～100質量％、より更に好ましくは50～100質量％である。

なお、不飽和フッ化化合物（I）が、本発明で用いる冷媒の主成分であり、含有量が一番多い冷媒であることが好ましい。

[0111] 冷凍装置用組成物に含まれる不飽和フッ化化合物（I）としては、1，1，2-トリフルオロエチレン（R1123）（以下、「R1123冷媒」ともいう）が好ましい。

R1123冷媒の含有量は、冷凍装置用組成物に冷媒として含まれる不飽和フッ化化合物（I）の全量（100質量％）基準で、好ましくは70～100質量％、より好ましくは80～100質量％、更に好ましくは90～100質量％、より更に好ましくは100質量％である。

[0112] また、冷凍装置用組成物に含まれる冷媒中のR1123冷媒の含有量は、当該冷媒の全量（100質量％）基準で、好ましくは20～100質量％、より好ましくは30～100質量％、より好ましくは40～100質量％、更に好ましくは50～100質量％、より更に好ましくは75～100質量％、特に好ましくは100質量％である。

つまり、冷凍装置用組成物に含まれる冷媒としては、1，1，2-トリフルオロエチレン（R1123）を単独で用いることが特に好ましい。

[0113] 冷凍装置用組成物に含まれる冷媒としては、必要に応じて、不飽和フッ化化合物（I）以外の冷媒を含有した混合冷媒としてもよい。

当該混合冷媒に含まれる不飽和フッ化化合物（I）以外の冷媒としては、

例えば、ハイドロフルオロカーボン（HFC）、ハイドロクロロフルオロオレフィン（HCFO）、クロロフルオロオレフィン（CFO）、炭化水素、CO₂等が挙げられる。

本発明の一態様としては、冷凍サイクル性能させた冷媒とする観点、及び環境面の観点から、不飽和フッ化化合物（I）と共に、ハイドロフルオロカーボン（HFC）を含む冷媒を用いることが好ましい。

[0114]（ハイドロフルオロカーボン（HFC））

本発明の一態様で用いる冷媒として、ハイドロフルオロカーボン（HFC）を含んでもよい。

HFCは、熱サイクルシステムのサイクル性能を向上させる冷媒成分である。

HFCの炭素数としては、好ましくは1～5、より好ましくは1～3、更に好ましくは1～2、より更に好ましくは1である。なお、HFCは、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。

[0115] HFCとしては、例えば、ジフルオロメタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、ヘプタフルオロシクロペンタン等が挙げられる。

これらの中でも、オゾン層への影響が少なく、且つ地球温暖化への影響が小さいとの観点、並びに冷凍サイクル性能させた冷媒とする観点から、ジフルオロメタン（HFC-32）、1, 1-ジフルオロエタン（HFC-152a）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、及びペンタフルオロエタン（HFC-125）から選ばれる1種以上が好ましく、ジフルオロメタン（HFC-32）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134）、及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）から選ばれる1種以上がより好ましい。

なお、これらのHFCは、単独で又は2種以上を併用してもよい。

特に、冷凍装置用組成物に含まれる冷媒としては、R 1 1 2 3 冷媒とジフルオロメタン（H F C - 3 2）（以下、「H F C - 3 2 冷媒」ともいう）との混合冷媒（１）、又はR 1 1 2 3 冷媒と1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（H F C - 1 3 4 a）（以下、「H F C - 1 3 4 a 冷媒」ともいう）との混合冷媒（２）が好ましい。

[0116] 冷凍装置用組成物に含まれる冷媒中のH F Cの含有量は、オゾン層への影響が少なく、且つ地球温暖化への影響が小さいとの観点、並びに冷凍サイクル性能させた冷媒とする観点から、当該冷媒の全量（100質量%）基準で、好ましくは0～80質量%、より好ましくは5～70質量%、更に好ましくは10～60質量%、より更に好ましくは15～50質量%である。

[0117] なお、冷凍装置用組成物に含まれる冷媒が、R 1 1 2 3 冷媒とH F C - 3 2 冷媒との混合冷媒（１）である場合は、R 1 1 2 3 冷媒とH F C - 3 2 冷媒との含有量比〔R 1 1 2 3 冷媒／H F C - 3 2 冷媒〕は、質量比で、好ましくは1／4～4／1、より好ましくは1／3～3／1、更に好ましくは1／2～2／1、より更に好ましくは1／1.5～1.5／1、特に好ましくは1／1.2～1.2／1である。

なお、冷凍装置用組成物に含まれる冷媒として、混合溶媒（１）を用いる場合、混合溶媒（１）の含有量は、冷凍装置用組成物中の冷媒の全量（100質量%）基準で、好ましくは80～100質量%、より好ましくは90～100質量%、更に好ましくは100質量%である。

[0118] また、冷凍装置用組成物に含まれる冷媒が、R 1 1 2 3 冷媒とH F C - 1 3 4 a 冷媒との混合冷媒（２）である場合は、R 1 1 2 3 冷媒とH F C - 1 3 4 a 冷媒との含有量比〔R 1 1 2 3 冷媒／H F C - 1 3 4 a 冷媒〕は、質量比で、好ましくは1／4～4／1、より好ましくは1／3～3／1、更に好ましくは1／2～2／1、より更に好ましくは1／1.5～1.5／1、特に好ましくは1／1.2～1.2／1である。

なお、冷凍装置用組成物に含まれる冷媒として、混合溶媒（２）を用いる場合、混合溶媒（２）の含有量は、冷凍装置用組成物中の冷媒の全量（100質量%）基準で、好ましくは80～100質量%、より好ましくは90～100質量%、更に好ましくは100質量%である。

0質量%)基準で、好ましくは80~100質量%、より好ましくは90~100質量%、更に好ましくは100質量%である。

[0119] (ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFO)、クロロフルオロオレフィン(CFO))

本発明の一態様で用いる冷媒としては、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFO)及びクロロフルオロオレフィン(CFO)の少なくとも一方を含んでもよい。

HCFO及びCFOは、燃焼性を抑え、基油との溶解性を向上させ得る冷媒成分である。

HCFO及びCFOの炭素数としては、好ましくは1~6、より好ましくは2~5、更に好ましくは2~3である。なお、HCFO及びCFOは、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。

また、オゾン層への影響が少なく、且つ地球温暖化への影響が小さいとの観点から、HCFOが好ましい。

[0120] HCFOとしては、例えば、ハイドロクロロフルオロプロペン、ハイドロクロロフルオロエチレン等が挙げられる。

これらの中でも、冷凍サイクル性能の低下を抑えつつ、冷媒の燃焼性を十分に抑え得るとの観点から、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224yd)及び1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレン(HCFO-1122)から選ばれる1種以上が好ましい。

なお、これらのHCFOは、単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0121] CFOとしては、例えば、クロロフルオロプロペン、クロロフルオロエチレン等が挙げられる。

これらの中でも、冷凍サイクル性能の低下を抑えつつ、冷媒の燃焼性を十分に抑え得るとの観点から、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(CFO-1214ya)及び1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン(CFO-1112)から選ばれる1種以上が好ましい。

なお、これらのC F Oは、単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0122] 冷凍装置用組成物に含まれる冷媒中のH C F O及びC F Oの合計含有量は、当該冷媒の全量（100質量%）基準で、好ましくは0～60質量%、より好ましくは0～50質量%、更に好ましくは0～40質量%、より更に好ましくは0～30質量%である。

[0123] （炭化水素）

本発明の一態様で用いる冷媒としては、炭化水素を含んでもよい。

冷媒として使用し得る炭化水素としては、例えば、プロパン、プロピレン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン等が挙げられ、炭素数3～5の炭化水素が好ましい。

なお、これらの炭化水素は、単独で又は2種以上を併用してもよい。

冷凍装置用組成物に含まれる冷媒中の炭化水素の含有量は、当該冷媒の全量（100質量%）基準で、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～10質量%である。

[0124] （C O₂）

本発明の一態様で用いる冷媒としては、C O₂を含んでもよい。

冷凍装置用組成物に含まれる冷媒中のC O₂の含有量は、当該冷媒の全量（100質量%）基準で、好ましくは0～20質量%、より好ましくは0～10質量%、更に好ましくは0～5質量%である。

[0125] 本発明の一態様で用いる冷媒の地球温暖化係数（GWP）としては、好ましくは1300以下、より好ましくは500以下、より好ましくは200以下である。

[0126] 〔冷凍装置〕

本発明の冷凍装置は、本発明の冷凍機油組成物と、前記一般式（1）で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物（1）を含む冷媒とを用いた冷凍装置である。

本発明の冷凍装置における潤滑方法において、本発明の冷凍機油組成物と前記冷媒との使用量比〔冷凍機油組成物／冷媒〕としては、質量比で、好ま

しくは1/99~90/10、より好ましくは5/95~70/30である。

なお、本発明の冷凍装置は、本発明の冷凍機油組成物と、不飽和フッ化合物(1)を含む冷媒とを含有する上述の冷凍装置用組成物が充填されたものであってもよい。

[0127] 本発明の冷凍機油組成物は、種々の冷凍装置に使用可能であるが、特に、圧縮型冷凍装置の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。

より具体的には、本発明の冷凍機油組成物と前記冷媒とを用いた冷凍装置としては、例えば、エアコン、ガスヒートポンプ(GHP)、空調、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、給湯機、又は床暖房等が挙げられる。

実施例

[0128] 以下に、本発明を、実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0129] 実施例及び比較例で使用した基油の性状は、以下に記載の方法により測定した。

<基油の性状>

(1) 動粘度(40℃、100℃)

JIS K2283:1983に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて測定した。

(2) 酸価

JIS K2501:2003に準じ、指示薬光度滴定法(左記JIS規格における付属書1参照)により測定した。

(3) 水酸基価

JIS K0070:1992に準じ、中和滴定法により測定した。

(4) 水分量

JIS K2275:1996に準じ、カールフィッシャー式滴定法により測定した。

(5) 体積抵抗率

J I S C 2 1 0 1 : 2 0 1 0 に準拠して測定した。

(6) 表面張力

J I S K 2 2 4 1 : 2 0 0 0 に準拠して測定した。

[0130] 実施例及び比較例の冷凍機油組成物の調製に用いた各成分の種類を以下に示す。

(1) 基油

表 1 に示す物性を有する、P V E (ポリビニルエーテル類)、P A G (ポリアルキレングリコール類)、E C P (ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体) 及び P O E (ポリオールエステル類) のいずれかを基油として使用した。

なお、表 1 に示す各基油の物性は、上述の方法に基づき測定した値である。

[0131]

[表1]

表1

	基油	40°C動粘度 (mm ² /s)	100°C動粘度 (mm ² /s)	酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)	水分量 (ppm)	体積抵抗率 (TΩ・m)	表面張力 (N/m)	
PVE	PVE-1	ポリエチルビニルエーテル (両末端:CH ₃ -CH(OCH ₂ CH ₃)-)	66.9	8.26	0.01	2.8	50	0.20	0.027
	PVE-2	ポリエチルビニルエーテル (両末端:CH ₃ -CH(OCH ₂ CH ₃)-)	325.4	23.26	0.01	4.2	500	2.70	0.031
	PVE-3	ポリエチルビニルエーテル/ポリイソブチルビニルエーテル共重合体 (質量比:9/1) (両末端:CH ₃ -CH(OCH ₂ CH ₃)- or CH ₃ -CH(OCH(CH ₃) ₂)-)	64.3	7.91	0.01	1.1	100	1.10	0.027
	PVE-4	ポリエチルビニルエーテル/ポリメチルビニルエーテル共重合体 (質量比:5/5) (両末端:CH ₃ -CH(OCH ₂ CH ₃)- or CH ₃ -CH(OCH(CH ₃)-)	33.3	5.30	0.01	3.0	50	0.33	0.027
	PVE-5	ポリエチルビニルエーテル (両末端:CH ₃ -CH(OCH ₂ CH ₃)-)	1180.0	53.50	0.02	2.9	150	5.20	0.033
	PVE-6	ポリエチルビニルエーテル (両末端:CH ₃ -CH(OCH ₂ CH ₃)-)	69.8	8.52	0.02	6.7	450	0.11	0.027
	PVE-7	ポリエチルビニルエーテル/ポリイソブチルビニルエーテル共重合体 (質量比:9/1) (両末端:CH ₃ -CH(OCH ₂ CH ₃)- or CH ₃ -CH(OCH(CH ₃) ₂)-)	256.2	19.80	0.02	7.1	2600	0.57	0.027
	PVE-8	ポリエチルビニルエーテル/ポリメチルビニルエーテル共重合体 (質量比:8/2) (両末端:CH ₃ -CH(OCH ₂ CH ₃)- or CH ₃ -CH(OCH(CH ₃)-)	80.8	9.35	0.01	9.0	200	0.15	0.027
PAG	PAG-1	ポリオキシプロピレングリコール (両末端:メチル基)	42.8	9.52	0.01	0.9	330	0.001	0.031
	PAG-2	ポリオキシプロピレングリコール (両末端:メチル基)	376.8	54.20	0.02	3.9	300	0.001	0.035
ECP	ECP-1	ポリプロピレングリコール/ポリエチルビニルエーテル共重合体 (質量比:5/5)	170.3	20.60	0.01	3.6	450	0.02	0.030
	ECP-2	ポリプロピレングリコール/ポリエチルビニルエーテル共重合体 (質量比:5/5)	57.2	9.17	0.01	7.0	180	0.01	0.029
POE	POE-1	ペンタエリスリトールとカプリル酸及びヘパルゴン酸とのエステル (カプリル酸/ヘパルゴン酸=1/1(モル比))	68.5	8.31	0.01	1.6	60	1.50	0.029
	POE-2	ペンタエリスリトールとイソ酪酸及び3,5-トリメチルヘキサン酸とのエステル (イソ酪酸/3,5-トリメチルヘキサン酸=4/8(モル比))	64.9	7.98	0.02	2.0	180	1.20	0.029
	POE-3	ペンタエリスリトールとカプリル酸及びヘパルゴン酸とのエステル (カプリル酸/ヘパルゴン酸=1/1(モル比))	82.6	9.56	0.01	8.5	320	1.10	0.029

[0132] (2) 添加剤

以下の成分からなる混合物を使用した。

- ・極圧剤：トリクレジルホスフェート
- ・酸捕捉剤：2-エチルヘキシルグリシジルエーテル
- ・酸化防止剤：2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール
- ・消泡剤：シリコーン系消泡剤

[0133] (3) 冷媒

- ・「冷媒1」：1,1,2-トリフルオロエチレン (R1123)
- ・「冷媒2」：1,1,2-トリフルオロエチレン (R1123) とジフルオロメタン (R32) との混合冷媒 (R1123/R32=50/50 (質量比))
- ・「冷媒3」：1,1,2-トリフルオロエチレン (R1123) と1,1,2-テトラフルオロエタン (R134a) との混合冷媒 (R1123/R134a=50/50 (質量比))

[0134] <実施例1～16及び比較例1～14>

表2及び3に示す組成の冷凍機油組成物を調製し、表中に記載の冷媒と混合し、以下に示す方法により、冷凍機油組成物の熱安定性及び二層分離温度を測定及び評価した。その結果を表2及び3に示す。

[0135] (1) 熱安定性 (水分混合シールドチューブ試験)

水分混合シールドチューブ試験により、冷凍機油組成物の熱安定性を評価した。

具体的には、ガラス管に、実施例及び比較例で調製した冷凍機油組成物30g、表2及び3に記載の冷媒30g、及び水分含有率が500ppmとなる量の水を加え、鉄(Fe)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)の金属触媒を充填して封管し、圧力0.7kPa、温度175℃の環境下で14日間保持した。

保持後の「冷凍機油組成物の酸価」を測定すると共に、ガラス管を目視で観察し、「油外観」、「析出物の有無」、及び「触媒外観」の観点から評価

した。

[0136] (2) 二層分離温度

二層分離温度測定管（内容積10mL）に、実施例及び比較例で調製した冷凍機油組成物0.3g、表2及び3に記載の冷媒2.7gを充填し、恒温槽に保持した。恒温槽の温度を室温（25℃）から、温度を1.0℃/minの速さで50℃まで昇温し、二層分離が確認された際の温度を測定した。なお、表2及び3中にて、室温（25℃）で既に二層分離が確認された場合は「分離」と記載し、50℃まで昇温しても二層分離が確認されなかった場合（つまり、高温側の二層分離温度が50℃超の場合）は「50<」と記載している。

また、同様にして、恒温槽の温度を室温（25℃）から、温度を1.0℃/minの速さで-50℃まで降温し、二層分離が確認された際の温度を測定した。なお、表2及び3中にて、室温（25℃）で既に二層分離が確認された場合は「分離」と記載し、-50℃まで降温しても二層分離が確認されなかった場合（つまり、低温側の二層分離温度が-50℃未満の場合）は「-50>」と記載している。

[0137]

[表2]

		実施例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
冷凍機油 組成物 (質量%)	PVE-1	98.30	-	-	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-	98.30	-		
	PVE-2	-	98.30	-	-	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-	-		
	PVE-3	-	-	98.30	-	-	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	98.30		
	PVE-4	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	PAG-1	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-		
	ECP-1	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-		
	POE-1	-	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	POE-2	-	-	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-	98.30	-	-		
添加剤	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7			
基油の100°C動粘度 (mm ² /s)	8.26	23.26	7.91	5.30	9.52	20.6	8.31	7.98	8.26	23.26	7.91	9.52	20.6	7.98	8.26	7.91			
基油の水酸基価 (mgKOH/g)	2.8	4.2	1.1	3.0	0.9	3.6	1.6	2.0	2.8	4.2	1.1	0.9	3.6	2.0	2.8	1.1			
使用冷媒		冷媒1 (R1123)								冷媒2 (R1123+R32)								冷媒3 (R1123+R134a)	
		0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>
熱安定性試験	油外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好		
	析出物の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無		
	触媒Fe外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好		
	触媒Cu外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好		
二層分離温度	触媒Al外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好		
	高温側分離温度(°C)	50<	30	50<	50<	50<	35	40	45	50<	25	50<	50<	25	35	50<	50<		
	低温側分離温度(°C)	-50>	-10	-50>	-50>	-17	-30	-30	-35	-50>	-10	-50>	-50>	-12	-25	-50>	-50>		

[0138] [表3]

		比較例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
冷凍機油 組成物 (質量%)	PVE-5	98.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PVE-6	-	98.30	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-	98.30	-
	PVE-7	-	-	98.30	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	98.30
	PVE-8	-	-	-	98.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PAG-2	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-
	ECP-2	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	98.30	-	-	-
	POE-3	-	-	-	-	-	-	98.30	-	-	-	-	98.30	-	-
	添加剤	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	
	基油の100°C動粘度 (mm ² /s)	53.50	8.52	19.80	9.35	54.20	9.17	9.56	8.52	19.80	54.20	9.17	9.56	8.52	19.80
	基油の水酸基価 (mgKOH/g)	2.9	6.7	7.1	9.0	3.9	7.0	8.5	6.7	7.1	3.9	7.0	8.5	6.7	7.1
	使用冷媒	冷媒1 (R1123)													
熱安定性試験	酸価 (mgKOH/g)	0.01>	0.17	0.19	0.21	0.01>	0.18	0.19	0.21	0.20	0.03	0.22	0.26	0.16	0.19
	油外観	良好	黄色	黄色	黄色	良好	黄色	黄褐色	褐色	黄色	良好	黄褐色	褐色	黄色	黄色
	析出物の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	触媒Fe外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	触媒Cu外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
二層分離温度	高温側分離温度(°C)	分離	50<	30	50<	分離	50<	40	50<	分離	分離	50<	35	50<	分離
	低温側分離温度(°C)	分離	-50>	-10	-50>	分離	-50>	-35	-50>	分離	分離	-50>	-20	-50>	分離

表3

[0139] 表 2 及び 3 より、本実施態様の一つである実施例 1 ～ 16 の冷凍機油組成物は、比較例 1 ～ 14 の冷凍機油組成物に比べて、R 1 1 2 3 等の不飽和フッ化化合物 (I) を含む冷媒と共に用いた際に、当該冷媒との優れた相溶性を有すると共に、安定性にも優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0140] 本発明の冷凍機油組成物は、R 1 1 2 3 等の不飽和フッ化化合物 (I) を含む冷媒を用いた冷凍装置に好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (1)



[式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を示し、pは1～3の整数である。]

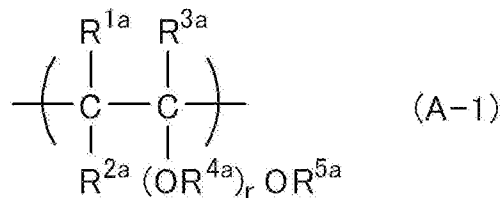
で表される炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化合物を含む冷媒用の冷凍機油組成物であって、

ポリビニルエーテル類、ポリアルキレングリコール類、ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体、及びポリオールエステル類から選ばれる1種以上からなる基油(P)を含有し、

基油(P)の100℃における動粘度が2.00～50.00 mm²/sであって、水酸基価が5.0 mg KOH/g以下である、冷凍機油組成物。

[請求項2] 前記ポリビニルエーテル類が、下記一般式(A-1)で表される構成単位を1種以上有する重合体(A1)である、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

[化1]



(上記式(A-1)中、R^{1a}、R^{2a}、及びR^{3a}は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～8の炭化水素基を示す。R^{4a}は、炭素数2～10の2価の炭化水素基を示す。R^{5a}は、炭素数1～10の炭化水素基を示す。rは、0～10の数を示す。)

[請求項3] 前記ポリビニルエーテル類が、側鎖に炭素数1～4のアルキル基を有する重合体である、請求項1又は2に記載の冷凍機油組成物。

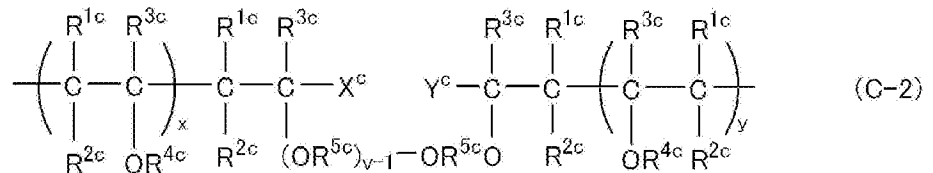
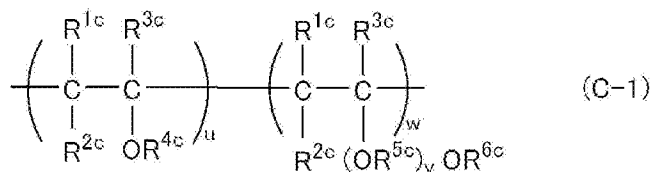
[請求項4] 前記ポリアルキレングリコール類が、下記一般式 (B-1) で表される化合物 (B1) である、請求項1に記載の冷凍機油組成物。



(上記式 (B-1) 中、R^{1b}は、水素原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基、炭素数2~10のアシル基、炭素数1~10の2~6価の炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数3~10の複素環基を示す。R^{2b}は、炭素数2~4のアルキレン基を示す。R^{3b}は、水素原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基、炭素数2~10のアシル基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数3~10の複素環基を示す。nは、1~6の整数であり、mは、1以上の数を示す。)

[請求項5] 前記ポリ(オキシ)アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体が、下記一般式 (C-1) で表される共重合体 (C1) 又は下記一般式 (C-2) で表される共重合体 (C2) である、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

[化2]



(上記式 (C-1) 及び (C-2) 中、R^{1c}、R^{2c}、及びR^{3c}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示す。R^{4c}は、それぞれ独立に、炭素数1~10の炭化水素基を示す。R^{5c}は、それぞれ独立に、炭素数2~4のアルキレン基を示す。R^{6c}は、それぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基、置換基もしくは無

置換の環形成炭素数3～20の脂環式基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～24の芳香族基、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を示す。なお、 R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、及び R^{6c} が複数存在する場合には、それぞれが構成単位ごとに同一であってもよく、異なってもよい。

X^c 及び Y^c は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。

v は1以上の数を示し、 u は0以上の数を示し、 w は1以上の数を示す。 x 及び y は、それぞれ独立に、1以上の数を示す。）

[請求項6] 前記ポリオールエステル類が、ジオール又は水酸基数が3～20のポリオールと炭素数3～20の脂肪酸とのエステルである、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

[請求項7] 基油(P)の体積抵抗率が、 0.01 ($T\Omega \cdot m$)以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の冷凍機油組成物。

[請求項8] 基油(P)の表面張力が、 $0.02 \sim 0.04$ (N/m)である、請求項1～7のいずれか1項に記載の冷凍機油組成物。

[請求項9] 極圧剤、酸化防止剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、金属不活性化剤、防錆剤、油性剤、及び消泡剤からなる群より選ばれる1種以上の添加剤を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の冷凍機油組成物。

[請求項10] 前記一般式(1)で表される炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物と共に、ハイドロフルオロカーボンを含む冷媒用の冷凍機油組成物である、請求項1～9のいずれか1項に記載の冷凍機油組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の冷凍機油組成物と、下記一般式(1)



[式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を示し、 p は1～3の整数である。]

で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒とを用いた、冷凍装置。

[請求項12] エアコン、ガスヒートポンプ、空調、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、給湯器、又は床暖房である、請求項11に記載の冷凍装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/069480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10M107/24(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10M105/38(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i, F25B1/00(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n
 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)
 C10M101/00-177/00, C10N10/00-80/00, F25B1/00, C09K5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-202032 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraphs [0010], [0017], [0018] to [0094] (particularly, paragraphs [0023], [0047], [0078], [0092]); paragraphs [0097], [0098], [0105], [0108]; examples & US 2013/0012420 A1 claims; paragraphs [0040], [0051] to [0134] (especially paragraphs [0063], [0084], [0132], [0163] to [0165], [0183], [0184], [0231]; examples & WO 2011/118733 A1 & EP 2551334 A1 & KR 10-2013-0038203 A & TW 201202408 A & CN 102791840 A	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 05 October 2015 (05.10.15)	Date of mailing of the international search report 13 October 2015 (13.10.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/153106 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; paragraphs [0009], [0012], [0027]; examples & US 2010/0175421 A1 claims; paragraphs [0014], [0024] to [0028], [0078]; examples & JP 5363980 B & EP 2161323 A1 & CA 2689583 A & MX 2009013468 A & CN 101730734 A & BR PI0813684 A & KR 10-2010-0018546 A	1, 4, 7-12
Y	JP 2009-191211 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; paragraphs [0010], [0013], [0020], [0021], [0043]; examples & US 2011/0057146 A1 claims; paragraphs [0012], [0022] to [0026], [0043] to [0047], [0054]; examples & WO 2009/101872 A1 & EP 2243818 A1 & KR 10-2010-0120145 A & CN 101945979 A & TW 200951212 A	1-3, 7-12
Y	WO 2012/157764 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims; paragraph [0017]; examples & US 2014/0070132 A1 claims; paragraph [0037]; examples & JP 2014-98166 A & JP 2015-7257 A & EP 2711405 A1 & DE 112012002154 T & CN 103562338 A & RU 2013156380 A	1-12
Y	WO 2012/157765 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims; paragraph [0018]; examples & US 2014/0070132 A1 claims; paragraph [0038]; examples & JP 2014-98166 A & JP 2015-7257 A & EP 2711405 A1 & DE 112012002154 T & CN 103562338 A & RU 2013156380 A	1-12
P,X	JP 2015-54928 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 March 2015 (23.03.2015), claims & WO 2015/037563 A1 & TW 201514293 A	1-12
P,A	JP 2014-177607 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 September 2014 (25.09.2014), entire text & WO 2014/142313 A1 & TW 201443224 A	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/062058 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), entire text & US 2015/0008358 A1 & EP 2772526 A1 & CN 103890155 A & KR 10-2014-0085476 A	1-12
A	JP 2013-136789 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 July 2013 (11.07.2013), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10M107/24(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10M105/38(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i, F25B1/00(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10M101/00 - 177/00, C10N10/00 - 80/00, F25B1/00, C09K5/04		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) Japio-GPG/FX		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-202032 A (出光興産株式会社) 2011.10.13, 特許請求の範囲, 【0010】, 【0017】, 【0018】 - 【0094】 (特に 【0023】, 【0047】, 【0078】, 【0092】), 【0097】, 【0098】, 【0105】, 【0108】, 実施例 & US 2013/0012420 A1, claims, [0040], [0051]-[0134] (especially [0063], [0084], [0132], [0163]-[0165], [0183], [0184], [0231], examples & WO 2011/118733 A1 & EP 2551334 A1 & KR 10-2013-0038203 A & TW 201202408 A & CN 102791840 A	1 - 1 2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 0 5 . 1 0 . 2 0 1 5	国際調査報告の発送日 1 3 . 1 0 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中村 浩 (NAKAMURA, Hiroshi)	4 V 9 7 3 2
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2008/153106 A1 (出光興産株式会社) 2008. 12. 18, 請求の範囲, [0009], [0012], [0027], 実施例 & US 2010/0175421 A1, claims, [0014], [0024]-[0028], [0078], examples & JP 5363980 B & EP 2161323 A1 & CA 2689583 A & MX 2009013468 A & CN 101730734 A & BR PI0813684 A & KR 10-2010-0018546 A	1, 4, 7- 1 2
Y	JP 2009-191211 A (出光興産株式会社) 2009. 08. 27, 特許請求の範 囲, 【0010】, 【0013】, 【0020】, 【0021】, 【0043】, 実施例 & US 2011/0057146 A1, claims, [0012], [0022]-[0026], [0043]-[0047], [0054], examples & WO 2009/101872 A1 & EP 2243818 A1 & KR 10-2010-0120145 A & CN 101945979 A & TW 200951212 A	1-3, 7- 1 2
Y	WO 2012/157764 A1 (旭硝子株式会社) 2012. 11. 22, 請求の範囲, [0017], 実施例 & US 2014/0070132 A1, claims, [0037], examples & JP 2014-98166 A & JP 2015-7257 A & EP 2711405 A1 & DE 112012002154 T & CN 103562338 A & RU 2013156380 A	1-1 2
Y	WO 2012/157765 A1 (旭硝子株式会社) 2012. 11. 22, 請求の範囲, [0018], 実施例 & US 2014/0070132 A1, claims, [0038], examples & JP 2014-98166 A & JP 2015-7257 A & EP 2711405 A1 & DE 112012002154 T & CN 103562338 A & RU 2013156380 A	1-1 2
P X	JP 2015-54928 A (出光興産株式会社) 2015. 03. 23, 特許請求の範囲 & WO 2015/037563 A1 & TW 201514293 A	1-1 2
P A	JP 2014-177607 A (出光興産株式会社) 2014. 09. 25, 文献全体 & WO 2014/142313 A1 & TW 201443224 A	1-1 2
A	WO 2013/062058 A1 (J X日鉱日石エネルギー株式会社) 2013. 05. 02, 文献全体 & US 2015/0008358 A1 & EP 2772526 A1 & CN 103890155 A & KR 10-2014-0085476 A	1-1 2
A	JP 2013-136789 A (出光興産株式会社) 2013. 07. 11, 文献全体 (フ ァミリーなし)	1-1 2