(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4201355号
(P4201355)

(45)発行日　平成20年12月24日(2008.12.24)　(24)登録日　平成20年10月17日(2008.10.17)

(51)Int.Cl.　F I
C10M 105/54 (2006.01)　C10M 105/54
C09K 5/04 (2006.01)　C09K 5/04

請求項の数 8　(全 94 頁)

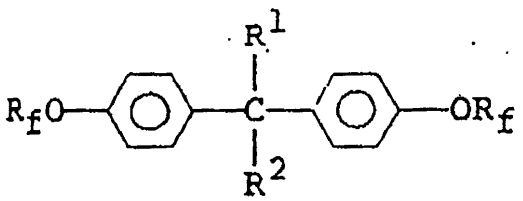
(21)出願番号　特願平6-189716
(22)出願日　平成6年8月11日(1994.8.11)
(65)公開番号　特開平7-145100
(43)公開日　平成7年6月6日(1995.6.6)
審査請求日　平成13年8月8日(2001.8.8)
(31)優先権主張番号　特願平5-199527
(32)優先日　平成5年8月11日(1993.8.11)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平5-241331
(32)優先日　平成5年9月28日(1993.9.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜１丁目２番６号
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(74)代理人　100068238
弁理士　清水　猛
(74)代理人　100095902
弁理士　伊藤　穣
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(72)発明者　実近　健一
宮崎県延岡市旭町６丁目４１００番地　旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】潤滑オイル組成物

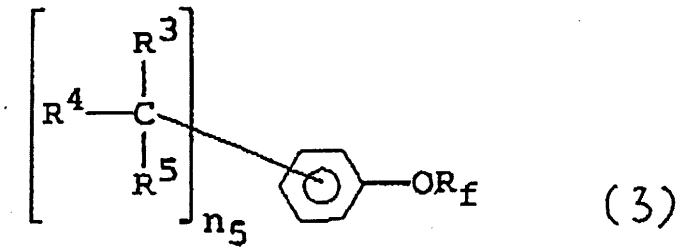
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（２）、下記一般式（３）並びに下記一般式（３ａ）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と、４０℃での動粘度が０．１～５００センチストークスの範囲であるアルキルベンゼンまたはアルキルジフェニルエーテルよりなり、上記（Ａ）成分を０．１～９９．９重量％含有し、かつ４０℃での動粘度が２～５００センチストークスの範囲であることを特徴とする潤滑オイル組成物。
【化１】



(2)

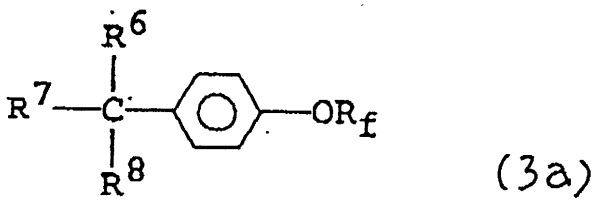
〔但し、R^1，R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数１～１９のアルキル基であり、R^1，R^2 の炭素数の和は４～１９である。Ｒｆは、炭素原子数が１～１０個の範囲であるフルオロアルキル基またはフルオロアルケニル基、炭素原子が２～２５個の範囲であり１～７個のエーテル結合を主鎖中に含有するフルオロアルキル基を表す。〕

【化２】



〔但し、R^3 、R^4 、R^5 はそれぞれ水素原子、炭素数１～２０のアルキル基であり、n_5 は１～３の整数である。n_5 が２、３の場合、複数のR^3 、R^4 、R^5 Ｃ－基は各々同一又は異なっていても良い。R^3 R^4 R^5 Ｃ－基の炭素数の総和は４～２５である。Ｒｆについては式（２）に同じ〕

【化３】



〔但し、R^6 、R^7 、R^8 はそれぞれ水素原子、炭素数１～２０のアルキル基である。R^6 R^7 R^8 Ｃ－基の炭素数の総和は５～２５である。Ｒｆについては式（２）に同じ〕

【請求項２】

一般式（２）、（３）並びに（３ａ）中のＲｆが炭素数１～３個のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基および、$-CF_2CHF(C_3F_6O)_nCF_2CF_2CF_3$（ｎは０～６の整数）から選ばれる１価の基であることを特徴とする請求項１に記載の潤滑オイル組成物。

【請求項３】

アルキルベンゼンが分枝型アルキルベンゼンであることを特徴とする請求項１または２のいずれか１項に記載の潤滑オイル組成物。

【請求項４】

請求項１～３のいずれかの１項に記載の潤滑オイル組成物と、ハイドロフルオロカーボン冷媒または／および水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒からなる冷媒組成物であり、かつ当該潤滑オイル組成物とハイドロフルオロカーボン冷媒または／および水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒の重量組成比が９９／１～１／９９の範囲であることを特徴とする冷媒組成物。

【請求項５】

ハイドロフルオロカーボン冷媒が炭素数１～４である請求項４に記載の冷媒組成物。

【請求項６】

ハイドロフルオロカーボン冷媒がＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－１４３ａ、ＨＦＣ－１２５、ＨＦＣ－３２から選ばれる１種または２種以上である請求項５に記載の冷媒組成物。

【請求項７】

ハイドロフルオロカーボン冷媒がＨＦＣ－１３４ａである請求項６に記載の冷媒組成物。

【請求項８】

含フッ素エーテル系冷媒の分子中の炭素原子の数と酸素原子の数の和が３～６である請求項４に記載の冷媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は潤滑オイル組成物に関するものである。

さらに詳しくは、フッ化アルカン、水素原子含有含フッ素エーテル化合物、あるいはそれらの混合物を冷媒として使用する冷凍システムに適した冷凍機用の潤滑オイル組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

現在、主にＣＦＣ－１２がカーエアコン用や冷蔵庫用の冷凍機の冷媒として、また、ＨＣＦＣ－２２がルームエアコン用の冷凍機の冷媒として使用されているが、オゾン層保護の立場からＣＦＣ－１２やＨＣＦＣ－２２等の塩素含有冷媒に代替しうる冷媒の開発が望まれている。

【０００３】

代替冷媒としては、前記した炭素数１～５の低級ハイドロフルオロカーボンが有望であるが、その中でも特にＨＦＣ－１３４ａ等の炭素数１～２のハイドロフルオロカーボンが好ましい。

ＣＦＣ－１２やＨＣＦＣ－２２を使用する冷凍システムでは、コンプレッサー用の潤滑油として鉱油やアルキルベンゼンが使用されている。ＣＦＣ－１２やＨＣＦＣ－２２は塩素原子を含むため高い親油性を有し、鉱油やアルキルベンゼンと広い温度範囲で相溶性を示すので、冷媒が蒸発と凝縮を繰り返す冷凍システムでも冷媒と潤滑油が分離することはない。

【０００４】

ところが、各種ハイドロフルオロカーボン系冷媒や水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒は塩素原子を含まないため鉱油やアルキルベンゼン等の炭化水素系化合物と十分な相溶性がなく、潤滑油として鉱油やアルキルベンゼン等の炭化水素系化合物を使用すると、例えば、コンプレッサーで冷媒により潤滑油が置換されてしまい、潤滑が不十分になったり、熱交換器の内壁に潤滑油が付着して熱交換率が悪くなったりといった、数々の重大な問題が発生する。

【０００５】

ＨＦＣ－１３４ａ等のハイドロフルオロカーボンや水素原子含有含フッ素エーテル化合物を冷媒として用いる冷凍機用の潤滑油としては、少なくとも０℃～５０℃の範囲、好ましくは－２０℃～７０℃の範囲、特に好ましくは－４０℃～９０℃の範囲、更にはそれよりも広い温度範囲でＨＦＣ－１３４ａ等のハイドロフルオロカーボンや水素原子含有含フッ素エーテル化合物と相溶性を示す必要がある。

【０００６】

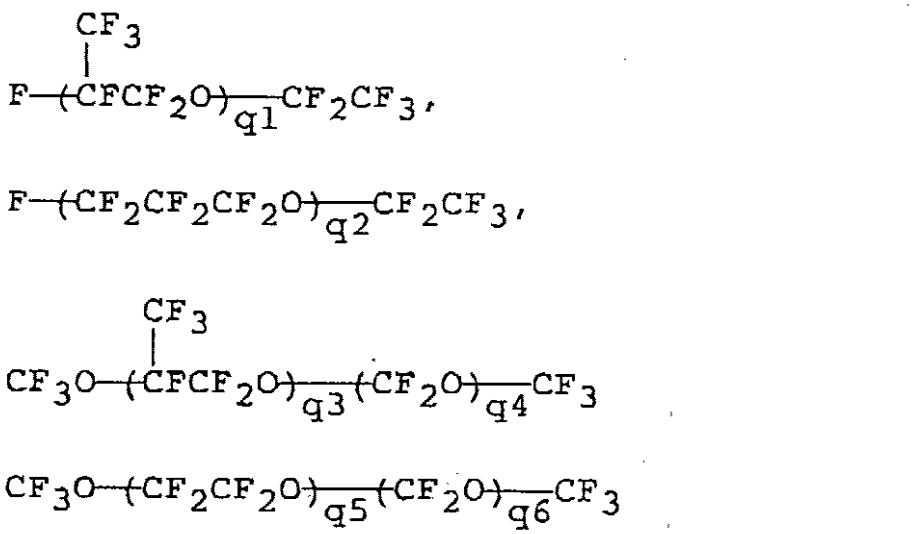
これまでにＨＦＣ－１３４ａ等のハイドロフルオロカーボンと共に用いるためＨＦＣ－１３４ａ等のハイドロフルオロカーボンと相溶性の良好な潤滑油として、各種のポリアルキレングリコール系化合物、ポリオールエステル系化合物およびポリカーボネート系化合物が提案されている。例えば、米国特許第４７５５３１６号明細書に開示されている、２つ以上の水酸基を有するポリアルキレングリコール（特に、ポリオキシプロピレングリコール）は、相溶性を示す温度範囲が広いとされている。しかしながら、その相溶性を示す温度範囲は潤滑油としてはまだ十分とは言えず、特に、高温領域での相溶性の改良が必要である。

【０００７】

また、ポリオキシアルキレングリコールは、潤滑油使用条件下での潤滑性が不十分であるし、また、吸湿性が大きいため、金属の腐食、体積固有抵抗の低下（冷蔵庫等の密閉型冷凍機で問題となる）等の問題が起こり易く、実用的に優れた冷凍システム用潤滑油とは言えない。

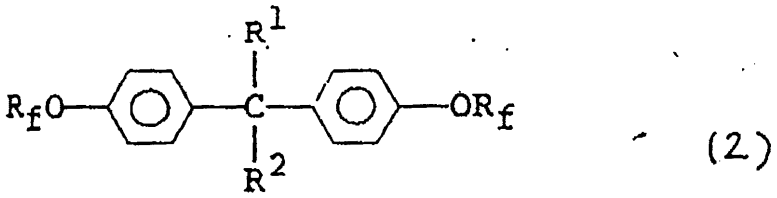
また、特開平３－１２８９９１号公報、特開平３－１７９０９１号公報等に開示されているポリオールエステル系化合物や特開平５－３２６８８号公報、特開平５－８６３９１号公報に開示されているポリカーボネート系化合物もＨＦＣ－１３４ａとの相溶性に優れているとされているが、極性基を含有するため吸湿性が高く、耐加水分解性等の耐久性にも問題がある。

【０００８】
以上のようなポリアルキレングリコール、ポリエステル系化合物やポリカーボネート系化合物以外で、ＨＦＣ－１３４ａのようなハイドロフルオロカーボンとの親和性が期待されるオイルとしてフッ素原子含有オイルが考えられる。フッ素原子含有オイルに関する公知文献として以下のような特許が出願されている。
特開昭６０－９６６８４号公報には、ヒートポンプ等に使用されるフルオロカーボン系作動媒体（ｗｏｒｋｉｎｇ　ｍｅｄｉｕｍ）において、フッ素化シリコーン、パーフルオロポリエーテル等のフッ素系潤滑油を使用すると、フルオロカーボン系作動媒体の耐熱性が向上することが開示されている。
この特許には、潤滑油と作動媒体として使用されるハイドロフルオロカーボンとの相溶性については何の記載もされていない。また、特開平１－１１８５９８号公報には、パーフルオロポリエーテルやフッ素化シリコーン等のフッ素化合物をフルオロカーボン系冷媒用潤滑として使用することが開示されているが、これらのフッ素化合物とハイドロフルオロカーボンの室温付近以下の低温領域での相溶性に関しては全く議論されていない。
【０００９】
また、パーフルオロポリエーテルやフッ素化シリコーン以外のフッ素化合物のハイドロフルオロカーボンとの相溶性については全く記載されていない。
そこで、本発明者は、特開昭６０－９６６８４号公報、特開平１－１１８５９８号公報の実施例に挙げられているパーフルオロポリエーテル（日本モンテジソン（株）製Ｆｏｍｂｌｉｎ　Ｙ－０６，Ｙ－２５，Ｙ－４５）を含む下記のような各種構造のパーフルオロポリエーテルと、ＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－１３４、及びＨＦＣ－１５２ａ等のフッ化アルカンとの相溶性を調べたところ、室温付近以上では相溶性を示す場合もあるが、低温領域での相溶性は不十分であり、ＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－１３４、及びＨＦＣ－１５２ａ等のフッ化アルカンを冷媒として用いる冷凍機用の潤滑油としては適さないことが分かった。さらに、該当パーフルオロポリエーテルはアルキルベンゼンや鉱油等の各種炭化水素系オイルと全く相溶しないため、炭化水素系オイルと混合してハイドロフルオロカーボン系冷媒を使用する冷凍機用潤滑油として使用することも出来ない。
【００１０】
【化１６】



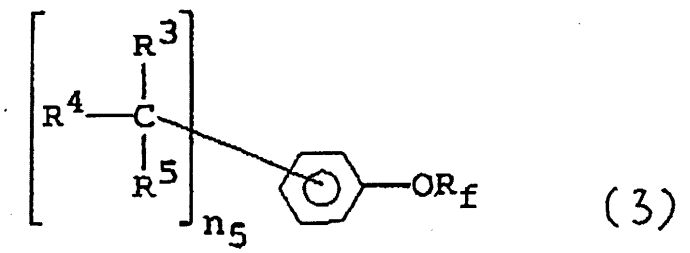
（q^1，q^2，q^3，q^4，q^5 および q^6 は正の整数である。）

【００１１】
一方、特開平５－８６３８２号公報には一般式（１）で表される構造を有する含フッ素芳香族化合物が、低温領域から高温領域までの幅広い温度範囲でハイドロフルオロカーボン系冷媒と良好な相溶性を示し、耐熱性、潤滑特性、耐久性等の物性が優れたものであり、単独でまたはパーフルオロポリエーテルオイル，極性置換基を有するパーフルオロポリエーテルオイル，クロロフルオロカーボン系オイル，ポリアルキレングリコール系オイル，エステル系オイル，フッ素化シリコーンオイル等の他のオイルと混合して、冷凍機用潤滑オイルとして使用する方法が開示されているが、より一層の低温流動性、低吸湿性、電気絶縁性、潤滑性等の物性の向上とコストの低減が望まれる。
【００１２】
本発明者等は、特開平５－８６３８２号公報に記載されている構造の潤滑オイルの特性の更なる向上を図るべく検討を行った。
【００１３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の課題は、低温領域から高温領域まで幅広い温度範囲でＨＦＣ－１３４ａ等のハイドロフルオロカーボン系冷媒、あるいは、水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒と良好な相溶性を示し、かつ低温流動性、低吸湿性、電気絶縁性、耐久性、潤滑特性、生物濃縮性等の安全性、低コスト等冷凍機用高性能潤滑油に要求される全ての性能を満足する実用的な潤滑オイル組成物を提供することにある。
【００１４】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、上記の点に鑑み、全ての性能を満足する冷凍機用の潤滑オイル組成物を開発すべく鋭意検討した。
すなわち、本発明の主たる発明は、一般式（２）、下記一般式（３）並びに下記一般式（３ａ）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と、４０℃での動粘度が０．１～５００センチストークスの範囲であるアルキルベンゼンまたはアルキルジフェニルエーテルよりなり、上記（Ａ）成分を０．１～９９．９重量％含有し、かつ４０℃での動粘度が２～５００センチストークスの範囲であることを特徴とする潤滑オイル組成物である。
【化５】



(2)

〔但し、R^1，R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数１～１９のアルキル基であり、R^1，R^2 の炭素数の和は４～１９である。Ｒｆは、炭素原子数が１～１０個の範囲であるフルオロアルキル基またはフルオロアルケニル基、炭素原子が２～２５個の範囲であり１～７個のエーテル結合を主鎖中に含有するフルオロアルキル基を表す。〕
【化６】

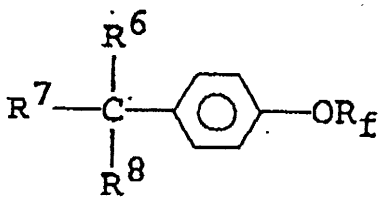


(3)

〔但し、R^3 、R^4 、R^5 はそれぞれ水素原子、炭素数１～２０のアルキル基であり、n_5 は１～３の整数である。n_5 が２、３の場合、複数のR^3 、R^4 、R^5 Ｃ－基は各々同一又は異なっていても良い。R^3 R^4 R^5 Ｃ－基の炭素数の総和は４～２５である。Ｒｆ

については式（２）に同じ〕

【化７】



(3a)

〔但し、R^6、R^7、R^8はそれぞれ水素原子、炭素数１～２０のアルキル基である。R^6 R^7 R^8 Ｃ－基の炭素数の総和は５～２５である。Ｒｆについては式（２）に同じ〕

【００１５】

Ｒ（ＸＲｆ）ｎ　　（１）

［但し、Ｘは酸素原子または硫黄原子である。ｎは１～４の整数を表す。

Ｒはベンゼン環およびナフタレン環より選ばれる芳香核あるいは当該芳香核が連結された複核構造、又はそれらの置換体である。Ｒ中の炭素原子数は６～６０個の範囲であり、ＲとＸＲｆの結合サイトの数はｎ個である。Ｒ中の芳香核含有量は（芳香核を形成する炭素原子の数）／（Ｒ全体の炭素原子の数）の比として０．１０～１．０の範囲である。

【００１６】

Ｒｆは、炭素原子数が１～１０個の範囲であるフルオロアルキル基またはフルオロアルケニル基、炭素原子が２～２５個の範囲であり１～７個のエーテル結合を主鎖中に含有するフルオロアルキル基を表す。Ｒｆ中の炭素原子数は１～２５個の範囲であり、Ｒｆ中の（フッ素原子の数）／（炭素原子の数）の比は０．６～３の範囲である。

【００１７】

なお、ｎが２以上の場合には、一般式（１）で表される化合物は、複数の種類の－ＸＲｆ基より構成されていてもよい。］

しかし、本発明者等は各種オイルと一般式（１）の化合物の相溶性について詳細な検討を行い、各種オイルの中でも、特に、少なくとも一個の芳香核を有する芳香族オイル（Ｂ）が一般式（１）の化合物と幅広い組成で特に優れた相溶性を示すことを見いだした。

【００１８】

芳香族オイル（Ｂ）は、安価でかつ低温流動性、低吸湿性、電気絶縁性に優れているが、ハイドロフルオロカーボンに対してある程度溶解性を示すものの、ハイドロフルオロカーボンを冷媒として用いる冷凍機用の潤滑油としてはハイドロフルオロカーボンの溶解性が不十分なものであり、また、芳香族オイル（Ｂ）はそれ自身の潤滑性が不十分であるという問題もあるものである。

【００１９】

しかし、本発明者らは一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、前述のように芳香族オイル（Ｂ）と特に良好な相溶性を示すためか、含フッ素芳香族化合物（Ａ）に大量の芳香族オイル（Ｂ）を混合しても当該潤滑オイル組成物は、ＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－３２等のハイドロフルオロカーボン系冷媒（ＨＦＣ）や水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒（ＨＦＥ）に対して冷凍機用潤滑オイルとして充分な相溶性を示す事を見いだした。また、当該潤滑オイル組成物では芳香族オイル（Ｂ）の潤滑性も大幅に改善される事も分かった。さらに、驚くべき事には当該潤滑オイル組成物では、一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）何れよりも優れた潤滑性を示す場合もある事が確認された。

【００２０】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

一般式（１）中、Ｒはベンゼン環及びナフタレン環からなる芳香核或いは当該芳香核が連結された複核構造、又はそれらの置換体である。Ｒ全体の炭素原子の数としては、６～６０個、好ましくは６～４０個、特に好ましくは６～３０個である。Ｒには炭素数５０以下、好ましくは２０以下、さらに好ましくは１５以下の置換基・連結基を含んでいても良い

。

【００２１】

Ｒ中の芳香核の種類としては、各種の芳香族性を示す基が使用可能であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を含むものであっても良い。しかしながら通常は安定性、原料の入手の容易性より、炭素数６～１４個の芳香族炭化水素基の中から選ばれる。その中でもＲ中に、含まれる芳香核としてはベンゼン環、およびナフタレン環より選ばれる芳香核が使用され、特に好ましくはベンゼン核が使用される。

【００２２】

一般式（１）のＲが芳香族環含有基であることが、一般式（１）の化合物がＨＦＣ系やＨＦＥ系の冷媒および芳香族オイル（Ｂ）のいずれとも高い親和性を示す上で重要である。従って、Ｒの構造としては一定以上の割合で芳香族環を含有していれば特にそれ以上の制約はなく、芳香族環に各種の置換基が結合していても良いし、又芳香族環同志が各種の連結基で連結された構造であっても良い。

【００２３】

当該置換基や連結基としては、各種の炭化水素基であっても良いし、冷凍機の使用条件下で安定な各種の極性基あるいは、極性基を含む構造であっても良い。

Ｒに各種の構造基を含む場合でも一般式（１）の化合物はＨＦＣ系やＨＦＥ系の冷媒と良好な相溶性を示す。これは、ＨＦＣ系やＨＦＥ系の冷媒は、フッ素原子の電子吸引性により分極したＣ－Ｈ結合を有していて、当該分極Ｃ－Ｈ結合は各種の極性基と強い相互作用を示すために、Ｒに極性基を含む場合でも一般式（１）の化合物とＨＦＣ系やＨＦＥ系の冷媒との相溶性を妨げる事はないためと思われる。

【００２４】

すなわちＲとしては、一定量以上の芳香核含有を示していれば良く、通常は［Ｒ中の芳香核を形成する炭素原子の数］／［Ｒ全体の炭素原子の数］の比が０．１以上、好ましくは０．２以上、特に好ましくは０．５以上であれば良い。

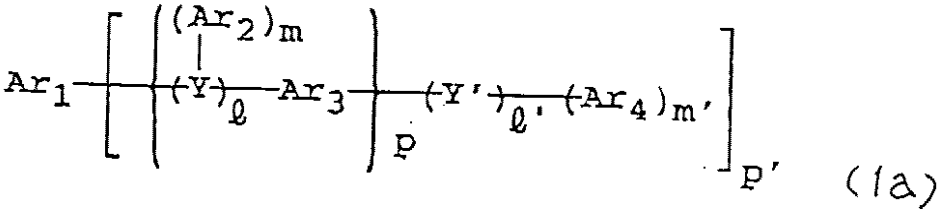
一般式（１）におけるＲの中でも、芳香核が直接－ＸＲｆに連結する構造のＲの場合に特に安定性に優れた一般式（１）の化合物が容易に合成できるので、特に好ましい。

【００２５】

前述のＲの構造の代表例としては、たとえば一般式（１ａ）があげられる。

【００２６】

【化１７】



(1a)

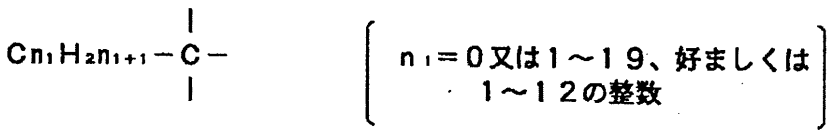
【００２７】

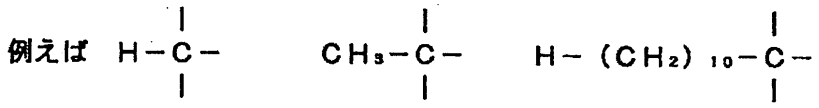
b_1）：炭素数１～３０個のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基およびシクロアルケニル基より選ばれる１価の炭化水素基。

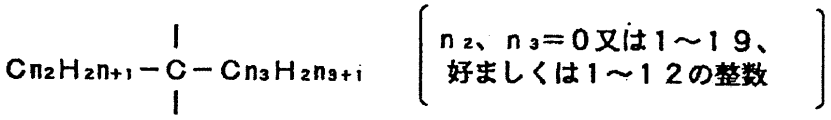
b_2）：水酸基、チオール基、ニトリル基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子より選ばれる１価の置換基。

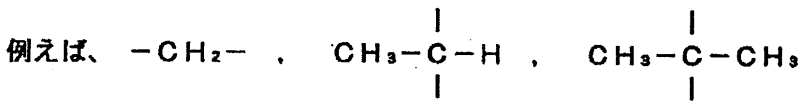
b_3）：b_2）の１価の置換基、および連結基ＹおよびＹ’に使用される２価基a_2）の少なくとも１種を含有する、b_1）の１価の炭化水素基の誘導体。b_3 における１価の置換基b_2）および２価基a_2）の数の合計は１～３個の範囲である。またb_3）の炭化水素基の誘導体中の炭素原子数の上限は５０個である。

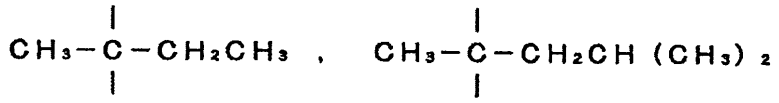
【００２８】
ｂ$_4$）ｂ$_1$）およびｂ$_3$）炭素－水素結合の水素原子の１部またはすべてがフッ素原子で置換された１価の置換基。
なおＡｒ$_1$，Ａｒ$_2$，Ａｒ$_3$およびＡｒ$_4$のそれぞれの芳香核に結合する置換基と連結基ＹおよびＹ’の数の合計は、各芳香核１個あたりゼロ～４個の範囲である。一般式（１ａ）において－ＸＲｆと結合する位置は一般式（１ａ）におけるどの炭素原子でも良い。〕
一般式（１ａ）において、Ｐはゼロ～２の整数、Ｐ’はゼロ～４の整数を表す。ＬおよびＬ’はゼロまたは１であり、ｍはゼロ～２の整数、ｍ’はゼロ～５の整数を表す。
【００２９】
Ａｒ$_1$，Ａｒ$_2$，Ａｒ$_3$，およびＡｒ$_4$はベンゼン環およびナフタレン環より選ばれる芳香核（好ましくはベンゼン環）または又は当該芳香核に１価の置換基が結合した置換体である。当該置換体における置換基については、後で説明する。
ＹおよびＹ’は以下のａ$_1$）～ａ$_3$）より選ばれる多価基であり、Ｙは２～４価、好ましくは２～３価、特に好ましくは２価である。Ｙ’は２～６価、好ましくは２～３価、特に好ましくは２価である。
【００３０】
ａ$_1$）：炭素数１～２０個の２～６価の飽和または不飽和の炭化水素基あるいはそれらのフッ素原子置換体。当該多価基に含まれる炭素原子数は１～２０価の範囲であるが、このましくは１～１５個、特に好ましくは１～１０個の範囲である。又、当該多価基がフッ素原子置換体である場合には、当該多価基における〔フッ素原子の数〕／〔炭素原子の数〕の比は０．２～２、好ましくは０．５～２の範囲である。当該多価基の例を以下に示す。
【００３１】
【化１８】

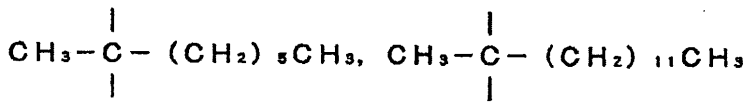


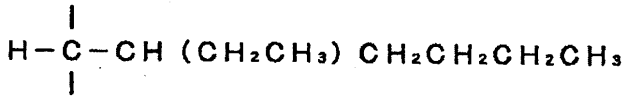
例えば 

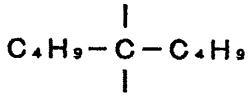


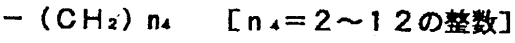
例えば、 

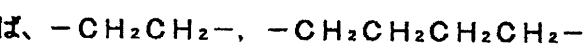




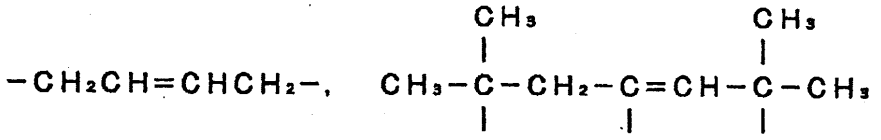


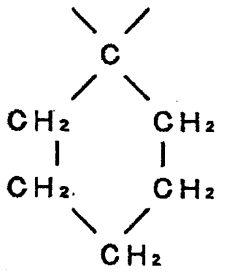


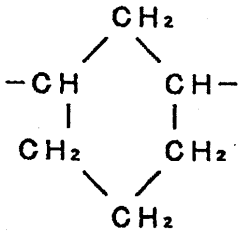


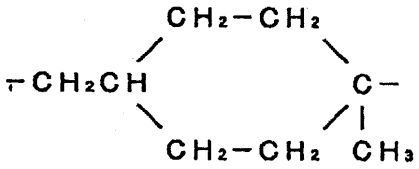
例えば、

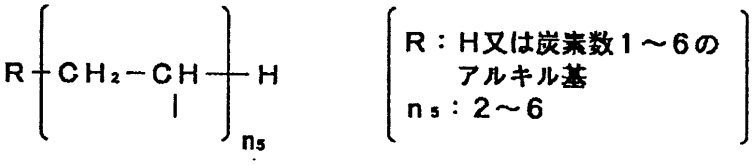
【００３２】
その他の構造の例としては、
【００３３】
【化１９】



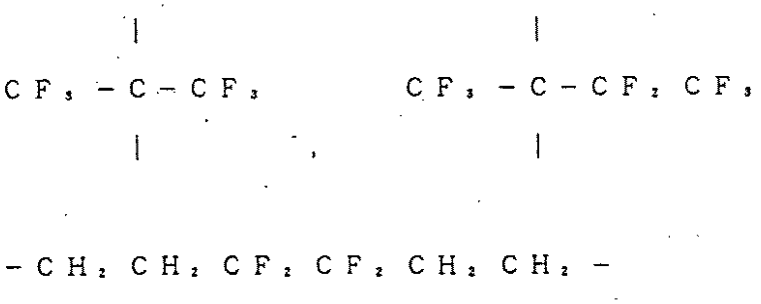








【００３４】
また、（１ａ）において１＝０，１’＝１，ｍ＝５，ｐ’＝１の場合のＹ’の例として、
【００３５】
【化２０】



【００３６】
がある。
ａ$_2$）：以下の(1)～(4)から選ばれる２～３価の多価基。当該多価基中の炭素原子の数はゼロ～２０個の範囲であり、好ましくはゼロ～１２の範囲、特に好ましくはゼロ～８個の範囲である。
(1) 酸素原子（－Ｏ－）

(2) カルボニル基、エステル結合、アミド結合、カーボネート結合から選ばれるカルボニル含有多価基。

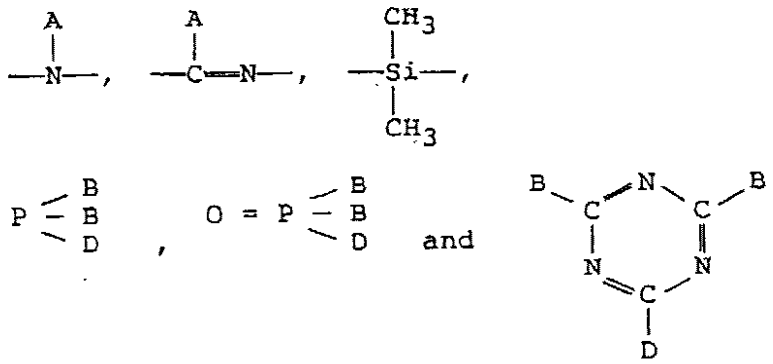
【００３７】

(3) 硫黄原子（－Ｓ－）、スルホニル基、スルフィニル基から選ばれる硫黄原子含有多価基。

(4) 以下に示す基より選ばれる窒素原子、リン原子、またはケイ素原子含有多価基。

【００３８】

【化２１】



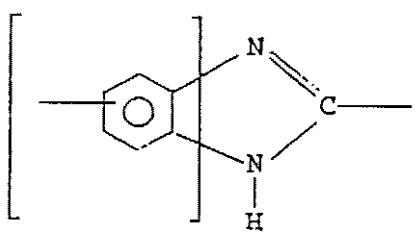
【００３９】

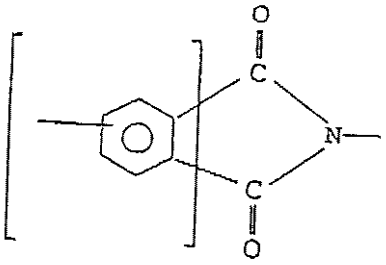
（Ａは単結合、水素原子、または炭素数１～６のアルキル基のいずれかである。Ｂは単結合または酸素原子（－Ｏ－）を表す。Ｄは単結合、酸素原子（－Ｏ－、－Ｒ，－ＯＲのいずれかである。Ｒは炭素数１～２０個のアルキル基である。）

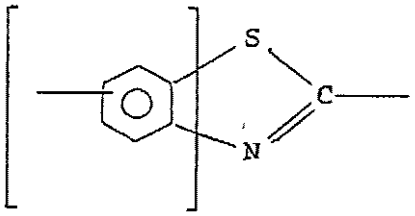
なお、芳香族核の連結基Ｙ、Ｙ’としては、さらに上記の多価基が２種又は３種が組合わさった構造を形成していても良いし、１個の芳香核に２カ所同時に結合してヘテロ原子含有環を形成していても良い。その例を以下に示す。

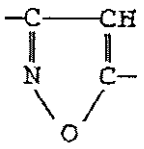
【００４０】

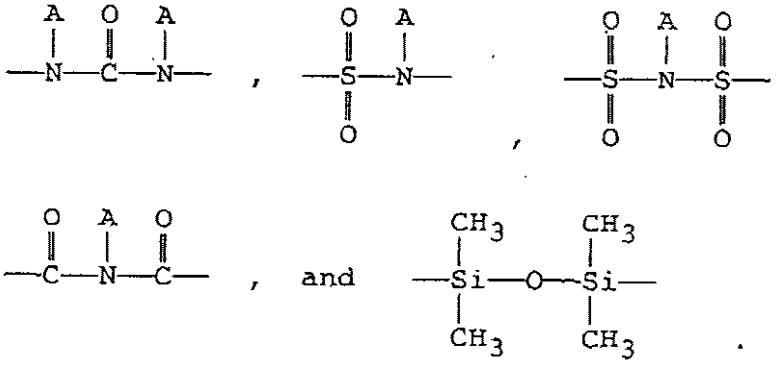
【化２２】







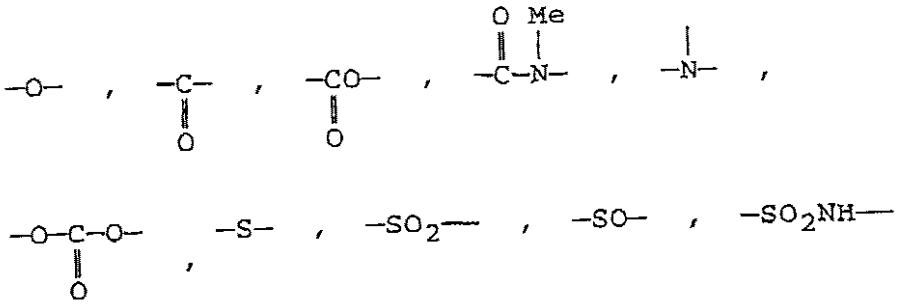


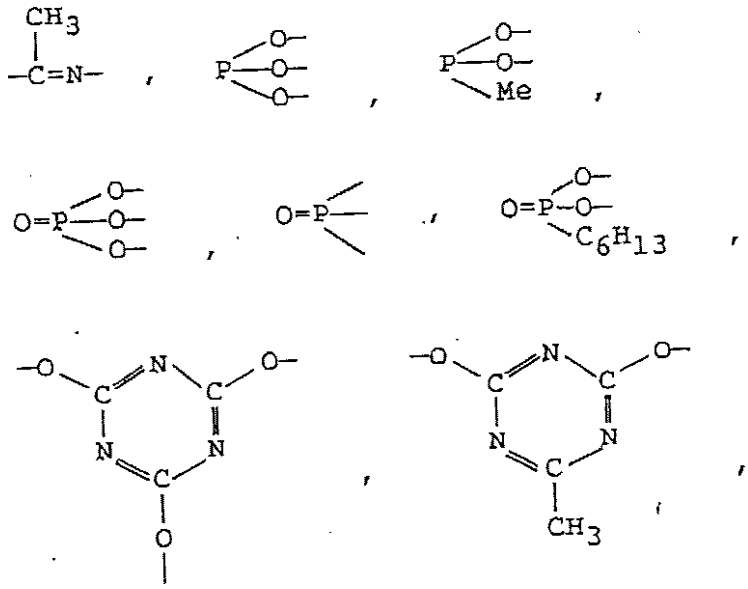


【００４１】
更に、上記の多価基においてエステル結合のような非対称構造の基、即ち下記の構造、
【００４２】
【化２３】



【００４３】
のように両方の構造を意味するものとする。以下にa_2）の多価基の具体例を示す。
【００４４】
【化２４】





【００４５】
ａ３）：ａ１）に示された炭素骨格基の末端または内部にａ２）の多価基が結合又は挿入された構造の２～６価の多価基。すなわちａ１）に示された炭素骨格基にａ２）に示された多価基の少なくとも１種が結合するか、又は／およびａ１）に示された炭素骨格基の炭素－炭素結合間にａ２）に示された多価基の少なくとも１種が挿入された構造の２～６価の多価基である。当該基に含まれる炭素原子の数は１～５０個の範囲である。
【００４６】
当該基に含まれるａ２）の多価基の数は、通常は１～６個の範囲、好ましくは１～４個、特に好ましくは１～３個の範囲である。ただし、当該基がポリアルキレンオキシド構造または又はポリジメチルシロキサン構造を含む場合には、多価基の数の上限は２０個である。当該基に含まれる炭素原子の数は通常は１～２０個の範囲であるが好ましくは１～１２個、特に好ましくは２～８個の範囲が使用される。ただし当該基がポリアルキレンオキシド構造又はポリジメチルシロキサン構造を含む場合には、炭素数の上限は５０個である。
【００４７】
ａ３）の多価基の具体例を以下に示す。
【００４８】
【化２５】

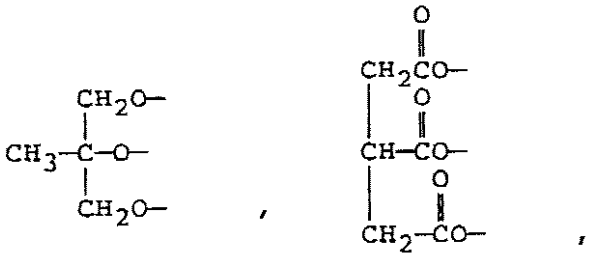
$-OCH_2-$, $-OCH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$,

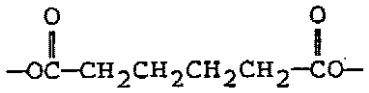
$-O(CH_2CH_2O)_n-$ （nは1～9の整数）

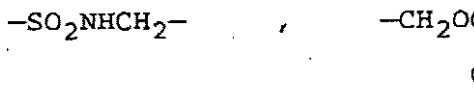
$-O(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO)_n-$ （nは1～7の整数）

$-O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n-$ （nは1～5の整数）

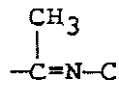
【００４９】
【化２６】

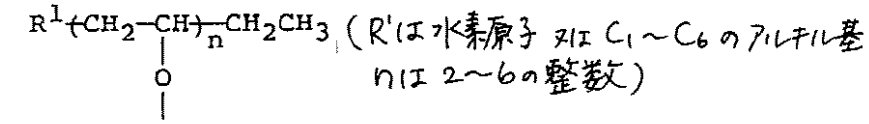


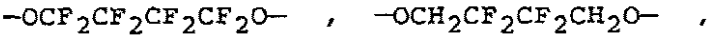


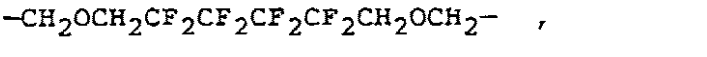


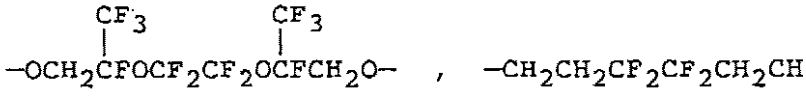


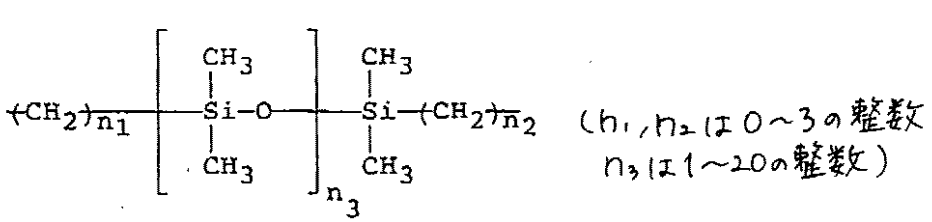












【００５０】

Ａｒ$_1$，Ａｒ$_2$，Ａｒ$_3$およびＡｒ$_4$における芳香核に結合する１価の置換基は以下のｂ$_1$）～ｂ$_4$）より選ばれる少なくとも１種である。

ｂ$_1$）：炭素数１～３０個、好ましくは１～２０個、特に好ましくは１～１５個であり、

アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基およびシクロケルケニル基より選ばれる１価の炭化水素基。

【００５１】

b_2）：水酸基、チオール基、ニトリル基、ニトロ基、フッ素原子塩素原子より選ばれる１価の置換基。

b_{3-1}）：b_1）の炭化水素基の水素原子の一部がb_2）の置換基で置換された構造であるb_1）の炭化水素基の誘導体。

b_{3-2}）：b_1）の炭化水素基又はb_{3-1}）の炭化水素基の誘導体の炭素－炭素結合に、前述の連結基ＹおよびＹ’として例示されてあるa_2）の２価基の少なくとも１種が挿入された構造である。b_1）の炭化水素基の誘導体。b_{3-1}），b_{3-2}）における置換基又は／および２価基a_2）の数は通常は１～３個、好ましくは１～２個、特に好ましくは１個である。ただしポリアルキレングリコール構造およびポリジメチルシロキサン構造はそれぞれ１価の２価基として数える。又これらの長鎖２価基を含む場合にはAr_1～Ar_4の置換基中の炭素原子の数の上限は、５０個、好ましくは４０個である。

【００５２】

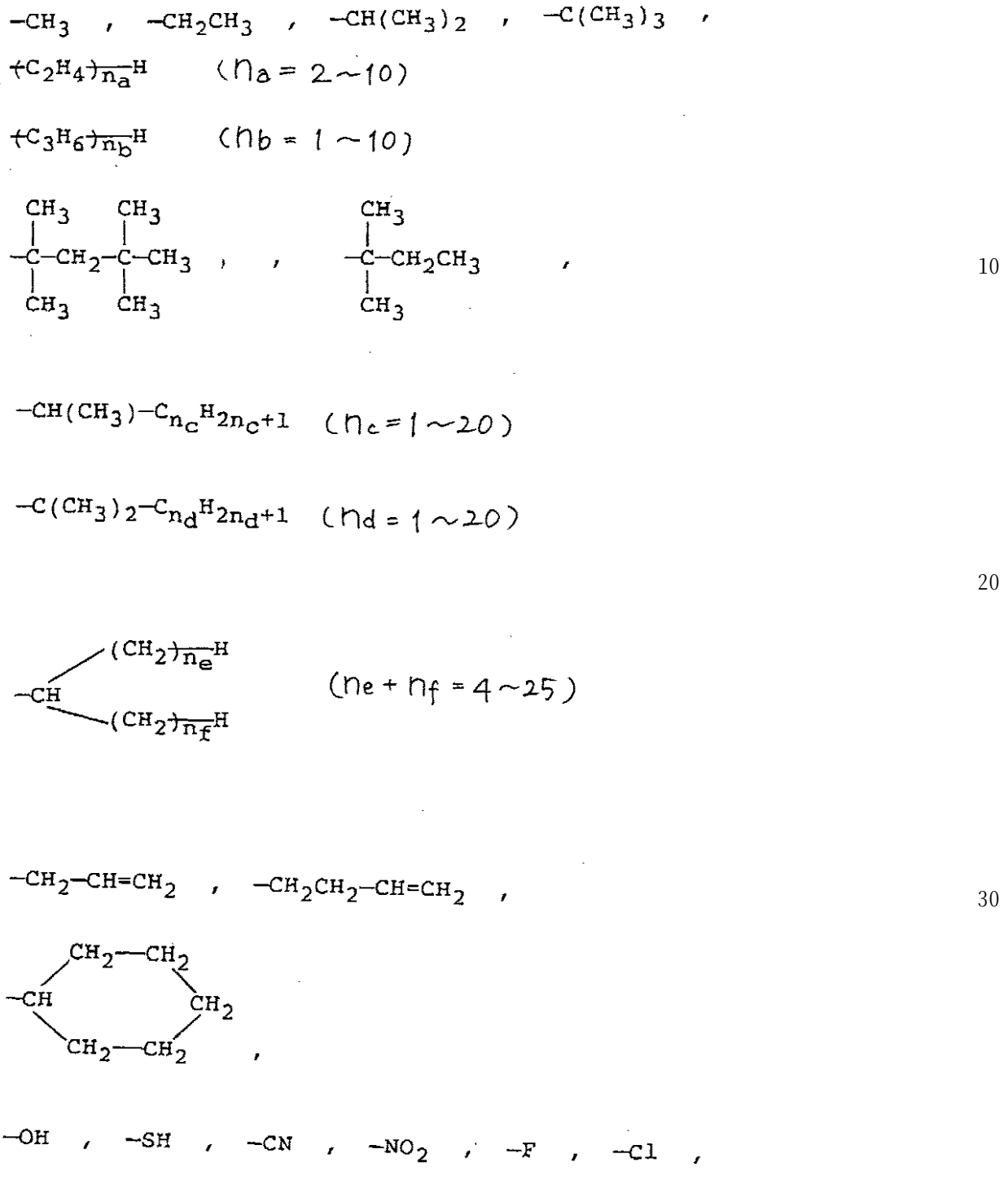
b_4）：b_1），b_{3-1}）およびb_{3-2}）の炭素－水素結合の水素原子の１部又はすべてがフッ素原子で置換された１価の置換基。フッ素原子含有置換基の場合には、当該置換基における［フッ素原子の数］／［炭素原子の数］の比は、０．０５～３、好ましくは０．２～２、特に好ましくは０．５～２の範囲である。ただし、フッ素原子含有置換基の中で一般式（１ａ）の－ＸＲｆに相当するものは除く。なお、Ar_1，Ar_2，Ar_3，Ar_4のそれぞれの芳香核に結合する置換基と連結基ＹおよびＹ’の数の合計は、各芳香核１個あたり通常はゼロ～４個、好ましくは１～２個、特に好ましくは１個である。

【００５３】

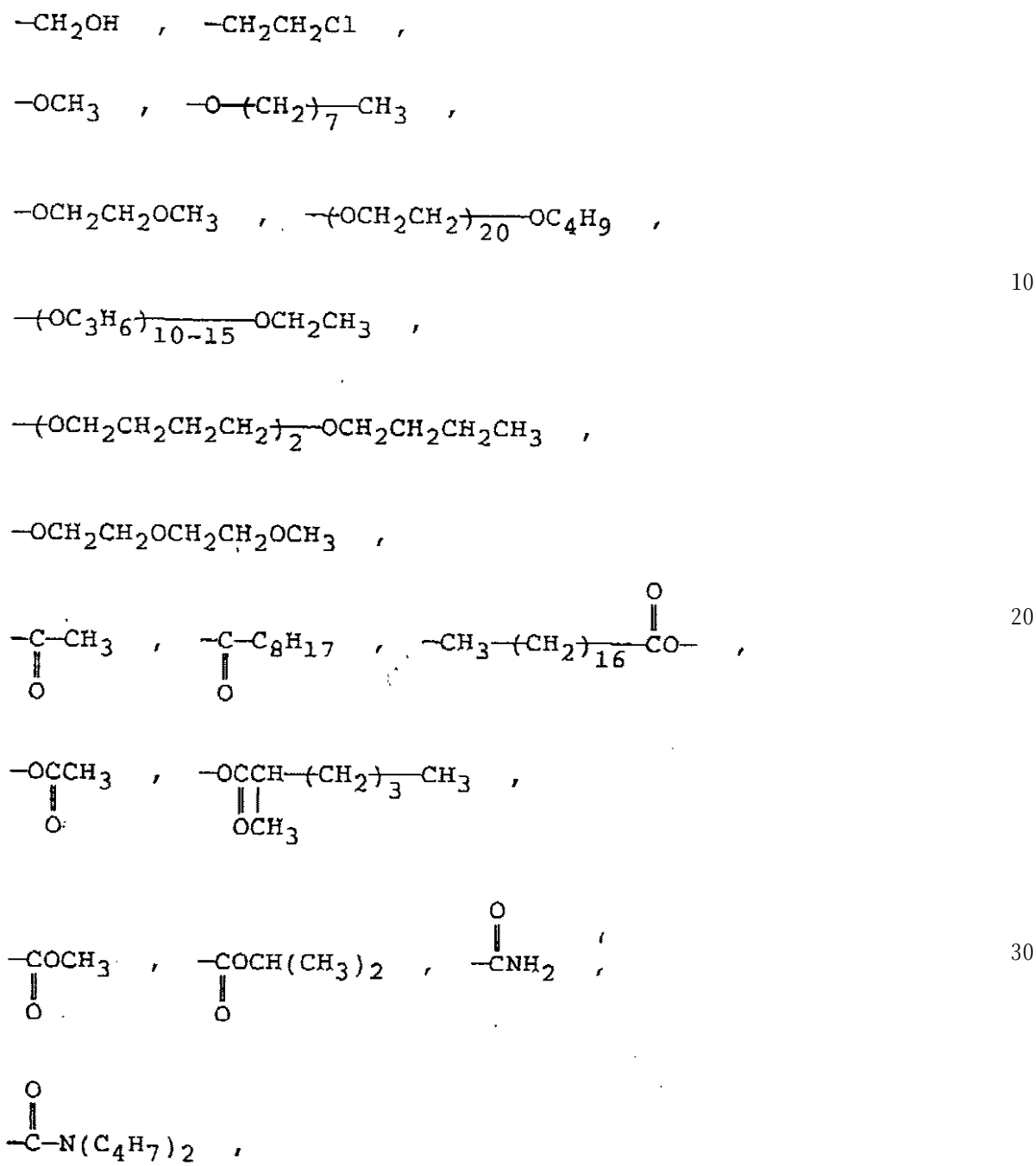
一般式（１ａ）において－ＸＲｆと結合する位置は一般式（１ａ）におけるどの炭素原子でもよいが好ましくはAr_1，Ar_2，Ar_3，Ar_4における芳香核中の炭素原子と結合するのが望ましい。Ar_1～Ar_4芳香核に結合する置換基の具体例を以下に示す。なお、以下のような置換基、連結基を含有するＲの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【００５４】

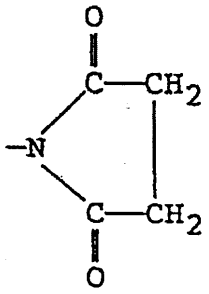
【化２７】


−CH3 , −CH2CH3 , −CH(CH3)2 , −C(CH3)3 ,
+C2H4+na−H (na = 2～10)
+C3H6+nb−H (nb = 1～10)
−CH(CH3)−Cnc H2nc+1 (nc = 1～20)
−C(CH3)2−Cnd H2nd+1 (nd = 1～20)
(ne + nf = 4～25)
−CH2−CH=CH2 , −CH2CH2−CH=CH2 ,

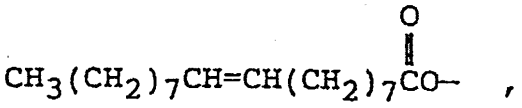
【００５５】
【化２８】



【００５６】
【化２９】



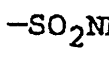
,



,

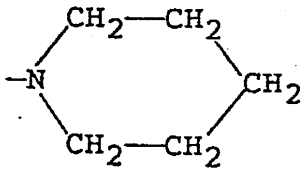
,

,

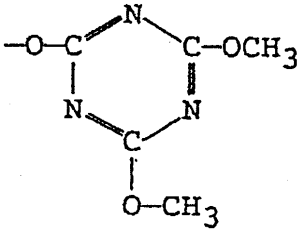


,

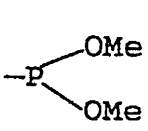
,



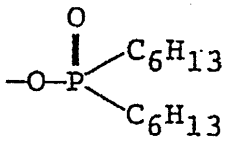
,



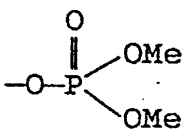
,



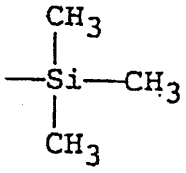
,



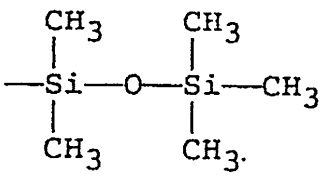
,



,



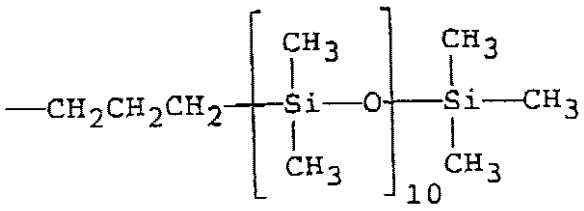
,

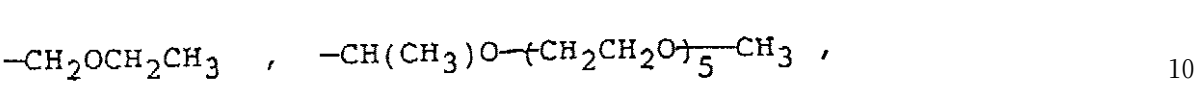


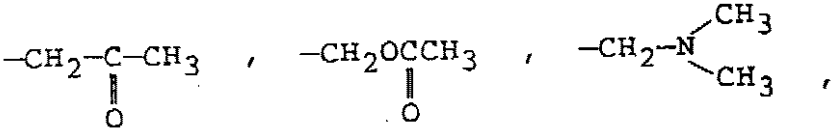
,

【００５７】

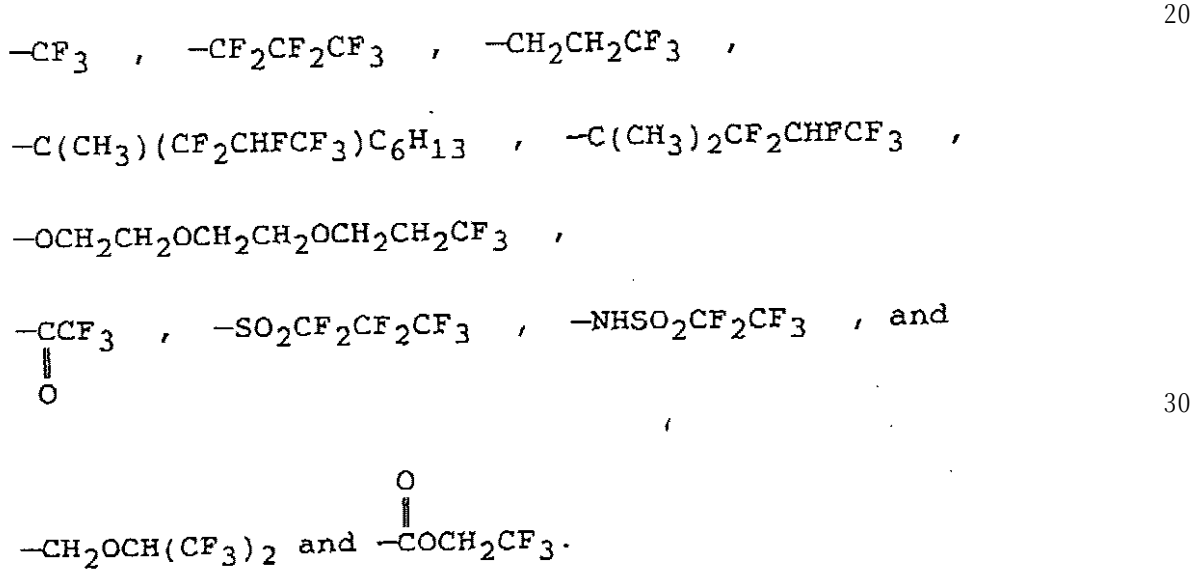
【化３０】





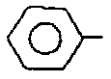
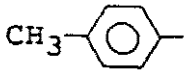
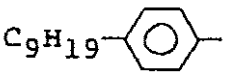


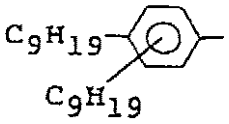
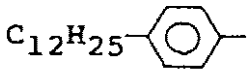


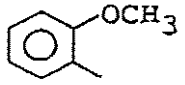
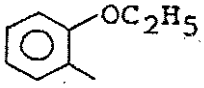
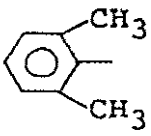


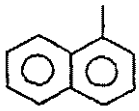
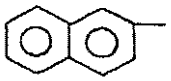
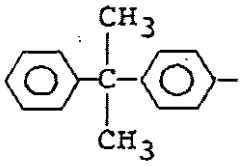
【００５８】
なお、以下の様な置換基、連結基を含有するＲの具体例としては以下のものが挙げられる。

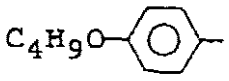
【００５９】
【化３１】


,

,

,

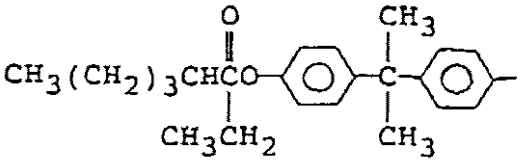

,

,

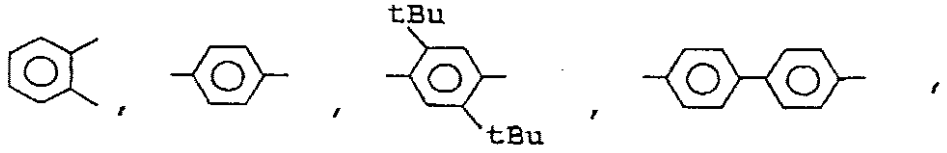

,

,

,

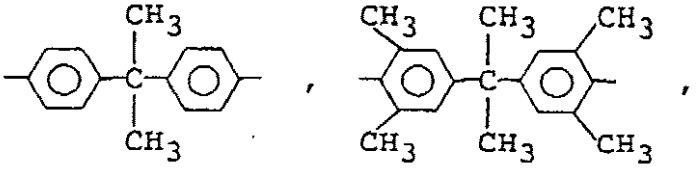

,

,

,

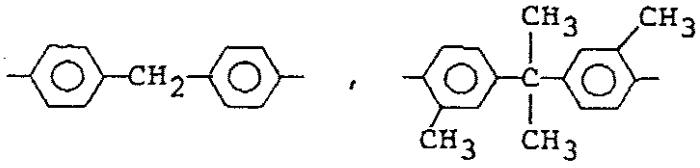

,

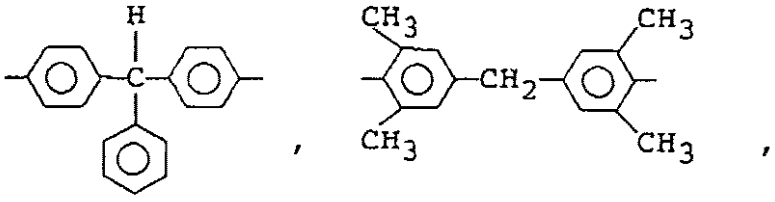
【００６０】
【化３２】



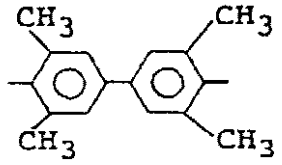
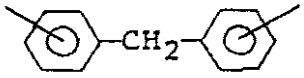


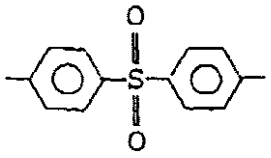
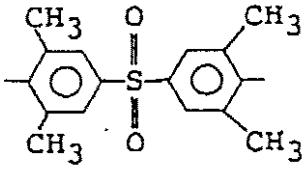


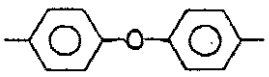
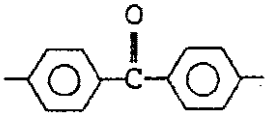


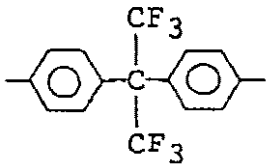


【００６１】
【化３３】

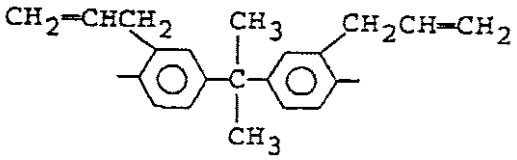

,

,

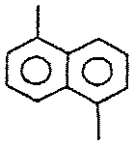

,

,

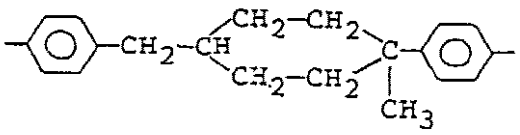

,

,

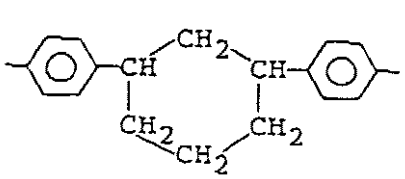

,

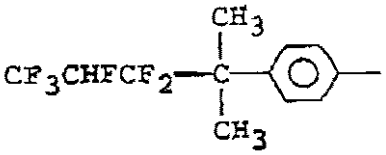
【００６２】
【化３４】

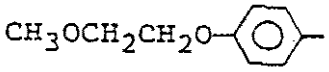


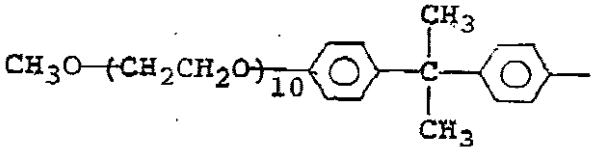


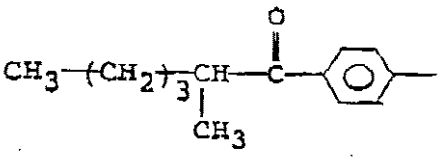


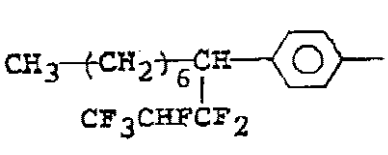




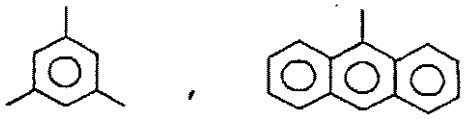


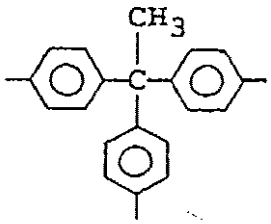


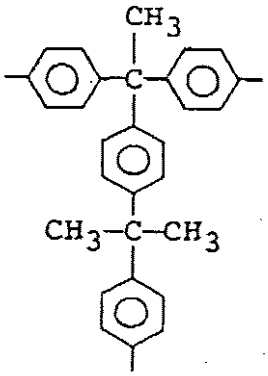


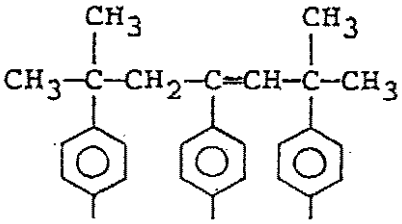


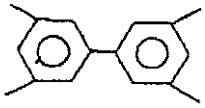
【００６３】
【化３５】

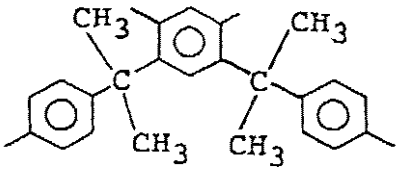


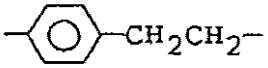




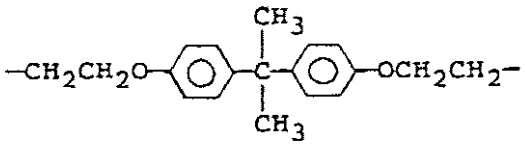


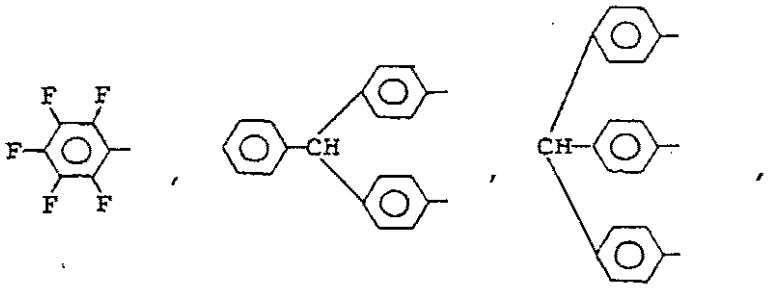


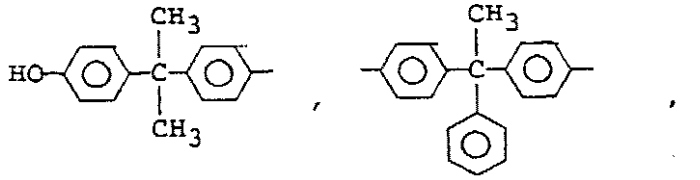


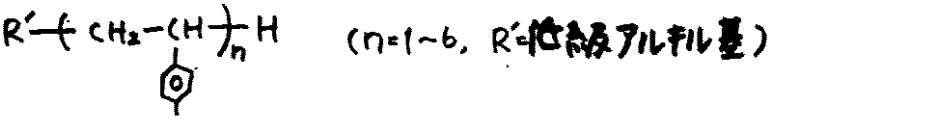


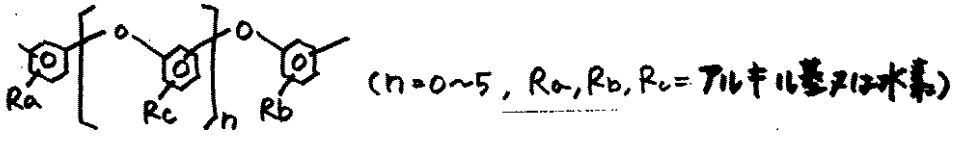
【００６４】
【化３６】

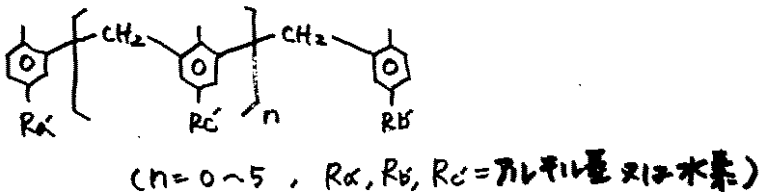












【００６５】

一般式（１）におけるＸはＯ又はＳ原子である。ＸがＯの場合、(1)安価な合成原料を使用して、かつ高収率で経済的に含フッ素芳香族化合物が合成出来る。(2)含フッ素芳香族エーテル化合物が極めて高い安定性を有する等の理由より特に好ましい。

一般式（１）において、Ｒｆは１価のフッ素化炭化水素基、またはその誘導体を表す。当該フッ素化炭化水素基とは、各種１価の炭化水素基水素原子の１部あるいはすべてがフッ素原子で置換された構造を意味している。その例としては例えば飽和構造を有するフル

オロアルキル基、不飽和構造を有するフルオロアルケニル基、芳香族核を有するフルオロアリール基あるいはフルオロアラアルキル基等が挙げられるが、特にフルオロアルキル基及びフルオロアルケニル基は合成が容易で有用である。またＲｆとしては当該フッ素化炭化水素基の主鎖中にエーテル結合を含んでも良い。Ｒｆにエーテル結合を含む場合には、エーテル結合の数は好ましくは１～７個の範囲、特に好ましくは１～３個の範囲である。さらにＲｆとしては当該フッ素化炭化水素基、またはそのエーテル誘導体がさらに他の置換基により、置換されたものであっても良い。Ｒｆにフッ素原子およびエーテル結合以外の置換基を含む場合には、当該置換基の数は、通常は１～４個の範囲、好ましくは１～２個、特に好ましくは１個である。

【００６６】

Ｒｆの置換基としては、冷凍機の使用条件下で安定なものであれば、特にそれ以上の制限はないが、例えば以下のものが挙げられる。

(1) フッ素原子以外のハロゲン原子。すなわち塩素原子、臭素原子、沃素原子であるが特に好ましくは塩素原子である。

(2) 水酸基、アミノ基、チオール基から選ばれる活性水素基。（ただし、ハロゲン原子が結合した炭素原子に活性水素基が結合した構造はとらない。）

(3) チオアルコキン基、アルキル置換アミノ基、およびアニル基、アニロキシ基、カルボアルコキシ基、ニトリル基、アミド基、イミド基等の有機酸誘導体から選ばれる炭素数１０個以内、好ましくは６個以内、特に好ましくは３個以内の置換基。当該置換基中にはフッ素原子を含んでいてもよい。

【００６７】

［Ｒｆ中の上記(1)～(3)の置換基の数］／［Ｒｆ中のフッ素原子と水素原子の総数］の比は、１．５以下、好ましくは１．０以下である。なお、上記のフッ素化炭化水素基の置換体の中では特にエーテル結合含有フッ素化炭化水素基と、塩素原子含有フッ素化炭化水素基が合成が容易でかつ良好な安定性を示すので好ましい。

【００６８】

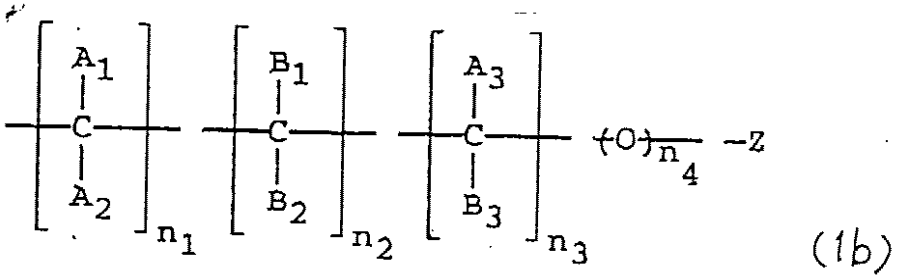
Ｒｆ中のフッ素原子の数／炭素原子の数の比は、特にクリティカルな範囲があるわけではなく広範な比が使用可能であるが通常は０．６以上３以下、好ましくは１以上３以下、特に好ましくは１．５以上３以下のものが使用される。Ｒｆ中のフッ素原子の数／炭素原子の数の比が低すぎる場合には、ハイドロフルオロカーボン系冷媒や水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒との相溶性が低くなり、また安定性も低下する傾向にあるので好ましくない。Ｒｆの炭素数としては、通常は１～２５の範囲が、望ましくは１～１０の範囲が、特に望ましくは１～３の範囲が使用される。Ｒｆ中の炭素数が２５より多くなると、原料の入手あるいは合成が困難となるし、また、合成精製が繁雑になったり、粘度が高くなりすぎるという問題も起こるので好ましくない。

【００６９】

Ｒｆの構造としては上記要件を満たしていれば、特にそれ以上の制限はない。一般式（１ｂ）がその構造の代表例をであるが、この構造に制限されるわけではない。

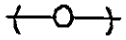
【００７０】

【化３７】

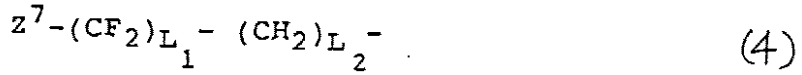


(1b)

【００７１】
ただし、A_1，A_2，A_3 はフッ素原子又は炭素数１～６、好ましくは１～３のフッ素化アルキル基であり、特に好ましくはフッ素原子又は－CF_3 である。
B_1，B_2，B_3 は水素原子又は炭素数１～６、好ましくは１～３のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子または－CH_3 である。
Ｚは水素原子またはフッ素原子である。
【００７２】
n_1 はゼロ～２５、好ましくは１～２０の整数、n_2 はゼロ～１０の整数、n_3 はゼロ～１０の整数、n_4 はゼロ～７の整数である。ただし（n_1 ＋n_3 ）がゼロであることはない。
（１ｂ）においてn_1，n_2，n_3 が２以上の整数の場合には各々が同一又は異なる構造をとってもよい。（１ｂ）においてそれぞれの（CA_1 A_2），（CB_1 B_2），（CA_3 B_3 ）の各ユニットは、各々複数の構造をとっても良いし、ランダムに配列してもよく、さらには各々連結して二重結合を連結してもよいし、脂環式または芳香族の環状構造を形成しても良い。
【００７３】
なお、下記のユニット同志が連結する事はない。また下記のユニットが（１ｂ）の末端やＺのとなりに位置する事はない。
【００７４】
【化３８】



【００７５】
また、Ｒｆとしては（１ｂ）の構造のフッ素原子又は水素原子の１部が、１～４個の範囲内で好ましくは１個が、前述のフッ素原子以外のハロゲン原子、活性水素機および炭素数１０個以内の置換基から選ばれる少なくとも１個の置換基で置換された構造でも良い。
以下に、本発明に使用される一般式（１）で表される物質中のＲｆ－の例を例示するが、ここに示すＲｆの例は各種方法で合成される一般式（１）の物質中のＲｆの例の一部を例示したものであってこれに限定されるものではない。
【００７６】
【化３９】

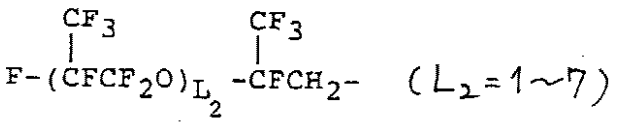


(4)

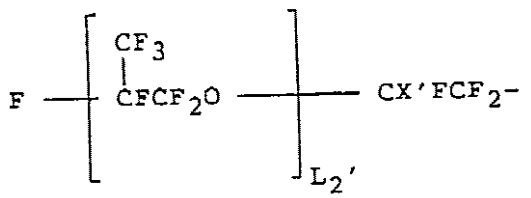
【００７７】

〔Z^7 ＝Ｆ，Ｃｌ，Ｉ，Ｈ；L_1 ＝１～１８の整数；L_2 ＝０，１，２〕
（４）式の化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。
【００７８】
【化４０】

CF_3-, CF_3CH_2-, $CF_3CH_2CH_2$-,
F-$(CF_2)_2$-, F-$(CF_2)_3$-, F-$(CF_2)_6$-,
F-$(CF_2)_{10}$-, F-$(CF_2)_2$-CH_2-,
F-$(CF_2)_4$-CH_2-, F-$(CF_2)_4$-CH_2CH_2-,
F-$(CF_2)_8$-CH_2CH_2-,
I-$(CF_2)_4$-CH_2CH_2-, $ClCF_2$-,
Cl-$(CF_2)_2$-, Cl-$(CF_2)_4$-,
$Cl(CF_2)_3$-CH_2-, $BrCF_2CF_2$-, $BrCF_2$-,
I-CF_2-, I-$(CF_2)_3$-CH_2-,
H-$(CF_2)_3CH_2$-, H-$(CF_2)_{10}$-CH_2-,
HCF_2-, $HCF_2CH_2CH_2$-, HCF_2CH_2-, and
I-$(CF_2)_2$-CH_2CH_2-.



【００７９】
【化４１】



(L_2'= 1~7, X'= H, Cl, Br)

$F-[CF_2CF_2O]_{L_3}-CF_2CH_2-$ (L_3 = 1～11) (7)

$F-[CF_2CF_2CF_2O]_{L_4}-CF_2CF_2CH_2-$ (L_4 = 1～7)

(8)

CF_3CHF-、CH_3CF_2-、CH_2FCF_2-、CF_2HCF_2-、
CH_2F-、CHF_2CH_2-、CF_3CCl_2-、
CF_3CHCl-、CF_3CFCl-、
$CFCl_2CF_2-$、$CHFClCF_2-$、C_6F_5-、$CHCl_2CF_2-$、
CH_3CHFCH_2-、$CH_2FCH(CH_3)-$、
CF_3CHFCF_2-、$CF_3CF_2CHFCF_2-$、
$HOCH_2CF_2CF_2CH_2-$、CH_2ClCF_2-、
$CF_3CHClCF_2-$

$-CZ^3Z^4CFZ^3Z^4$

〔Z^3 = Z^4 = F, Cl, Br, CF_3, Hである〕

$-CH_2CH(OH)CH_2OCH_2Rf'$

〔Rf'は炭素数1～16のフルオロカーボン基を表す。〕

$-CF_2CX^1CX^2H$

〔X^1、X^2 = F, Cl, H〕

【００８０】
【化４２】

$-C_{n'}F_{2n'-1}$

〔n'は２～２０の整数を表す。〕

その例としては、

$-C_{3m}F_{6m-1}$

〔mは２以上の整数、好ましくは２～６の整数〕

$-C_{2m'}F_{4m'-1}$

〔m'は２以上の整数、好ましくは２～１０の整数〕

【００８１】
【化４３】

$-C_{n'}F_{2n'}H$

〔n'は２～２０の整数を表す。〕

その例としては、

$-C_{3m}F_{6m}H$

〔mは２以上の整数、好ましくは２～６の整数〕

$-C_{2m'}F_{4m'}H$

〔m'は２以上の整数、好ましくは２～１０の整数〕

【００８２】
上記一般式の基の具体例としては以下のものが挙げられる。
【００８３】
【化４４】

$CF_2=CF-$、$CF_2=CFCF_2-$、$CF_3CF=CF-$、
$CF_3CF_2CF=CF-$、$(CF_3)_2C=CF-$、$C_6F_{11}-$、C_9F_{17}
$-$、$C_{12}F_{23}-$、$C_{15}F_{29}-$、$C_{10}F_{19}-$、CF_3CHFCF_2-、$C_6F_{12}H$
$-$、$C_9F_{18}H-$、C_4F_8H-、$C_{10}F_{20}H-$。

【００８４】
また、さらに以下のような基の使用可能である。
【００８５】
【化４５】

$CFCl=CF-$、$CFCl_2CF_2CF=CF-$、$CF_3CCl=CF-$、
$CCl_2=CF-$、$CHCl=CF-$、$(CF_3)_2CH-$、
$CF_3CFClCFCl-$、
$CF(C_2F_5)CH(CF_3)CF_2OC_6H_4-C_6H_{13}$

【００８６】
一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物の中でも、芳香族オイル（Ｂ）との良好な相溶性を発現するものとしては、通常は、フッ素原子の数／（フッ素原子の数＋水素原子の数）の比が、０．０３以上０．８５以下、好ましくは０．０５以上０．６以下、特に好ましくは０．１以上０．５以下のものが使用される。また一般式（１）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）としては、複数の種類を混合して使用することもできる。
【００８７】
一般式（１）におけるｎの値は、Ｒの価数に依存するものであり、合成の容易さ、適当な粘度範囲をとること等の理由により、通常は１、２、３、４から選ばれる整数、好ましくは２、３、４から選ばれる整数、特に好ましくは２から選ばれる整数である。また、一般式（１）においてｎが２以上である場合には、一般式（１）の物質は、複数のＲｆで構成されていても良い。
【００８８】
本発明に使用される一般式（１）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）の具体例としては、特開平５－８６３８２号公報に開示されている一般式（１）の含フッ素芳香族化合物が使用される。
本発明に使用される一般式（１）で表される物質は、多様な方法で合成することが出来る。
【００８９】
以下に、一般式（１）において、ｎ＝１の場合の合成例を例示するが、ｎ＝２，３，４の場合も同様の方法によって合成される。
１）フェノール類又はチオフェノール類と含フッ素オレフィンとの反応。
フェノール類又はチオフェノール類と含フッ素オレフィンとの反応による含フッ素芳香族化合物の合成については、数多くの反応例が知られている。
【００９０】
その代表的な反応例を、パーフルオロオレフィンの場合を例に取って示すと、以下のような反応が挙げられる。
【００９１】
【化４６】

$$Ar'XH + C_nF_{2n}' \begin{cases} \longrightarrow Ar'XC_nF_{2n}'-_1 & [1'] \\ \longrightarrow Ar'XC_nF_{2n}'H & [2'] \end{cases}$$

【００９２】
以下に、フエノール類と含フッ素オレフィンの反応例を示す。
例えば、Ａｄｖａｎｃｅ ｉｎ Ｆｌｕｏｒｉｎｅ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，４，５０（１

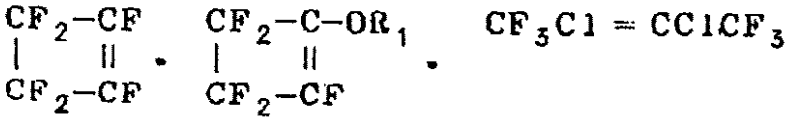
９６５）には、下記のような多様な含フッ素オレフィンとフェノール類、又は、アルコール類又はチオフェノール類とのイオン反応による（１’）、（２’）式と類似の反応例が示されている。

【００９３】

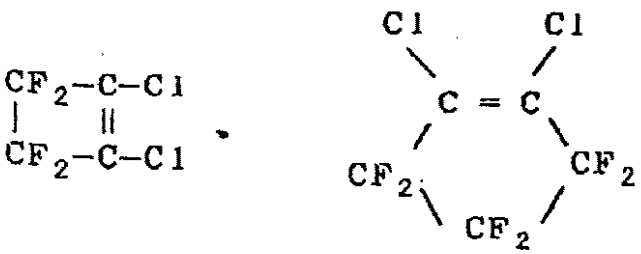
$CF_2=CF_2$、$CF_2=CFCl$、$CF_2=CFBr$、$CF_2=CFH$、$CF_2=CHCl$、$CF_2=CCl_2$、$CHF=CCl_2$、$CF_3CF=CF_2$、$CCl_2FCF=CF_2$、$CF_3CCl=CF_2$、$CF_3CF=CCl_2$、$CF_3CCl=CClF$、$CF_3CH=CH_2$、$CF_3CH=CHCl$、$CF_3CCl=CHCl$、$CF_3CCl=CCl_2$、$CF_3CF_2CCF=CF_2$、$CF_3CF=CFCF_3$、$(CF_3)_2C=CF_2$、$CF_2=CF-CF=CF_2$、

【００９４】

【化４７】



（R_1：アルキル基）



【００９５】

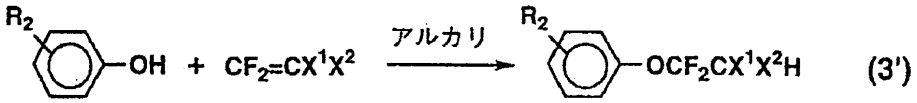
$CF_3CCl=CClCF_3$、$CCl_2FCClFCF=CClF$、

$CF_3-(CF_2)_4-CF=CF_2$

式（３’）の反応式；

【００９６】

【化４８】

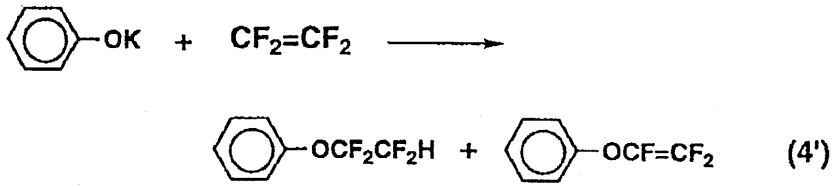


(3')

[ここで、R_2＝H，アルキル基、X^1，X^2＝F，Cl，H]

142nd, Meeting, American Chemical Society, Atlantic City, N. J., Sept, 1962 Abs, p19U

式（4'）の反応式；



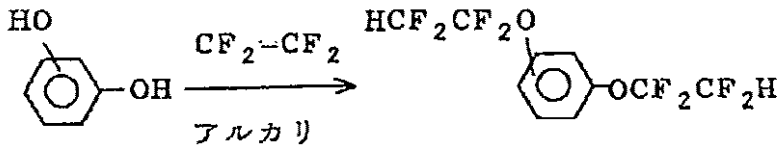
(4')

【００９７】

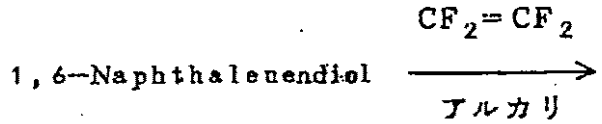
【化４９】

Journal of American Chemical Society , 82 , 5116(1960)

式 (5′) , (6′) の反応式 ;



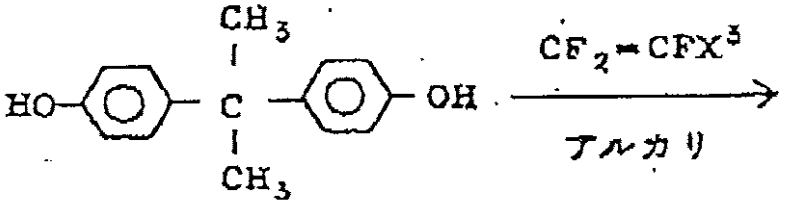
(5′)

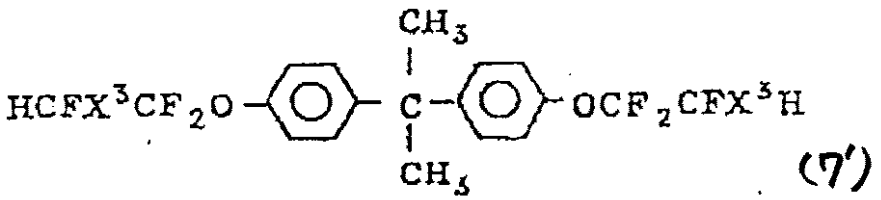


1,6(HCF2CF2O)2C10H6

(6′)

式 (7′) の反応式 :

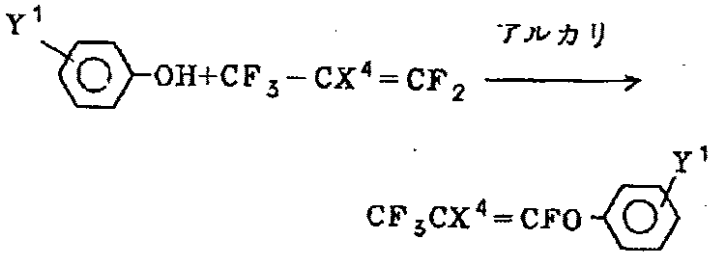




(7′)

【００９８】
【化５０】

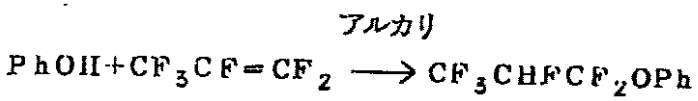
式（8’）の反応式；



（8’）

〔Y^1＝H，−OMe，$-NO_2$，X^4＝F，CF_3〕

式（9’）の反応式；



（9’）

【００９９】

又、さらに、一般式（１０’）で表されるヘキサフルオロプロペン（ＨＦＰ）のオリゴマー、一般式（１１’）で表されるテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）のオリゴマー、あるいはクロルトリフルオロエチレンのオリゴマー等で代表される各種含フッ素オレフィンから誘導される不飽和結合含有オリゴマーも、（１’）、（２’）式のような合成反応の原料として使用する事ができる。

【０１００】

$C_{3m}F_{6m}$　　（１０’）

〔ｍ：２以上の整数、好ましくは２～６の整数〕

$C_{2m'}F_{4m'}$　（１１’）

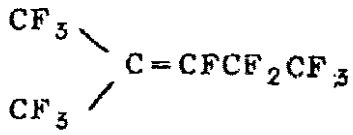
〔ｍ’：２以上の整数、好ましくは２～１０の整数〕

このようなオリゴマーの反応例としては、例えば、以下のような例が挙げられる。

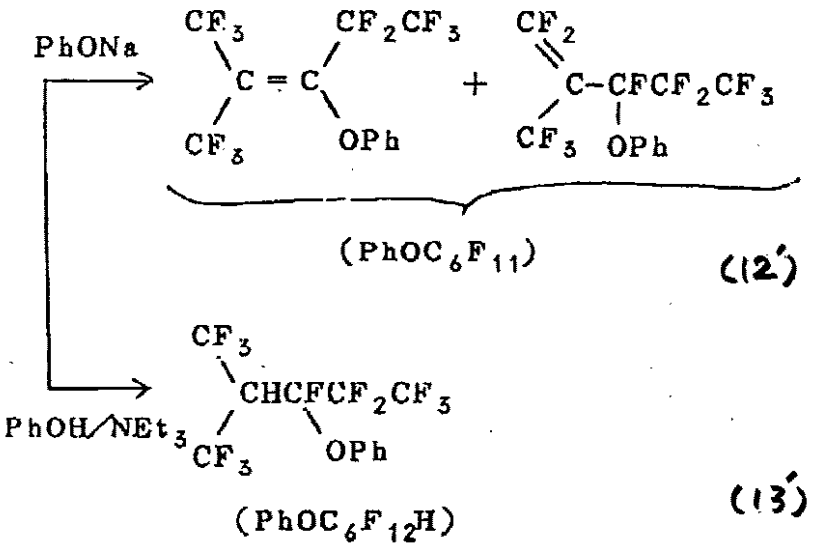
【０１０１】

【化５１】

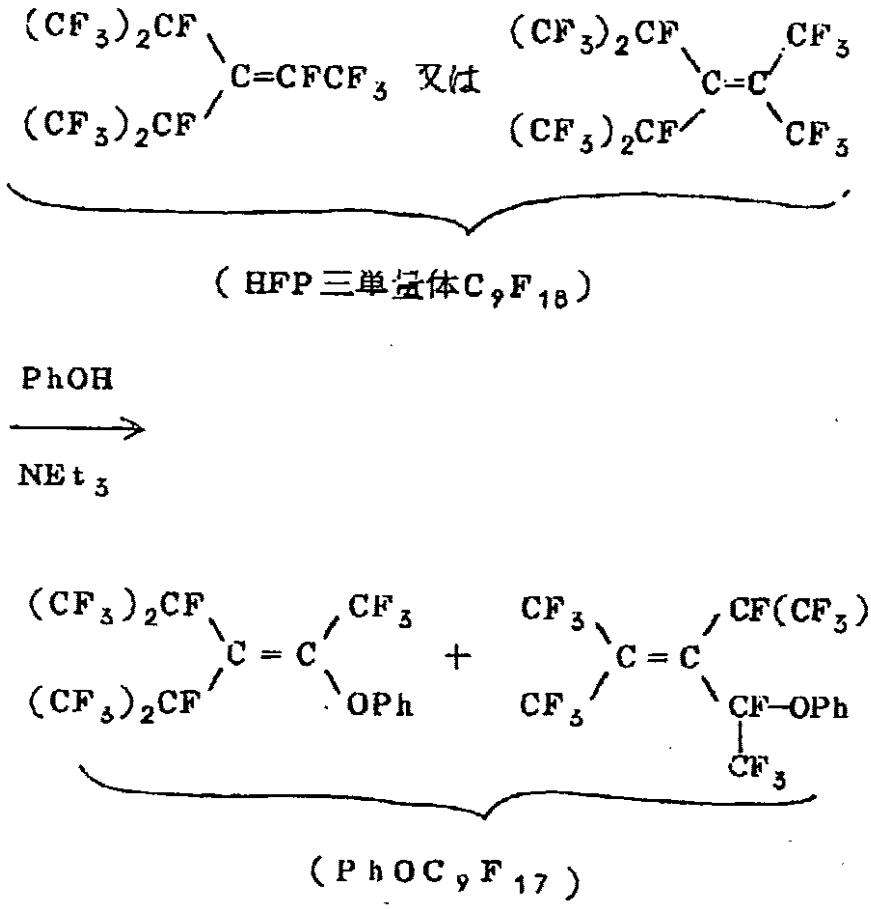
Bull.Chem. Soc. Japan , 49 , 502 (1976)
式〔12'〕, 〔13'〕の反応式；



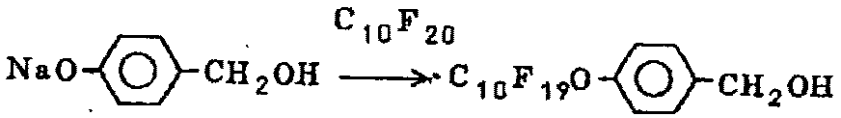
（HFP＝量体C_6F_{12}）



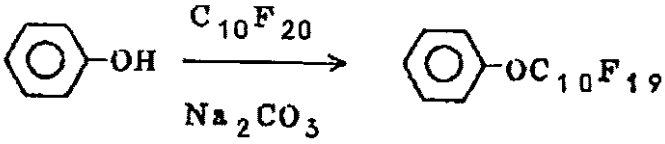
【０１０２】
日本化学学会誌、１９７８、２５３
式（１４’）の反応式：
【０１０３】
【化５２】



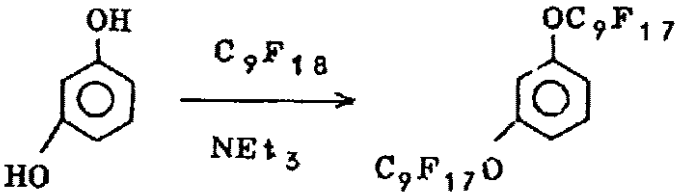
【０１０４】
以下の反応で代表されるような数多くのＴＦＥ五量体（Ｃ10Ｆ20）やＨＦＰ三量体（Ｃ9Ｆ18）とフェノール類との反応が数多く示されている。
式（１５’），（１６’），（１７’）の反応式；
【０１０５】
【化５３】



(15')

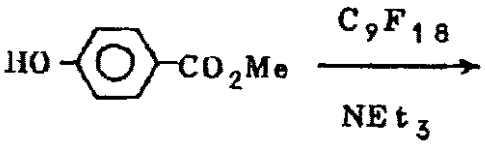


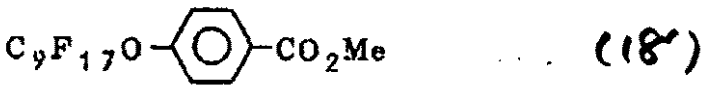
(16')



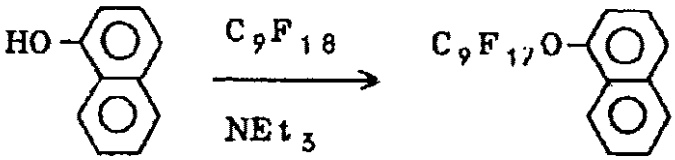
(17')

【０１０６】
式（１８’），（１９’）の反応式；
【０１０７】
【化５４】



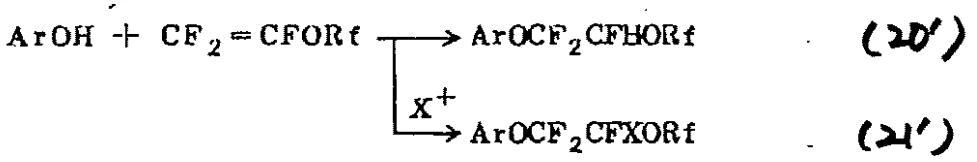


(18')

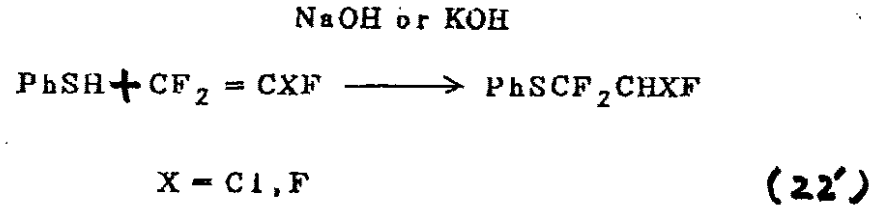


(19')

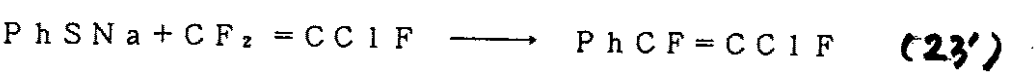
【０１０８】
又、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ５４，１６２（１９９１）には、（２０’），（２１’）式のようなフェノール類とパーフルオロビニルエーテルの付加反応が報告されている。
式（２０’），（２１’）の反応式；
【０１０９】
【化５５】



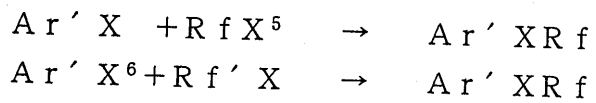
【０１１０】
又、Ｉｚｖｅｓｔ．　Ａｋａｄ．　Ｎａｕｋ　Ｓ．Ｓ．Ｓ．Ｒ．，Ｏｔｄｅｌ，Ｋｈｉｍ，Ｎａｕｋ，１９５２，２６１－７には（２２’）の反応式に示されるようなチオフェノールとクロロトリフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレンの付加反応が報告されている。
式（２２’）の反応式；
【０１１１】
【化５６】



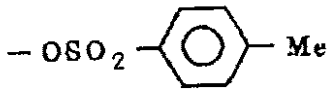
【０１１２】
又、Ｂｕｌｌ，Ｓｏｃ．Ｃｈｉｍ．Ｆｒ．，１９７２，（８），３２０２－５には（２３’）式のようなチオフェノールとクロロトリフルオロエチレンの付加反応が報告されている。
【０１１３】
【化５７】



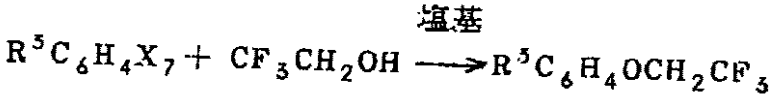
【０１１４】
（２）フェノール類又はチオフェノール類と飽和フルオロカーボン類との反応
フェノール類又はチオフェノール類と飽和フルオロカーボン類との反応による含フッ素芳香族化合物の反応としては、数多くの反応方法が考えられるが、代表的な反応方法としては例えば以下の反応が挙げられる。
【０１１５】
【化５８】



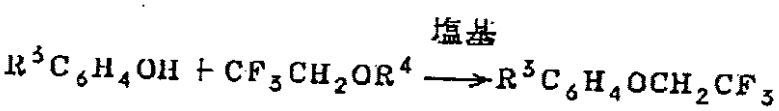
【０１１６】
〔ここで、ＸはＯ又はＳ原子を表す。またＸ^{5}、Ｘ^{6}はハロゲン原子、－ＯＳＯ$_{2}$Ｍｅ、－ＯＣＯＣＦ$_{3}$、－ＯＳＯ$_{2}$ＣＦ$_{3}$、－ＯＳＯ$_{2}$ＣＣｌ$_{3}$、－ＯＳＯ$_{2}$Ｃｌ
【０１１７】
【化５９】



【０１１８】
等のアニオンとして脱離しやすい置換基を表す。
Ａｒ’は一価の芳香族基を表す。Ｒｆ’は一般式（１）中のＲｆと同じもので、Ｒｆ’Ｘ$^{-}$のアニオン構造を取り得るものを表す。〕
Ａｃｔｕａｌ，Ｃｈｅｍ．，１９８７，１５１
式（２６’），（２７’）の反応式；
【０１１９】
【化６０】



(26')

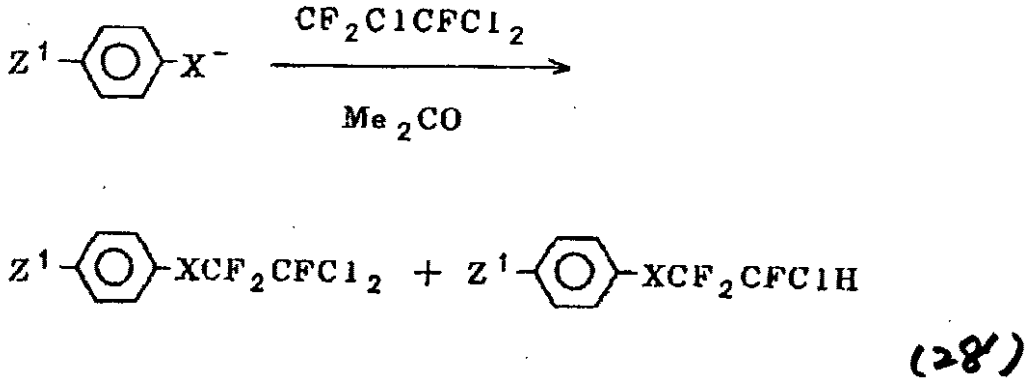


(27')

〔ここで、R^{3}＝Ｈ，４－Ｃｌ，４－Ｂｒ，２－ＭｅＯ$_{2}$Ｃ，４－Ｏ$_{2}$Ｎ，２－Ｏ$_{2}$Ｎ，４－ＣＦ$_{3}$；
X_{7}＝Ｆ，Ｃｌ，Ｂｒ；
R_{4}＝－ＳＯ$_{2}$Ｍｅ，－ＣＯＣＦ$_{3}$、－ＳＯ$_{2}$ＣＣｌ$_{3}$、
－ＳＯ$_{2}$Ｃ$_{6}$Ｈ$_{4}$Ｍｅ－Ｐ、－ＳＯ$_{2}$Ｃｌ〕

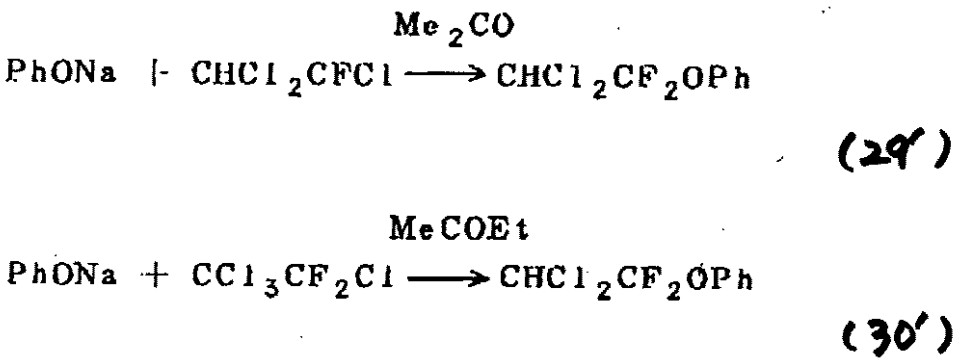
【０１２０】
”Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｆｌｕｏｒｉｎｅ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ”Ｈａｌｓｔｅｄ Ｐｒｅｓｓ，２ｎｄ Ｅｄｉｔｉｏｎ，Ｐ２７９には、アルコール類、フェノール類やチオール類の酸素又はイオウ原子部分でのアルキル化（Ａｌｋｙｌａｔｉｏｎ ａｔ Ｏｘｙｇｅｎ ｏｒ Ｓｕｌｆｕｒ）による含フッ素エーテル化合物や含フッ素チオエーテル化合物の合成法が数多く示されている。

【０１２１】
Ｊｏｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，５０，４０４７（１９８５）
式（２８’）の反応式；
【０１２２】
【化６１】

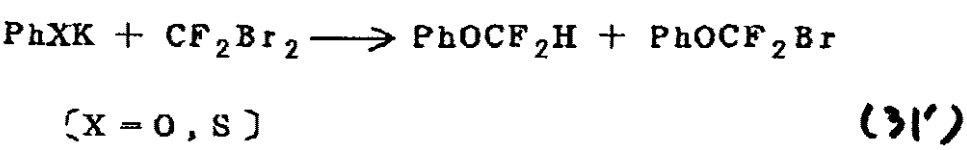


〔Z¹ ＝H，Ｍｅ，ＯＭｅ，Ｃｌ；Ｘ＝Ｏ，Ｓ〕

【０１２３】
Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ ａｎｄ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，３９，４１２（１９４７）
式（２９’）、（３０’）の反応式；
【０１２４】
【化６２】



Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ，22，３２３（１９８１）



〔Ｘ＝Ｏ，Ｓ〕 (31’)

【０１２５】
Ｐｕｒｅ ａｎｄ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，５９，１０１５（１９８７）

一般式（３２’）で示される各種の含フッ素ハロゲン化物とフェノキサイドの反応が数多く示されている。

$CZ_2Z_3Z_4CFZ_3Z_4$ （３２’）

〔ここでZ_2＝Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉであり、Z_3＝Z_4＝Ｆ，Ｃｌ，Ｂｒ，CF_3，Ｈである〕

その例としては、例えば以下の反応が挙げられる。

【０１２６】

【化６３】

$$PhS^- + CF_3CCl_3 \longrightarrow PhSCCl_2CF_3 \qquad (33')$$

$$PhO^- + CF_2ClCFCl_2 \longrightarrow PhOCF_2CFCl_2 \qquad (34')$$

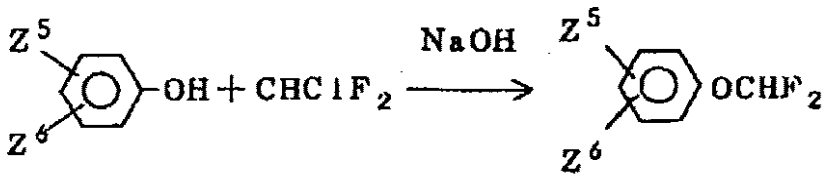
【０１２７】

Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，２５，２００９（１９６０）

式（３５’）の反応式；

【０１２８】

【化６４】



(35')

〔ここで、Z^5＝Z^6＝Ｈ，Ｍｅ，ＭｅＯ，NO_2、CH_3、Ｃｌ〕

【０１２９】

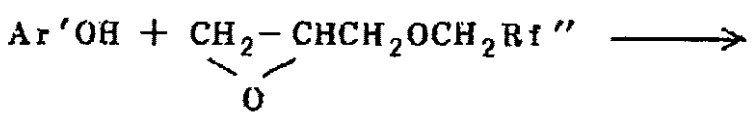
その他にも、各種のエーテル結合又はチオエーテル結合を形成する方法を利用して、一般式（１）の含フッ素芳香族系化合物を合成する事ができる。

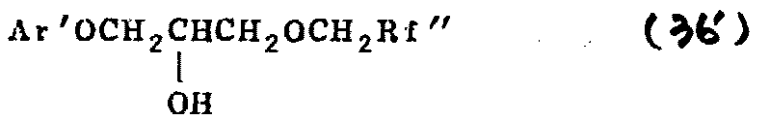
その例としては、例えば以下のような水酸基とエポキシ基の反応によるエーテル形成反応が挙げられる。

式（３６’）、（３７’）の反応式；

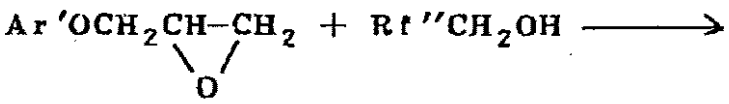
【０１３０】

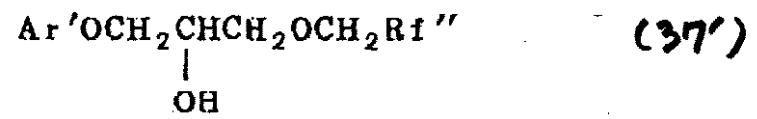
【化６５】





(36')





(37')

【０１３１】

〔ここで、Ａｒ’は一価の芳香族基を表し、Ｒｆ”は炭素数１～１６のフルオロカーボン基を表す。〕

さらに、一般式（１）で表される物質の前駆体物質に各種方法でフッ素原子を導入する方法も利用できるし、あるいは、これまでに示した各種方法で合成された反応生成物をさらに各種反応で変換して希望の一般式（１）で示される物質に誘導してもよい。

【０１３２】

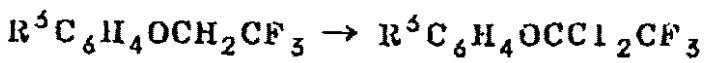
その例としては、例えば以下の方法が挙げられる。

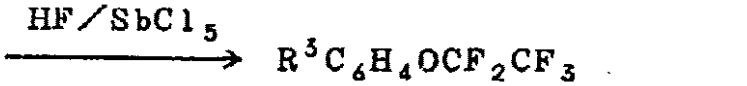
Ａｃｔｕａｌ．Ｃｈｅｍ．，１９８７，１５１

式（３８’）の反応式；

【０１３３】

【化６６】





(38')

〔ここで、Ｒ３ は〔２３〕、〔２４〕式のＲ３ と同じ〕

【０１３４】

〔ここで、R3 は（２６’）、（２７’）式のR3 と同じ〕

なお、上記の反応に使用される含フッ素オレフィンや飽和フルオロカーボン等の含フッ素化合物は、各種の公知方法で合成することが出来る。

その例としては、例えば、”Ａｄｖａｎｃｅｓ ｉｎ Ｆｌｕｏｒｉｎｅ Ｃｈｅｍｉｓｔｅｒｙ”Ｂｕｔｔｅｒｗｏｒｔｈ，ｖｏｌ．３，Ｐ１８１に示されているハロゲン交換による合成法、”Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｆｌｕｏｒｉｎｅ Ｃｏ

ｍｐｏｕｎｄｓ”Ｈａｌｓｔｅｄ　Ｐｒｅｓｓに記載されている方法、あるいは特開昭５０－１１７７０５号公報、特公昭４３－１１８８５号公報、特公昭４７－２２５６３号公報等に記載されているフルオロオレフィンのオリゴマーの合成法等が挙げられるが、何らこれに限定されるものではない。

【０１３５】

一般式〔Ｉ〕で表される含フッ素芳香族化合物は、多様な方法によって合成することが可能で、これまでに示した反応はその具体例の一部を例示したものである。従って、一般式（１）の物質の合成法は、これらの方法に限定されるものではない。

また、本発明に使用される冷凍機油は、一般式（１）で表される構造をとっていればよく、製造方法によって何ら限定されるものではない。

【０１３６】

以上のように、本願に使用される一般式（１）の含フッ素芳香族化合物は各種の方法で製造されるが、さらに、蒸留、抽出、吸着等の処理により精製することが可能である。

本発明に使用される芳香族オイル（Ｂ）としては様々な化合物があり、少なくとも１個のベンゼン環およびナフタレン環より選ばれる芳香核を含むオイル状の物質であれば、特にそれ以上の制約はないが、取扱い易さの点から通常は４０℃における動粘度が０．１～５００ｃｓｔのものが好ましく、さらに好ましくは１～３００ｃｓｔのもの、特に好ましくは３～１００ｃｓｔのものが使用される。

【０１３７】

芳香族オイル（Ｂ）中の芳香核の例としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また芳香族オイル（Ｂ）中の芳香核の数としては通常は１～４個の範囲であり、好ましくは１～２個の範囲であり、特に好ましくは１個である。芳香核の数が５以上になると粘度が高くなりすぎるので好ましくない。

また芳香族オイル（Ｂ）中における芳香核の構成割合としては、［芳香核を形成する炭素原子の数］／［芳香族オイル（Ｂ）の分子全体の炭素原子の数］の比として、通常は０．１０～１．０の範囲、好ましくは０．１５～０．９の範囲、特に好ましくは０．２０～０．８の範囲である。芳香族オイル（Ｂ）中の芳香核の構成割合があまり低すぎると、芳香族オイル（Ｂ）と含フッ素芳香族化合物（Ａ）との相溶性、あるいは芳香族オイル（Ｂ）と含フッ素芳香化合物（Ａ）よりなる混合オイル組成物のハイドロフルオロカーボン冷媒や含フッ素エーテル系冷媒との相溶性が低くなるので好ましくない。

【０１３８】

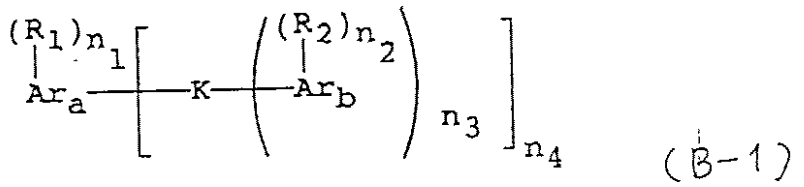
本願に使用される芳香族オイル（Ｂ）の代表例としては、芳香核にアルキル基が結合したアルキルベンゼンやアルキルナフタレンあるいはそれらの誘導体が挙げられる。上記の芳香核に結合するアルキル基又はその誘導体より選ばれる置換基中の炭素原子数は通常は１～３０個の範囲であり、好ましくは４～２５個の範囲である。本願に使用されるアルキルベンゼンの誘導体としては複数のアルキルベンゼンが、アルキレン基、エーテル基、エステル基、カーボネート基、カルボニル基、スルホニル基等の２価基あるいは単結合により連結した複核構造のものも可能であるし、またそれらの置換体でもよい。

【０１３９】

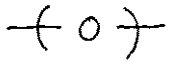
従って本願で使用される芳香族オイル（Ｂ）の代表例としては、例えば一般式（Ｂ－１）に示される構造の芳香族化合物が挙げられる。

【０１４０】

【化６７】



【０１４１】
但しＡｒａ、Ａｒｂはベンゼン環又はナフタレン環である。
n_1 はゼロ～４、好ましくは１～３の整数、n_2 はゼロ又は１～３、好ましくは１又は２の整数、n_3 は１～３、好ましくは１又は２、特に好ましくは１の整数、n_4 は０，１，２（なおn_4 ＝０の時はn_1 ≠０であり、n_4 ≠０の時は（n_1 ＋n_2 ）≠０である。
【０１４２】
Ｋは以下の１）～３）より選ばれる連結基である。
１）　単結合
２）　酸素原子
【０１４３】
【化６８】



【０１４４】
，スルホニル基およびカルボニル基より選ばれる２価基。好ましくは酸素原子である。
３）　炭素数１～１２（好ましくは１～４、特に好ましくは１）の２価～４価（好ましくは２価）の飽和炭化水素基またはその置換体。
R_1 ，R_2 は炭素数１～３０（好ましくは４～２５）のアルキル基またはその置換体であり、エーテル結合を含んでも良い。R_1 ，R_2 ，Ｋ，Ａｒｂは各々複数の構造をとりうる。
【０１４５】
なお、一般式（Ｂ－１）の構造で代表される芳香族オイル（Ｂ）は全炭素原子数の３分の１以内の、好ましくは５分の１以内の割合でエーテル結合を含んでいても良い。すなわち、上記酸素原子含有量範囲内でR_1 およびR_2 はアルキル基であってもよいし、当該アルキル基の末端または内部に酸素原子を含む構造、あるいはそれらの置換体であっても良い。
【０１４６】
また、（Ｂ－１）で代表される芳香族オイル（Ｂ）は、全水素原子数の３分の１以内、好ましくは５分の１以内の水素原子が塩素原子、アミノ基、（－ＮＲＲ’）アニル基、アシロキシ基、カルボアルコキシル基、ニトリル基等の極性基で置換されていても良い。また上記の各種の芳香族オイル（Ｂ）全水素原子数の一部の水素原子、好ましくは２分の１以内の水素原子がフッ素原子で置換されたものであっても良く、その例としてはたとえば２，２，２－トリフルオロエチル置換芳香族化合物、３，３，３－トリフルオロプロピル置換芳香族化合物、あるいはCF_3 ＣＨＦCF_2 置換アルキルベンゼンのような各種フッ素置換アルキルベンゼン等が挙げられる。なお、芳香族オイル（Ｂ）がフッ素原子で置換されたアルコキシ基を含む、場合にはフッ素化アルコキシ基中の［フッ素原子の数］／［炭素原子の数］の比は、０．６未満である。
【０１４７】

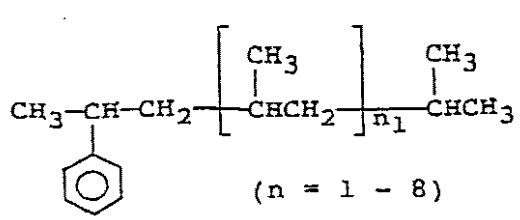
また一般式（Ｂ－１）で代表されるオイル（Ｂ）において芳香族環を形成していない炭素原子同志がさらに結合して二重結合や環状構造を形成していても良い。また、芳香族オイル（Ｂ）を２種類以上混合して使用することもできるし、芳香族オイル（Ｂ）の一部、好ましくは３分の２以内、特に好ましくは２分の１以内を非芳香族炭化水素系化合物と置き換えた混合油として使用することもできる。本発明に使用される芳香族オイル（Ｂ）について以下に具体的に説明する。本発明に使用される芳香族オイル（Ｂ）の代表例としては、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、およびアルキルベンゼンの誘導体として考えられるアルキル化ビフェニル、ポリフェニル置換炭化水素、スチレンオリゴマー等の芳香族化合物を挙げることが出来る。好ましくは、安価に入手できるアルキルベンゼンとの潤滑オイル組成物である。アルキルベンゼンとしてはモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、さらには３置換以上のポリアルキルベンゼン等が使用可能であるが、モノおよびジアルキルベンゼンは入手が容易であるので工業的に使用しやすい。また、アルキルベンゼンとしては、分枝型アルキルベンゼンと直鎖型アルキルベンゼンの何れも使用可能であるが、特に好ましくははいドロフルオロカーボン系冷媒と特に良好な相溶性を示す分枝型アルキルベンゼンである。さらに本発明には上記のアルキルベンゼンやアルキルナフタレンの各種の誘導体も使用可能である。本発明に使用される芳香族オイル（Ｂ）の具体例構造の例を以下に示す。

【０１４８】

分枝型アルキルベンゼンの例として、例えば、

【０１４９】

【化６９】

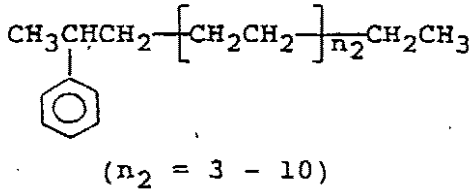


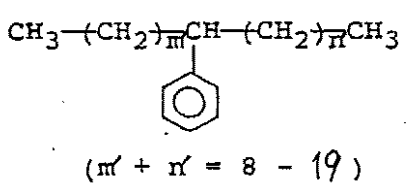
【０１５０】

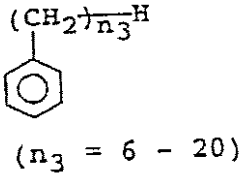
直鎖型アルキルベンゼンの例として、例えば、

【０１５１】

【化７０】





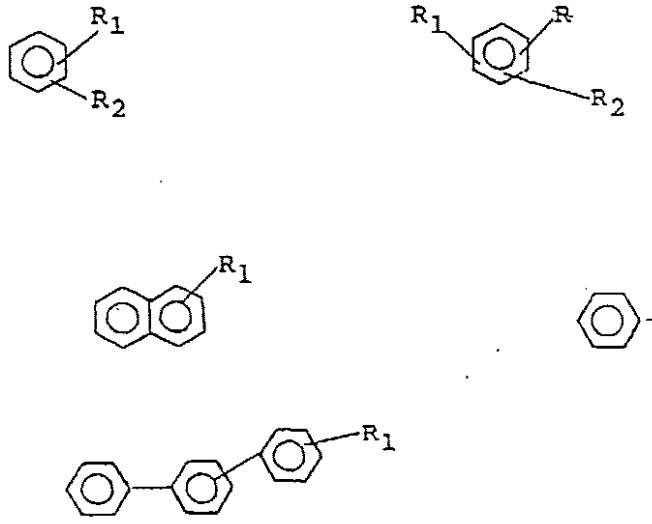


【０１５２】

〔Ｒ　：Ｈまたは炭素数１～３０（好ましくは４～２５）のアルキル基

Ｒ’：Ｈ，炭素数１～１０（好ましくは１～５）のアルキル基、炭素数７～　２０（好ま

しくは７～１０）のアラルキル基、または炭素数６～２０（好ましくは６～１４）のアリール基あるいはそれらの置換体。ｎ＝ゼロまたは１～１０の整数、好ましくは１～６整数、特に好ましくは１～３の整数］
以下に、各種アルキル基により置換された芳香族化合物の例を示す。
【０１５３】
【化７１】



【０１５４】
（１８）式の構造の例としては以下のものが挙げられる。
本発明の一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）とからなる潤滑オイル組成物において（Ａ）成分の混合割合は、０．１～９９．９重量％、好ましくは１～９９重量％、特に好ましくは５～９５重量％、さらに好ましくは１０～９０重量％である。（Ａ）成分の混合割合が上記下限より小さい場合には、ハイドロフルオロカーボン系冷媒や水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒に対する相溶性や潤滑特性に及ぼす改善の効果が充分に発揮されず、一方、（Ａ）成分の割合が上記上限より大きい場合には、低温流動性、低吸湿性、電気絶縁性等の改良効果が充分でない。
【０１５５】
含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）よりなる潤滑オイル組成物において、（Ａ）の割合が高い組成物、例えば、（Ａ）が４０重量％～９９．９重量％、好ましくは（Ａ）が６０重量％～９９．９重量％の組成物の場合、ハイドロフルオロカーボン系冷媒や水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒と組み合わせた冷媒組成物では、幅広い温度領域にわたって均一の組成物を形成する事が出来る。
【０１５６】
一方、（Ｂ）の割合が高い組成物の場合、含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）よりなる潤滑オイル組成物とハイドロフルオロカーボン系冷媒や水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒と組み合わせた冷媒組成物では、条件によっては（Ｂ）成分を主成分とする一部の成分が相分離する場合が起こり得る。しかし、（Ａ）成分は（Ｂ）成分およびハイドロフルオロカーボン系冷媒や水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒何れとも良好な親和性を示すので、このような相分離を起こす組成物においても、（Ａ）成分が効果的な油戻り剤として作用し、このような（Ｂ）成分の割合が高い組成物も使用可能となる。油戻りを効果的に促進するための含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）よりなる潤滑オイル組成物中の（Ａ）成分の割合は、通常５重量％以上、好ましくは１０重量％、さらに好ましくは４０重量％以上である。当該潤滑オイル組成物中の（Ａ）成分の割合

が高いほど油戻り性が改善される傾向となるので（Ａ）成分の割合の上限は特になく通常９９．９重量％まで使用可能である。なお、潤滑特性の向上のためには、（Ａ）成分の割合は、０．１重量％～９９．９重量％、好ましくは、１重量％～９９重量％、特に好ましくは、１０重量％～９０重量％であれば良い。

【０１５７】

本発明で使用される、一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）および芳香族オイル（Ｂ）としては、それぞれの粘度としては特に制約はないが、混合オイル組成物の粘度としては、通常は４０℃における動粘度が、２～５００ｃＳｔの範囲のものが好ましく、より好ましくは３～３００ｃＳｔの範囲のもの、特に好ましくは５～１５０ｃＳｔの範囲のものが使用される。粘度があまり低すぎるとコンプレッサー部における充分な潤滑性が得られず好ましくない、また、粘度があまり高すぎるとコンプレッサー部の回転トルクが高くなりすぎ好ましくない。

【０１５８】

一般式（１）の化合物（Ａ）がＨＦＣ－１３４ａ（CF_3 CH_2 Ｆ）に代表される各種のＨＦＣ系やＨＦＥ系の冷媒と優れた相溶性を示す理由は明らかになっているわけではないが以下のような理由が考えられる。

ＨＦＣ系冷媒やＨＦＥ系冷媒はいずれもＣ－Ｆ結合とＣ－Ｈ結合を含有しているので、いずれの冷媒もフッ化カーボン残基と炭化水素残基よりなるハイブリッド構造とみなされる。

【０１５９】

パーフルオロポリエーテルに代表される従来のパーフルオロ化されたオイルに対しては冷媒中のフッ化カーボン残基は親和性を示すと考えられているが、炭化水素残基は全く親和性を示さないと考えられている。ＨＦＣ－１３４ａのようなＨＦＣ系冷媒はパーフルオロポリエーテルオイルとはある程度の相溶性は示すものの、低温領域での相溶性が不十分である事が確認されているが、これはＨＦＣ系冷媒がパーフルオロポリエーテルと親和性の低い炭化水素残基を含有しているためと考えられる。一方、本発明に使用される一般式（１）で表される化合物は、芳香族環含有基Ｒとフッ素原子含有基ＲｆがＸ（酸素原子又は硫黄原子）連結した構造となっている。

【０１６０】

Ｒ（ＸＲｆ）ｎ　　（１）

一般式（１）の化合物のＲ部は、ＨＦＣ系やＨＦＥ系の冷媒の炭化水素残基と親和性を示し、Ｒｆ部はＨＦＣ系冷媒やＨＦＥ系冷媒のフッ化カーボン残基と親和性を示すと考えられる。

このように一般式（１）の化合物はＨＦＣ系やＨＦＥ系冷媒のフッ化カーボン残基と炭化水素残基のいずれもと親和性を示すので、その結果としてＨＦＣ系やＨＦＥ系冷媒と幅広い温度範囲にわたって良好な相溶性を発現するものと推定される。

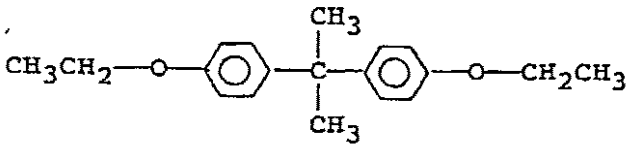
【０１６１】

一般式（１）の化合物においてＲｆで表されるフッ素含有基が、ＨＦＣ系やＨＦＥ系の冷媒との相溶性に極めて重要な役割を果たしている事は、以下の事実からも示唆される。

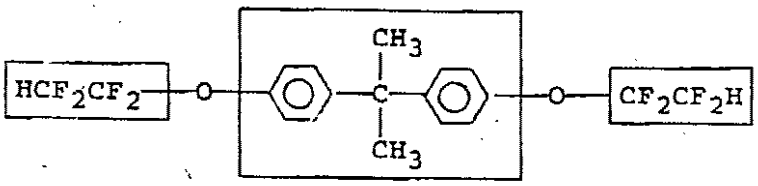
すなわち一般式（１）において、Ｒｆ部がそれぞれ－CF_2 CF_2 Ｈ又は－CF_2 Ｈである下記の（１－１）および（１－２）の化合物が、ＨＦＣ－１３４ａと－７８℃～９０℃でのすべての測定温度範囲で相溶性を示すのに対し、Ｒｆ部がフッ素原子を含まない－CH_2 CH_3 になった構造（１－０）の場合には、室温～９０°Ｃのいずれの温度においてもＨＦＣ－１３４ａと相溶しない。

【０１６２】

【化７２】

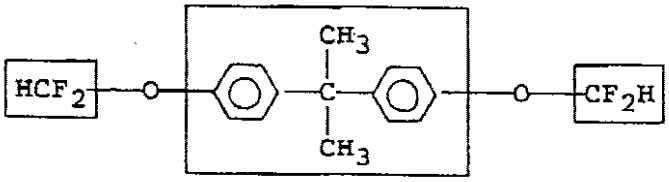


(1-0)



(1-1)

R_f R R_f



(1-2)

R_f R R_f

【０１６３】
以上のようなＲｆとＲよりなるハイブリッド構造のオイルがフッ化カーボン残基と炭化水素残基よりなるハイブリッド構造の冷媒（すなわちＨＦＣ系とＨＦＥ系冷媒）と良好な相溶性を示すという事は、本発明者らが初めて発見した新しい概念である。なお、一般式（１）のＲ部の構造としては、飽和炭化水素基の場合と比べて、芳香族環を含有するものの場合の方が一般に高い安定性を示す。この理由は明らかではないが、たぶんＲ－Ｘ－Ｒｆ結合の安定性がＲに芳香族環を含有するものの方がＲが飽和炭化水素基の場合と比べて優れているためと思われる。従って、一般式（１）におけるＲ及びＲｆは一般式（１）に規定されている要件を満たせばそれ以上の制限はなく、幅広い構造を採用する事が出来る。

【０１６４】
また，一般式（１）の化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）よりなる潤滑油組成物とＨＦＣ系およびＨＦＥ系冷媒とが良好な相溶性を示す理由については、詳細は不明であるが、以下のような理由が推定される。前述のように、一般式（１）で表される化合物（Ａ）はＨＦＣ系やＨＦＥ系の冷媒と良好な相溶性を示す。一方一般式（１）で表される化合物（Ａ）は本願で使用される各種の芳香族オイル（Ｂ）とも良好な相溶性を示す事が確認されている。このように本願で使用される一般式（１）で表される化合物（Ａ）は、ＨＦＣ系やＨＦＥ系の冷媒と芳香族オイル（Ｂ）のいずれとも良好な親和性を示すという両親媒的性質を有している。従って、

(1) 一般式（１）で表される化合物（Ａ）
(2) 芳香族オイル（Ｂ）および
(3) ＨＦＣ系やＨＦＥ系冷媒

よりなる三成分系冷媒組成物においては、一般式（１）で表される化合物（Ａ）は芳香族オイル（Ｂ）とＨＦＣ系やＨＦＥ系冷媒の相溶化剤として機能していることが考えられる。

【０１６５】
また、本発明の他の一つ態様によれば、請求項１記載の潤滑オイル組成物とハイドロフル

オロカーボン系冷媒からなる冷媒組成物が提供される。
本発明において冷凍機用潤滑オイルとともに使用することのできる冷媒としては、冷媒として使用可能な低級ハイドロフルオロカーボン（例えば、炭素数１～５程度のハイドロフルオロカーボン）、好ましくは炭素数１～４のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。その代表例としては、ＨＦＣ－１３４ａ（CF_3CH_2F）、ＨＦＣ－１３４（CHF_2CHF_2）、ＨＦＣ－１４３ａ（CF_3CH_3）、ＨＦＣ－１５２ａ（CH_3CHF_2）、ＨＦＣ－３２（CH_2F_2）、ＨＦＣ－１２５（CF_3CHF_2）、$CF_3CH_2CHF_2$、CF_3CHFCF_3、$CHF_2CF_2CHF_2$、$CF_3CF_2CF_3$、$CF_3CF_2CF_2CH_3$、$CF_3CHFCHFCF_3$、$CF_3CF_2CH_3$、$CHF_2CF_2CH_2F$、$CF_3CHFCHFCF_2CF_3$等のフッ化メタン、フッ化エタン、フッ化プロパン、フッ化ブタン等の各種のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。
【０１６６】
また、これらのハイドロフルオロカーボンは混合して用いることもでき、その例としては、例えば、ＨＣＦＣ－２２代替用として有望なＨＦＣ－３２／１２５、ＨＦＣ－３２／１３４ａ、ＨＦＣ－３２／１２５／１３４ａ、ＨＦＣ－３２／１２５／２９０／１３４ａ、ＨＦＣ－１２５／１３４ａ、ＨＦＣ－１２５／１４３ａ、ＨＦＣ－１２５／１４３ａ／１３４ａ、ＨＦＣ－３２／１２５／１４３ａ等を挙げることができる。
【０１６７】
さらに、ＨＣＦＣ－２２（$CHClF_2$）、ＣＦＣ－１２（CCl_2F_2）等塩素含有フルオロカーボンとハイドロフルオロカーボンの混合冷媒も使用可能である。塩素含有フルオロカーボンとハイドロフルオロカーボンの混合冷媒の使用に際しては、好ましくは塩素含有フルオロカーボンを０．０１～８０重量％、さらに好ましくは０．０１～６０重量％、特に好ましくは０．０１～４０重量％含有して使用する。
【０１６８】
また、本発明における一般式（１）、（２）、（３）、（３ａ）で表される含フッ素芳香族化合物、および、当該含フッ素芳香族化合物と芳香族オイルあるいはその部分置換体からなる潤滑オイル組成物は、地球温暖化係数がハイドロフルオロカーボン系冷媒よりも低くなるとして注目されている水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒とも良好な相溶性を示す事が確認された。従って、(1)本発明における一般式（１）、（２）、（３）、（３ａ）で表される含フッ素芳香族化合物、あるいは、(2)当該含フッ素芳香族化合物と芳香族炭化水素系化合物あるいはその部分置換体からなる潤滑オイル組成物は、水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒と組み合わせて新規な冷媒組成物を提供する事が出来る。
【０１６９】
水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒としては、各種の化合物を使用できるが、分子中の炭素原子の数と酸素原子の数の和が３～６の各種化合物で、かつ、分子中の水素原子を１個以上有する化合物が地球温暖化係数が低いので特に好ましい。
例えば、以下の水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒を例示するが、これらに限定されるものではない。
【０１７０】
【化７３】

$CF_3-O-CHF_2$, CF_3-O-CH_2F, CF_3-O-CH_3, $CHF_2-O-CHF_2$,

CHF_2-O-CH_2F;

$CF_3-O-CF_2-CHF_2$, $CF_3-O-CF_2-CH_2F$, $CF_3-O-CF_2-CH_3$,

$CF_3-O-CHF-CF_3$, $CF_3-O-CHF-CHF_2$, $CF_3-O-CHF-CH_2F$,

$CF_3-O-CHF-CH_3$, $CF_3-O-CH_2-CF_3$, $CF_3-O-CH_2-CHF_2$,

$CF_3-O-CH_2-CH_2F$, and $CF_3-O-CH_2-CH_3$;

$CHF_2-O-CF_2-CF_3$, $CHF_2-O-CF_2-CHF_2$, $CHF_2-O-CF_2-CH_2F$,

$CHF_2-O-CF_2-CH_3$, $CHF_2-O-CHF-CF_3$, $CHF_2-O-CHF-CHF_2$,

$CHF_2-O-CHF-CH_2F$, $CHF_2-O-CHF-CH_3$, $CHF_2-O-CH_2-CF_3$,

$CHF_2-O-CH_2-CHF_2$, and $CHF_2-O-CH_2-CH_2F$;

$CH_2F-O-CF_2-CF_3$, $CH_2F-O-CF_2-CHF_2$, $CH_2F-O-CF_2-CH_2F$,

$CH_2F-O-CF_2-CH_3$, $CH_2F-O-CHF-CF_3$, $CH_2F-O-CHF-CHF_2$,

$CF_2F-O-CHF-CH_2F$, $CH_2F-O-CH_2-CF_3$, and $CH_2F-O-CH_2-CHF_2$;

$CH_3-O-CF_2-CF_3$, $CH_3-O-CF_2-CHF_2$, $CH_3-O-CF_2-CH_2F$,

$CH_3-O-CHF-CF_3$, $CH_3-O-CHF-CHF_2$, and $CH_3-O-CH_2-CF_3$;

$CH_3-O-CH_2CF_2CF_3$, $CH_3-O-CF_2CHFCF_3$, $CH_3CH_2-O-CF_2-CHF_2$,

$CF_3CH_2-O-CH_2-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CF_2-CF_3$, $CF_3CF_2CF_2-O-CHFCF_3$,

$(CF_3)_2CHCF_2-O-CH_3$, and $CF_3CF_2CH_2-O-CF_2CHF_2$; and

$CF_3-O-CF_2CF_2-O-CH_3$.

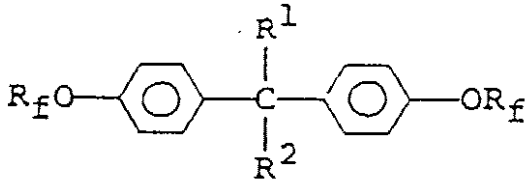
【０１７２】

本発明において、冷凍システムにおける冷媒全量／潤滑油全量の重量比は、通常は９９／１～１／９９の範囲、好ましくは９５／５～５／９５の範囲、特に好ましくは９０／１０～１０／９０の範囲である。

さらに、本発明の他の一つの態様によれば、含フッ素芳香族化合物（Ａ）が一般式（２）で表される潤滑オイル組成物、および冷媒組成物が提供される。

【０１７３】

【化７５】



(2)

【０１７４】

上記一般式（２）中のR^1、R^2は炭素数１～１９個のアルキル基または水素原子を表し、かつ、R^1とR^2の炭素数の合計は４以上１９以下、好ましくは５以上１６以下の範囲、特に好ましくは５～１２の範囲である。R^1とR^2の炭素数の合計が３以下の場合は、

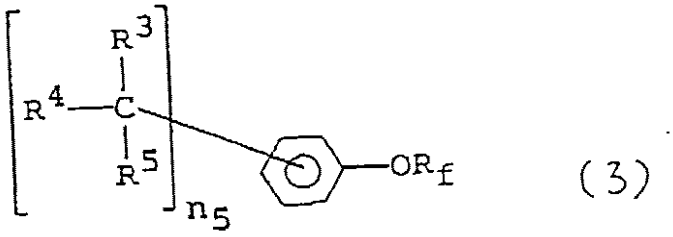
高い生物濃縮性を示す。一方、R^1 とR^2 の炭素数の合計が２０以上の場合は、ＨＦＣ－１３４ａ等のハイドロフルオロカーボン系冷媒や含フッ素エーテル系冷媒との相溶性が低下したり、また、原料の入手が非常に困難となる。また、安定性の観点からは、R^1 、R^2 何れかが水素原子であるものより、何れもアルキル基である方が好ましい。Ｒｆは一般式（１）と同様フルオロカーボン基、またはその部分置換体を表し、その定義も同様である。

【０１７５】

また、本発明の他の一つの態様によれば、含フッ素芳香族化合物（Ａ）が一般式（３）で表される潤滑オイル組成物、および冷媒組成物が提供される。

【０１７６】

【化７６】



(3)

【０１７７】

［但し、R^3 、R^4 、R^5 は炭素数１～２０個のアルキル基である。ｎは１～３の整数を表す。ｎが２または３の場合には、一般式（３）で表される化合物は複数の種類のR^3 R^4 R^5 Ｃ－基より構成されていても良い。また、一般式（３）において芳香核に結合している全てのR^3 R^4 R^5 Ｃ－基の炭素原子の数の総和は４～２５の範囲である。

【０１７８】

一方、本発明に使用される一般式（３）中のR^3 、R^4 、R^5 は炭素数１～２０個のアルキル基である。ｎは１～３の整数を表す。ｎが２または３の場合には、一般式（３）で表される化合物は複数の種類のR^3 R^4 R^5 Ｃ－基より構成されていても良い。また、一般式（３）において芳香核に結合している全てのR^3 R^4 R^5 Ｃ－基の炭素原子の数の総和は４～２５の範囲である。

【０１７９】

なお、全てのR^3 R^4 R^5 Ｃ－基の炭素数の合計が２６以上の場合は、ＨＦＣ－１３４ａ等のハイドロフルオロカーボン系冷媒あるいは各種の水素原子含フッ素エーテル系冷媒との相溶性が低下したり、また、原料の入手が非常に困難となる。Ｒｆは一般式（１）と同様フルオロカーボン基、またはその部分置換体を表し、その定義も同様である。

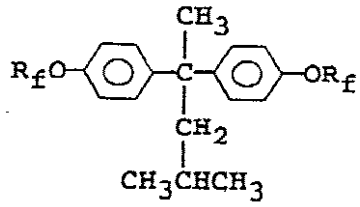
【０１８０】

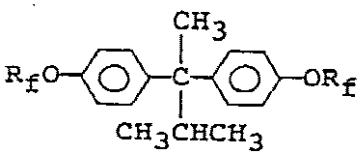
当該アルキル基R^1 、R^2 、R^3 、R^4 、R^5 中には、置換基、連結基を含んでいても良く、その例としては、例えば、不飽和炭化水素残基、塩素やフッ素等のハロゲン原子、水酸基、チオール基、アルコキシ基、ニトリル基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、アミノ基、チオカルバメート基、アミド基、イミド基、ピリジン基、ピリミジン基、ピペリジン基、トリアジン基、ホスフィン基、ベンゾイミダゾール基、亜リン酸エステル基、トリアゾール基、テトラゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基等の各種の含酸素、含窒素、含リン原子、含イオウ原子の極性基等が挙げられる。その中でも、特に、フッ素原子およびエーテル基の場合に高い安定性を示すので好ましい。上記の置換基、連結基の数は通常は５以下、好ましくは３以下、特に好ましくは１以下である。

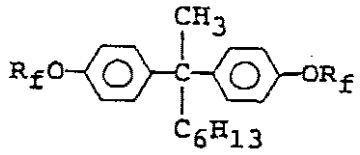
【０１８１】

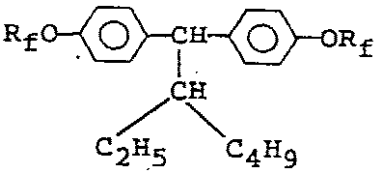
R^1 、R^2 、R^3 、R^4 、R^5 の具体例を一般式（２）または（３）を用いて以下に示す。

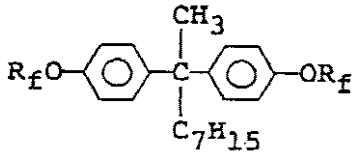
【０１８２】
【化７７】

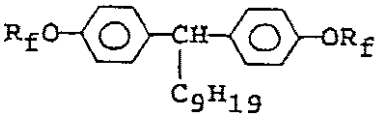


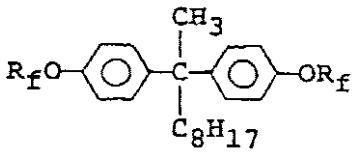


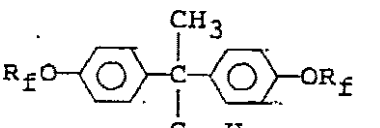


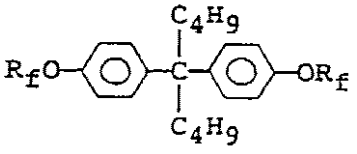




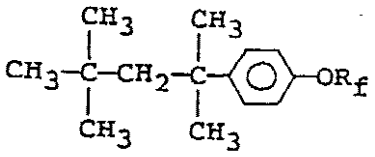


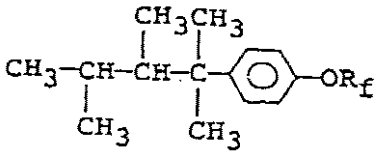


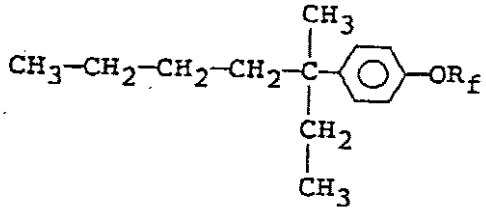


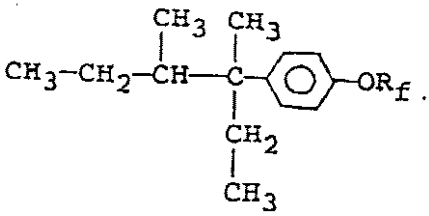


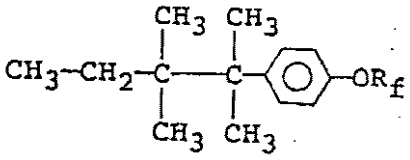
【０１８３】
【化７８】

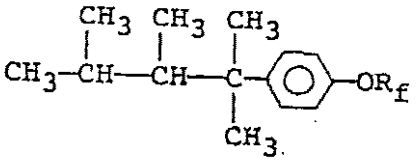


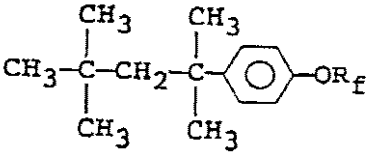


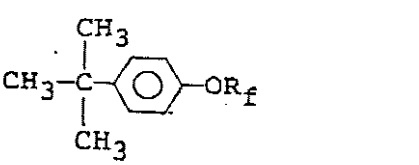


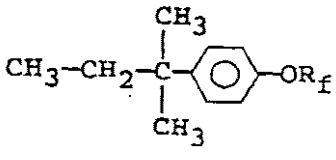


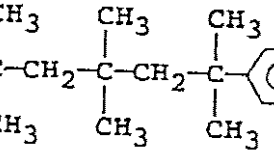




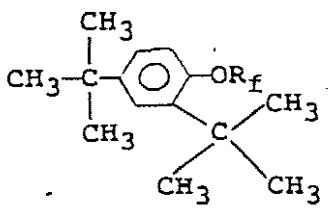


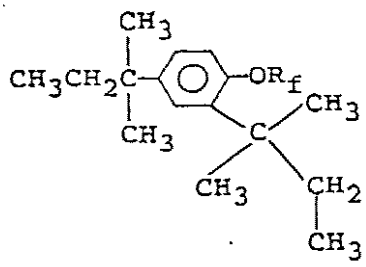


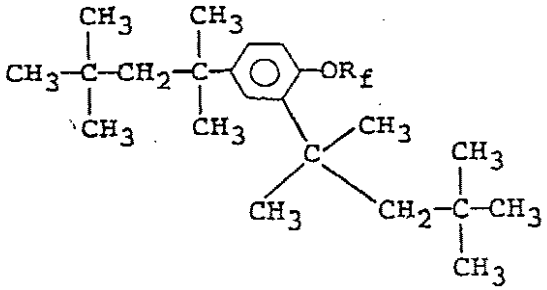




【０１８４】
【化７９】







【０１８５】
一般式（２）または（３）において、Ｒｆは、一般式（１）におけるＲｆと同様なフルオロカーボン基、またはその部分置換体を表し、その定義も同様である。Ｒｆとしては、炭素数１～２５の範囲であるフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基であってもよく、次の具体例としては、例えば－C_6F_{11}、－$C_6F_{12}H$、－C_9F_{17}、－$C_9F_{18}H$等が挙げられる。Ｒｆの炭素数は、好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～３の範囲である。また、Ｒｆとしては、炭素数２～２５の範囲であり、かつ、主鎖に１～７個のエーテル結合を含有するフルオロアルキル基であってもよい。さらにＲｆは、１～４個の塩素原子で置換された一般式（１ｂ）の構造であってもよい。

【０１８６】
より好ましくは炭素数１～３個のフルオロアルキル基、－ＣＦ＝ＣＦ$\underline{CF_3}$、－CF_2 ＣＦＣｌＨ、－ＣＦ＝ＣＦＣｌ、及び

【０１８７】
【化８０】

$-CF_2CHFO(C_3F_6O)_nCF_2CF_2CF_3$ （nは0～6の整数）

【０１８８】
が使用できる。
なお、炭素数１～３個のフルオロアルキル基の具体例としては、例えば、－CF_2 Ｈ、－CF_3、－CF_2 CF_2 Ｈ、－CF_2 －CF_3、－CH_2 －CF_3、－CF_2 ＣＨＦCF_3、－CF_2 CF_2 CF_3 等が挙げられる。
一般式（２）または（３）で表される含フッ素芳香族化合物の中でも、芳香族炭化水素系化合物（Ｂ）との良好な相溶性を発現するものとしては、フッ素原子の数／（フッ素原子の数＋水素原子の数）の比が０．０３以上０．８５以下、好ましくは０．０５以上０．６以下、特に好ましくは０．１以上０．５以下のものが使用される。また、一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）としては複数の種類を混合して使用す

ることもできる。

【０１８９】

一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、単独で、又は複数の種類を混合して、ハイドロフルオロカーボン系冷媒あるいは水素原子含有含フッ素エーテル系冷媒を使用した冷凍システム用の潤滑油として有利に使用することができる。例えば、一般式（２）と（３）で表される含フッ素芳香族化合物を混合して用いる事もできる。

【０１９０】

さらに、一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、上記の相溶性の改善の効果以外に、例えば下記の効果も得ることができる。

(1)一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、フッ化カーボン残基と炭化水素残基からなるハイブリッド構造を有し、エステル系オイル、ポリアルキレングリコール系オイル、鉱油、アルキルベンゼンに代表される炭化水素系等の各種オイルと良好な相溶性を示すため、他のオイルと混合して使用することができる。

【０１９１】

一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と混合して使用できる他のオイルは、例えば、ナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリ－α－オレフィン等に代表される炭化水素系化合物、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル等のエーテル系化合物、パーフルオロポリエーテル、カルボキシル基、カボキシレート基、アミド基、ケトン基やエステル基等のカルボニル含有基、ヒドロキシル基、アミノ基、イミド基、エーテル基、ベンゾイミダゾール基、亜リン酸エステル基、ホスフィン基、ニトリル基、ホスフォトリアジン基あるいはトリアジン基等の極性置換基を含有するパーフルオロポリエーテル、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロフルオロカーボン等のフッ素系化合物、ポリオールエステル、混合エステル等のエステル系化合物、ポリカーボネート等のカーボネート系化合物、ケイ酸エステル、シリコーン、フッ素化シリコーン等のシリコン系化合物、アリールフォスフェート類、アルキルアリールフォスフェート類、アルキルリン酸エステル等のリン系オイルを挙げることができる。通常はこれらの中から、一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）との混合で得られる潤滑組成物の粘度あるいは潤滑特性等を考慮して適当な種類のものが選択される。

【０１９２】

(2)一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）をエステル系、ポリアルキレングリコール系、カーボネート系等に代表される極性オイルに混合することにより、極性オイルの問題点である吸湿性、安定性、潤滑特性等の特性を改善する事が出来る。

(3)一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、１）パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油等の鉱物油、２）オレフィン（共）重合体、および３）アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、アルキル化ビフェニル、ポリフェニル置換炭化水素、スチレンオリゴマー等の芳香族炭化水素系化合物等の炭化水素系化合物と特に良好な相溶性を示すため、当該各種の炭化水素系化合物と混合して用いることが出来る。

【０１９３】

(4)一般式（２）または／および（３）で表される化合物（Ａ）は、アルキルベンゼン等の芳香族オイル（Ｂ）と極めて良好に相溶するため、多量の芳香族オイル（Ｂ）を混合して使用する事が出来る。また、当該混合オイル組成物は、一般式（２）または／および（３）で表される化合物の持つハイドロフルオロカーボン系冷媒との良好な相溶性を損なう事なく、低温流動性、低吸湿性、電気絶縁性等の物性が効果的に改良される。

【０１９４】

(5)一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、炭化水素系化合物とハイドロフルオロカーボン系冷媒何れとも良好な相溶性を示すため、ハイドロフルオロカーボンとの溶解性が不十分なアルキルベンゼン等の芳香族炭化水素系化合物ある

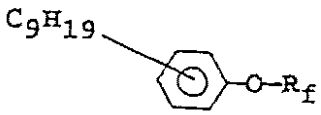
いはその部分置換体や鉱油等の炭化水素系化合物の冷凍システム系内での油戻りを良好にするため効果的な添加剤として使用することも可能である。

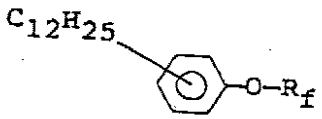
【０１９５】

(6)また、一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物の中でも一般式（２）または／および（３）で表される特定の含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、特に高い安定性を示す事が特長である。例えば、特開平５－８６３８２号公報に記載されている一般式（１７）や（１８）で示されるノニルフェノールタイプやドデシルフェノールタイプのオイルは空気中で加熱すると酸化や熱分解が起こるのに対し、　一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、空気中で１７５℃で長時間加熱しても分解しない。

【０１９６】

【化８１】





【０１９７】

さらに、一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）を、銅、又は真鍮、アルミニウム及び炭素鋼のような金属とＨＦＣ－１３４ａのようなハイドロフルオロカーボンの共存下で加熱する安定性評価試験（いわゆるシールドチューブテスト）にかけた場合、１７５℃でも、一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）及びハイドロフルオロカーボンは安定であり、また、金属表面も殆ど変化しないと言った良好な結果を示す。

【０１９８】

(7)環境中に放出された化学物質は、その物質が環境中で安定であればあるほど生物体に接触する確率が高くなるため、水圏、土壌圏、あるいは、大気圏に生息する生物体に取り込まれて濃縮され、環境汚染物質となり得る可能性がある。

本発明者らは、環境毒性学の立場から、一般式（１）で表される各種の潤滑オイルの構造と生物濃縮性の相関について検討した。その結果、一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）が生物濃縮性試験で低い生物濃縮性を示す事を確認した。

【０１９９】

(8)一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）の潤滑特性をハイドロフルオロカーボンの存在下および不在下で評価したところ、いずれの場合も極圧性（焼き付け荷重）、耐摩耗性、摩擦係数とも極めて良好な性能を示すことが確認された。例えば、一般式（２）または／および（３）の化合物（Ａ）の多くは、鉱油やアルキルベンゼンのような従来冷媒用冷凍機油、あるいはポリアルキレングリコールやポリエステル系オイル等のＨＦＣ－１３４ａ用冷凍油の候補オイルよりもはるかに優れた潤滑特性を示す。

【０２００】

さらに、上記の一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香

族オイル（Ｂ）との混合オイルはハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性、低温流動性、低吸湿性、電気絶縁性、潤滑特性等冷凍機油に要求される全ての諸特性を満足した実用的に優れたオイルである。この場合、一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）とからなる冷凍機用の潤滑オイル組成物において（Ａ）成分の混合割合は、０．１～９９．９重量％、好ましくは１～９９重量％、特に好ましくは５～９５重量％、さらに好ましくは１０～９０重量％である。（Ａ）成分の混合割合が上記下限より小さい場合には、潤滑性およびハイドロフルオロカーボン系冷媒に対する相溶性が充分ではなく、一方、（Ａ）成分の割合が上記上限より大きい場合には、低温流動性、低吸湿性、電気絶縁性等の改良効果が充分でない。

【０２０１】

本発明で使用される、一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）および芳香族オイル（Ｂ）としては、それぞれの粘度としては特に制約はないが、混合オイル組成物の粘度としては、通常は４０℃における動粘度が、２～５００ｃＳｔの範囲のものが好ましく、より好ましくは３～３００ｃＳｔの範囲のもの、特に好ましくは５～１５０ｃＳｔの範囲のものが使用される。粘度があまり低すぎるとコンプレッサー部における充分な潤滑性が得られず好ましくない、また、粘度があまり高すぎるとコンプレッサー部の回転トルクが高くなりすぎ好ましくない。

【０２０２】

また、一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）を単品としてあるいは複数の種類混合して使用する場合、又は他のオイルと混合して使用する場合には、それらの粘度が上記の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）からなる混合オイル組成物の粘度範囲と同じ範囲に入れば良い。

【０２０３】

又、さらに、一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）が固体である場合でも、ＨＦＣ系冷媒と当該物質よりなる冷媒組成物の粘度が、上記各種の動粘度の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）からなる混合オイル組成物よりなる冷媒組成物と同程度ならば使用可能である。

【０２０４】

本発明において、冷凍システムにおける冷媒全量／潤滑油全量の重量比は、通常は９９／１～１／９９の範囲、好ましくは９５／５～５／９５の範囲、特に好ましくは９０／１０～１０／９０の範囲である。

一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）からなる潤滑オイル組成物の具体的な効果には、例えば以下のようなものがある。

【０２０５】

(1)上述の安定性評価試験にかけた場合、一般式（２）または／および（３）の含フッ素芳香族化合物（Ａ）、芳香族オイル（Ｂ）及びハイドロフルオロカーボンは安定であり、また、金属表面も全く変化しないと言った良好な結果が得られる。

(2)一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族系化合物（Ａ）は、低い吸湿性を示すが、一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物に芳香族オイル（Ｂ）を混合することで吸湿性はさらに改善され、冷凍機システム系内での水分凍結や水による金属腐食、ＨＦＣ－１３４ａ等のハイドロフルオロカーボンの分解の促進等の問題もない。

【０２０６】

(3)一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）に芳香族オイル（Ｂ）を混合することにより、吸湿による電気特性の低下が大きく改良される。

(4)一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）に芳香族オイル（Ｂ）を混合すると、後述の実施例６６に示すように（Ａ）、（Ｂ）何れと比べ

ても潤滑特性がさらに改善されるという全く予想できない効果も確認された。上記の潤滑特性は、各種の試験機により測定できるが、例えば、ファレックス試験機により極圧性および耐摩耗性が測定される。

【０２０７】

本発明の一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）からなる潤滑オイル組成物の耐摩耗性、極圧性をさらに改良するために、耐荷重添加剤（油性剤、耐摩耗剤、極圧剤）を配合する事ができる。　特に、一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、既存の添加剤とより良好に溶解するため、各種の添加剤を用いることが出来る。

【０２０８】

“石油製品添加剤”，幸書房（１９７９）には、油性剤とは、金属表面へ吸着する事によって摩擦係数を低下させるもの、耐摩耗剤とは、比較的低荷重において摩耗を防止する効果が大きいもの、さらに、極圧剤とは、金属表面と反応し、高温、高圧下における焼き付き、摩耗を防止するものと説明されている。但し、一つの添加剤が例えば油性剤としての役割のみならず、耐摩耗剤や極圧剤として、２者、３者の役割を果たす場合も多い事が記載されている。

【０２０９】

油性剤の例としては、カルボン酸系では高級脂肪酸類、ヒドロキシアリール脂肪酸類、含カルボン酸多価アルコールエステル類、芳香族カルボン酸等を、アルコール系では高級アルコール類、残アルコール多価アルコールエステル類、フェノール系としては、アルキルフェノール類、多価フェノール類等を、エステル系ではラウリン酸メチル、オレイン酸メチル等の高級脂肪酸エステル類、多価アルコールエステル類、アクリル酸エステル類等を、アミド系ではラウリン酸アミド、オレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド類等を、更に、カルボン酸の金属塩として、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属塩、他の金属としてアルミニウム等とのカルボン酸塩等を挙げる事ができる。カルボン酸系の具体例としては、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペラルゴン酸、ステアリン酸、アラキン酸、セロチン酸、ラクセン酸等の直鎖型飽和脂肪酸を、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソステアリン酸、イソアラキン酸等の分岐型飽和脂肪酸を、オレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸を、また、アルコール系の具体例としては、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、グリセロールモノオレイン酸エステル、グリセロールモノステアリン酸エステル、グリセロールジラウリン酸エステル等を、フェノール類としては、３－ペンタデシルフェノール、４－ヘプチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール等やアルキルカテコール類を挙げることができる。

【０２１０】

その他の耐荷重添加剤としては、硫黄系ではチオフェン、ベンゾチオフェン等のチオフェン類、ジ－ｎ－ドデシルスルフィド、ジベンジルスルフィド等のモノスルフィド類、ジフェニルジスルフィド等のジスルフィド類、ポリスルフィド類、スルホン類チオスルフィネート類、硫化油脂、チオカーボネート類、チアゾール類、メタンスルホン酸エステル類、ｎ－ドデシルチオ酢酸等のチオ酢酸類、ｎ－オクタデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類等を、窒素系では、アルキル置換ベンゾトリアゾールのようなベンゾトリアゾール誘導体等を、ハロゲン系では塩化パラフィン、三フッ化塩化エチレン（ＣＴＦＥ）オリゴマー等のクロロフルオロカーボン類等の塩素化炭化水素類、塩素化カルボン酸誘導体等の塩素系添加剤、フッ素化脂肪族アルコール類、フッ素化脂肪族カルボン酸類、フッ素化脂肪族カルボン酸エステル類、パーフルオロポリエーテルカルボン酸類、パーフルオロポリエーテルカルボン酸エステル類、パーフルオロアルキルトリアジン類やパーフルオロポリエーテルトリアジン等の極性基含有フッ素化合物、フッ化黒鉛、フッ化エチレンオリゴマー類等のフッ素系の添加剤、臭化アルカン、臭化アルケン、臭化アルキン等の臭素系の添加剤、ヨウ素化炭化水素類等のヨウ素系の添加剤を挙げることができる。リン系では

リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸トリエステル類、ハロゲン化リン酸エステル類等のリン酸エステル系、亜リン酸モノエステル類、亜リン酸ジエステル類、亜リン酸トリエステル類、ハロゲン化亜リン酸エステル類等の亜リン酸エステル系、第三級ホスフィン系、第三級ホスフィンオキシド系、第三級ホスフィンスルフィド系、ホスホン酸エステル系、亜ホスホン酸エステル系、ホスフィン酸エステル系、亜ホスフィン酸エステル系、チオリン酸トリエステル類などのチオリン酸エステル系、チオ亜リン酸エステル系、チオホスホン酸エステル系、チオホスフィン酸エステル系、ホスホロアミデート系、酸性リン酸エステルのアミン塩、ホスファゼン系等を挙げることができる。シリコーン系ではフッ素化シリコーン、カルボキシル基含有シリコーン等の有機シリコン化合物を、金属化合物系ではナフテン酸亜鉛、ナフテン酸鉛等のナフテン酸塩類、脂肪酸鉛等の脂肪酸塩類、亜鉛－ジチオホスフェート類、アンチモン－ジチオホスフェート類等のチオリン酸塩類、亜鉛－ジチオカルバメート類、アンチモン－ジチオカルバメート類、鉛－ジチオカルバメート類等のチオカルバミン酸塩類、モリブデニウムオキシスルフィドジチオカルバメート類、硫化オキシモリブデニウムホスホロジチオエート類等の有機モリブデン化合物、有機スズ化合物、有機ゲルマニウム化合物、有機チタン化合物、ホウ酸エステル類、ジエチルシリケート等のオルガノシリケート類、硫化鉄、塩化鉄等の金属硫化物、金属塩化物、あるいは前記の複合型を挙げる事ができる。

【０２１１】

フッ素系耐荷重添加剤の具体例としては、極性基含有フッ素化合物としては、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクタノール、１Ｈ，１Ｈ，７Ｈ－ドデカフルオル－１－ヘプタノール、１Ｈ，１Ｈ，１１Ｈ－エイコサフルオロ－１－ウンデカノール、２，２，３，３，４，４－ヘキサフルオロ－１，５－ペンタンジオール等のフッ素化脂肪族アルコール類、パーフルオロオクタン酸メチル、パーフルオロノナン酸メチル、等のフッ素化脂肪族カルボン酸エステル類、ヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴマージカルボン酸エステル、パーフルオロ－２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナニル酸メチル等のパーフルオロポリエーテルカルボン酸エステル類、パーフルオロノナン酸等のフッ素化脂肪族カルボン酸類、パーフルオロ－２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナニル酸等のパーフルオロポリエーテルカルボン酸類等を挙げることができる。

【０２１２】

リン系添加剤の具体例として、正リン酸エステルとしては、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリイソプロピルフェニルホスフェート、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（２－エチルヘキシル）トリデシルホスフェート、ジ（２－エチルヘキシル）アリルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリス［ポリ（オキシエチレン）トリデシル］ホスフェート、トリス［ポリオキシエチレン）－２－エチルヘキシル］ホスフェート、トリス［ポリ（オキシエチレン）イソオクチル］ホスフェート、トリス［ポリ（オキシエチレン）－（ポリ（オキシプロピレン）－ｎ－オクチル］ホスフェート、トリス［ポリ（オキシエチレン）カルボニル－１－エチルペンチル］ホスフェート、トリス［ポリ（オキシエチレン）ポリ（オキシプロピレン）カルボニル－１－エチルペンチル］ホスフェート、トリス［ポリ（オキシエチレン）プロピレンオキシカルボニル－１－メチルビニル］ホスフェート、トリス［３－ポリ（オキシエチレン）－メチル－２－メチルプロピオネート］ホスフェート、トリス［ポリ（オキシエチレン）－２－ヒドロキシオクチル］ホスフェート、トリス（ｐ－オクチルフェノキシエチレン）ホスフェート、トリス［ポリ（オキシエチレン）－ポリ（オキシプロピレン）－ｐ－メチルフェノキシ］ホスフェート、トリス［４－ポリ（オキシエチレン）エチルフェニルアセテート］ホスフェート、トリス［ポリ（オキシエチレン）ポリ（オキシプロピレン）－ｐ－ブトキシフェニル］ホスフェート、２－エチルヘキシル［ポリ（オキシエチレン）－２－エチルヘキシル］ホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス（ジアリール）ホスフェート等が、酸性リン酸エステルとしては、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルア

シッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）ホスフェート等が、酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩が挙げられる。塩素化リン酸エステルとしては、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス［ジ（クロロアルキル）］ホスフェート、トリス（クロロフェニル）ホスフェート等が挙げられる。

【０２１３】

臭素化リン酸エステルとしては、トリス（トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（ジブロモフェニル）ホスフェート、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスフェート、等が挙げられる。フッ素化リン酸エステルとしては、トリス（ポリフルオロアルキル）ホスフェート、トリス（ポリフルオロフェニル）ホスフェート等が挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、トリブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、ジフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジラウリルハイドロゲンホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト、ポリオキシアルキレン・ビス（ジアリール）ホスファイト、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ジトリデシルホスファイト－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラデシルジエチレングリコールジホスファイト等が挙げられる。ホスホン酸エステルとしては、Ｏ，Ｏ－ジメチルドデシルホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジエチルドデシルホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジ－ｎ－ブチルデシルホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジ－２－エチルヘキシルドデシルホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジ－２－エチルヘキシル－２－エチルヘキシルホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジ－２－エチルヘキシルイソオクチルホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジ－２－エチルヘキシルフェニルホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジメチルホスホノメチレン（ジメチル）スクシネート、Ｏ，Ｏ－ジ－２－エチルヘキシル－３－ホスホノメチルプロピオネート、Ｏ，Ｏ－ジ－２－エチルヘキシルトリス（エチレングリコール）メチレンホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジ（デシルポリオキシエチレン）（デシルポリオキシエチレン）ホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジ－２－エチルヘキシルヒドロキシメチレンホスホネート、Ｏ，Ｏ－ジ－２－エチルヘキシルホスホノメチレンポリエチレングリコール等が、ホスフィン酸エステルとしては、Ｏ－アルキルジアルキルホスフィネート等が挙げられる。

【０２１４】

以上の耐荷重添加剤は単品として、また、数種を混合して用いても良い。これらの耐荷重添加剤を配合する場合、１）本発明の一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族炭化水素系化合物（Ｂ）あるいはその部分置換体からなる潤滑オイル組成物、２）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）あるいはその部分置換体からなる潤滑オイル組成物、あるいは、３）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）に対し耐荷重添加剤を通常は０．０１～２５重量％、好ましくは０．０５～５．０重量％、さらに好ましくは０．１～２．０重量％の割合で含有する事が望ましい。耐荷重添加剤の

割合が０．０１重量％未満の場合、耐摩耗性、極圧性に及ぼす効果が十分でない。一方、２５重量％を越えると電気絶縁性等冷凍機油の特性に悪影響を及ぼして、使用できない場合がある。但し、電気絶縁性、安定性が良好な添加剤についてはこの限りではない。

【０２１５】

１）本発明の一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）からなる潤滑オイル組成物、２）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）からなる潤滑オイル組成物、あるいは、３）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）を冷凍機油として使用した場合の金属表面の耐蝕性をさらに改良するために、腐食防止剤を配合する事ができる。

【０２１６】

腐食防止剤としては、カルボン酸ではオレイン酸、ステアリン酸を、カルボン酸塩では脂肪酸やラノリン脂肪酸のＭｇ、Ｃａ、Ｂａ塩を、スルホン酸塩では石油スルホン酸、ジノリルナフタリンスルホン酸やアルキルベンゼンスルホン酸のＮａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ塩を、エステルではソルビタンモノオレート、ソルビタンモノラウレート等のソルビタンモノ脂肪酸エステルやペンタエリスリトールモノ脂肪酸エステルを、アミンではＮ－フェニル－α－ナフチルアミン等の芳香族アミン、脂肪族アミン、ロジンアミンを、リン酸エステルではリン酸モノエステル、及びその塩、リン酸ジエステル、及びその塩、さらに、トリフェニルホスフェート等のリン酸トリエステル、及び、トリフェニルホスファイト等の亜リン酸エステルを、エポキシ化合物では、グリシジルエーテル型エポキシ化合物としてフェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテルや２－エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテルを、グリシジルエステル型エポキシ化合物としてフタル酸ジグリシジルエステル等の芳香族カルボン酸グリシジルエステル、２－エチルヘキサン酸グリシジルエステルやデカン酸グリシジルエステル等の飽和脂肪族カルボン酸グリシジルエステル、不飽和脂肪族カルボン酸グリシジルエステルを、エポキシ化脂肪酸モノエステルとしてエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルを、含窒素複素環化合物としてベンゾトリアゾール、５－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール等の各種アルキル置換ベンゾトリアゾールのようなベンゾトリアゾール誘導体、イミダゾールおよびその誘導体、ベンゾイミダゾール、２－（アルキルジチオ）ベンゾイミダゾール等ベンゾイミダゾール誘導体、１，３，４－チアジアゾールポリサルファイド等を、その他のものとしてジアルキルジチオリン酸亜鉛等を挙げる事ができる。　以上の腐食防止剤は単品として、また、数種を混合して用いても良い。これらの腐食防止剤を配合する場合、１）本発明の一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）あるいはその部分置換体からなる潤滑オイル組成物、２）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物と芳香族炭化水素系化合物（Ｂ）あるいはその部分置換体からなる潤滑オイル組成物、あるいは、３）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物に対し０．００１～２５重量％、好ましくは０．００１～５．０重量％、さらに好ましくは０．１～２．０重量％の割合で含有する事が望ましい。腐食防止剤の割合が０．００１重量％未満の場合、耐蝕性に及ぼす効果が十分でない、一方２５重量％を越えると電気絶縁性等冷凍機油の特性に悪影響を及ぼす。

【０２１７】

また、１）本発明の一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）からなる潤滑オイル組成物、２）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物と芳香族オイル（Ｂ）からなる潤滑オイル組成物、あるいは、３）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）を冷凍機油として使用した場合、フェノール類（例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール）等や芳香族アミン類（例えば、α－ナフチルアミン）等の酸化防止剤、シリコーンオイル（例えば、ジメチルシロキサン）、オルガノシリケート類等の消泡剤、スルホネート類、フェネート類、コハク酸イミド類等の清浄分散剤、ポリメタクリレ

ート等の各種ポリマーの粘度指数向上剤、ジエステル類やポリアルキレングリコール類、トリグリセライド等の流動点改良剤、Ｎ，Ｎ’－ジサリチリデン－１，２－ジアミノエタン、アセチルアセトン等の金属不活性剤とともに用いることができる。

【０２１８】

従って、１）本発明の一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）からなる潤滑オイル組成物、２）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）からなる潤滑オイル組成物、あるいは、３）本発明の一般式（２）または／および（３）で表される含フッ素芳香族化合物と耐荷重添加剤、腐食防止剤、酸化防止剤、金属不活性剤、消泡剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点改良剤から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含有する事を特徴とするフッ化アルカン系冷媒を用いる冷凍機用の冷凍機油組成物は、冷蔵庫、冷凍庫、カーエアコンあるいはルームエアコン等に使用するＣＦＣ－１２やＨＣＦＣ－２２等の冷媒の代替品として有望なフッ化アルカンを冷媒とする各種冷凍機用の潤滑油として極めて有用である。

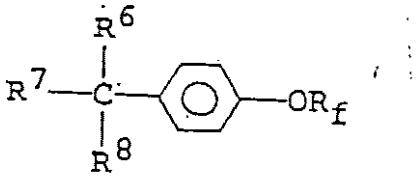
【０２１９】

本発明の他の一つの態様によれば、一般式（２）で表される含フッ素芳香族化合物、及び一般式（３）において、特に、一般式（３ａ）の構造をとる事を特徴とする含フッ素芳香族化合物が提供される。

一般式（２）については、上述したとおりである。一般式（３ａ）については、以下の通りである。

【０２２０】

【化８２】



(3a)

【０２２１】

［R^6、R^7、R^8およびRf^6は、それぞれ一般式（３）の中のR^3、R^4、R^5およびRfと同じである。但し、R^6 R^7 R^8 Ｃ－基の炭素原子の数の総和は５～２５の範囲である。］

一方、本発明に使用される一般式（３ａ）中のR^6、R^7、R^8は炭素数１～２０個のアルキル基である。一般式（３ａ）において芳香核に結合している全てのR^6 R^7 R^8 Ｃ－基の炭素原子の数の総和は５以上２５以下、特に好ましくは７以上１５以下の範囲である。$R^{3'}R^{4'}R^{5'}$Ｃ－基の炭素原子の数の合計が５以上の場合は、潤滑油として適正な粘性を有し、また、生物濃縮性も低い値を示すため好ましい。一方、R^6 R^7 R^8 Ｃ－基の炭素数の合計が２６以上の場合は、ＨＦＣ－１３４ａ等のハイドロフルオロカーボン系冷媒あるいは各種の水素原子含フッ素エーテル系冷媒との相溶性が低下したり、また、原料の入手が非常に困難となるため好ましくない。

【０２２２】

前記の一般式（２）、（３ａ）で表される含フッ素芳香族化合物（Ａ）は、上述のとおり、各種オイルとの優れた相溶性、低い生物濃縮性、高い安定性、高い潤滑特性等の良好な特性を有するため、一般式（２）または／および一般式（３’）のオイル単独で、あるいは、他のオイルとの混合オイルとして、冷凍機用潤滑油以外にも、磁気記録媒体用潤滑油、コンプレッサー油、作動油、圧延油、ギアー油、作動油、トラクションドライブ油、エンジン油、グリース用ベースオイル等の高性能潤滑油として有用である。また、潤滑油以

外の用途として、各種オイルの耐久性や潤滑性の改質剤、ポリマー等の表面改質剤、離型剤、相溶化剤や電気粘性流体や磁性流体用のベースオイルを挙げることができる。

【０２２３】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

本発明の潤滑油の動粘度は、各種の粘度計による粘度の測定により求めることができる。粘度計は、Ｅ型回転粘度計（東京計器社製）を使用した。

〈合成例１〉

特開平５－８６３８２号公報記載の（実施例５４）にしたがって、以下の方法でオイル［Ｓ－１］を合成した。

【０２２４】

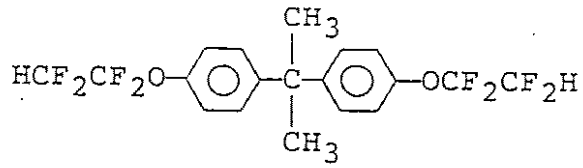
反応容器（５００ｍｌマイクロポンベ）に２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（以下、ビスフェノールＡと略記する。）６８．７ｇ、水酸化カリウム６．２ｇ、ジメチルスルホキシド１２０ｍｌ及び水を１ｍｌ入れ、溶解させるために、反応容器は油浴で６０℃に加熱し、その混合物は大気圧下で５時間加熱し溶解させた。系内を脱気後、不活性ガスN_2で常圧にもどした。反応容器をオイルバスで６０℃に加温し、テトラフルオロエチレンを導入し反応を開始した。系内圧（ゲージ圧）が３～４ｋｇ／ｃｍ^{2}に保たれるようにテトラフルオロエチレンを供給し、約５時間反応させた。

【０２２５】

反応後の溶液よりジメチルスルホキシドを１５０℃約５ｍｍＨｇで溜去し、１００ｍｌの純水で５回水洗する事により無色透明のオイル（［Ｓ－１］を９９ｗｔ％含有）を１３０ｇ得た。沸点約１５０℃、０．１～０．３ｍｍＨｇのもとで単蒸留後、シリカゲルカラムを用いて精製し、オイル［Ｓ－１］を単離した。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　４２８（M^+）、４１３（$M^+ - CH_3$）］によりこのオイル［Ｓ－１］が下記の構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃での動粘度は２６ｃＳｔであった。

【０２２６】

【化８３】



[S1]

【０２２７】

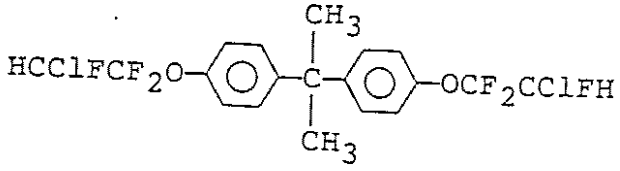
〈合成例２〉

テトラフルオロエチレンの代わりにクロロトリフルオロエチレンを用い、水の添加量を１ｍｌから４４ｍｌに変えた以外は、合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－２］を得た（収率９９％）。

本法により得られたオイルをガスクロマトグラフィーで分析した結果、目的生成物の純度は９９．９％であった。赤外線吸収スペクトル分析、質量分析［ｍ／ｅ　４６０、４６２（M^+）４４５、４４７（$M^+ - CH_3$）］より、このオイル［Ｓ－２］が下記の構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃での動粘度は５７ｃＳｔであった。

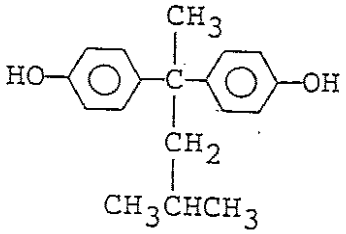
【０２２８】

【化８４】



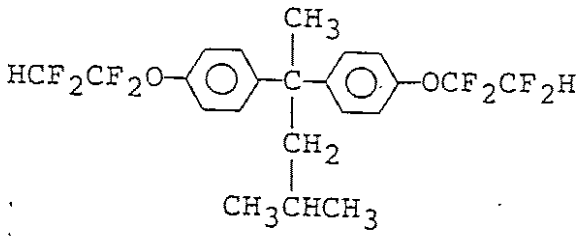
[S2]

【０２２９】
〈合成例３〉
ビスフェノールＡの代わりに下記に示す化合物［Ｇ－１］を用いる以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－３］を得た（収率９５％）。図１に示す赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　４７０（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は１０９ｃＳｔであった。
【０２３０】
【化８５】



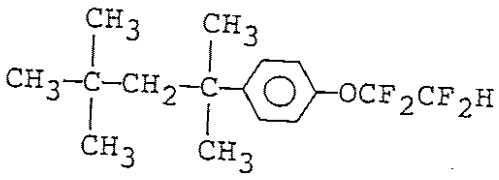
[G1]

【０２３１】
【化８６】



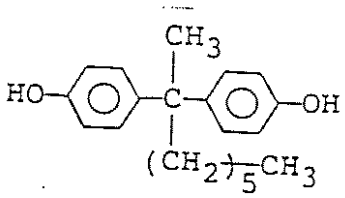
[S3]

【０２３２】
〈合成例４〉
ビスフェノールＡの代わりにｐ－ｔ－オクチルフェノール（東京化成（株）製）を用いる以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－４］を得た（収率９４％）。図２に示す赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　３０６（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は６．１ｃＳｔであった。
【０２３３】
【化８７】

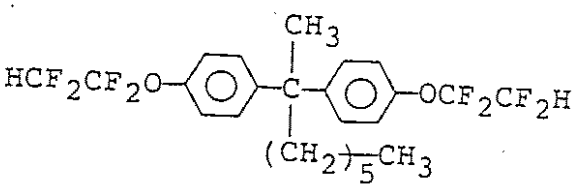


[S4]

【０２３４】
〈合成例５〉
ビスフェノールＡの代わりに下記に示す化合物［Ｇ－２］を用いる以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－５］を得た（収率９０％）。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　４９８（M^+）］によりこの化合物が下記化７に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は１１２ｃＳｔであった。
【０２３５】
【化８８】

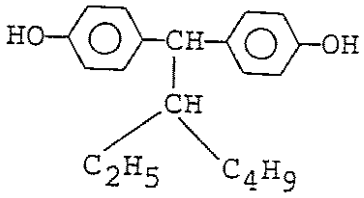


[G2]

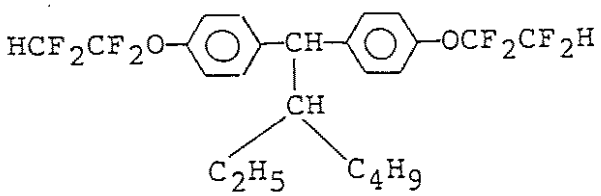


[S5]

【０２３６】
〈合成例６〉
ビスフェノールＡの代わりに下記に示す化合物［Ｇ－３］を用いる以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－６］を得た（収率８８％）。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　４９８（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は２５０ｃＳｔであった。
【０２３７】
【化８９】

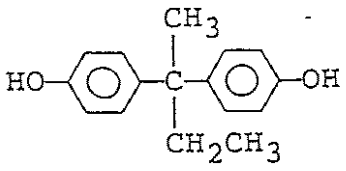


[G3]

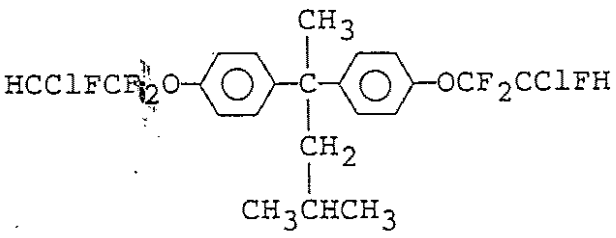


[S6]

【０２３８】
〈合成例７〉
ビスフェノールＡの代わりに下記に示す化合物［Ｇ－１］を、また、テトラフルオロエチレンの代わりにクロロトリフルオロエチレンを用い、更に、水の添加量を１ｍｌから４４ｍｌに変えた以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－７］を得た（収率９５％）。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ５０２、５０４（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は２３０ｃＳｔであった。
【０２３９】
【化９０】



[G4]

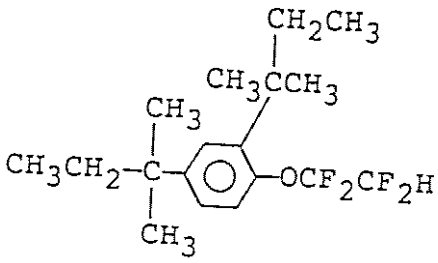


[S7]

【０２４０】

〈合成例８〉
ビスフェノールＡの代わりに２，４－ジ－ｔ－アミルフェノールを用いる以外は反応例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－８］を得た（収率９０％）。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　３３４（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は９．０ｃＳｔであった。

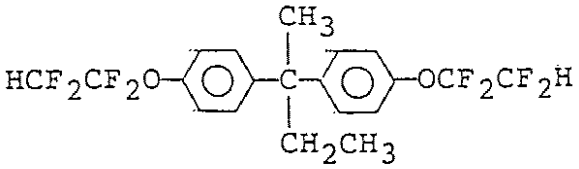
【０２４１】
【化９１】



[S8]

【０２４２】
〈合成例９〉
ビスフェノールＡの代わりに下記に示す化合物［Ｇ－４］を用いる以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－９］を得た（収率９４％）。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　４４２（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は５０ｃＳｔであった。

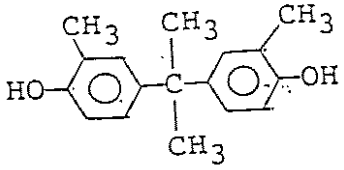
【０２４３】
【化９２】



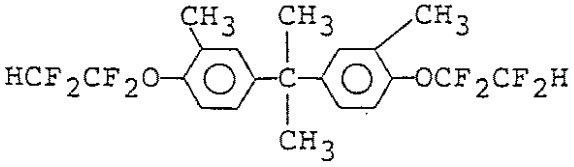
[S9]

【０２４４】
〈合成例１０〉
ビスフェノールＡの代わりに下記に示す化合物［Ｇ－５］を用いる以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－１０］を得た（収率９１％）。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　４５６（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は１１５ｃＳｔであった。

【０２４５】
【化９３】

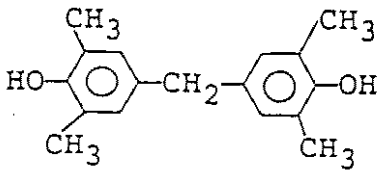


[G5]

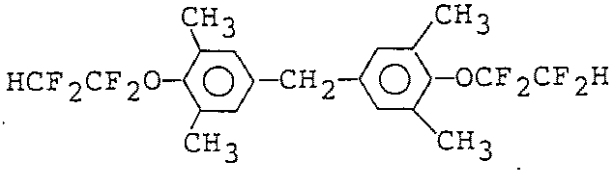


[S10]

【０２４６】
〈合成例１１〉
ビスフェノールＡの代わりに下記に示す化合物［Ｇ－６］を用いる以外は合成例１と全く同様にして化合物［Ｓ－１１］を得た（収率９６％）。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　４５６（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。
【０２４７】
【化９４】



[G6]



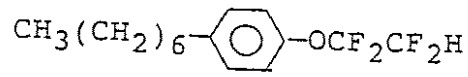
[S11]

【０２４８】
〈合成例１２〉
ビスフェノールＡの代わりにｐ－ｎ－ヘプチルフェノールを用いる以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－１２］を得た（収率９５％）。赤外線吸収スペクトル分析および

質量分析［ｍ／ｅ　２９２（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は３．１ｃＳｔであった。

【０２４９】

【化９５】



[S12]

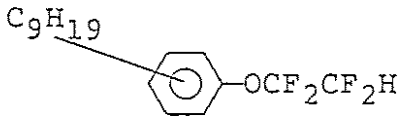
【０２５０】

〈合成例１３〉

ビスフェノールＡの代わりにノニルフェノールを用いる以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－１３］を得た（収率９２％）。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　３２０（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は６．２ｃＳｔであった。

【０２５１】

【化９６】



[S13]

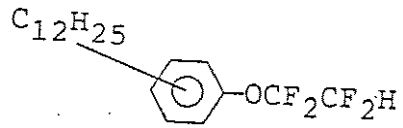
【０２５２】

〈合成例１４〉

ビスフェノールＡの代わりにドデシルフェノールを用いる以外は合成例１と全く同様にしてオイル［Ｓ－１４］を得た（収率９３％）。赤外線吸収スペクトル分析および質量分析［ｍ／ｅ　３６２（M^+）］によりこの化合物が下記に示す構造を有する化合物であることを確認した。この化合物の４０℃における動粘度は１４ｃＳｔであった。

【０２５３】

【化９７】



[S14]

【０２５４】

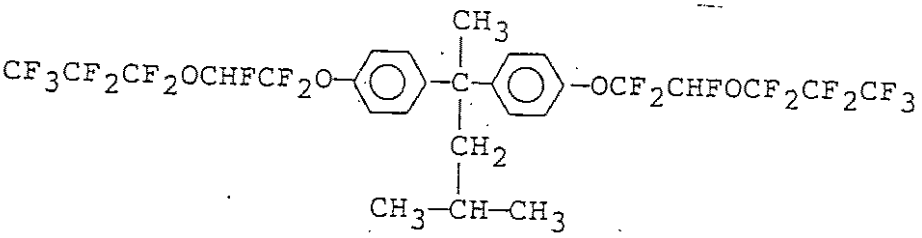
＜合成例１５＞

ビスフェノールＡの代わりに、合成例３で示した化合物〔Ｇ－１〕を用い、テトラフルオロエチレンの代わりに、パーフルオロプロピルビニルエーテル（$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$）を用いて、合成例１と同様にして、オイル〔Ｓ－１５〕を合成した。但し、合成のスケールは合成例１の２０分の１のスケーエルで行った。得られた粗反応生成物からクーゲルロール（Ｋｕｇｅｌ　Ｒｏｈｒ）式のミクロ蒸留装置により、オイル〔Ｓ１５〕を少量単離し、その構造を赤外線吸収スペクトルおよび質量分析〔ｍ／ｅ　８０２（M

$^{+}$）〕により確認した。

【０２５５】

【化９８】



[S15]

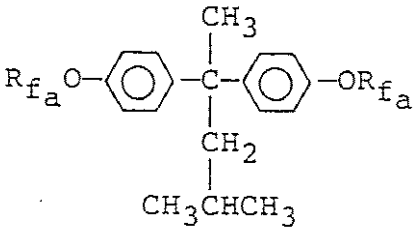
【０２５６】

＜合成例１６＞

パーフルオロプロピルビニルエーテル（CF_2＝$CFOCF_2CF_2CF_3$）の代わりにヘキサフルオロプロペンを用いる以外は合成例１５と同様にオイル〔Ｓ－１６〕を少量単離し、その構造を赤外線吸収スペクトルおよび質量分析〔ｍ／ｅ　５７０、５５０、５３０（M^{+}）〕により確認した。

【０２５７】

【化９９】



[S16]

【０２５８】

（Ｒｆａは、CF_3CF＝CF－、又は、CF_3CHFCF_2－である。）

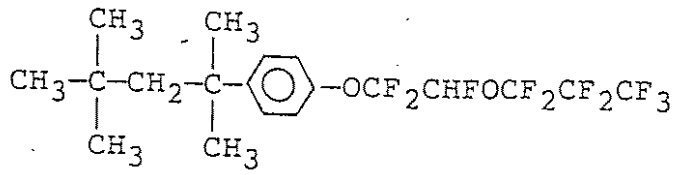
＜合成例１７＞

化合物〔Ｇ－１〕の代わりに、ｐ－ｔ－オクチルフェノール（東京化成（株）製）を用いた以外は合成例１５と同様にして、オイル〔Ｓ－１７〕を得た。

粗反応生成物より〔Ｓ－１７〕をクーゲルロール式のミクロ蒸留装置により単離し、その構造を赤外線吸収スペクトルおよび質量分析〔ｍ／ｅ４７２（M^{+}）〕で確認した。

【０２５９】

【化１００】



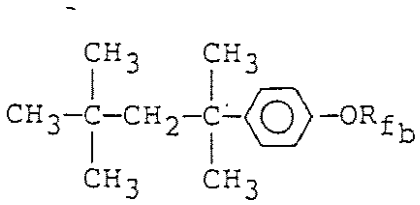
[S17]

【０２６０】

＜合成例１８＞

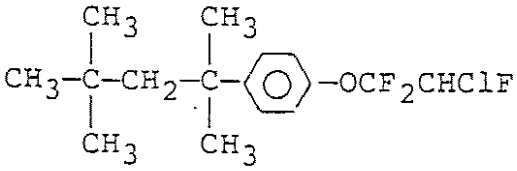
化合物〔Ｇ－１〕の代わりに、ｐ－ｔ－オクチルフェノール（東京化成（株）製）を用い、パーフルオロプロピルビニルエーテルの代わりにヘキサフルオロプロペン（CF_2＝$CFCF_3$）を用いた以外は合成例１５と同様にして、オイル〔Ｓ－１８〕を得た。

【０２６１】
粗反応生成物より〔Ｓ－１８〕をクーゲルロール式のミクロ蒸留装置により単離し、その構造を赤外線吸収スペクトルおよび質量分析〔ｍ／ｅ３３６，３５６（M^+）〕で確認した。
【０２６２】
【化１０１】



[S18]

【０２６３】
（Ｒｆｂは、$CF_3CF=CF-$、又は、CF_3CHFCF_2-である。）
＜合成例１９＞
化合物〔Ｇ－１〕の代わりに、ｐ－ｔ－オクチルフェノール（東京化成（株）製）を用い、パーフルオロプロピルビニルエーテルの代わりにクロロトリフルオロエチレン（$CF_2=CFCl$）を用いた以外は合成例１５と同様にして、オイル〔Ｓ－１９〕を得た。 粗反応生成物より〔Ｓ－１９〕をクーゲルロール式のミクロ蒸留装置により単離し、その構造を赤外線吸収スペクトルおよび質量分析〔ｍ／ｅ３２２，３２４（M^+）〕で確認した。
【０２６４】
【化１０２】



[S19]

【０２６５】
【実施例１】
＜含フッ素芳香族化合物（Ａ）と芳香族オイル（Ｂ）の相溶性＞
合成例１で得られた化合物［Ｓ－１］とアロミックス２０Ｔ（４０℃における動粘度１４ｃＳｔの分枝型アルキルベンゼン）（日本石油洗剤（株）製　商品名）とを種々の割合で混合し、２５℃における相溶性を調べた。〔Ｓ－１〕１００重量部をビーカーに入れ、これにアミロックス２０Ｔを、双方１重量部に対し、１重量部を、１００重量部に達するまで順次添加した。１００重量部に達したところで、目視で相溶性を評価した。
【０２６６】
一方、１００重量部のアロミックス２０Ｔをビーカーに入れ、上記と同様〔Ｓ－１〕を順次添加し、その相溶性を目視評価した。
その結果、化合物［Ｓ－１］とアロミックス２０Ｔは全ての混合比で完全に相溶する事が分かった。その結果を表１に示す。
【０２６７】
【実施例２、３】
アロミックス２０Ｔの代わりにアロミックス２２（４０℃における動粘度３１．５ｃＳｔの分枝型アルキルベンゼン）（日本石油洗剤（株）製　商品名）あるいはＡＢ－ＳＧ（４

０℃における動粘度５．８ｃＳｔの直鎖型アルキルベンゼン）（三菱油化（株）製　商品名）を使用した以外は実施例１と同様にして２５℃における相溶性を調べた。その結果、化合物［Ｓ－１］とアロミックス２２あるいはＡＢ－ＳＧは全ての混合比で完全に相溶する事が分かった。その結果を表１に示す。

【０２６８】

【比較例１、２】

アロミックス２０Ｔの代わりにＳＵＮＩＳＯ３ＧＳ（４０℃における動粘度３０ｃＳｔのナフテン系鉱油）（日本サン石油（株）製　商品名）あるいは流動パラフィン（４０℃における動粘度４０ｃＳｔのパラフィン）（和光純薬（株）製試薬１級）を使用した以外は実施例１と同様にして２５℃における相溶性を調べた。その結果、化合物［Ｓ－１］とＳＵＮＩＳＯ３ＧＳあるいは流動パラフィンは限られた混合比でしか相溶しない事が分かった。その結果を表１に示す。

【０２６９】

【表１】

	含フッ素芳香族化合物（A）	芳香族オイル（B）または非芳香族炭化水素系化合物	２５℃における相溶性
実施例１	［Ｓ－１］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T*1	Ａ／Ｂ全ての混合領域で相溶する
実施例２	［Ｓ－１］	ｱﾛﾐｯｸｽ22*2	Ａ／Ｂ全ての混合領域で相溶する
実施例３	［Ｓ－１］	ＡＢ－ＳＧ*3	Ａ／Ｂ全ての混合領域で相溶する
比較例１	［Ｓ－１］	SUNISO3GS*4	37/63≦A/B≦83/17*6の混合領域で相溶しない
比較例２	［Ｓ－１］	流動ﾊﾟﾗﾌｨﾝ*5	13/87≦A/B≦95/5*6の混合領域で相溶しない

＊１：日本石油洗剤（株）製分枝型アルキルベンゼン（40℃での動粘度 14cSt）
＊２：日本石油洗剤（株）製分枝型アルキルベンゼン（40℃での動粘度 31.5cSt）
＊３：三菱油化（株）製直鎖型アルキルベンゼン（30℃での動粘度 5.8cSt）
＊４：日本サン石油（株）製ナフテン系鉱油（40℃での動粘度 30cSt）
＊５：和光純薬（株）製試薬一級（40℃でのでの動粘度 40cSt）
＊６：Ａ／Ｂ：重量比

【０２７０】

以上の結果より、一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物は、非芳香族炭化水素系化合物とは限られた混合比でしか相溶しないのに対し、芳香族系炭化水素化合物とはあらゆる混合比でも良好な相溶性を示す事が分かる。

【０２７１】

【実施例４】

＜潤滑油と冷媒との相溶性＞

合成例１で得られた化合物［Ｓ－１］とアロミックス２０Ｔとを化合物［Ｓ－１］／アロミックス２０Ｔの重量比８０／２０で混合して得られる潤滑オイル組成物の、ハイドロフルオロアルカンＨＦＣ－１３４ａ（１，１，１，２テトラフルオロエタン）に対する相溶性を以下の方法により調べた。

【０２７２】

まず、潤滑オイル組成物１．８ｇを内容積６ｍｌのガラスチューブに入れておき、ガラスチューブごと液体窒素で冷却し、減圧した後、ＨＦＣ－１３４ａ約０．２ｇを導入した。ガラスチューブを封管後、目視で混合オイルとハイドロフルオロアルカンとの室温での相溶性を判断した。さらに、メタノール冷媒中で冷却し、温度が平衡に達したのちに、目視で混合オイルとフッ化アルカンとの相溶性を判断するという方法で室温から低温領域での

相溶性を判断し、均一な混合液が懸濁しはじめる温度を相溶下限温度とした。その結果を表２に示す。

【０２７３】

【実施例５、６】

アミロックス２０Ｔの代わりにアルケンＬ（直鎖－アルキルベンゼンのの商品名、４０℃で動粘度が４．３ｃＳｔ、日本石油製）とＡＢ－ＳＧ（直鎖－アルキルベンゼンの商品名、４０℃での動粘度が４．３ｃＳｔ、三菱油化（株）製）を用いた以外は実施例４と同じ方法で冷媒組成物を得た。

【０２７４】

上記潤滑組成物と冷媒組成物との相溶性を調べた結果を表２に示す。

【０２７５】

【実施例７】

化合物［Ｓ－１］の代わりに合成例２で得られた化合物［Ｓ－２］を用いた以外は実施例４と同様にして潤滑オイル組成物のハイドロフルオロアルカンＨＦＣ－１３４ａに対する相溶性を調べた結果を表２に示す。

【０２７６】

【実施例８】

化合物［Ｓ－１］／アロミックス２０Ｔの重量比を２０／８０で混合した以外は実施例４と同様にして潤滑オイル組成物のハイドロフルオロアルカンＨＦＣ－１３４ａに対する相溶性を調べた結果を表２に示す。

【０２７７】

【比較例３～５】

化合物［Ｓ－１］または［Ｓ－２］と表２に記載の各種非芳香族オイルからなる潤滑オイル組成物とＨＦＣ－１３４ａとの相溶性を実施例４と同様にして調べた結果を表に示す。

【０２７８】

【表２】

	含フッ素芳香族化合物（A）	芳香族オイル（B）または非芳香族炭化水素系化合物	重量比 A／B	相溶下限温度*1
実施例4	[S－1]	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	８０／２０	－５０℃
実施例5	[S－1]	ｱﾙｹﾝL*2	８０／２０	－５５℃
実施例6	[S－1]	ＡＢ－ＳＧ	８０／２０	－５５℃
実施例7	[S－2]	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	８０／２０	－４０℃
実施例8	[S－1]	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	２０／８０	－１４℃
比較例3	[S－1]	SUNISO3GS	８０／２０	*3
比較例4	[S－1]	流動ﾊﾟﾗﾌｨﾝ*5	８０／２０	*3
比較例5	[S－2]	SUNISO3GS	５０／５０	*4

＊１：潤滑オイル組成物（Ａ＋Ｂ）／ＨＦＣ－１３４ａ（９０／１０ｗｔ％）
＊２：日本石油洗剤（株）製直鎖型アルキルベンゼン（40℃での動粘度 4.3cSt）
＊３：室温でＡ／Ｂ系の均一なオイル組成物を得る事が出来ない。
＊４：室温で相溶しない。
＊５：和光純薬（株）製試薬一級（40℃でのでの動粘度 40cSt）

【０２７９】
以上の結果より、一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物と芳香族オイル化合物との潤滑オイル組成物は、非芳香族オイルとの潤滑オイル組成物に比べて、ＨＦＣ－１３４ａと低温領域でも良好な相溶性を示す事が分かる。
【０２８０】
【実施例９～１３】
化合物［Ｓ－１］の代わりに合成例３で得られた化合物［Ｓ－３］を用いた以外は実施例１と同様にして、含フッ素芳香族化合物［Ｓ－３］と表３に記載の芳香族オイルとの２５℃における相溶性を調べた。その結果を表３に示す。
【０２８１】
【比較例６】
化合物［Ｓ－３］と流動パラフィンを用いた以外は実施例１と同様にして、化合物［Ｓ－３］と流動パラフィンとの２５℃における相溶性を調べた結果を表３に示す。
【０２８２】
【表３】

	含フッ素芳香族化合物（A）	芳香族オイル（B）または非芳香族炭化水素系化合物	２５℃における相溶性
実施例９	［Ｓ－３］	ｱﾛﾐｯｸｽ68*1	Ａ／Ｂ全ての混合領域で相溶する
実施例１０	［Ｓ－３］	ｱﾛﾐｯｸｽ22*2	Ａ／Ｂ全ての混合領域で相溶する
実施例１１	［Ｓ－３］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	Ａ／Ｂ全ての混合領域で相溶する
実施例１２	［Ｓ－３］	ｱﾙｹﾝﾚ	Ａ／Ｂ全ての混合領域で相溶する
実施例１３	［Ｓ－３］	ＡＢ－ＳＧ	Ａ／Ｂ全ての混合領域で相溶する
比較例６	［Ｓ－３］	流動ﾊﾟﾗﾌｨﾝ*3	24/76≦A/B≦88/12*4の混合領域で相溶しない

＊１：日本石油洗剤（株）製分枝型アルキルベンゼン（40℃での動粘度 78.0cSt）
＊２：日本石油洗剤（株）製分枝型アルキルベンゼン（40℃での動粘度 31.5cSt）
＊３：和光純薬（株）製試薬一級（40℃でのでの動粘度 40cSt）
＊４：Ａ／Ｂ：重量比

【０２８３】
以上の結果より、化合物［Ｓ－３］に代表される一般式（２）で表される含フッ素芳香族化合物は、非芳香族炭化水素系化合物とは限られた混合領域でしか相溶しないのに対し、芳香族オイルとはあらゆる混合比でも良好な相溶性を示す事が分かる。
【０２８４】
【実施例１４～１６】
合成例３で得られた化合物［Ｓ－３］と、表４に記載の各種芳香族オイルからなる潤滑オイル組成物のＨＦＣ－１３４ａに対する相溶性を実施例４～８と同様にして調べた結果を表４に示す。
【０２８５】
【比較例７】
化合物［Ｓ－３］とＳＵＮＩＳＯ３ＧＳからなる潤滑オイル組成物とＨＦＣ－１３４ａとの相溶性を実施例４と同様にして調べた結果を表４に示す。
【０２８６】
【表４】

	含フッ素芳香族化合物（A）	芳香族オイル（B）または非芳香族炭化水素系化合物	重量比 A／B	相溶下限温度*1
実施例１４	［S－3］	ｱﾛﾐｯｸｽ68	８０／２０	－３０℃
実施例１５	［S－3］	ＡＢ－ＳＧ	８０／２０	－６５℃
実施例１６	［S－3］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	２０／８０	－４０℃
比較例７	［S－3］	SUNISO3GS	８０／２０	５℃

＊１：潤滑オイル組成物（Ａ＋Ｂ）／ＨＦＣ－１３４ａ（９０／１０ｗｔ％）

【０２８７】

以上の結果より、一般式（２）で表される含フッ素芳香族化合物と芳香族オイルとの潤滑オイル組成物は、非芳香族炭化水素系化合物との潤滑オイル組成物に比べて、ＨＦＣ－１３４ａと低温領域でも良好な相溶性を示す事が分かる。また、化合物［Ｓ－１］についての実施例６、８と化合物［Ｓ－３］についての実施例１５、１６を比較すると［Ｓ－３］を含む組成物の方が［Ｓ－１］を含む組成物よりも高粘度になるにもかかわらず、はるかに低いＨＦＣ－１３４ａとの相溶下限温度を示す事が分かる。

【０２８８】

【実施例１７～２０】

合成例４で得られた化合物［Ｓ－４］と表５に記載の各種芳香族オイルからなる潤滑オイル組成物のＨＦＣ－１３４ａに対する相溶性を実施例４～８と同様にして調べた結果を表５に示す。

【０２８９】

【比較例８】

化合物［Ｓ－４］とＳＵＮＩＳＯ３ＧＳからなる潤滑オイル組成物とＨＦＣ－１３４ａとの相溶性を実施例８と同様にして調べた結果を表５に示す。

【０２９０】

【表５】

	含フッ素芳香族化合物（A）	芳香族オイル（B）または非芳香族炭化水素系化合物	重量比 A／B	相溶下限温度*1
実施例１７	［S－4］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	８０／２０	－７５℃
実施例１８	［S－4］	ＡＢ－ＳＧ	８０／２０	－７５℃
実施例１９	［S－4］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	２０／８０	－４２℃
実施例２０	［S－4］	ｱﾙｹﾙ	２０／８０	－４２℃
比較例８	［S－4］	SUNISO3GS	２０／８０	－５℃

＊１：潤滑オイル組成物（Ａ＋Ｂ）／ＨＦＣ－１３４ａ（９０／１０ｗｔ％）

【０２９１】

以上の結果より、化合物［Ｓ－４］で表される含フッ素芳香族化合物と芳香族オイルとの潤滑オイル組成物は、非芳香族炭化水素系化合物との潤滑オイル組成物に比べて、ＨＦＣ

－１３４ａと低温領域でも良好な相溶性を示す事が分かる。

【０２９２】

【実施例２１～２４】

化合物［Ｓ－３］とアロミックス２０Ｔとを表６に記載の各種割合で混合して得られる潤滑オイル組成物の混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ（３０／１０／６０ｗｔ％）に対する相溶性を実施例４と同様にして調べた結果を表６に示す。

【０２９３】

【表６】

	含フッ素芳香族化合物（A）	芳香族オイル（B）または非芳香族炭化水素系化合物	重量比 A／B	相溶下限温度*1
実施例２１	［S－3］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	８０／２０	－６２℃
実施例２２	［S－3］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	７０／３０	－６０℃
実施例２３	［S－3］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	６０／４０	－５５℃
実施例２４	［S－3］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	５０／５０	－３５℃

＊１：潤滑オイル組成物（Ａ＋Ｂ）／混合冷媒*2（９０／１０ｗｔ％）

＊２：ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ（３０／１０／６０ｗｔ％）

【０２９４】

以上の結果より、一般式（２）で表される含フッ素芳香族化合物と芳香族オイルとを各種の割合で混合して得られる潤滑オイル組成物は、混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ（３０／１０／６０ｗｔ％）と低温領域でも良好な相溶性を示す事が分かる。

【０２９５】

【実施例２５、２６、２７】

化合物［Ｓ－３］とアロミックス２０Ｔとを化合物［Ｓ－３］／アロミックス２０Ｔの重量比８０／２０で混合して得られる潤滑オイル組成物の混合冷媒ＨＦＣ－１４３ａ／ＨＦＣ－１３４ａ／ＨＦＣ－１２５（５２／４／４４ｗｔ％）に対する相溶性を、潤滑オイル組成物と混合冷媒とを表７記載の各種割合で混合し、実施例４と同様にして調べた結果を表７に示す。

【０２９６】

【表７】

	重量比 潤滑オイル組成物*1／混合冷媒*2	相溶下限温度
実施例２５	７０／３０	－７０℃
実施例２６	４０／６０	－３７℃
実施例２７	５／９５	－３２℃

＊１：潤滑オイル組成物：MIBK-Bis-TFE/ﾌﾙｹﾝ20T(80/20wt%)

＊２：混合冷媒：HFC-143a/HFC-134a/HFC-125(52/4/44wt%)

【０２９７】

以上の結果より、一般式（２）で表される含フッ素芳香族化合物と芳香族オイルとの潤滑オイル組成物は、混合冷媒ＨＦＣ－１４３ａ／ＨＦＣ－１３４ａ／ＨＦＣ－１２５（５２

／４／４４ｗｔ％）と種々の混合比においても低温領域で良好な相溶性を示す事が分かる。

【０２９８】

【実施例２８】

化合物［Ｓ－３］とアロミックス２０Ｔとを化合物［Ｓ－３］／アロミックス２０Ｔの重量比８０／２０で混合して得られる潤滑オイル組成物の混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａに対する相溶性を、ハイドロフルオロアルカンとしてＨＦＣ－１３４ａの代わりに混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ（重量比２３／２５／５２）を使用する以外は実施例４と同様にして調べた。その結果は、室温でＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ混合冷媒と相溶し、相溶下限温度は－７０℃であった。

【０２９９】

【実施例２９】

化合物［Ｓ－４］とアロミックス２０Ｔとを化合物［Ｓ－４］／アロミックス２０Ｔの重量比８０／２０で混合して得られる潤滑オイル組成物の混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａに対する相溶性を、ハイドロフルオロアルカンとしてＨＦＣ－１３４ａの代わりに混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ（重量比３０／１０／６０）を使用する以外は、実施例４と同様にして調べた。その結果は、室温でＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ混合冷媒と相溶し、－７８℃まで冷却しても相溶したままであった。

【０３００】

【実施例３０】

合成例５で得られた化合物［Ｓ－５］とアロミックス２０Ｔとを化合物［Ｓ－５］／アロミックス２０Ｔの重量比８０／２０で混合して得られる潤滑オイル組成物の混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａに対する相溶性を、ハイドロフルオロアルカンとしてＨＦＣ－１３４ａの代わりに混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ（重量比３０／１０／６０）を使用する以外は、実施例４と同様にして調べた。その結果は、室温でＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ混合冷媒と相溶し、－５０℃まで冷却しても相溶したままであった。

【０３０１】

【実施例３１】

アルケン５６Ｎ（日本石油洗剤（株）製分枝型アルキルベンゼン（４０℃での動粘度５．８ｃＳｔ）とアロミックス２２（日本石油洗剤（株）製分枝型アルキルベンゼン（４０℃での動粘度２９ｃＳｔ）を重量比４５／５５で混合した芳香族オイル（４０℃での動粘度１４ｃＳｔ）と化合物［Ｓ－３］とを化合物［Ｓ－３］／芳香族オイルの重量比８０／２０で混合して得られる潤滑オイル組成物のＨＦＣ－１３４ａに対する相溶性を、潤滑オイル組成物／ＨＦＣ－１３４ａの混合比を重量比で７０／３０に変えた以外は、実施例４と同様にして調べた。その結果は、室温で良好に相溶し、相溶下限温度は－５０℃であった。

【０３０２】

【実施例３２～３５】

化合物［Ｓ－３］と表８に記載の各種芳香族オイルからなる潤滑オイル組成物の混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａとの相溶性を、ハイドロフルオロアルカンとしてＨＦＣ－１３４ａの代わりに混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ（重量比３０／１０／６０）を使用する以外は、実施例４と同様にして調べた。その結果を表８に示す。

【０３０３】

【表８】

	含フッ素芳香族系化合物（A）	芳香族オイル（B）	重量比（A／B）	動粘度(cSt) at４０（℃	相溶下限温度*1
実施例３２	［S－3］	ｱﾛﾐｯｸｽ22（分枝型ｱﾙｷﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ）	７０／３０	５９	－３０℃
実施例３３	［S－3］	ｼﾞｱﾙｷﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ*2（分枝型ｱﾙｷﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ）	６２／３８	５１	－３０℃
実施例３４	［S－3］	ｱﾛﾐｯｸｽ200P*3（直鎖型ｱﾙｷﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ）	６０／４０	５３	－１３℃
実施例３５	［S－3］	ｼﾞｱﾙｷﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ*4（直鎖型ｱﾙｷﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ）	７１／２９	５１	－１３℃

＊1　潤滑オイル組成物／混合冷媒HFC-32/HFC-125/HFC-134a(重量比30/10/60)＝９０／１０ｗｔ％
＊2　松村石油（株）　バーレルプロセス油　Ｂ－３２ＡＢ（４０℃での動粘度　３２ｃＳｔ）
＊3　日本石油洗剤（株）製（４０℃での動粘度　２６ｃＳｔ）
＊4　松村石油（株）　バーレルプロセス油　Ｂ－２７（４０℃での動粘度　２７ｃＳｔ）

【０３０４】
表８の結果より、一般式（２）で表される含フッ素芳香族化合物と分枝型アルキルベンゼンとの潤滑オイル組成物は、直鎖型アルキルベンゼンとの潤滑オイル組成物に比べて、混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａとより低い温度領域でも良好な相溶性を示す事が分かる。
【０３０５】
【実施例３６】
化合物［Ｓ－３］とアルキルジフェニルエーテル（４０℃における動粘度　１５ｃＳｔ）（松村石油研究所（株）製　ＬＢ－１５）とを化合物［Ｓ－３］／アルキルジフェニルエーテルの重量比８２／１８で混合して得られる潤滑オイル組成物のＨＦＣ－１３４ａに対する相溶性を、潤滑オイル組成物とＨＦＣ－１３４ａを重量比７０／３０で混合し、実施例４と同様にして調べた。その結果は、室温でＨＦＣ－１３４ａと相溶し、相溶下限温度は－４２℃であった。
【０３０６】
【参考例１および実施例３７～４１】
化合物［Ｓ－１］、［Ｓ－３］、［Ｓ－４］の表９に記載の各種含フッ素エーテル系冷媒に対する相溶性を、各オイルと含フッ素エーテル系冷媒を重量比１０／９０で混合し、実施例４と同様にして調べた。その結果を表９に示す。
【０３０７】
【比較例９～１３】
パーフルオロポリエーテル（４０℃における動粘度　２７ｃＳｔ）（日本モンテジソン（株）製　Ｆｏｍｂｌｉｎ　Ｙ－０６）および鉱油（日本サン石油（株）製　ＳＵＮＩＳＯ　３ＧＳ）の含フッ素エーテル系冷媒に対する相溶性を、潤滑オイルと含フッ素エーテル系冷媒を重量比１０／９０で混合し、実施例４と同様にして調べた。その結果を表９に示す。
【０３０８】
【表９】

	含フッ素芳香族系化合物（A）または他の含フッ素化合物	芳香族オイル（B）または非芳香族炭化水素系化合物	重量比（A／B）	含フッ素エーテル系冷媒	相溶下限温度*1
参考例　1	［S－1］	－	－	$CHF_2OCH_2CF_3$	－７８℃以下
実施例３７	［S－4］	－	－	$CHF_2OCH_2CF_3$	－７８℃以下
実施例３８	［S－3］	－	－	$CHF_2OCH_2CF_3$	－７８℃以下
実施例３９	［S－3］	－	－	$CH_3OCH_2CF_2CF_3$	－７８℃以下
実施例４０	［S－3］	－	－	$CH_3CH_2OCF_2CHF_2$	－７８℃以下
実施例４１	［S－3］	－	－	$CHF_2OCH_2CF_3$ /CF_3CH_2F	－７８℃以下
比較例９	パーフルオロポリエーテル*2	－	－	$CHF_2OCH_2CF_3$	室温*4以上
比較例１０	パーフルオロポリエーテル*2	－	－	$CH_3CH_2OCF_2CHF_2$	室温*4以上
比較例１１	－	鉱油*3	－	$CHF_2OCH_2CF_3$	室温*4以上
比較例１２	－	鉱油*3	－	$CH_3OCH_2CF_2CF_3$	室温*4以上
比較例１３	－	鉱油*3	－	$CH_3CH_2OCF_2CHF_2$	室温*4以上

＊1　潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物／含フッ素エーテル系冷媒＝１０／９０ｗｔ％
＊2　日本モンテジソン（株）製　Ｆｏｍｂｌｉｎ　Ｙ－０６　（４０℃での動粘度　２７ｃＳｔ）
＊3　日本サン石油（株）製　ＳＵＮＩＳＯ　３ＧＳ（４０℃での動粘度　３０ｃＳｔ）
＊4　室温：２２℃

【０３０９】
表９の結果より、パーフルオロポリエーテルや鉱油は水素含有含フッ素エーテル系冷媒との相溶性が不良であるのに対し、一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物は、各種の含フッ素エーテル系冷媒とより低い温度領域でも良好な相溶性を示す事が分かる。
【０３１０】
【実施例４２、４３】
化合物［Ｓ－３］と表１０に記載の芳香族オイルからなる潤滑オイル組成物の各種含フッ素エーテル系冷媒に対する相溶性を、潤滑オイル組成物と含フッ素エーテル系冷媒を重量比７０／３０で混合し、実施例４と同様にして調べた。その結果を表１０に示す。
【０３１１】
【比較例１４、１５】
パーフルオロポリエーテル（４０℃における動粘度　２７ｃＳｔ）（日本モンテジソン（株）製　Ｆｏｍｂｌｉｎ　Ｙ－０６）および鉱油（日本サン石油（株）製　ＳＵＮＩＳＯ　３ＧＳ）の含フッ素エーテル系冷媒に対する相溶性を、潤滑オイルと含フッ素エーテル系冷媒を重量比７０／３０で混合し、実施例４と同様にして調べた。その結果を表１０に示す。
【０３１２】

【表１０】

	含フッ素芳香族系化合物A または 他の含フッ素化合物	芳香族オイル（B）	重量比（A／B）	含フッ素エーテル系冷媒	相溶下限温度*1
実施例４２	［S－３］	ﾌﾛﾐｯｸｽ20T	８０／２０	$CHF_2OCH_2CF_3$	－７８℃以下
実施例４３	［S－３］	ｱﾙｷﾙﾌｪﾆﾙｴｰﾃﾙ*3	９０／１０	$CH_3CH_2OCF_2CHF_2$	－７８℃以下
比較例１４	ﾊﾟｰﾌﾙｵﾛﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ*2	－	－	$CH_3CH_2OCF_2CHF_2$	室温*4以上
比較例１５	－	鉱油*4	－	$CH_3CH_2OCF_2CHF_2$	室温*4以上

1 潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物／含フッ素エーテル系冷媒＝７０／３０ｗｔ％
2 日本モンテジソン（株）製 Ｆｏｍｂｌｉｎ Ｙ－０６ （４０℃での動粘度 ２７ｃＳｔ）
3 松村石油研究所（株）製 ﾓﾚｽｺﾊｲﾙｰﾌﾞ ﾈｵﾊﾞｯｸ ｼﾘｰｽﾞ ＬＢ－１５（４０℃での動粘度 １５ｃＳｔ）
4 室温：２２℃

【０３１３】

表１０の結果より、パーフルオロポリエーテルや鉱油は水素含有含フッ素エーテル系冷媒との相溶性が不良であるのに対し、一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物と芳香族オイルからなる潤滑オイル組成物は、各種の含フッ素エーテル系冷媒とより低い温度領域でも良好な相溶性を示す事が分かる。

【０３１４】

【実施例４４～４７】

＜流動点試験＞

ＪＩＳ Ｋ２２６９－１９８７の流動点試験方法に準ずる方法で、表１１に記載の各種潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物の流動点を測定した結果を表１１に示す。

【０３１５】

【表１１】

	含フッ素芳香族系化合物（A）	芳香族オイル（B）	重量比（A／B）	流動点
実施例４４	［S－３］	－	－	－１５℃
実施例４５	［S－３］	ﾌﾛﾐｯｸｽ20T	５０／５０	－３５℃
実施例４６	［S－３］	ﾌﾛﾐｯｸｽ22	５０／５０	－３３℃
実施例４７	［S－３］	ＡＢ－ＳＧ	５０／５０	－６０℃

【０３１６】

以上の結果から、一般式（１）の含フッ素芳香族化合物に芳香族オイルを混合することにより、低温流動性が著しく改善されたことは明らかである。

【０３１７】

【実施例４８～５１】

＜吸水性試験＞

化合物［Ｓ－３］の潤滑オイル、または、化合物［Ｓ－３］と表１２に記載の各種芳香族オイルからなる潤滑オイル組成物を２５℃、相対湿度７０％の恒温恒湿槽中で静置し、オイルの平衡水分量をカールフィッシャー水分計にて測定した結果を、表１２に示す。

【０３１８】
【比較例１６】
化合物［Ｓ－３］とエステル系オイル（ペンタエリスリトール脂肪酸エステル４０℃の動粘度３２ｃＳｔ）からなる潤滑オイル組成物の平衡吸水量を実施例４９と同様にして測定した結果を、表１２に示す。
【０３１９】
【表１２】

	含フッ素芳香族化合物（A）	芳香族オイル（B）または他のオイル	重量比（A／B）	平衡吸水量*1（ｐｐｍ）
実施例４８	［S－3］	－	－	２５０
実施例４９	［S－3］	アロミックス２０Ｔ	５０／５０	１４０
実施例５０	［S－3］	アロミックス２２	５０／５０	１３０
実施例５１	［S－3］	アロミックス100P	５０／５０	１１０
比較例１６	［S－3］	エステル系オイル*2	５０／５０	４３０

＊1　２５℃、相対湿度７０%における平衡吸水量
＊2　ペンタエリスリトール脂肪酸エステル（４０℃での動粘度　３２ｃＳｔ）

【０３２０】
以上の結果から、一般式（２）の含フッ素芳香族化合物に芳香族オイルを混合すると、吸湿性が著しく低減される事が分かる。
【０３２１】
【実施例５２、５３】
化合物［Ｓ－４］と化合物［Ｓ－８］の平衡吸水量を実施例４８と同様にして測定した結果を、表１３に示す。
【０３２２】
【比較例１７】
エステル系オイル（ペンタエリスリトール脂肪酸エステル４０℃の動粘度３２ｃＳｔ）の平衡吸水量を実施例４９と同様にして測定した結果を、表１３に示す。以上の結果から、一般式（３）の含フッ素芳香族化合物は低い吸湿性を示す事が分かる。
【０３２３】
【表１３】

	含フッ素芳香族化合物（A）	平衡吸水量*1（ppm）
実施例５２	［S－4］	１９０
実施例５３	［S－8］	１５０
比較例１７	エステル系オイル	１３００

＊1：２５℃、相対湿度８０%における平衡吸水量

【０３２４】
【実施例５４～５６】
＜電気特性＞
化合物［Ｓ－３］の潤滑オイル、または、化合物［Ｓ－３］と表１４に記載の各種芳香族

オイルからなる潤滑オイル組成物の体積固有抵抗率をＪＩＳ　Ｃ２１０１（電気絶縁油試験）に準拠した方法で測定した。その結果を表１４に示す。

【０３２５】

【表１４】

	含フッ素芳香族化合物（A）	芳香族オイル（B）	重量比（A／B）	体積固有抵抗（Ωｃｍ）吸水前*1	平衡吸水時*2
実施例５４	［S－３］	－	－	2.0×10^{13}	1.0×10^{12}
実施例５５	［S－３］	ｱﾛﾐｯｸｽ20T	８０／２０	2.1×10^{13}	1.0×10^{13}
実施例５６	［S－３］	ｱﾛﾐｯｸｽ22	５０／５０	1.1×10^{14}	5.0×10^{13}

＊１：吸水量＜１０ppm
＊２：２５℃、相対湿度７０％における平衡吸水量

【０３２６】

以上の結果から、一般式（２）の含フッ素芳香族化合物と芳香族オイルからなる潤滑オイル組成物は吸湿に起因する電気抵抗の低下が小さい事が分かる。

【０３２７】

【実施例５７】

＜生物濃縮性＞

試験方法は「新規化学物質に係る試験の方法について」（環保業第５号、薬発第６１５号、４９基局第３９２号、昭和４９年７月１３日）に規定する＜魚介類の体内における化学物質の濃縮度試験＞及び「ＯＥＣＤ　Ｇｕｉｄｅｌｉｎｅｓｆｏｒ　Ｔｅｓｔｉｎｇ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ」（Ｍａｙ　１２，１９８１）に定める’３０５Ｃ，Ｂｉｏａｃｃｕｍｕｌａｔｉｏｎ：Ｄｅｇｒｅｅ　ｏｆ　Ｂｉｏｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｉｏｎ　ｉｎ　Ｆｉｓｈ’に準拠した。

【０３２８】

具体的な試験方法としては、まず化合物［Ｓ－３］の濃度が０．０１ｍｇ／Ｌに設定された試験水と、じゅん化後の正常なコイを用いて暴露試験を行い、暴露２、４週間後に回収し、細片化、ホモジナイズ、遠心分離後、高速液体クロマトグラフィー分析によって生体内に濃縮された化合物［Ｓ－３］の濃縮倍率を測定した。その結果を表１５に示す。

【０３２９】

【参考例２、３】

実施例５７と同様にして化合物［Ｓ－９］、［Ｓ－１］についても生物濃縮性試験を行った。その結果を表１５に示す。

【０３３０】

【表１５】

	含フッ素芳香族化合物（A）	濃縮倍率 2週間目	4週間目
実施例５７	［S－３］	３０３	５８３
参考例　２	［S－９］	３９９０	９２４０
参考例　３	［S－１］	４４００	１１９００

【０３３１】

表１５から、一般式（１）で表される本発明の化合物の中でも、一般式（２）で表される

化合物は特に生物濃縮性が低いことが分かる。

【０３３２】

【実施例５８】

実施例５７と同様にして化合物［Ｓ－４］についても生物濃縮性試験を行った。その結果、化合物［Ｓ－４］の濃縮倍率は４週間目で２２６０倍の平衡値に達している事が分かった。以上より、化合物［Ｓ－４］の生物濃縮性は低いと言える。

【０３３３】

【実施例５９、６０】

含フッ素芳香族化合物の耐熱性を以下の方法により評価した。即ち、化合物［Ｓ－３］または化合物［Ｓ－６］を０．５ｍｌ試験管に入れ、ａｉｒ下、１７５℃で１９時間加熱後、熱分解物の有無をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果を表１６に示す。

【０３３４】

【参考例４、５】

実施例５９と同様にして化合物［Ｓ－１０］、［Ｓ－１１］についても耐熱性を評価した。その結果を表１６に示す。

【０３３５】

【表１６】

	含フッ素芳香族化合物（A）	熱分解物*1
実施例５９	［S－3］	０．０１%以下
実施例６０	［S－6］	０．２%
参考例　4	［S－１０］	１０%
参考例　5	［S－１１］	２０%

＊1　ガスクロ分析（分解物ピークの全面積に対する割合）

【０３３６】

表１６から、一般式（１）で表される本発明の化合物の中でも、一般式（２）で表される含フッ素芳香族化合物は特に高い熱安定性を示す事が分かる。

【０３３７】

【実施例６１、６２】

実施例５９と同様にして化合物［Ｓ－４］、［Ｓ－８］についても耐熱性を評価した。その結果を表１７に示す。

【０３３８】

【参考例６～８】

実施例５９と同様にして化合物［Ｓ－１２］、［Ｓ－１３］、［Ｓ－１４］についても耐熱性を評価した。その結果を表１７に示す。〔［Ｓ－１３］、［Ｓ－１４］はプロピレンオリゴマーを原料として合成したアルキルフェノール由来の物質であり、芳香族環に結合したアルキル基の構造は第２級アルキル基構造と第３級アルキル基構造の混合物である。〕

【０３３９】

【表１７】

	含フッ素芳香族化合物（A）	熱分解物*1
実施例６１	［S－4］	０．０１%以下
実施例６２	［S－8］	０．１%
参考例　6	［S－１２］	１５%
参考例　7	［S－１３］	4%
参考例　8	［S－１４］	3%

【０３４０】
表１７から、一般式（１）で表される本発明の化合物の中でも、一般式（３）で表される含フッ素芳香族化合物は特に高い熱安定性を示す事が分かる。
【０３４１】
【実施例６３、６４、６５】
＜潤滑特性試験＞（ファレックス試験）
以下に示す条件で表１８に記載の潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物の摩耗量を測定した。先ず、測定するオイルに冷媒ガス（ＨＦＣ－１３４ａ）を吹き込み量約１０Ｌ／ｈｒで約１５分吹き込む。さらに冷媒ガス吹き込み下試験開始時の油温２５℃の条件で、負荷を２００ポンドかけた状態で５分間運転した後、負荷を５００ポンドに増加させ、５００ポンドを維持しながら２時間運転した。試験前後のテストピースの重量変化を測定し、摩耗量とした。その結果を表１８に示す。
【０３４２】
【実施例６６～７０】
表１７記載の潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物に各種の添加剤を配合し、実施例６３と同様な方法により摩耗量を測定した。その結果を表１８に示す。
【０３４３】
【比較例１８、１９】
アロミックス２０ＴとＳＵＮＩＳＯ３ＧＳの摩耗量を、実施例６３と同様な方法により測定した。その結果を表１８に示す。
【０３４４】
【表１８】

	含フッ素芳香族化合物（A）	芳香族オイル（B）または非芳香族炭化水素系化合物	重量比 A／B	添加剤	Falex試験摩耗量（mg）
実施例63	［S－3］	――	――	無し	18
実施例64	［S－3］／［S－4］*1	――	――	無し	21
実施例65	［S－3］	フロミックス20T	80/20	無し	8
実施例66	［S－3］／［S－4］*1	――	――	TCP*2	2
実施例67	［S－3］	フロミックス20T	80/20	TCP*2	0．6
実施例68	［S－3］	フロミックス20T	80/20	TCP*2 ベンゾトリアゾール*3	0．3
実施例69	［S－3］	フロミックス20T	80/20	TCP*2 2-エチルヘキシル グリシジルエーテル*4	0．1以下
実施例70	［S－3］	フロミックス20T	80/20	TCP*2 ベンゾトリアゾール*3 2-エチルヘキシル グリシジルエーテル*4	0．2
比較例18	――	フロミックス20T	――	無し	焼き付き
比較例19	――	SUNISO3GS	――	無し	焼き付き

＊1：［S－3］／［S－4］（重量比87．5／12．5）（40℃での動粘度56．7cSt）
＊2：トリクレジルホスフェート 添加量 0．5wt％
＊3：添加量 0．001wt％
＊4：添加量 0．25wt％

【0345】
表18から明らかなように、一般式（2）で表される含フッ素芳香族化合物と芳香族炭化水素系化合物からなる潤滑オイル組成物は、芳香族炭化水素化合物のみならず含フッ素芳香族化合物と比較しても優れた耐摩耗性を示す事が分かる。
【0346】
【実施例71～74】
実施例48と同様な方法で吸水させた表19記載の各種潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物をガラスチューブに0．6ml入れ、さらにHFC－134aを液体として0．6ml、airをガスとして2mlおよび鉄、銅、アルミニウムの試験片を加えて封管した。この冷媒組成物を175℃で10日間加熱した後、冷媒組成物の色相の変化および金属片の表面を観察した結果、本発明の冷媒組成物の色相、金属表面状態ともにほとんど変化は見られなかった。また評価後の潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物のガスクロマトグラフィー分析（GC分析）を行ったところ、本発明の潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物には全く分解物は認められなかった。また、含フッ素芳香族化合物単独ではわずかに認められた銅表面の変色が芳香族化合物を混合することにより、改善されることが分かった。それらの結果を表19にまとめて示す。
【0347】
【比較例20】
比較例17で吸水させたエステル系オイル（ペンタエリスリトール脂肪酸エステル40℃の動粘度32cSt）を実施例71と同様な方法で耐熱性、耐加水分解性を評価した結果、評価後のエステル系オイルには加水分解物が認められた。その結果を表19に示す。表

１９より、本発明の各種潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物からなる冷媒組成物は充分な耐熱性、耐加水分解性を示すことが分かる。

【０３４８】

【表１９】

	含フッ素芳香族化合物 A	芳香族オイル(B)または非芳香族炭化水素系化合物	重量比 A／B	添加剤	冷媒組成物	潤滑オイル／潤滑オイル組成物			金属表面			
					色相	粘度	IR	GC*2	Fe	Al	Cu	
実施例７１	［S－３］	―――	――	無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色
実施例７２	［S－４］	―――	――	無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色
実施例７３	［S－３］	フロミックス20T	80/20	無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
実施例７４	［S－３］	フロミックス20T	80/20	TCP*1	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
比較例２０	エステル系オイル	―――	――	無し	変化無し	変化有り	変化有り	変化有り	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し

＊１：トリクレジルホスフェート添加量　０．５ｗｔ％
＊２：ＧＣ／ＭＡＳＳで加水分解物が検出された。

【０３４９】

【実施例７５～７７】

実施例７１よりも過酷な条件、即ち２００℃で１４日間加熱の条件で、それ以外は参考例

２８と同様な方法により、表２０記載の各種潤滑オイルまたは潤滑オイル組成物の対熱性評価を実施した。それらの結果を表２０にまとめて示す。表２０より腐食防止剤であるベンゾトリアゾール、２－エチルヘキシルグリシジルエーテルは金属表面の変色防止に効果的であることが分かる。

【０３５０】

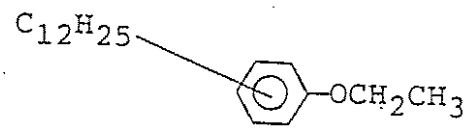
【表２０】

	含フッ素芳香族化合物 A	芳香族オイル（B）またはは非芳香族炭化水素系化合物	重量比 A／B	添加剤	冷媒組成物	潤滑オイル／潤滑オイル組成物			金属表面		
					色相	粘度	IR	GC	Fe	Al	Cu
実施例７５	［S－３］	ｱﾛﾏｯｸｽ20T	80/20	TCP*1	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色	変化無し	変化無し
実施例７６	［S－３］	ｱﾛﾏｯｸｽ20T	80/20	TCP*1 ベンゾトリアゾール*2	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
実施例７７	［S－３］	ｱﾛﾏｯｸｽ20T	80/20	TCP*1 ベンゾトリアゾール*2 2-エチルヘキシル グリシジルエーテル*3	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し

＊１：トリクレジルホスフェート添加量　０．５ｗｔ％
＊２：添加量　０．００１ｗｔ％
＊３：添加量　０．２５ｗｔ％

【０３５１】

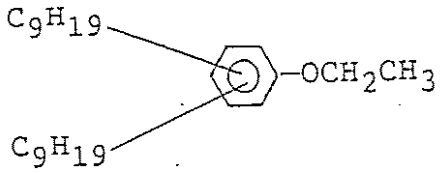
【実施例７８】
＜（Ａ）化合物とＨＦＣ－１３４ａの混合物の相溶性＞
（Ａ）として、合成例１５で得られた〔Ｓ－１５〕と冷媒であるＨＦＣ－１３４ａの相溶性を以下の方法により評価した。
１．８ｇの〔Ｓ－１５〕を容積６ｍｌのガラスチューブに入れ、ガラスチューブごと液体窒素で冷却し、減圧した後、ＨＦＣ－１３４ａ約０．２ｇを導入した。ガラスチューブを封管後、目視で〔Ｓ－１５〕とＨＦＣ－１３４ａとの０℃における相溶性を判断した。
【０３５２】
〔Ｓ－１５〕はＨＦＣ－１３４ａと均一な相溶性混合物となった。
【０３５３】
【実施例７９～８２】
実施例７８と同様に合成例１６～１９で得られた〔Ｓ－１６〕から〔Ｓ－１９〕についても同様にして、０℃におけるＨＦＣ－１３４ａへの相溶性試験を行った。
その結果、すべての混合比において、均一な相溶性混合物となった。
【０３５４】
【実施例８３】
＜潤滑油組成物とＨＦＣ－１３４ａの混合物の相溶性＞
化合物〔Ｓ－１５〕をエチルベンゼンを、〔Ｓ－１５〕／エチルベンゼンの重量比８０／２０で混合し、潤滑油組成物を得た。
得られたオイル組成物についてＨＦＣ－１３４ａとの相溶性を実施例８２と同様にして判断した。
【０３５５】
その結果、すべての混合比において、均一な相溶性混合物となった。
【０３５６】
【実施例８４～８７】
実施例８３において、化合物〔Ｓ－１５〕の代わりに〔Ｓ－１６〕～〔Ｓ－１９〕をそれぞれ用い、その混合比を化合物／ＨＦＣ－１３４ａの重量比を７０／３０とした以外は、同様にしてオイル組成物とＨＦＣ－１３４ａとの相溶性を判断した。
【０３５７】
その結果、上記の混合比において、均一な相溶性混合物となった。
【０３５８】
【実施例８８】
化合物［Ｓ－３］と化合物［Ｅ－１］（１８ｃＳｔ／４０℃）とを重量比８０／２０で混合して得られる潤滑オイル組成物（５９ｃＳｔ／４０℃）の混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ１３４ａとの相溶性をハイドロフルオロアルカンとしてＨＦＣ－１３４ａの代わりに混合冷媒ＨＦＣ３２／ＨＦＣ１２５／ＨＦＣ１３４ａ（重量比３０／１０／６０）を使用し、潤滑オイル組成物と混合冷媒を重量比７０／３０で混合し、実施例４と同様にして調べた。その結果室温で良好に相溶し、－３０℃においても均一なままであった。
【０３５９】
【化１０３】



[E1]

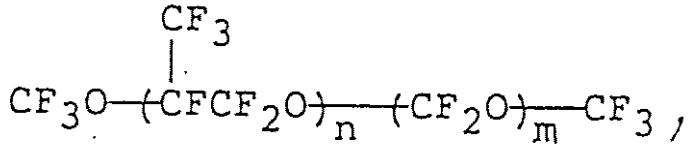
【０３６０】

【実施例８９】
化合物［Ｓ－３］と化合物［Ｅ－２］（４６ｃＳｔ／４０℃）とを重量比８０／２０で混合して得られる潤滑オイル組成物（８０ｃＳｔ／４０℃）の混合冷媒ＨＦＣ－３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａとの相溶性をハイドロフルオロアルカンとしてＨＦＣ－１３４ａの代わりに混合冷媒ＨＦＣ３２／ＨＦＣ－１２５／ＨＦＣ－１３４ａ（重量比３０／１０／６０）を使用し、潤滑オイル組成物と混合冷媒を重量比７０／３０で混合し、実施例４と同様にして調べた。その結果室温で良好に相溶し、－３０℃においても均一なままであった。
【０３６１】
【化１０４】

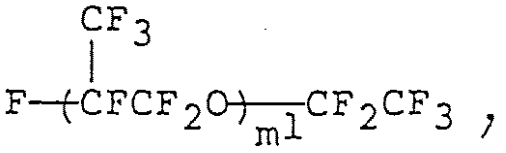


[E2]

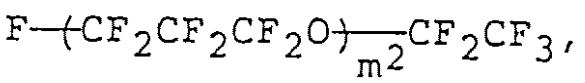
【０３６２】
【比較例２１～２５】
＜パーフルオロポリエーテルと芳香族オイル（Ｂ）との相溶性＞
以下に示す１）～５）の各種パーフルオロポリエーテルとアロミックス２０Ｔとの２５℃における相溶性を実施例１と同様な方法によって調べた結果、各種パーフルオロポリエーテルとアロミックス２０Ｔはパーフルオロポリエーテル／アロミックス２０Ｔの重量比８０／２０、５０／５０、２０／８０いずれの混合比でも相溶しない事が分かった。
【０３６３】
１）Ｆｏｍｂｌｉｎ　Ｙ－６０：
Ｍｎ＝１８００（Ｍｏｎｔｅｆｌｕｏｓ社製）
２）Ｆｏｍｂｌｉｎ　Ｙ－２５：
Ｍｎ＝３０００（Ｍｏｎｔｅｆｌｕｏｓ社製）
３）Ｆｏｍｂｌｉｎ　Ｙ－４５：
Ｍｎ＝４１００（Ｍｏｎｔｅｆｌｕｏｓ社製）
１）、２）、３）とも
【０３６４】
【化１０５】



【０３６５】
４）ＫＲＹＴＯＸ　１４３ＡＹ：
Ｍｎ＝３０００（Ｄｕ　Ｐｏｎｔ社製）
【０３６６】
【化１０６】



【０３６７】
５）ＤＥＭＮＵＭ　Ｓ－２０：
Ｍｎ＝２７００（ダイキン工業（株）社製）
【０３６８】
【化１０７】



【０３６９】
【発明の効果】
以上述べたように、本発明によれば、含フッ素芳香族化合物と芳香族オイルとを混合する事により、低温領域から高温領域まで幅広い温度範囲でハイドロフルオロアルカン系冷媒及び含フッ素エーテル系冷媒と良好な相溶性を示す。また、含フッ素芳香族化合物単独では低温流動性、低吸湿性、電気絶縁性のさらなる改善が望まれていたが、芳香族オイルと混合することにより当該特性が向上し低温流動性、潤滑特性、低吸湿性、電気絶縁性耐久性等の特性の良好なオイル組成物を得る事が出来る。また、本発明による含フッ素芳香族化合物と芳香族オイルのオイル組成物は冷凍機油組成物へのハイドロフルオロカーボン系冷媒の溶解量を調整することが可能となり、その結果、冷媒組成物の粘度や潤滑性のコントロールが可能となるので、各種冷媒システムに適した冷凍機用の潤滑オイル組成物を提供できるなどの利点もある。
【０３７０】
さらに、一般式（１）で表される含フッ素芳香族化合物の中でも、特に一般式（２）で表される化合物、及び一般式（３）で表される化合物が、以下のような実用上重要な特性に優れている事をも見出した。
１）生体への濃縮され易さの尺度である、いわゆる“生物濃縮性”が低いので安全に使用できる。
【０３７１】
２）低吸湿性で、電気絶縁性が良好である。
３）アルキルベンゼン、鉱油等の炭化水素系オイルとの相溶性が特に優れているため、多量の炭化水素系オイルと混合して使用する事ができる。更に、当該混合オイルは一般式（１）のオイルに比べて低温流動性、低吸湿性、電気絶縁性等の特性が大幅に改善され、かつ、低コストの潤滑油を提供する事ができる。
【０３７２】
４）耐熱性、耐酸化性等の安定性に優れている。
５）ハイドロフルオロカーボンとの相溶性が不十分なアルキルベンゼン、鉱油等の炭化水素系潤滑油とハイドロフルオロカーボン系冷媒を組み合わせた冷凍システム系内での油戻りを良好にするための効果的な添加剤として使用することも可能である。
【０３７３】
６）ハイドロフルオロカーボン系冷媒を用いる冷凍機用の潤滑油としてだけでなく、一般の用途の潤滑油として、あるいは各種のオイル状物質や高分子材料用の改質剤としても使

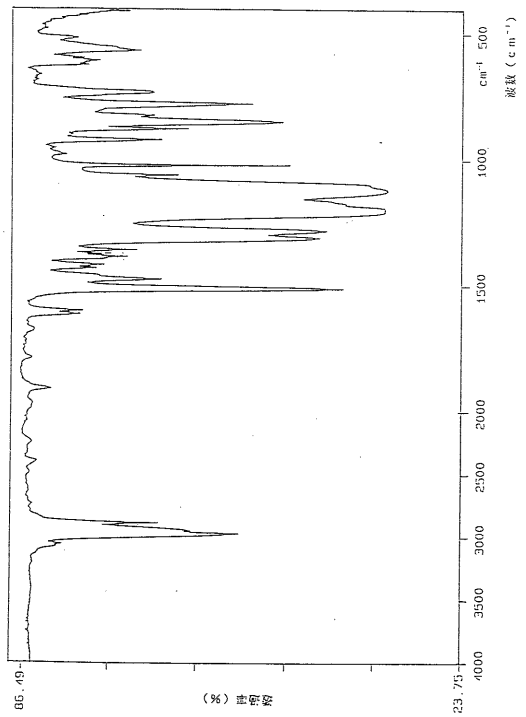
用するとができる。

【図面の簡単な説明】

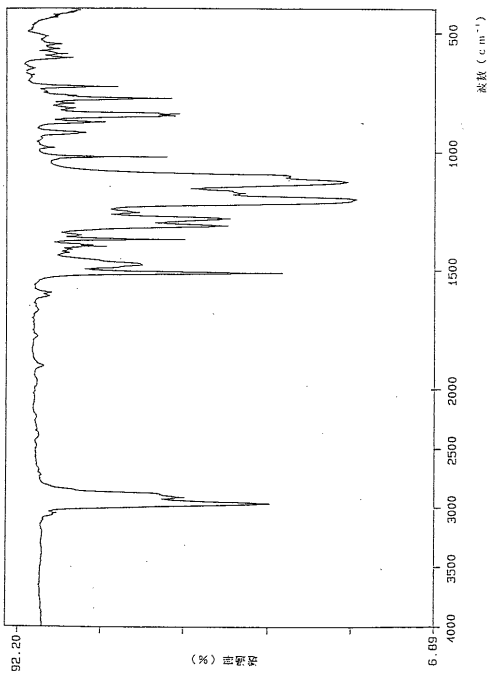
【図１】合成例３で得られるオイルの吸収スペクトルを示す。

【図２】合成例４で得られるオイルの吸収スペクトルを示す。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　池田　正紀
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成工業株式会社内
(72)発明者　福井　弘行
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成工業株式会社内

審査官　木村　敏康

(56)参考文献　特開平０５－０８６３８２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C10M 105/54