

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190147 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 107/24 (2006.01) C10N 30/08 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01) C10N 40/30 (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01)

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/003555

(22) 国際出願日: 2024年2月2日(02.02.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-038980 2023年3月13日(13.03.2023) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN
CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区
大手町一丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松本 知也 (MATSUMOTO Tomoya);
〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番
1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎
ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E S
ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FREEZER

(54) 発明の名称: 冷凍機用組成物

(57) Abstract: This composition for a freezer comprises a mixed refrigerant and a freezer oil containing a base oil, the mixed refrigerant containing a fluorohydrocarbon compound and carbon dioxide, the amount of the fluorohydrocarbon compound being less than 25 mass % based on the total amount of the mixed refrigerant, the base oil containing one or more selected from the group consisting of polyvinyl ethers and polyalkylene glycols. The composition is a mixture of a carbon dioxide-containing mixed refrigerant, which is a low global warming coefficient refrigerant, and a freezer oil, and has excellent thermal stability.

(57) 要約: 混合冷媒と、基油を含有する冷凍機油とを含む冷凍機用組成物であって、前記混合冷媒が、フッ化炭化水素化合物と、二酸化炭素とを含有し、前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で25質量%未満であり、前記基油が、ポリビニルエーテル類、及びポリアルキレングリコール類からなる群より選択される1種以上を含有する、冷凍機用組成物により、地球温暖化係数が低い冷媒である、二酸化炭素を含有する混合冷媒と、冷凍機油との混合物であって、熱安定性に優れた冷凍機用組成物を提供する。

WO 2024/190147 A1

明 細 書

発明の名称： 冷凍機用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、混合冷媒及び冷凍機油を含む冷凍機用組成物に関する。

背景技術

[0002] 冷凍機、例えば、圧縮型冷凍機は、一般に、少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁等）、蒸発器等で構成されると共に、密閉された系内を、冷媒と冷凍機油との混合物（以下、「冷凍機用組成物」ともいう。）が循環する構造となっている。

圧縮型冷凍機に用いられる冷媒としては、従来多く使用されていたハイドロクロロフルオロカーボン（H C F C）に代わり、環境負荷が低いフッ化炭化水素化合物が使用されるようになってきている。フッ化炭化水素化合物としては、1， 1， 1， 2－テトラフルオロエタン（R 1 3 4 a）、ジフルオロメタン（R 3 2）、ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンとの混合物（R 4 1 0 A）等の飽和フッ化炭化水素化合物（H y d r o－F l u o r o－C a r b o n；以下、「H F C」ともいう。）が多く使用されている。

また、地球温暖化係数が低い1， 3， 3， 3－テトラフルオロプロペン（R 1 2 3 4 z e）、2， 3， 3， 3－テトラフルオロプロペン（R 1 2 3 4 y f）等の不飽和フッ化炭化水素化合物（H y d r o－F l u o r o－O l e f i n；以下、「H F O」ともいう。）の使用も検討されている。

さらに、より地球温暖化係数（GWP）の低い冷媒として、二酸化炭素の使用も検討されている。

例えば、特許文献1には、不飽和フッ化炭化水素化合物と飽和フッ化炭化水素化合物と二酸化炭素との混合物からなる冷媒に用いる冷凍機用組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-177607号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 前述のとおり、特許文献1においては、二酸化炭素を含有する混合冷媒の実用化が検討されているが、混合冷媒の組成と冷凍機油の組成の選択によっては、混合冷媒と冷凍機油を含む冷凍機用組成物全体としての熱安定性において差が生じることがある。

[0005] 本発明は、以上の問題点を鑑みてなされたものであり、地球温暖化係数が低い冷媒である、二酸化炭素を含有する混合冷媒と、冷凍機油との混合物であって、熱安定性に優れた冷凍機用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、鋭意検討の結果、特定の組成を満たす混合冷媒と、特定の基油を含む冷凍機油とを含む冷凍機用組成物が、前記課題を解決し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明の各実施形態によれば、以下の〔1〕～〔10〕が提供される。

〔1〕混合冷媒と、基油を含有する冷凍機油とを含む冷凍機用組成物であって、

前記混合冷媒が、フッ化炭化水素化合物と、二酸化炭素とを含有し、

前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で25質量%未満であり、

前記基油が、ポリビニルエーテル類、及びポリアルキレングリコール類からなる群より選択される1種以上を含有する、冷凍機用組成物。

〔2〕前記二酸化炭素の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で50質量%以上97質量%以下である上記〔1〕に記載の冷凍機用組成物。

〔3〕前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で3質量%以上25質量%未満である上記〔1〕又は〔2〕に記載の冷凍機用組成物。

〔4〕前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で3

質量%以上20質量%以下である上記〔1〕～〔3〕のいずれか1に記載の冷凍機用組成物。

〔5〕前記フッ化炭化水素化合物が、不飽和フッ化炭化水素化合物を70質量%以上100質量%以下含有する上記〔1〕～〔4〕のいずれか1に記載の冷凍機用組成物。

〔6〕前記ポリビニルエーテル類、及びポリアルキレングリコール類からなる群より選ばれる1種以上の含有量が、基油の全量基準で90質量%以上100質量%以下である、上記〔1〕～〔5〕のいずれか1に記載の冷凍機用組成物。

〔7〕前記ポリアルキレングリコール類の含有量が、前記基油の全量基準で90質量%以上100質量%以下である、上記〔1〕～〔6〕のいずれか1に記載の冷凍機用組成物。

〔8〕前記冷凍機用組成物中、前記混合冷媒と前記冷凍機油との合計含有量が、90質量%以上100質量%以下である、上記〔1〕～〔7〕のいずれか1に記載の冷凍機用組成物。

〔9〕フッ化炭化水素化合物と二酸化炭素とを含有し、フッ化炭化水素化合物の含有量が25質量%未満である混合冷媒に用いられる冷凍機油であって、

基油を含有し、

前記基油が、ポリビニルエーテル類、及びポリアルキレングリコール類からなる群より選択される1種以上を含有する、冷凍機油。

〔10〕混合冷媒と、基油を含有する冷凍機油とを混合する工程を有する冷凍機用組成物の製造方法であって、

前記混合冷媒が、フッ化炭化水素化合物と、二酸化炭素とを含有し、

前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で25質量%未満であり、前記基油が、ポリビニルエーテル類及びポリアルキレングリコール類からなる群より選ばれる1種以上を含む、上記〔1〕～〔8〕のいずれかに1に記載の冷凍機用組成物の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、地球温暖化係数が低い冷媒である、二酸化炭素を含有する混合冷媒と、冷凍機油との混合物であって、熱安定性に優れた冷凍機用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本明細書において、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは10～90、より好ましくは30～60」という記載から、「好ましい下限値（10）」と「より好ましい上限値（60）」とを組み合わせ、「10～60」とすることもできる。同様に、本明細書中において、数値範囲の記載に関する「以上」、「以下」、「未満」、「超」の数値は任意に組み合わせできる数値である。

[0009] [冷凍機用組成物]

本実施形態の冷凍機用組成物は、混合冷媒と、基油を含有する冷凍機油とを含む冷凍機用組成物であって、前記混合冷媒が、フッ化炭化水素化合物と、二酸化炭素とを含有し、前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で25質量%未満であり、前記基油が、ポリビニルエーテル類及びアルキレングリコール類からなる群より選択される1種以上を含有するものである。

前記混合冷媒が二酸化炭素を含まない場合、地球温暖化係数の観点から望ましくない。また、基油がポリビニルエーテル類及びポリアルキレングリコール類からなる群より選択される1種以上を含有するものでない場合も、熱安定性が不十分となる。さらに、前記混合冷媒中におけるフッ化炭化水素化合物の含有量が25質量%以上であっても、熱安定性が不十分となる。

[0010] なお、本明細書中、「炭化水素基」とは、炭素原子及び水素原子のみから構成されている基を意味する。「炭化水素基」には、直鎖又は分岐鎖から構成される「脂肪族基」、芳香性を有しない飽和又は不飽和の炭素環を1以上有する「脂環式基」、ベンゼン環等の芳香性を示す芳香環を1以上有する「

芳香族基」が含まれる。

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

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

[0011] また、「置換若しくは無置換」との記載における置換基としては、炭素数 1 以上 10 以下（好ましくは 1 以上 6 以下、より好ましくは 1 以上 4 以下、更に好ましくは 1 以上 3 以下）のアルキル基；環形成炭素数 3 以上 10 以下（好ましくは 3 以上 8 以下、より好ましくは 4 以上 6 以下、更に好ましくは 5 又は 6）のシクロアルキル基；環形成炭素数 6 以上 18 以下（好ましくは 6 以上 12 以下）のアリール基；ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；アミノ基等が挙げられる。

これらの置換基は、更に前述の任意の置換基により置換されていてもよい。

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

以下、当該冷凍機用組成物中に含有される各成分について説明する。

[0012] <混合冷媒>

前記混合冷媒は、フッ化炭化水素化合物と、二酸化炭素とを含むものであり、前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で 25 質量%未満である。

以下、当該混合冷媒について説明する。

[0013] 前記フッ化炭化水素化合物としては、具体的には、飽和フッ化炭化水素化

合物（H F C）と、不飽和フッ化炭化水素化合物（H F O）とが挙げられる。

前記フッ化炭化水素化合物は、前記混合冷媒の地球温暖化係数をより低くする観点から、不飽和フッ化炭化水素化合物を70質量%以上100質量%以下含有することが好ましく、80質量%以上100質量%以下含有することがより好ましく、90質量%以上100質量%以下含有することがさらに好ましい。

[0014]（飽和フッ化炭化水素化合物（H F C））

飽和フッ化炭化水素化合物（H F C）としては、好ましくは炭素数1～4のアルカンのフッ化物、より好ましくは炭素数1～3のアルカンのフッ化物、更に好ましくは炭素数1又は2のアルカン（メタン又はエタン）のフッ化物である。該メタン又はエタンのフッ化物としては、トリフルオロメタン（R 2 3）、ジフルオロメタン（R 3 2）、1，1－ジフルオロエタン（R 1 5 2 a）、1，1，1－トリフルオロエタン（R 1 4 3 a）、1，1，2－トリフルオロエタン（R 1 4 3）、1，1，1，2－テトラフルオロエタン（R 1 3 4 a）、1，1，2，2－テトラフルオロエタン（R 1 3 4）、1，1，1，2，2－ペンタフルオロエタン（R 1 2 5）等が挙げられ、これらの中でも、ジフルオロメタン及び1，1，1，2－テトラフルオロエタンが好ましい。

これらの飽和フッ化炭化水素化合物は、1種を単独で用いてよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0015]（不飽和フッ化炭化水素化合物（H F O））

不飽和フッ化炭化水素化合物（H F O）としては、例えば、直鎖状又は分岐状の炭素数2以上6以下の鎖状オレフィン；炭素数4以上6以下の環状オレフィンのフッ素化物等、炭素－炭素二重結合を有する化合物が挙げられる。

より具体的には、1個以上3個以下（好ましくは3個）のフッ素原子が導入されたエチレン、1個以上5個以下のフッ素原子が導入されたプロペン、

1個以上7個以下のフッ素原子が導入されたブテン、1個以上9個以下のフッ素原子が導入されたペンテン、1個以上11個以下のフッ素原子が導入されたヘキセン、1個以上5個以下のフッ素原子が導入されたシクロブテン、1個以上7個以下のフッ素原子が導入されたシクロペンテン、1個以上9個以下のフッ素原子が導入されたシクロヘキセン等が挙げられる。

これらのHFOの中では、好ましくはプロペンのフッ化物、より好ましくは3個以上5個以下のフッ素原子が導入されたプロペン、更に好ましくは4個のフッ素原子が導入されたプロペンである。

[0016] 前記HFOの好適な例としては、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (R1225ye)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234yf)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234ze)、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234ye)、1, 1, 2-トリフルオロエチレン (R1123)、シス-1, 2-ジフルオロエチレン (R1132(Z))、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (R1132(E))、(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (R1336mzz(Z)) 等が挙げられる。これらのHFOの中では好ましくはR1234yf、R1234ze、R1123及びR1132(E) からなる群より選ばれる1種以上である。

これらのHFOは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ここで、HFOを2種以上組み合わせ用いる場合としては、例えば、R1234yfとR1234zeとの組み合わせが挙げられる。

[0017] 前記混合冷媒が含有するHFO中、前記プロペンのフッ化物の含有量は、HFO全量(100質量%)基準で、好ましくは50質量%以上100質量%以下、より好ましくは70質量%以上100質量%以下、更に好ましくは90質量%以上100質量%以下であり、より更に好ましくは100質量%である。

また、前記混合冷媒が含有するHFOとしては、R1234yf及びR1234zeの少なくとも一方を含むことが好ましい。前記混合冷媒が含有す

るHFO中、R1234yf及びR1234zeの含有量は、HFO全量（100質量%）基準で、好ましくは50質量%以上100質量%以下、より好ましくは70質量%以上100質量%以下、更に好ましくは90質量%以上100質量%以下であり、より更に好ましくは100質量%である。

[0018] 前記混合冷媒は、前述のようにフッ化炭化水素化合物と二酸化炭素とを含むものであるが、更にその他の冷媒を含有するものであってもよい。当該その他の冷媒としては、好ましくは二酸化炭素以外の自然系冷媒が挙げられる。

[0019] （二酸化炭素以外の自然系冷媒）

二酸化炭素以外の自然系冷媒としては、炭化水素系冷媒（HC）及びアンモニアからなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。これらの自然系冷媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記炭化水素系冷媒としては、好ましくは炭素数1以上8以下の炭化水素、より好ましくは炭素数1以上5以下の炭化水素、更に好ましくは炭素数3以上5以下の炭化水素である。炭素数が8以下であると、冷媒の沸点が高くなり過ぎず冷媒として好ましい。該炭化水素系冷媒としては、メタン、エタン、エチレン、プロパン（R290）、シクロプロパン、プロピレン、n-ブタン、イソブタン（R600a）、2-メチルブタン、n-ペンタン、イソペンタン、及びシクロペンタンイソブタンからなる群より選ばれる1種以上が挙げられ、これらの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0020] （混合冷媒の混合比率）

前記混合冷媒は、前述のように、地球温暖化係数が低いものとする観点から、二酸化炭素を含有することを要する。

混合冷媒中における二酸化炭素の含有量は、前記混合冷媒の全量基準で50質量%以上であることが好ましく、75質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、また、97質量%以下であることが好ましい。

一方、上記フッ化炭化水素化合物の含有量は、熱安定性の観点から、前記混合冷媒の全量基準で25質量%未満であることを要し、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、また、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。

[0021] [冷凍機油]

前記冷凍機油は、ポリビニルエーテル類（以下、「PVE」ともいう。）及びポリアルキレングリコール類（以下、「PAG」ともいう。）からなる群より選ばれる1種以上を含む基油を含有するものである。

より良好な安定性を得る観点から、基油の含有量は、当該冷凍機油の全量100質量%基準で、好ましくは90質量%以上100質量%以下、より好ましくは95質量%以上100質量%以下、更に好ましくは97質量%以上100質量%以下、より更に好ましくは98質量%以上100質量%以下である。

[0022] <基油>

前記冷凍機油が含有する基油は、ポリビニルエーテル類（PVE）及びポリアルキレングリコール類（PAG）からなる群より選ばれる1種以上を含む基油である。

当該基油としては、より良好な熱安定性を得る観点から、PVEからなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

冷媒溶解性をより良好にする観点から、当該基油の全量100質量%中、PVE及びPAGからなる群より選ばれる1種以上の含有量は、好ましくは80質量%以上100質量%以下、より好ましくは90質量%以上100質量%以下、更に好ましくは95質量%以上100質量%以下、より更に好ましくは98質量%以上100質量%以下である。また、当該基油の全量100質量%中、PAGの含有量は、好ましくは80質量%以上100質量%以下、より好ましくは90質量%以上100質量%以下、更に好ましくは95質量%以上100質量%以下、より更に好ましくは98質量%以上100質量%

量％以下である

以下、当該基油が含有するPVE、PAGについて順次説明する。

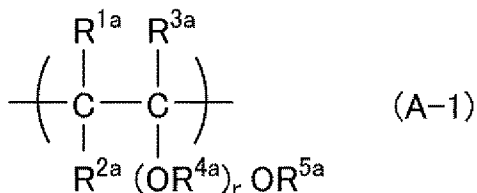
[0023] (ポリビニルエーテル類(PVE))

前記ポリビニルエーテル類(PVE)としては、ビニルエーテルに由来する構成単位を1種以上有する重合体が挙げられる。なお、前記基油中に当該PVEが含まれる場合、前記基油は、当該PVEを、単独で含有してもよく又は2種以上を組み合わせせて含有してもよい。

当該PVEの中でも、より良好な安定性を得る観点から、ビニルエーテルに由来する構成単位を1種以上有し、側鎖に炭素数1以上4以下のアルキル基を有する重合体が好ましい。

[0024] 当該PVEの中でも、次の一般式(A-1)で表される構成単位を1種以上有する重合体(A1)であることが好ましい。

[0025] [化1]



[0026] 一般式(A-1)中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上8以下の炭化水素基を示す。 R^{4a} は、炭素数2以上10以下の2価の炭化水素基を示す。 R^{5a} は、炭素数1以上10以下の炭化水素基を示す。

一般式(A-1)中、 r は、 OR^{4a} で表される単位の数値の平均値であって、0以上10以下の数値を示すが、好ましくは0以上5以下の数値、より好ましくは0以上3以下の数値、更に好ましくは0である。

なお、一般式(A-1)中に OR^{4a} が複数存在する場合(すなわち、 r が2以上の数値の場合)、複数の OR^{4a} は、それぞれ同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。

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

。

[0027] R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} として選択し得る炭素数1以上8以下の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基等のアリールアルキル基；等が挙げられる。

なお、本明細書において、「各種XXX基」との表現にて、XXX基として考えられるすべての異性体を包含している。例えば、「各種アルキル基」とは「直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基」を表し、例えば、「各種プロピル基」であれば、「*n*-プロピル基、イソプロピル基」等の各種プロピル基を表し、また、「各種ブチル基」であれば、「*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基」等の各種ブチル基を表す。

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

[0028] R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} としては、それぞれ独立に、好ましくは水素原子又は炭素数1以上8以下のアルキル基、より好ましくは水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基、更に好ましくは水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基、より更に好ましくは水素原子又は炭素数1以上3以下のアルキル基である。

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

[0029] R^{4a} として選択し得る炭素数2以上10以下の2価の炭化水素基としては、例えば、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、各

種ブチレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種ヘプチレン基、各種オクチレン基、各種ノニレン基、各種デシレン基等の2価の脂肪族基；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン等の脂環式化合物の2価の残基である脂環式基；各種フェニレン基、各種メチルフェニレン基、各種エチルフェニレン基、各種ジメチルフェニレン基、各種ナフチレン等の2価の芳香族基；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等のアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分とにそれぞれ1価の結合部位を有する2価のアルキル芳香族基；キシレン、ジエチルベンゼン等のポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有する2価のアルキル芳香族基；等が挙げられる。

R^{4a} として選択し得る当該炭化水素基の炭素数としては、好ましくは2以上8以下、より好ましくは2以上6以下、更に好ましくは2以上4以下である。

R^{4a} としては、好ましくは炭素数2以上10以下の2価の脂肪族基、好ましくは炭素数2以上6以下の2価の脂肪族基、更に好ましくは炭素数2以上4以下の2価の脂肪族基である。

[0030] R^{5a} として選択し得る炭素数1以上10以下の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基等のアリールアルキル基；等が挙げられる。

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

[0031] R^{5a} としては、安定性をより向上させる観点から、好ましくは炭素数1以上6以下のアルキル基、より好ましくは炭素数1以上4以下のアルキル基である。

[0032] 本発明の一態様において、重合体(A1)は、 R^{5a} がエチル基である構成単位($\alpha 1$)を有することが好ましい。

構成単位($\alpha 1$)の含有量としては、冷媒溶解性をより向上させる観点から、重合体(A1)が有する末端構成単位以外の構成単位の全量(100質量%)基準で、好ましくは60質量%以上100質量%以下、より好ましくは70質量%以上100質量%以下、更に好ましくは80質量%以上100質量%以下、より更に好ましくは85質量%以上100質量%以下、より更に好ましくは90質量%以上100質量%以下である。

[0033] 重合体(A1)中、一般式(A-1)で表される構成単位の単位数(重合度数)としては、前記基油(P)の水酸基価が15mg KOH/g以下の範囲に属するように適宜設定すればよい。

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

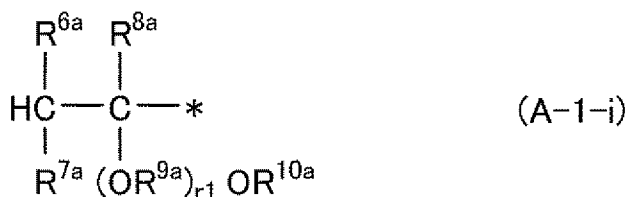
なお、当該共重合体の共重合の態様としては、特に制限はなく、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよく、又はグラフト共重合体であってもよい。

[0034] 重合体(A1)の末端部分には、飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、アミド、ニトリル等に由来する1価の基を導入してもよい。

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

[0035]

[化2]



[0036] 一般式 (A-1-i) 中、*は一般式 (A-1) で表される構成単位中の炭素原子との結合位置を示す。

一般式 (A-1-i) 中、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及び R^{8a} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 以上 8 以下の炭化水素基を示し、好ましくは水素原子又は炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基、より好ましくは水素原子又は炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、更に好ましくは水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基である。

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

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

[0037] 一般式 (A-1-i) 中、 R^{9a} は、炭素数 2 以上 10 以下の 2 価の炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 2 以上 8 以下の 2 価の炭化水素基、より好ましくは炭素数 2 以上 6 以下の 2 価の炭化水素基、更に好ましくは炭素数 2 以上 4 以下の 2 価の脂肪族基である。

一般式 (A-1-i) 中、 $r1$ は、 OR^{9a} で表される単位の数値の平均値であって、0 以上 10 以下の数値を示すが、好ましくは 0 以上 5 以下の数値、より好ましくは 0 以上 3 以下の数値、更に好ましくは 0 である。

なお、一般式 (A-1-i) 中に OR^{9a} が複数存在する場合（すなわち、 $r1$ が 2 以上の数値の場合）、複数の OR^{9a} は、同一であってもよく、異なってもよい。

また、 $r1$ が 0 である場合、一般式 (A-1-i) 中の炭素原子 (C) と $-OR^{10a}$ との結合は単結合であり、当該炭素原子 (C) と $-OR^{10a}$ とは直

接結合する。

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

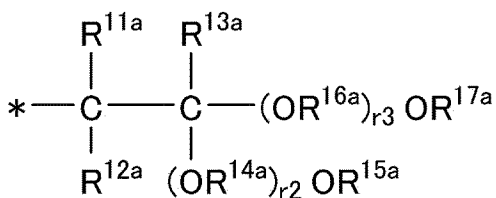
[0039] 一般式(A-1-i)中、 R^{10a} は、炭素数1以上10以下の炭化水素基を示し、好ましくは炭素数1以上8以下の炭化水素基、より好ましくは炭素数1以上8以下のアルキル基である。

なお、 R^{10a} としては、一般式(A-1-i)中の r_1 が0である場合には、更に好ましくは炭素数1以上6以下のアルキル基であり、 r_1 が1以上である場合には、更に好ましくは炭素数1以上4以下のアルキル基である。

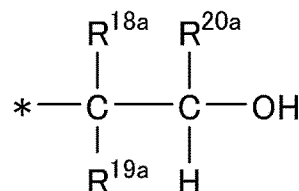
R^{10a} として選択し得る炭素数1以上10以下の炭化水素基としては、一般式(A-1)中の R^{5a} として選択し得る炭素数1以上10以下の炭化水素基として列挙したものと同一ものが挙げられる。

[0040] また、重合体(A1)において、一方の末端が一般式(A-1-i)で表される基であり、他方の末端が、一般式(A-1-i)で表される基、下記一般式(A-1-ii)で表される基、下記一般式(A-1-iii)で表される基、及びオレフィン性不飽和結合を有する基からなる群より選ばれる1種であることが好ましい。

[0041] [化3]



(A-1-ii)



(A-1-iii)

[0042] 一般式(A-1-ii)及び(A-1-iii)中、 R^{11a} 、 R^{12a} 、 R^{13a} 、 R^{18a} 、 R^{19a} 、及び R^{20a} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上8以下の炭化水素基を示し、好ましくは水素原子又は炭素数1以上6以下の炭化水素基、より好ましくは水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基、

更に好ましくは水素原子又は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基である。R^{11a}、R^{12a}、R^{13a}、R^{18a}、R^{19a}、及び R^{20a}は、それぞれ同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。

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

[0043] 一般式 (A-1-ii) 中、R^{14a}及び R^{16a}は、それぞれ独立に、炭素数 2 以上 10 以下の 2 価の炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 2 以上 6 以下の 2 価の炭化水素基、より好ましくは炭素数 2 以上 4 以下の 2 価の脂肪族基である。R^{14a}及び R^{16a}として選択し得る 2 価の炭化水素基としては、一般式 (A-1) 中の R^{4a}として選択し得る 2 価の炭化水素基と同一ものが挙げられる。

[0044] 一般式 (A-1-ii) 中、r₂及び r₃は、それぞれ OR^{14a}及び OR^{16a}で表される単位の数値の平均値であって、それぞれ独立に、0 以上 10 以下の数値を示し、好ましくは 0 以上 5 以下の数値、より好ましくは 0 以上 3 以下の数値、更に好ましくは 0 である。

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

また、r₂が 0 である場合、一般式 (A-1-ii) 中の炭素原子 (C) と -OR^{15a}との結合は単結合であり、当該炭素原子 (C) と -OR^{15a}とは直接結合する。同様に、r₃が 0 である場合、一般式 (A-1-ii) 中の炭素原子 (C) と -OR^{17a}との結合は単結合であり、当該炭素原子 (C) と -OR^{17a}とは直接結合する。

[0045] 一般式 (A-1-ii) 中、R^{15a}及び R^{17a}は、それぞれ独立に、炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 1 以上 8 以下の炭化水素基、より好ましくは炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基である。

なお、 R^{15a} としては、 r_2 が0である場合には、更に好ましくは炭素数1以上6以下のアルキル基であり、 r_2 が1以上である場合には、更に好ましくは炭素数1以上4以下のアルキル基である。同様に、 R^{17a} としては、 r_3 が0である場合には、更に好ましくは炭素数1以上6以下のアルキル基であり、 r_3 が1以上である場合には、更に好ましくは炭素数1以上4以下のアルキル基である。

[0046] (ポリアルキレングリコール類 (PAG))

前記ポリアルキレングリコール類 (PAG) としては、次の一般式 (B-1) で表される化合物 (B1) であることが好ましい。なお、前記基油中に当該PAGが含まれる場合、前記基油は、当該PAGを、単独で含有してもよく又は2種以上を組み合わせ含有してもよい。



[0047] 一般式 (B-1) 中、 R^{1b} は、水素原子、炭素数1以上10以下の1価の炭化水素基、炭素数2以上10以下のアシル基、炭素数1以上10以下の2価以上6価以下の炭化水素基、又は置換若しくは無置換の環形成原子数3以上10以下の複素環基を示す。

R^{2b} は、炭素数2以上4以下のアルキレン基を示す。

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

[0048] 一般式 (B-1) 中、 n は、1以上6以下の整数であり、好ましくは1以上4以下の整数、より好ましくは1以上3以下の整数、更に好ましくは1である。

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

一般式 (B-1) 中、 m は、 OR^{2b} で表される単位の数 of 平均値であって

、1以上の数を示し、好ましくは $m \times n$ の平均値が6以上80以下となる数である。なお、当該 m の値は、特に制限はなく、好ましくは $m \times n$ の平均値が前述した範囲を満たす数である。

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

[0049] R^{1b} 及び R^{3b} として選択し得る前記1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基等のアリールアルキル基；等が挙げられる。

当該1価の炭化水素基の炭素数としては、好ましくは1以上10以下、より好ましくは1以上6以下、更に好ましくは1以上3以下である。

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

なお、当該アシル基の炭素数としては、好ましくは2以上10以下、より好ましくは2以上8以下、更に好ましくは2以上6以下である。

[0051] R^{1b} として選択し得る前記2価以上6価以下の炭化水素基としては、例えば、前述の R^{1b} として選択し得る1価の炭化水素基から、更に水素原子を1個以上5個以下除いた残基や、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペン

タエリスリトール、ソルビトール、1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサン等の多価アルコールから水酸基を除いた残基等が挙げられる。

なお、当該2価以上6価以下の炭化水素基の炭素数としては、好ましくは2以上10以下、より好ましくは2以上8以下、更に好ましくは2以上6以下である。

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

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

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

[0053] また、 R^{1b} 及び R^{3b} として選択し得る前記複素環基は、置換基を有していてもよく、当該置換基が一般式(B-1)中の酸素原子と結合していてもよい。当該置換基としては、前述のとおりであるが、好ましくは炭素数1以上6以下のアルキル基、より好ましくは炭素数1以上4以下のアルキル基、更に好ましくは炭素数1以上3以下のアルキル基である。

なお、当該複素環基の環形成原子数としては、前記混合冷媒との熱安定性の観点から、好ましくは3以上10以下、より好ましくは3以上8以下、更

に好ましくは3以上6以下である。

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

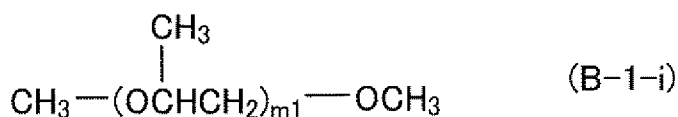
なお、 R^{2b} が複数存在する場合、複数の R^{2b} は、それぞれ同一であってもよく、2種以上のアルキレン基の組み合わせであってもよい。

これらのアルキレン基中、 R^{2b} としては、好ましくはプロピレン基 ($-CH(CH_3)CH_2-$) である。

[0055] なお、一般式 (B-1) で表される化合物 (B1) 中、オキシプロピレン単位 ($-OCH(CH_3)CH_2-$) の含有量は、化合物 (B1) 中のオキシアルキレン単位 (OR^{2b}) の全量 (100モル%) 基準で、好ましくは50モル%以上100モル%以下、より好ましくは65モル%以上100モル%以下、更に好ましくは80モル%以上100モル%以下である。

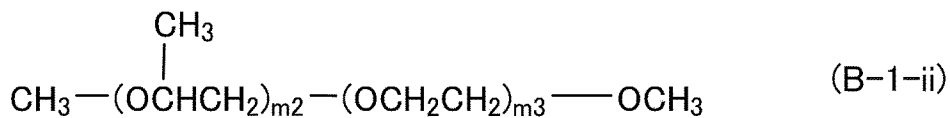
[0056] 化合物 (B1) の中でも、下記一般式 (B-1-i) で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、下記一般式 (B-1-ii) で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、下記一般式 (B-1-iii) で表されるポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、及びポリオキシプロピレングリコールジアセテートからなる群より選ばれる1種以上が好ましい。

[0057] [化4]



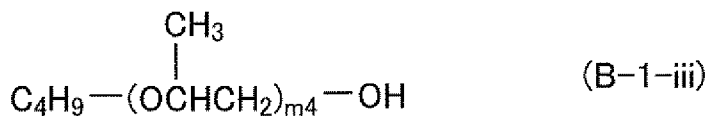
[0058] 一般式 (B-1-i) 中、 m_1 は、オキシプロピレン単位の数値の平均値であって、1 以上の数値を示し、好ましくは 6 以上 80 以下の数値である。

[0059] [化5]



[0060] 一般式 (B-1-ii) 中、 m_2 及び m_3 は、それぞれオキシプロピレン単位及びオキシエチレン単位の数値の平均値であって、それぞれ独立に、1 以上の数値を示し、好ましくは $m_2 + m_3$ の値が 6 以上 80 以下となる数値である。

[0061] [化6]



[0062] 一般式 (B-1-iii) 中、 m_4 は、オキシプロピレン単位の数値の平均値であって、1 以上の数値を示し、好ましくは 6 以上 80 以下の数値である。

[0063] なお、一般式 (B-1-i) 中の m_1 、一般式 (B-1-ii) 中の m_2 及び m_3 、並びに一般式 (B-1-iii) 中の m_4 は、前記基油 (P) の水酸基価が 15 mg KOH/g 以下の範囲に属するように適宜設定される値であり、当該水酸基価が所定の範囲内に属するように調整されていれば、特に制限はなく、それぞれ、好ましくは前述した範囲を満たす数値である。

[0064] 前述の PVE 及び PAG、並びに後述する POE の数平均分子量 (M_n) は、それぞれ独立に、好ましくは 300 以上 3,000 以下である。

当該数平均分子量 (M_n) が 300 以上であると、潤滑性及びシール性が良好となる。一方、当該数平均分子量 (M_n) が 3,000 以下であると、混合冷媒との相溶性が良好となる。

このような観点から、PVE 及び PAG、並びに後述する POE の数平均分子量 (M_n) は、それぞれ独立に、より好ましくは 350 以上、更に好ましくは 400 以上であり、そして、より好ましくは 2,800 以下、更に好ましくは 2,500 以下、より更に好ましくは 2,000 以下、より更に好ましくは 1,500 以下である。

なお、当該数平均分子量（ M_n ）は、後述する実施例に記載の方法により測定される値である。

[0065] （その他の基油）

前記基油は、本発明の効果を損なわない範囲において、PVE及びPAGからなる群より選ばれる1種以上の基油に加えて、更にその他の基油を含有してもよい。

当該その他の基油としては、例えば、鉱油又は前述のPVE、PAGには該当しない、ポリオールエステル類（POE）、ポリエステル類、ポリカーボネート類、 α -オレフィンオリゴマーの水素化物、脂環式炭化水素化合物、及びアルキル化芳香族炭化水素化合物等のその他の合成油；又は鉱油；などが挙げられる。

[0066] 前記ポリオールエステル類（POE）としては、例えば、ジオール又はポリオールと脂肪酸とのエステルが挙げられる。前記基油中に当該POEが含まれる場合、前記基油は、当該POEを、単独で含有してもよく又は2種以上を組み合わせ含有してもよい。

当該POEの中でも、ジオール又は水酸基の数が3以上20以下のポリオールと炭素数3以上20以下の脂肪酸とのエステルが好ましい。

[0067] 前記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

[0068] 前記ポリオールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジー（トリメチロールプロパン）、ト

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

これらポリオールの中でも、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジー（トリメチロールプロパン）、トリー（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジー（ペンタエリスリトール）、トリー（ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールが好ましい。

[0069] 前記脂肪酸の炭素数としては、好ましくは3以上、より好ましくは4以上であり、そして、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは9以下である。

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

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

[0070] 前記脂肪酸としては、例えば、イソ酪酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサ

ン酸、オレイン酸等の直鎖状脂肪酸又は分岐状脂肪酸、又は α 炭素原子が4級であるいわゆるネオ酸等が挙げられる。

前記脂肪酸としては、好ましくは、イソ酪酸、吉草酸（*n*－ペンタン酸）、カプロン酸（*n*－ヘキサン酸）、エナント酸（*n*－ヘプタン酸）、カプリル酸（*n*－オクタン酸）、ペラルゴン酸（*n*－ノナン酸）、カプリン酸（*n*－デカン酸）、オレイン酸（*cis*－9－オクタデセン酸）、イソペンタン酸（3－メチルブタン酸）、2－メチルヘキサン酸、2－エチルペンタン酸、2－エチルヘキサン酸、及び3，5，5－トリメチルヘキサン酸からなる群より選ばれる1種以上である。

[0071] POEとしては、ポリオール全ての水酸基がエステル化されずに残った部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、又は、当該部分エステルと当該完全エステルとの混合物であってもよく、好ましくは完全エステルである。

[0072] POEの中でも、より加水分解安定性に優れるとの観点から、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジー（トリメチロールプロパン）、トリー（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジー（ペンタエリスリトール）、トリー（ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールのエステルが好ましく、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトールのエステル、及びジー（ペンタエリスリトール）のエステルがより好ましく、更に前記混合冷媒との相溶性及び加水分解安定性が更に優れるとの観点から、ペンタエリスリトールのエステル及びジー（ペンタエリスリトール）のエステルが更に好ましい。

[0073] POEの好適な一態様としては、例えば、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2－メチルヘキサン酸、2－エチルペンタン酸、2－エチルヘキサン酸、及び3，5，5－トリメチルヘキサン酸からなる群より選ばれる

1 種以上の脂肪酸とネオペンチルグリコールとのジエステル；イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸からなる群より選ばれる1 種以上の脂肪酸とトリメチロールエタンとのトリエステル；イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸からなる群より選ばれる1 種以上の脂肪酸とトリメチロールプロパンとのトリエステル；イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸からなる群より選ばれる1 種以上の脂肪酸とトリメチロールブタンとのトリエステル；イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸からなる群より選ばれる1 種以上の脂肪酸とペンタエリスリトールとのテトラエステル；等が好ましい。

[0074] POEの一態様としては、ポリオールと2 種以上の混合脂肪酸とのエステルが好ましく、水酸基数が2 以上20 以下のポリオールと2 種以上の炭素数3 以上20 以下の混合脂肪酸とのエステルがより好ましい。

当該2 種以上の混合脂肪酸の例としては、好ましくは炭素数4 以上9 以下の脂肪酸からなる群より選ばれる2 種以上の脂肪酸を組み合わせた混合脂肪酸、より好ましくは炭素数8 及び9 の脂肪酸を組み合わせた混合脂肪酸、炭素数5 及び9 の脂肪酸を組み合わせた混合脂肪酸並びに炭素数4、5 及び9 の脂肪酸を組み合わせた混合脂肪酸からなる群より選ばれる1 種以上の混合脂肪酸、更に好ましくは炭素数8 及び9 の脂肪酸を組み合わせた混合脂肪酸

が挙げられる。

なお、2種以上の脂肪酸とのエステルである場合、当該エステルは1種の脂肪酸とポリオールとのエステルを2種以上混合したものであってもよい。

[0075] 前記鉱油としては、例えば、パラフィン系原油、中間基系原油、若しくはナフテン系原油等の原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき；溶剤抽出又は水素化分解；溶剤脱ろう又は接触脱ろう；水素化精製；等のうちの1つ以上の処理を行って精製した油、鉱油系ワックスを異性化することによって製造される油、又はフィッシュアトロプシュプロセス等を有するGTLプロセスにおける残渣WAX（ガストゥリキッド ワックス）を水素化異性化脱ろうすることによって製造される油等が挙げられる。

前述のその他の基油として用いることができる合成油及び鉱油は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0076] 前記基油が前記その他の基油を含有する場合、前述の冷媒溶解性の観点から、当該その他の基油の含有量は、前記基油の全量100質量%中、好ましくは0質量%超10質量%以下、より好ましくは0質量%超5質量%以下、更に好ましくは0質量%超2質量%以下である。

[0077] 前記冷凍機油中、前記基油の含有量は、前記冷凍機油全量（100質量%）基準で、好ましくは90質量%以上100質量%以下、より好ましくは95質量%以上100質量%以下、更に好ましくは97質量%以上100質量%以下である。

[0078] （基油の性状）

前記基油の100℃における動粘度（以下、「100℃動粘度」ともいう。）は、好ましくは2.0 mm²/s以上50.0 mm²/s以下である。

当該動粘度が2.0 mm²/s以上であると、潤滑性及びシール性が良好となる。一方、当該動粘度が50.0 mm²/s以下であると、得られる冷凍機用組成物の省エネルギー性が良好となる。

このような観点から、当該基油の100℃動粘度は、好ましくは3.0 m

mm^2/s 以上、より好ましくは $4.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $5.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、そして、好ましくは $40.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $30.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $25.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より更に好ましくは $15.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。

また、基油の 40°C 動粘度（以下、「 40°C 動粘度」ともいう。）は、好ましくは $10.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $20.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $25.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、そして、好ましくは $250.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $200.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $150.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より更に好ましくは $120.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。

なお、当該基油の 100°C 動粘度及び 40°C 動粘度は、後述する実施例に記載の方法により測定される値である。

[0079] 前記基油の水酸基価は、熱安定性向上の観点から、好ましくは 30 mg KOH/g 以下、より好ましくは 25 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 20 mg KOH/g 以下、より更に好ましくは 15 mg KOH/g 以下、更になお好ましくは 10 mg KOH/g 以下、一層好ましくは 5 mg KOH/g 以下である。また、基油（A）の水酸基価は、通常、 0.1 mg KOH/g 以上である。

本明細書において、基油の水酸基価は、JIS K0070:1992に準拠して、中和滴定法により測定した値である。

[0080] 前記基油の引火点は、安全性の観点から、好ましくは 170°C 以上である。このような観点から、当該基油の引火点は、より好ましくは 180°C 以上、更に好ましくは 190°C 以上、より更に好ましくは 195°C 以上である。

また、当該基油の引火点について、その上限は特に制限はないが、例えば、 300°C 以下である。

なお、当該基油の引火点は、後述する実施例に記載の方法により測定される値である。

[0081] <その他添加剤>

前記冷凍機油は、前記基油に加えて、冷凍機油が含有していてもよい各種の添加剤（以下、「その他添加剤」ともいう。）を含有していてもよく、当該その他添加剤としては、例えば、酸化防止剤、油性向上剤、極圧剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、金属不活性化剤、防錆剤、及び消泡剤からなる群より選ばれる１種以上の添加剤が挙げられる。

前記冷凍機油が当該その他添加剤を含有する場合、効果及び経済性等の点から、当該その他の添加剤の合計含有量は、前記冷凍機油全量（１００質量％）基準で、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上、更に好ましくは０．３質量％以上であり、そして、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、更に好ましくは３質量％以下、より更に好ましくは２質量％以下である。

ただし、前記冷凍機油は当該その他添加剤を含有しなくてもよい。

[0082] 前記酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が挙げられる。

前記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、モノフェノール系酸化防止剤、ポリフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

前記モノフェノール系酸化防止剤としては、*n*-オクチル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、6-メチルヘプチル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のアルキル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート（アルキル基としては、炭素数４以上２０以下のもの、好ましくは炭素数８以上１８以下のものが挙げられる。）；2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール等の2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-アルキルフェノール（アルキル基の炭素数１以上４以下）；2, 4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*tert*-アミル-*p*-クレゾール等が挙げられる。

[0083] 前記ポリフェノール系酸化防止剤としては、4, 4' -メチレンビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -ビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -ビス (2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -イソプロピリデンビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス (4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2' -イソブチリデンビス (4, 6-ジメチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス (4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、4, 4' -チオビス (2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -チオビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2' -チオビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル) スルフィド、ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) スルフィド、チオジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 等が挙げられる。

[0084] 前記アミン系酸化防止剤としては、4, 4' -ジブチルジフェニルアミン、4, 4' -ジオクチルジフェニルアミン等のジアルキルジフェニルアミン；アルキルフェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン等のフェニル- α -ナフチルアミン類；N, N' -ジフェニル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

[0085] 前記冷凍機油は当該酸化防止剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を組み合わせで含有してもよい。

前記冷凍機油が当該酸化防止剤を含有する場合、当該酸化防止剤の含有量は、得られる冷凍機油の酸価の上昇が抑制され、高温での酸化安定性がより向上しやすくなる観点から、前記冷凍機油全量 (100質量%) 基準で、好

ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上である。そして、当該含有量は、含有量に見合った効果を発揮しやすくする観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0086] 前記油性向上剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪族飽和若しくは不飽和モノカルボン酸；ダイマー酸、水添ダイマー酸等の重合脂肪酸；リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシ脂肪酸；ラウリルアルコール、オレイルアルコール等の脂肪族飽和及び不飽和モノアルコール；ステアリルアミン、オレイルアミン等の脂肪族飽和若しくは不飽和モノアミン；ラウリン酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪族飽和若しくは不飽和モノカルボン酸アミド；グリセリン、ソルビトール等の多価アルコールと脂肪族飽和若しくは不飽和モノカルボン酸との部分エステル；等が挙げられる。

[0087] 前記冷凍機油は当該油性向上剤を1種単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせ含有してもよい。

前記冷凍機油が当該油性向上剤を含有する場合、当該油性向上剤の含有量は、前記冷凍機油全量（100質量%）基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

[0088] 前記極圧剤としては、例えば、リン系極圧剤が挙げられる。リン系極圧剤としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル又はこれらのアミン塩等が挙げられる。

リン酸エステルとしては、トリアリールホスフェート、トリアルキルホスフェート、モノアルキルジアリールホスフェート、ジアルキルモノアリールホスフェート、トリアルケニルホスフェート等が挙げられる。なお、当該極圧剤について述べる「アリール」は、芳香族環のみからなる官能基に限らず、アルキルアリール、及びアリールアルキルを含む概念である。

[0089] 前記リン酸エステルとしては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ベンジルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフエニルホスフェート、プロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジプロピルフェニルフェニルホスフェート、エチルフェニルジフェニルホスフェート、ジエチルフェニルフェニルホスフェート、トリエチルフェニルホスフェート、トリプロピルフェニルホスフェート、ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルフェニルホスフェート、トリブチルフェニルホスフェート等のトリアリールホスフェート；トリブチルホスフェート、エチルジブチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリデシルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリミリスチルホスフェート、トリパルミチルホスフェート、トリステアリルホスフェート等のアルキルホスフェート；エチルジフェニルホスフェート、トリオレイルホスフェート等が挙げられる。

[0090] 前記酸性リン酸エステルとしては、各種のアルキルアシッドホスフェート、ジアルキルアシッドホスフェート等が挙げられる。

前記亜リン酸エステルとしては、各種のトリアルキルホスファイト、トリアリールホスファイト、モノアルキルジアリールホスファイト、ジアルキルモノアリールホスファイト、トリアルケニルホスファイト等が挙げられる。

前記酸性亜リン酸エステルとしては、各種のジアルキルハイドロゲンホスファイト、ジアルケニルハイドロゲンホスファイト、ジアリールハイドロゲンホスファイト等が挙げられる。

また、前記リン系極圧剤としては、トリチオフェニルホスフェート等の硫黄原子を含有するリン酸エステル等であってもよい。なお、アミン塩としては、酸性リン酸エステル又は酸性亜リン酸エステルのアミン塩が挙げられる。アミン塩を形成するアミンは、1級、2級、又は3級アミンのいずれでもよい。

[0091] 前記冷凍機油は当該極圧剤を1種単独で含有してもよく、2種以上を組み

合わせて含有してもよい。

前記冷凍機油が当該極圧剤を含有する場合、当該極圧剤の含有量は、前記冷凍機油全量（100質量%）基準で、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

[0092] 前記酸捕捉剤としては、例えば、エポキシ化合物が挙げられる。エポキシ化合物としては、グリシジルエーテル化合物、シクロヘキセンオキシド、 α -オレフィンオキシド、エポキシ化大豆油等が挙げられるが、これらの中では、グリシジルエーテル化合物が好ましい。

前記グリシジルエーテル化合物としては、好ましくは炭素数3以上30以下、より好ましくは炭素数4以上24以下、更に好ましくは炭素数6以上16以下である脂肪族モノアルコール；炭素数3以上30以下、より好ましくは4以上24以下、更に好ましくは炭素数6以上16以下である脂肪族多価アルコール；又は水酸基を1個以上含有する芳香族化合物由来のグリシジルエーテルが挙げられる。脂肪族モノアルコール又は脂肪族多価アルコールは、直鎖状、分岐状若しくは環状のいずれのものでもよく、また、飽和若しくは不飽和のいずれのものでもよい。

なお、脂肪族多価アルコールの場合又は水酸基を2個以上含有する芳香族化合物の場合、冷凍機油の安定性及び水酸基価の上昇を抑える観点から、水酸基の全てがグリシジルエーテル化されていることが好ましい。

[0093] 前記グリシジルエーテル化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル等が挙げられる。当該グリシジルエーテル化合物としては、例えば、直鎖状、分岐状、若しくは環状の炭素数6以上16以下の飽和脂肪族モノアルコール由来のグリシジルエーテル（すなわち、アルキル基の炭素数が6以上16以下のアルキルグリシジルエーテル）が挙げられ、例えば、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、イソノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジル

エーテル、ラウリルグリシジルエーテル、ミリスチルグリシジルエーテルが挙げられる。

[0094] 前記冷凍機油は当該酸捕捉剤を1種単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせて含有してもよい。

前記冷凍機油が当該酸捕捉剤を含有する場合、当該酸捕捉剤の含有量は、高温での酸化安定性がより向上しやすくなる観点から、前記冷凍機油全量（100質量%）基準で、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.4質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上である。そして、当該含有量は、含有量に見合った効果を発揮しやすくする観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下である。

[0095] 前記酸素捕捉剤としては、例えば、4, 4'-チオビス（3-メチルー6-tert-ブチルフェノール）、ジフェニルスルフィド、ジオクチルジフェニルスルフィド、ジアルキルジフェニレンスルフィド、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、フェノチアジン、ベンゾチアピラン、チアピラン、チアントレン、ジベンゾチアピラン、ジフェニレンジスルフィド等の含硫黄芳香族化合物、各種オレフィン、ジエン、トリエン等の脂肪族不飽和化合物、二重結合を持ったテルペン類等が挙げられる。

[0096] 前記冷凍機油は当該酸素捕捉剤を1種単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせて含有してもよい。

前記冷凍機油が当該酸素捕捉剤を含有する場合、当該酸素捕捉剤の含有量は、前記冷凍機油全量（100質量%）基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下である。

[0097] 前記金属不活性化剤としては、例えば、N-[N, N'-ジアルキル（炭素数3以上12以下のアルキル基）アミノメチル] トリアゾール等の銅不活

性化剤を挙げることができる。

前記防錆剤としては、例えば、金属スルホネート、脂肪族アミン類、有機亜リン酸エステル、有機リン酸エステル、有機スルホン酸金属塩、有機リン酸金属塩、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等を挙げることができる。

前記消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン等のシリコーンオイル、ポリメタクリレート類等が挙げられる。

前記冷凍機油は、前記金属不活性化剤、前記防錆剤又は前記消泡剤を、それぞれ、1種単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせで含有してもよい。

前記冷凍機油が、前記金属不活性化剤、前記防錆剤又は前記消泡剤を含有する場合、各々の含有量は、冷凍機油全量（100質量%）基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下である。

[0098]（冷凍機油と混合冷媒の混合比率）

前記冷凍機用組成物中、前記冷凍機油と前記混合冷媒との含有量比（冷凍機油／混合冷媒）は、質量比で、好ましくは1／99以上99／1以下、より好ましくは1／99以上90／10以下、更に好ましくは5／95以上88／12以下、より更に好ましくは10／95以上60／40以下である。前記冷凍機油と前記混合冷媒との当該質量比を該範囲内とすると、潤滑性及び冷凍機における好適な冷凍能力を得ることができる。

また、前記冷凍機用組成物中、前記混合冷媒と前記冷凍機油との合計含有量は、当該冷凍機用組成物全量（100質量%）基準で、好ましくは90質量%以上100質量%以下、より好ましくは95質量%以上100質量%以下、更に好ましくは98質量%以上100質量%以下であり、そして、より更に好ましくは100質量%である。

[0099] [冷凍機油]

本実施形態に係る冷凍機油は、上記冷凍機用組成物において混合冷媒とともに用いられるものであって、その詳細は前述したものと同様である。

[0100] [冷凍機用組成物の製造方法]

前記冷凍機用組成物は、前記混合冷媒と、前記冷凍機油とを混合して得られる。すなわち、本発明の一態様に係る冷凍機用組成物の製造方法は、混合冷媒と、基油を含有する冷凍機油とを混合する工程を有する、冷凍機用組成物の製造方法であって、前記混合冷媒が、フッ化炭化水素化合物と、二酸化炭素とを含有し、前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で25質量%未満であり、前記基油が、ポリビニルエーテル類（PVE）及びポリアルキレングリコール類（PAG）からなる群より選ばれる1種以上を含む。

前記混合冷媒及び前記冷凍機油の詳細な説明は、前述したものと同様であるため、その説明は省略する。また、当該冷凍機用組成物中、前記混合冷媒と前記冷凍機油との合計含有量の好適範囲も前述したとおりである。

[0101] [冷凍機]

前記冷凍機用組成物は、冷凍機内部に充填して使用されるものである。

当該冷凍機としては、前記混合冷媒を用いる圧縮型冷凍機が好ましく、圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁等）及び蒸発器を備える冷凍サイクル、又は、圧縮機、凝縮器、膨張機構、乾燥器及び蒸発器を備える冷凍サイクルを有するものであることがより好ましい。

前記冷凍機用組成物は、例えば、圧縮機等に設けられる摺動部分を潤滑するために使用される。なお、当該摺動部分は、特に限定されない。

上記冷凍機を備えた機器としては、例えば、開放型カーエアコン、電動カーエアコン等のカーエアコン、ルームエアコン及びパッケージエアコン等の空調機、ガスヒートポンプ（GHP）、冷凍庫、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース等の冷凍システム、給湯機、床暖房等の給湯システム、暖房システム等が挙げられ、空調機に適用されることが好ましく、ルームエアコン、パ

ッケーエアコンに適用されることがより好ましい。

- [0102] また、前記冷凍機用組成物を冷凍機内部に充填して使用する場合、前記冷凍機油と前記混合冷媒との使用量比（冷凍機油／混合冷媒）は、質量比で、好ましくは $1/99$ 以上 $99/1$ 以下、より好ましくは $1/99$ 以上 $90/10$ 以下、更に好ましくは $5/95$ 以上 $88/12$ 以下、より更に好ましくは $10/95$ 以上 $60/40$ 以下である。

当該使用量の比は、装置内部に導入される混合冷媒及び冷凍機油の使用量の比であり、前記混合冷媒と前記冷凍機油とが完全に又は部分的に相溶している状態であるか否かは問わず、あくまで、各々が系内に導入される際の、それぞれの使用量に基づくものである。すなわち、前記冷凍機用組成物中の各成分量の比を指すものではない。

実施例

- [0103] 以下に、本発明を、実施例により、更に具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各成分及び各冷凍機用組成物の各物性は、以下に示す要領に従って求めた。

- [0104] [40℃動粘度]

JIS K2283:2000に準拠して測定した。

[酸価]

基油(A)のJIS K0070:1992に準拠して、中和滴定法により測定した。

[数平均分子量(M_n)]

基油(A)の数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)装置を用いて測定した。

GPCは、カラムとして東ソー株式会社製「TSK gel Super Multi pore HZ-M」2本を順次連結したものを、テトラヒドロフランを溶離液として、検出器に屈折率検出器(RI検出器)を用いて測定を行い、ポリスチレンを標準試料として数平均分子量(M_n)を求めた。

[0105] <熱安定性の評価方法>

オートクレーブ管に、実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 9 で調製した冷凍機用組成物（冷凍機油組成物／冷媒＝30 g／30 g、冷凍機用組成物中の水分含有量：500 質量 ppm、空気含有量：25 mL）、並びに鉄、銅、及びアルミニウムからなる金属触媒を充填し、温度 175℃の条件にて 14 日間保持後、油外観、析出物の有無及び触媒変色の有無を目視観察した。

なお、油外観は、ASTM 色で評価し、1.0 以下（L 1.0）と判断されるものを油外観が良好であると判断し、1.0 よりも大きい（L 1.5、L 2.0 等）と判断されるものを油外観が不良であると判断した。

また、熱安定性試験後、以下に説明する方法で、冷凍機油組成物の酸価を評価した。

（冷凍機油組成物の酸価の評価）

JIS K 2501：2003 に準じ、指示薬光度滴定法（左記 JIS 規格における付属書 1 参照）により測定した。

[0106] 各実施例及び各比較例で評価した冷凍機用組成物が含有する基油の物性を、下記表 1 に示す。

[0107] [表1]

表1		
基油		40℃動粘度 (mm ² /s)
PVE	ポリエチルビニルエーテル/ ポリイソブチルビニルエーテル共重合体 (質量比:9/1)	66.6
PAG	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル	108.1
POE	ペンタエリスリールとオクタン酸及びノナン酸とのエステル (オクタン酸/ノナン酸=1/1 (モル比))	66.2

[0108] [実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 9]

前記表 1 に示す基油を 100 質量%含有する冷凍機油及び下記表 2 に示す組成の混合冷媒を、それぞれ、下記表 2 に示す混合比率で混合した各冷凍機用組成物を調製し、前述の熱安定性を評価した。得られた結果を下記表 2 に示す。

[0109] [表2]

表2

	冷凍機油	冷媒混合比率 [質量%]		色相	酸価 (mgKOH/g)	触媒変色			スラッジ
		CO2	R1234yf			Fe	Cu	Al	
実施例1	PVE	95	5	L0.5	0.09	無	無	無	無
実施例2		90	10	L1.0	0.16	無	無	無	無
実施例3		85	15	L1.0	0.35	無	無	無	無
比較例1		75	25	L1.5	1.07	無	無	無	無
比較例2		50	50	L1.5	1.74	無	有	無	無
比較例3	POE	95	5	L1.0	0.05	有	有	無	無
比較例4		90	10	L1.5	0.05	有	有	無	無
比較例5		85	15	L1.5	0.08	有	有	無	無
比較例6		75	25	L2.0	0.18	有	有	無	無
比較例7		50	50	L2.5	1.29	有	有	無	無
実施例4	PAG	95	5	L0.5	0.02	無	無	無	無
実施例5		90	10	L0.5	0.04	無	無	無	無
実施例6		85	15	L0.5	0.06	無	無	無	無
比較例8		75	25	L1.0	0.52	無	無	無	無
比較例9		50	50	L1.0	0.83	無	無	無	無

[0110] 表2に示すとおり、実施例1～6の冷凍機用組成物は、二酸化炭素を含有し、地球温暖化係数が低いものでありながら、いずれも熱安定性が高いことが確認された。

これに対して、表2に示すように、比較例1、2、8及び9の冷凍機用組成物は、フッ化炭化水素化合物の含有量が25質量%以上であって、熱安定性試験後の色相が不良であったり、また酸価もより大きな値であった。

一方、冷凍機油の基油としてポリオールエーテル類を用いた比較例3～7の冷凍機用組成物では、熱安定性後の色相が不良であり、さらに鉄触媒と銅触媒に変色が確認された。

産業上の利用可能性

[0111] 前記本発明の一態様である冷凍機用組成物は、地球温暖化係数が低い冷媒である、二酸化炭素を含有する混合冷媒と、冷凍機油との混合物であって、熱安定性に優れているため、冷凍機用途として好適であり、例えば、混合冷

媒を用いる密閉型の圧縮型冷凍装置に用いる冷凍機用組成物としてより好適に使用できる。また、前記混合冷媒を含む冷凍機用組成物であるため、例えば、開放型カーエアコン、電動カーエアコン等のカーエアコン、ルームエアコン及びパッケージエアコン等の空調機、ガスヒートポンプ（GHP）、冷凍庫、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース等の冷凍システム、給湯機、床暖房等の給湯システム、暖房システム等にも好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 混合冷媒と、基油を含有する冷凍機油とを含む冷凍機用組成物であって、
- 前記混合冷媒が、フッ化炭化水素化合物と、二酸化炭素とを含有し、
- 前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で25質量%未満であり、
- 前記基油が、ポリビニルエーテル類、及びポリアルキレングリコール類からなる群より選択される1種以上を含有する、冷凍機用組成物。
- [請求項2] 前記二酸化炭素の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で50質量%以上97質量%以下である請求項1に記載の冷凍機用組成物。
- [請求項3] 前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で3質量%以上25質量%未満である請求項1又は2に記載の冷凍機用組成物。
- [請求項4] 前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で3質量%以上20質量%以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の冷凍機用組成物。
- [請求項5] 前記フッ化炭化水素化合物が、不飽和フッ化炭化水素化合物を70質量%以上100質量%以下含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の冷凍機用組成物。
- [請求項6] 前記ポリビニルエーテル類、及びポリアルキレングリコール類からなる群より選ばれる1種以上の含有量が、基油の全量基準で90質量%以上100質量%以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の冷凍機用組成物。
- [請求項7] 前記ポリアルキレングリコール類の含有量が、前記基油の全量基準で90質量%以上100質量%以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の冷凍機用組成物。

- [請求項8] 前記冷凍機用組成物中、前記混合冷媒と前記冷凍機油との合計含有量が、90質量%以上100質量%以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の冷凍機用組成物。
- [請求項9] フッ化炭化水素化合物と二酸化炭素とを含有し、フッ化炭化水素化合物の含有量が25質量%未満である混合冷媒に用いられる冷凍機油であって、
基油を含有し、
前記基油が、ポリビニルエーテル類、及びポリアルキレングリコール類からなる群より選択される1種以上を含有する、冷凍機油。
- [請求項10] 混合冷媒と、基油を含有する冷凍機油とを混合する工程を有する冷凍機用組成物の製造方法であって、
前記混合冷媒が、フッ化炭化水素化合物と、二酸化炭素とを含有し、
前記フッ化炭化水素化合物の含有量が、前記混合冷媒の全量基準で25質量%未満であり、前記基油が、ポリビニルエーテル類及びポリアルキレングリコール類からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の冷凍機用組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/003555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M 107/24(2006.01)i; **C09K 5/04**(2006.01)i; **C10M 107/34**(2006.01)i; **C10N 30/08**(2006.01)n; **C10N 40/30**(2006.01)n
FI: C10M107/24; C10M107/34; C09K5/04 E; C09K5/04 A; C10N30:08; C10N40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M; C10N; C09K5

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/146683 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 03 October 2013 (2013-10-03) examples 14-18, claims	1-10
Y	PIERANTOZZI, Mariano et al., Applied Sciences, 2020, 10, 2014, DOI: 10/3390/ app10062014 abstract, introduction, tables 2-3	1-10
Y	YAO, Xiaoyu et al., J. Chem. Thermodynamics, 2022, 178, 106978, DOI: 10.1016/ j.jct.2022.106978 abstract, introduction, table 3	1-10
A	JP 2012-513527 A (SHRIEVE CHEMICAL PRODUCTS, INC.) 14 June 2012 (2012-06-14) claims 16-17	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 April 2024

Date of mailing of the international search report

23 April 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/003555

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2013/146683	A1	03 October 2013	US	2015/0041704	A1
				examples 14-18, claims		
				US	2019/0062613	A1
				EP	2832836	A1
				CN	104145009	A
				KR	10-2014-0139527	A
				IN	7397DEN2014	A
				KR	10-2018-0077323	A
JP	2012-513527	A	14 June 2012	KR	10-2018-0115347	A

				US	2010/0205980	A1
				claims 16-17		
				US	2014/0245761	A1
				WO	2010/075046	A2
				EP	2367915	A1
				CN	102264877	A
				ES	2673993	T

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C10M 107/24(2006.01)i; C09K 5/04(2006.01)i; C10M 107/34(2006.01)i; C10N 30/08(2006.01)n;
C10N 40/30(2006.01)n
FI: C10M107/24; C10M107/34; C09K5/04 E; C09K5/04 A; C10N30:08; C10N40:30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C10M; C10N; C09K5

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/146683 A1（J X日鉱日石エネルギー株式会社）03.10.2013（2013-10-03） 実施例14-18，請求の範囲	1-10
Y	PIERANTOZZI, Mariano et al., Applied Sciences, 2020, 10, 2014, DOI: 10/3390/appl0062014 Abstract, Introduction, Tables 2-3	1-10
Y	YAO, Xiaoyu et al., J. Chem. Thermodynamics, 2022, 178, 106978, DOI: 10.1016/j.jct.2022.106978 Abstract, Introduction, Table 3	1-10
A	JP 2012-513527 A（シュリープ ケミカル プロダクツ インコーポレーテッド） 14.06.2012（2012-06-14） 請求項16-17	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.04.2024

国際調査報告の発送日

23.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

黒川 美陶 4V 3342

電話番号 03-3581-1101 内線 3461

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/003555

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2013/146683	A1	03.10.2013	US	2015/0041704	A1	
				Examples 14-18, Claims			
				US	2019/0062613	A1	
				EP	2832836	A1	
				CN	104145009	A	
				KR	10-2014-0139527	A	
				IN	7397DEN2014	A	
				KR	10-2018-0077323	A	
				KR	10-2018-0115347	A	

JP	2012-513527	A	14.06.2012	US	2010/0205980	A1	
				Claims 16-17			
				US	2014/0245761	A1	
				WO	2010/075046	A2	
				EP	2367915	A1	
				CN	102264877	A	
				ES	2673993	T	
