(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2018-165369
(P2018-165369A)
(43)公開日　平成30年10月25日(2018.10.25)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C10M 107/24	(2006.01)	C10M	107/24		4H104
C10M 107/34	(2006.01)	C10M	107/34		
C10M 105/38	(2006.01)	C10M	105/38		
C09K 5/04	(2006.01)	C09K	5/04	F	
F25B 1/00	(2006.01)	C09K	5/04	D	

審査請求 有　請求項の数 8　ＯＬ　（全 27 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-115440 (P2018-115440)
(22)出願日　平成30年6月18日 (2018.6.18)
(62)分割の表示　特願2014-147615 (P2014-147615)の分割
原出願日　平成26年7月18日 (2014.7.18)

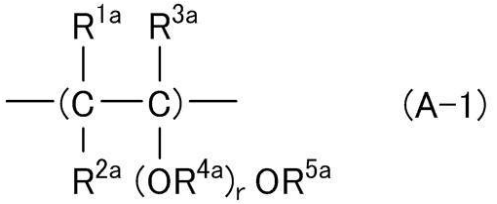
(71)出願人　000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目１番１号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(74)代理人　100153866
弁理士　滝沢　喜夫
(74)代理人　100158481
弁理士　石原　俊秀
(72)発明者　松本　知也
千葉県市原市姉崎海岸２４番地４

Ｆターム(参考)　4H104 BB34A BB41A CB02A CB14A EA01A EA02A EB08 EB09 EB10 EB11 EB13 LA04 LA11 PA20

(54)【発明の名称】冷凍機油組成物、及び冷凍装置

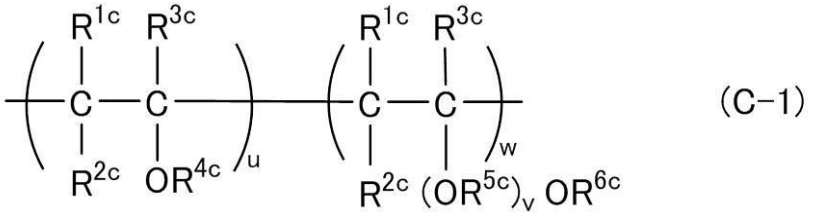
(57)【要約】
【課題】炭素数２の特定の原子を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒との相溶性に優れると共に、熱安定性にも優れた冷凍機油組成物、及び当該冷凍機油組成物と当該不飽和フッ化化合物を含む冷媒とを用いた冷凍装置を提供する。
【解決手段】一般式（Ｉ）：$C_2F_pR_{4-p}$
［式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又は硫黄原子を示し、ｐは１～３の整数である。］
で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒に用いる冷凍機油組成物であって、ポリビニルエーテル類、ポリアルキレングリコール類、ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体、及びポリオールエステル類から選ばれる１種以上からなり、１００℃における動粘度が２．００～５０．００mm^2／ｓであって、水酸基価が５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である基油（Ｐ）を含有する、冷凍機油組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉ）
$C_2F_pR_{4-p}$ （Ｉ）
［式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又は硫黄原子を示し、ｐは１～３の整数である。］
で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒に用いる冷凍機油組成物であって、
ポリビニルエーテル類、ポリアルキレングリコール類、ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体、及びポリオールエステル類から選ばれる１種以上からなり、１００℃における動粘度が２．００～５０．００ｍｍ^2／ｓであって、水酸基価が５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である基油（Ｐ）を含有する、冷凍機油組成物。
【請求項２】
前記ポリビニルエーテル類が、下記一般式（Ａ－１）で表される構成単位を１種以上有する重合体である、請求項１に記載の冷凍機油組成物。
【化１】

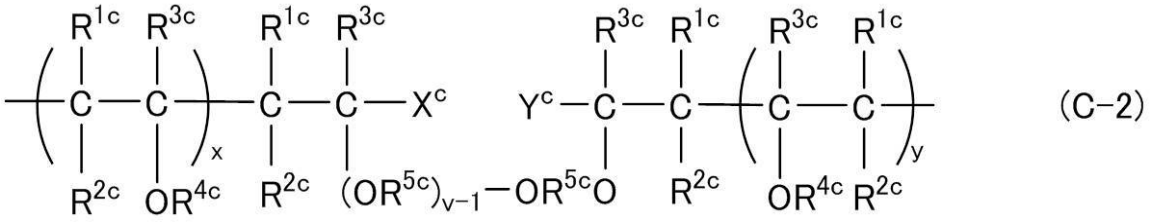


（上記式（Ａ－１）中、R^{1a}、R^{2a}、及びR^{3a}は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数１～８の炭化水素基を示す。R^{4a}は、炭素数２～１０の２価の炭化水素基を示す。R^{5a}は、炭素数１～１０の炭化水素基を示す。ｒは、０～１０の数を示す。）
【請求項３】
前記ポリビニルエーテル類が、側鎖に炭素数１～４のアルキル基を有する重合体である、請求項１又は２に記載の冷凍機油組成物。
【請求項４】
前記ポリアルキレングリコール類が、下記一般式（Ｂ－１）で表される重合体である、請求項１に記載の冷凍機油組成物。
$R^{1b}-[(OR^{2b})_m-OR^{3b}]_n$ （Ｂ－１）
（上記式（Ｂ－１）中、R^{1b}は、水素原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基、炭素数２～１０のアシル基、炭素数１～１０の２～６価の炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数３～１０の複素環基を示す。R^{2b}は、炭素数２～４のアルキレン基を示す。R^{3b}は、水素原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基、炭素数２～１０のアシル基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数３～１０の複素環基を示す。ｎは、１～６の整数であり、ｍは、１以上の数を示す。）
【請求項５】
前記ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体（Ｃ）が、下記一般式（Ｃ－１）又は（Ｃ－２）で表される共重合体である、請求項１に記載の冷凍機油組成物。

【化２】



(C-1)



(C-2)

（上記式（Ｃ－１）及び（Ｃ－２）中、Ｒ^{1c}、Ｒ^{2c}、及びＲ^{3c}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示す。Ｒ^{4c}は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の炭化水素基を示す。Ｒ^{5c}は、それぞれ独立に、炭素数２～４のアルキレン基を示す。Ｒ^{6c}は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、置換基もしくは無置換の環形成炭素数３～２０の脂環式基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２４の芳香族基、炭素数２～２０のアシル基、又は炭素数２～５０の酸素含有炭化水素基を示す。なお、Ｒ^{1c}、Ｒ^{2c}、Ｒ^{3c}、Ｒ^{4c}、Ｒ^{5c}、及びＲ^{6c}が複数ある場合には、それぞれが構成単位ごとに同一であってもよく、異なっていてもよい。

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

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

【請求項６】

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

【請求項７】

基油（Ｐ）の体積抵抗率が、０．０１（ＴΩ・ｍ）以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載の冷凍機油組成物。

【請求項８】

基油（Ｐ）の表面張力が、０．０２～０．０４（Ｎ／ｍ）である、請求項１～７のいずれか１項に記載の冷凍機油組成物。

【請求項９】

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

【請求項１０】

前記冷媒が、さらにハイドロフルオロカーボンを含む混合冷媒である、請求項１～９のいずれか１項に記載の冷凍機油組成物。

【請求項１１】

請求項１～１０のいずれか１項に記載の冷凍機油組成物と、下記一般式（Ｉ）

$C_2F_pR_{4-p}$ （Ｉ）

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

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

凍装置。
【請求項１２】
前記冷凍装置が、エアコン、ガスヒートポンプ、空調、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、給湯器、又は床暖房である、請求項１１に記載の冷凍装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、冷凍機油組成物、及び当該冷凍機油組成物を用いた冷凍装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
一般に、圧縮型冷凍装置は、少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁等）、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と冷凍機油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。
【０００３】
従来、冷凍装置用冷媒として、例えば、クロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）、ハイドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＣ）等が使用されてきた。しかしながら、これらの冷媒は、環境問題の原因となる塩素原子を含む化合物であるため、ハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）等の塩素原子を含有しない代替冷媒が検討されている。
このようなハイドロフルオロカーボンとしては、例えば、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（Ｒ１３４ａ）、ジフルオロメタン（Ｒ３２）、ペンタフルオロエタン（Ｒ１２５）、１，１，１－トリフルオロエタン（Ｒ１４３ａ）等の飽和フッ化炭化水素冷媒が注目されるようになり、例えば、カーエアコンシステムには、主にＲ１３４ａが使用されてきた。
【０００４】
しかしながら、このようなハイドロフルオロカーボンについても、地球温暖化の面で影響が懸念される。例えば、Ｒ１３４ａよりもさらに地球温暖化係数（ＧＷＰ）の低い代替冷媒が求められている。
特許文献１には、従来使用されてきたＲ１３４ａ等に比べて、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が小さく、地球温暖化への影響が少ない冷媒として、１，１，２－トリフルオロエチレン（Ｒ１１２３）を含む不飽和フッ化炭化水素冷媒が開示されている。
【０００５】
また、圧縮型冷凍装置においては、装置の種類にもよるが、一般的に、圧縮機内では高温となる一方、冷却器内では低温となるので、冷媒と冷凍機油の混合液体は、低温から高温まで幅広い温度範囲内で相分離することなく、冷凍装置内を循環することが必要である。もし、冷凍装置の運転中に、冷媒と冷凍機油との間で相分離が生じると、冷凍装置の寿命及び冷凍効率の著しい低下を招く。そのため、冷凍機油には、用いる冷媒に対する優れた相溶性が求められる。
さらに、冷凍機油は、圧縮型冷凍装置内に一旦充填されると交換が困難であるため、長期間の使用に対しても劣化を抑制し得る程度の優れた熱安定性も要求される。
【０００６】
例えば、特許文献２には、フッ化エーテル化合物等の特定の極性構造を有する冷媒に用いられる冷凍機油組成物として、特定の含酸素化合物を主成分として含む冷凍機用潤滑油組成物が開示されている。特許文献２には、当該冷凍機用潤滑油組成物は、フッ化エーテル化合物等の冷媒に対する相溶性に優れると共に、熱安定性も良好である結果が示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】ＷＯ２０１４／０５１１０８号
【特許文献２】特開２０１２－２５１１７０号公報

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
ところで、特許文献１には、１，１，２－トリフルオロエチレン（Ｒ１１２３）を含む冷媒に用いる冷凍機油として、含酸素系合成油、フッ素系潤滑油、鉱物油等の一般的に冷凍機油として使用されるものが列挙されている。
しかしながら、特許文献１では、上記冷媒の冷凍サイクル性能の検討はなされているものの、当該溶媒と冷凍機油との相溶性や、冷凍機油の熱安定性に関する検討は一切なされていない。
なお、特許文献２は、フッ化エーテル化合物等の冷媒に用いられる冷凍機用潤滑油組成物に関する文献であって、フッ化エーテル化合物には該当しないＲ１１２３等の冷媒を用いた場合の検討はなされていない。
【０００９】
本発明は、炭素数２の特定の原子を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒との相溶性に優れると共に、熱安定性にも優れた冷凍機油組成物、及び当該冷凍機油組成物と当該不飽和フッ化化合物を含む冷媒とを用いた冷凍装置を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、冷凍機油組成物中に含まれる基油として、特定の含酸素化合物から選択され、特定の性状を有する基油を用いることで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。
【００１１】
すなわち本発明の一態様としては、以下の［１］及び［２］が提供される。
［１］下記一般式（Ｉ）

$$C_2F_pR_{4-p} \qquad (I)$$

［式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又は硫黄原子を示し、ｐは１～３の整数である。］
で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒に用いる冷凍機油組成物であって、
ポリビニルエーテル類、ポリアルキレングリコール類、ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体、及びポリオールエステル類から選ばれる１種以上からなり、１００℃における動粘度が２．００～５０．００ｍｍ^2／ｓであって、水酸基価が５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である基油（Ｐ）を含有する、冷凍機油組成物。
［２］上記［１］に記載の冷凍機油組成物と、下記一般式（Ｉ）

$$C_2F_pR_{4-p} \qquad (I)$$

［式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又は硫黄原子を示し、ｐは１～３の整数である。］
で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒とを用いた、冷凍装置。
【発明の効果】
【００１２】
本発明の冷凍機油組成物は、炭素数２の特定の原子を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒との相溶性に優れると共に、熱安定性にも優れる。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
本明細書において、「炭化水素基」とは、炭素原子及び水素原子のみから構成されている基を意味する。「炭化水素基」には、直鎖又は分岐鎖から構成される「脂肪族基」、芳香性を有しない飽和又は不飽和の炭素環を１以上有する「脂環式基」、ベンゼン環等の芳香性を示す芳香環を１以上有する「芳香族基」も含まれる。

【００１４】
本明細書において、「環形成炭素数」とは、原子が環状に結合した構造の化合物の当該環自体を構成する原子のうちの炭素原子の数を表す。当該環が置換基によって置換される場合、置換基に含まれる炭素は環形成炭素数には含まない。
また、環形成原子数とは、原子が環状に結合した構造の化合物の当該環自体を構成する原子の数を表す。環を構成しない原子（例えば環を構成する原子の結合手を終端する水素原子）や、当該環が置換基によって置換される場合の置換基に含まれる原子は環形成原子数には含まない。
【００１５】
また、「置換もしくは無置換」との記載における置換基としては、炭素数１～１０（好ましくは１～６、より好ましくは１～３）のアルキル基；環形成炭素数３～１０（好ましくは３～８、より好ましくは５又は６）のシクロアルキル基；環形成炭素数６～１８（好ましくは６～１２）のアリール基；ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；アミノ基等が挙げられる。
これらの置換基は、さらに上述の任意の置換基により置換されていてもよい。
また、「置換もしくは無置換」との記載における「無置換」とは、これらの置換基で置換されておらず、水素原子が結合していることを意味する。
【００１６】
本発明の冷凍機油組成物は、前記一般式（Ｉ）で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒に用いられるものである。
はじめに、本発明の冷凍機油組成物が用いられる冷媒について説明する。
【００１７】
〔冷媒〕
本発明の冷凍機油組成物を用いる冷媒は、下記一般式（Ｉ）で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物（以下、「不飽和フッ化化合物（Ｉ）」ともいう）を含む。

$$C_2F_pR_{4-p} \qquad (I)$$

上記一般式（Ｉ）中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を示すが、環境面の観点から、水素原子が好ましい。また、ｐは１～３の整数であり、好ましくは２又は３である。
なお、Ｒが複数存在する場合、複数のＲは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。ただし、本発明の一態様においては、Ｒが複数存在する場合、複数のＲは、互いに同一であることが好ましい。
なお、当該不飽和フッ化化合物（Ｉ）は、単独で又は２種以上を併用してもよい。
【００１８】
不飽和フッ化化合物（Ｉ）は、炭素－炭素不飽和結合を１つ有し、且つフッ素原子を１～３個（好ましくは２又は３個）有する、フッ素含有エチレン系化合物である。
不飽和フッ化化合物（Ｉ）としては、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が低い冷媒とする観点から、モノフルオロエチレン（Ｒ１１４１）、１，１，２－トリフルオロエチレン（Ｒ１１２３）、１，１－ジフルオロエチレン（Ｒ１１３２ａ）、及び１，２－ジフルオロエチレン（Ｒ１１３２）から選ばれる１種以上が好ましく、１，１，２－トリフルオロエチレン（Ｒ１１２３）がより好ましい。
【００１９】
本発明の冷凍機油組成物を用いる冷媒中に含まれる不飽和フッ化化合物（Ｉ）の含有量は、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が低い冷媒とする観点から、冷媒の全量（１００質量％）基準で、好ましくは２０～１００質量％、より好ましくは３０～１００質量％、更に好ましくは４０～１００質量％、より更に好ましくは５０～１００質量％である。
なお、不飽和フッ化化合物（Ｉ）が、本発明で用いる冷媒の主成分であり、含有量が一番多い冷媒であることが好ましい。
【００２０】

本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒としては、必要に応じて、不飽和フッ化化合物（Ｉ）以外の冷媒を含有した混合冷媒としてもよい。
当該混合冷媒に含まれる不飽和フッ化化合物（Ｉ）以外の冷媒としては、例えば、ハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）、ハイドロクロロフルオロオレフィン（ＨＣＦＯ）、クロロフルオロオレフィン（ＣＦＯ）、炭化水素、CO_2等が挙げられる。
これらの中でも、冷凍サイクル性能させた冷媒とする観点、及び環境面の観点から、ハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）が好ましい。

【００２１】

（ハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ））

本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒として、ハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）を含んでもよい。
ＨＦＣは、熱サイクルシステムのサイクル性能を向上させる冷媒成分である。
ＨＦＣの炭素数としては、好ましくは１～５、より好ましくは１～３、更に好ましくは１～２、より更に好ましくは１である。なお、ＨＦＣは、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。

【００２２】

ＨＦＣとしては、例えば、ジフルオロメタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパン、ペンタフルオロブタン、ヘプタフルオロシクロペンタン等が挙げられる。
これらの中でも、オゾン層への影響が少なく、且つ地球温暖化への影響が小さいとの観点、並びに冷凍サイクル性能させた冷媒とする観点から、ジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）、１，１－ジフルオロエタン（ＨＦＣ－１５２ａ）、１，１，２，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４）、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）、及びペンタフルオロエタン（ＨＦＣ－１２５）から選ばれる１種以上が好ましく、ジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）、１，１，２，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４）、及び１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）から選ばれる１種以上がより好ましい。
なお、これらのＨＦＣは、単独で又は２種以上を併用してもよい。

【００２３】

本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒中に含まれるＨＦＣの含有量は、オゾン層への影響が少なく、且つ地球温暖化への影響が小さいとの観点、並びに冷凍サイクル性能させた冷媒とする観点から、冷媒の全量（１００質量％）基準で、好ましくは０～８０質量％、より好ましくは５～７０質量％、更に好ましくは１０～６０質量％、より更に好ましくは１５～５０質量％である。

【００２４】

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

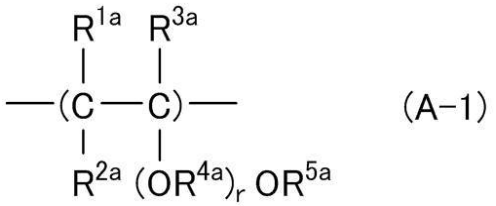
本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒として、ハイドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＯ）及びクロロフルオロオレフィン（ＣＦＯ）の少なくとも一方を含んでもよい。
ＨＣＦＯ及びＣＦＯは、燃焼性を抑え、基油との溶解性を向上させ得る冷媒成分である。
ＨＣＦＯ及びＣＦＯの炭素数としては、好ましくは１～６、より好ましくは２～５、更に好ましくは２～３である。なお、ＨＣＦＯ及びＣＦＯは、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。
また、オゾン層への影響が少なく、且つ地球温暖化への影響が小さいとの観点から、ＨＣＦＯが好ましい。

【００２５】

ＨＣＦＯとしては、例えば、ハイドロクロロフルオロプロペン、ハイドロクロロフルオ

ロエチレン等が挙げられる。
これらの中でも、冷凍サイクル性能の低下を抑えつつ、冷媒の燃焼性を充分に抑え得るとの観点から、１－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２２４ｙｄ）及び１－クロロ－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＣＦＯ－１１２２）から選ばれる１種以上が好ましい。
なお、これらのＨＣＦＯは、単独で又は２種以上を併用してもよい。
【００２６】
ＣＦＯとしては、例えば、クロロフルオロプロペン、クロロフルオロエチレン等が挙げられる。
これらの中でも、冷凍サイクル性能の低下を抑えつつ、冷媒の燃焼性を充分に抑え得るとの観点から、１，１－ジクロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＣＦＯ－１２１４ｙａ）及び１，２－ジクロロ－１，２－ジフルオロエチレン（ＣＦＯ－１１１２）から選ばれる１種以上が好ましい。
なお、これらのＣＦＯは、単独で又は２種以上を併用してもよい。
【００２７】
本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒中に含まれるＨＣＦＯ及びＣＦＯの合計含有量は、冷媒の全量（１００質量％）基準で、好ましくは０～６０質量％、より好ましくは０～５０質量％、更に好ましくは０～４０質量％、より更に好ましくは０～３０質量％である。
【００２８】
（炭化水素）
本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒として、炭化水素を含んでもよい。
冷媒として使用し得る炭化水素としては、例えば、プロパン、プロピレン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン等が挙げられ、炭素数３～５の炭化水素が好ましい。
なお、これらの炭化水素は、単独で又は２種以上を併用してもよい。
本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒中に含まれる炭化水素の含有量は、冷媒の全量（１００質量％）基準で、好ましくは０～３０質量％、より好ましくは０～１０質量％である。
【００２９】
（CO_2）
本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒として、CO_2を含んでもよい。
本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒中に含まれるCO_2の含有量は、冷媒の全量（１００質量％）基準で、好ましくは０～２０質量％、より好ましくは０～１０質量％、更に好ましくは０～５質量％である。
【００３０】
本発明の一態様の冷凍機油組成物を用いる冷媒の地球温暖化係数（ＧＷＰ）としては、好ましくは１３００以下、より好ましくは５００以下、より好ましくは２００以下である。
【００３１】
〔冷凍機油組成物〕
本発明の冷凍機油組成物は、ポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）、ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体（ＥＣＰ）、及びポリオールエステル類（ＰＯＥ）から選ばれる１種以上からなり、１００℃における動粘度が２．００～５０．００mm^2／ｓであって、水酸基価が５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である基油（Ｐ）を含有する。
【００３２】
基油（Ｐ）としては、不飽和フッ化化合物（Ｉ）を含む冷媒との相溶性を温度によらずに良好とする観点、並びに、冷凍機油組成物の熱安定性向上の観点から、ＰＶＥ及びＰＡＧから選ばれる１種以上からなることが好ましく、ＰＶＥから選ばれる１種以上からなる

ことがより好ましい。
以下、基油（Ｐ）を構成するＰＶＥ、ＰＡＧ、ＥＣＰ、ＰＯＥについて説明する。
【００３３】
＜ポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）＞
ポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）としては、ビニルエーテル由来の構成単位を１種以上有する重合体であればよい。なお、基油（Ｐ）中にＰＶＥが含まれる場合、当該ＰＶＥは、単独で又は２種以上を併用してもよい。
このようなＰＶＥの中でも、冷媒との相溶性の観点から、ビニルエーテル由来の構成単位を１種以上有し、側鎖に炭素数１～４のアルキル基を有する重合体が好ましい。なお、当該アルキル基としては、冷媒との相溶性をより向上させる観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。
【００３４】
また、ＰＶＥの中でも、下記一般式（Ａ－１）で表される構成単位を１種以上有する重合体（Ａ－１）であることが好ましい。
【００３５】
【化１】



(A-1)

【００３６】
上記式（Ａ－１）中、Ｒ^{1a}、Ｒ^{2a}、及びＲ^{3a}は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数１～８の炭化水素基を示す。Ｒ^{4a}は、炭素数２～１０の２価の炭化水素基を示す。Ｒ^{5a}は、炭素数１～１０の炭化水素基を示す。
また、ｒは、ＯＲ^{4a}の繰り返し単位の数であって、０～１０の数を示すが、好ましくは０～５の数、より好ましくは０～３の数、更に好ましくは０である。
なお、前記一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位中にＯＲ^{4a}が複数存在する場合、複数のＯＲ^{4a}は、同一であってもよく、異なっていてもよい。
【００３７】
Ｒ^{1a}、Ｒ^{2a}、及びＲ^{3a}として選択し得る炭素数１～８の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基等のアルキル基；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。
当該炭化水素基の炭素数としては、好ましくは１～６、更に好ましくは１～３である。
【００３８】
Ｒ^{1a}、Ｒ^{2a}、及びＲ^{3a}としては、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～８のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基がより好ましい。
なお、Ｒ^{1a}、Ｒ^{2a}、及びＲ^{3a}は、それぞれ同一であってもよく、異なっていてもよい。
【００３９】
Ｒ^{4a}として選択し得る炭素数２～１０の２価の炭化水素基としては、例えば、エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、各種ブチレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種ヘプチレン基、各種オクチレン基、各種ノニレン基、各種デシレン基等の２価の脂肪族基；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘ

キサン、ジメチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン等の二価の脂環式基；各種フェニレン基、各種メチルフェニレン基、各種エチルフェニレン基、各種ジメチルフェニレン基、各種ナフチレン等の２価の芳香族基；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等のアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分とにそれぞれ一価の結合部位を有する２価のアルキル芳香族基；キシレン、ジエチルベンゼン等のポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有する２価のアルキル芳香族基；等が挙げられる。

当該炭化水素基の炭素数としては、好ましくは２～６、より好ましくは２～４である。

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

【００４０】

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

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

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

【００４１】

前記一般式（Ａ－１）で表される構成単位の単位数（重合度数）としては、基油（Ｐ）の１００℃における動粘度が２～５０mm^2／ｓの範囲に属するように適宜設定すればよい。

また、前記一般式（Ａ－１）で表される構成単位を有する重合体は、当該構成単位を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、当該重合体が共重合体である場合、共重合の形態としては、特に制限はなく、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

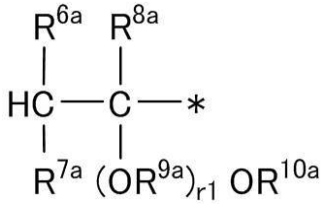
【００４２】

重合体（Ａ－１）の末端部分には、飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、アミド、ニトリル等に由来の一価の基を導入してもよい。

中でも、重合体（Ａ－１）について、一方の末端部分が下記一般式（Ａ－１－ｉ）で表される基であることが好ましい。

【００４３】

【化２】



(A-1-i)

【００４４】

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

上記一般式（Ａ－１－ｉ）中、Ｒ^{6a}、Ｒ^{7a}、及びＲ^{8a}は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数１～８の炭化水素基を示すが、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基がより好ましい。

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

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

【００４５】

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

また、ｒ１は、ＯＲ^{9a}の繰り返し単位の数であって、０～１０の数を示すが、好ましくは０～５の数、より好ましくは０～３の数、更に好ましくは０である。

なお、前記一般式（Ａ－１－ｉ）で表される繰り返し単位中にＯＲ^{9a}が複数存在する場合、複数のＯＲ^{9a}は、同一であってもよく、異なっていてもよい。

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

【００４６】

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

なお、Ｒ^{10a}としては、前記一般式（Ａ－１－ｉ）中のｒ１が０である場合には、炭素数１～６のアルキル基が好ましく、ｒ１が１以上である場合には、炭素数１～４のアルキル基が好ましい

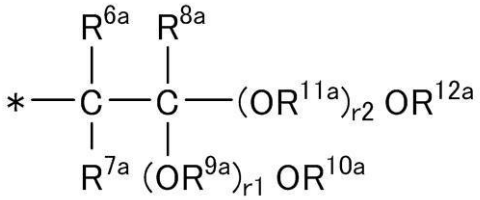
Ｒ^{10a}として選択し得る炭素数１～１０の炭化水素基としては、前記一般式（Ａ－１）中のＲ^{5a}として選択し得る炭素数１～１０の炭化水素基として列挙したものと同じものが挙げられる。

【００４７】

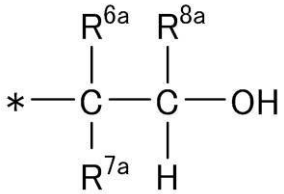
また、重合体（Ａ－１）について、一方の末端部分が前記一般式（Ａ－１－ｉ）で表される基であるとき、他方の末端部分としては、前記一般式（Ａ－１－ｉ）で表される基、下記一般式（Ａ－１－ii）で表される基、下記一般式（Ａ－１－iii）で表される基、オレフィン性不飽和結合を有する基のいずれかであることが好ましい。

【００４８】

【化３】



(A-1-ii)



(A-1-iii)

【００４９】

上記一般式（Ａ－１－ii）及び（Ａ－１－ii）中、Ｒ^{6a}、Ｒ^{7a}、Ｒ^{8a}、Ｒ^{9a}、Ｒ^{10a}、及びｒ１は、前記一般式（Ａ－１－ｉ）中の規定と同じである。

また、上記一般式（Ａ－１－ii）中、Ｒ^{11a}、Ｒ^{11a}、及びｒ２は、それぞれ前記一般式（Ａ－１－ｉ）中のＲ^{9a}、Ｒ^{10a}、及びｒ１の規定と同じである。

【００５０】

＜ポリオキシアルキレングリコール類（ＰＡＧ）＞

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

$$R^{1b}-[(OR^{2b})_m-OR^{3b}]_n \qquad (B-1)$$

【００５１】

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

【００５２】

ｎは、１～６の整数であり、好ましくは１～３の整数、より好ましくは１である。

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

ｍは、OR^{2b}の繰り返し単位の数であって、１以上の数を示し、好ましくはｍ×ｎが６～８０となる数である。なお、当該ｍの値は、基油（Ｐ）の１００℃における動粘度が２～５０mm^2/sの範囲に属するように適宜設定される値であり、当該動粘度が所定の範囲内に属するように調整されていれば、特に制限はない。

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

【００５３】

R^{1b}及びR^{3b}して選択し得る前記１価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基等のアリール基；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。なお、上記アルキル基は直鎖及び分岐鎖のいずれであってもよい。

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

【００５４】

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

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

【００５５】

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

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

【００５６】

R^{1b}及びR^{3b}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い。

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

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

【００５７】

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

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

【００５８】

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

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

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

【００５９】

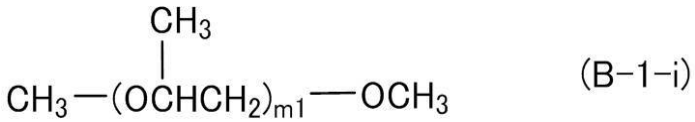
なお、前記一般式（Ｂ－１）で表される重合体（Ｂ－１）において、オキシプロピレン単位（$-OCH(CH_3)CH_2-$）の含有量は、重合体（Ｂ－１）中のオキシアルキレン（OR^{2b}）の全量（１００モル％）基準で、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは６５モル％以上、更に好ましくは８０モル％以上である。

【００６０】

前記一般式（Ｂ－１）で表される重合体（Ｂ－１）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。

【００６１】

【化４】

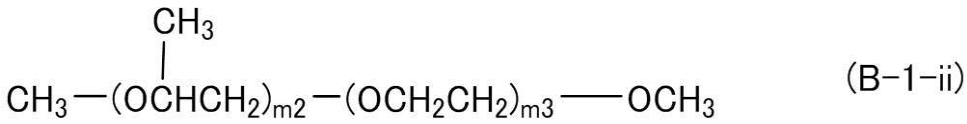


(B-1-i)

（上記式（Ｂ－１－ｉ）中、ｍ１は、１以上の数を示し、好ましくは６～８０である。）

【００６２】

【化５】

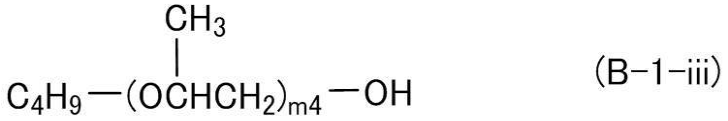


(B-1-ii)

（上記式（Ｂ－１－ii）中、ｍ２及びｍ３は、それぞれ独立に、１以上の数を示し、好ましくはｍ２＋ｍ３の値が６～８０となる数である。）

【００６３】

【化６】



(B-1-iii)

（上記式（Ｂ－１－iii）中、ｍ４は、１以上の数を示し、好ましくは６～８０の数である。）

【００６４】

なお、上記式（Ｂ－１－ｉ）中のｍ１、上記式（Ｂ－１－ii）中のｍ２及びｍ３、並びに上記式（Ｂ－１－iii）中のｍ４は、基油（Ｐ）の１００℃における動粘度が２～５０ｍｍ^2／ｓの範囲に属するように適宜設定される値であり、当該動粘度が所定の範囲内に属するように調整されていれば、特に制限はない。

【００６５】

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

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

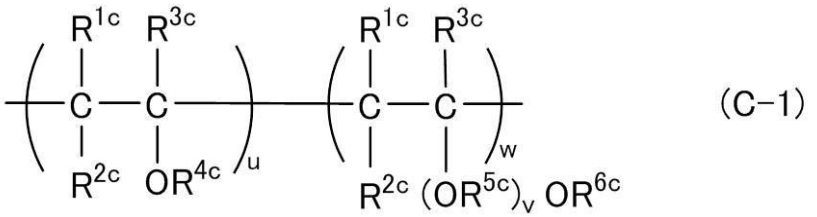
なお、「ポリ（オキシ）アルキレングリコール」とは、ポリアルキレングリコール及びポリオキシアルキレングリコールの両方を指す。

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

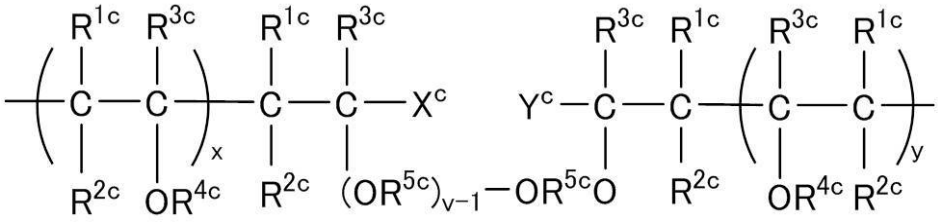
このようなＥＣＰの中でも、下記一般式（Ｃ－１）で表される共重合体（Ｃ－１）、もしくは（Ｃ－２）で表される共重合体（Ｃ－２）であることが好ましい。

【００６６】

【化７】



(C-1)



(C-2)

【００６７】

上記式（Ｃ－１）及び（Ｃ－２）中、Ｒ^{1c}、Ｒ^{2c}、及びＲ^{3c}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示す。Ｒ^{4c}は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の炭化水素基を示す。Ｒ^{5c}は、それぞれ独立に、炭素数２～４のアルキレン基を示す。Ｒ^{6c}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、置換基もしくは無置換の環形成炭素数３～２０の脂環式基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２４の芳香族基、炭素数２～２０のアシル基、又は炭素数２～５０の酸素含有炭化水素基を示す。なお、Ｒ^{1c}、Ｒ^{2c}、Ｒ^{3c}、Ｒ^{4c}、Ｒ^{5c}、及びＲ^{6c}が複数ある場合には、それぞれが構成単位ごとに同一であってもよく、異なっていてもよい。

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

【００６８】

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

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

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

なお、上記ｖ、ｕ、ｗ、ｘ、ｙの値は、基油（Ｐ）の１００℃における動粘度が２～５０ｍｍ^{2}／ｓの範囲に属するように適宜設定される値であり、当該動粘度が所定の範囲内に属するように調整されていれば、特に制限はない。

【００６９】

なお、共重合体（Ｃ－１）及び（Ｃ－２）の共重合の形態としては、特に制限はなく、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

【００７０】

Ｒ^{1c}、Ｒ^{2c}、及びＲ^{3c}として選択し得る炭素数１～８の炭化水素基としては、前記一般式（Ａ－１）中のＲ^{1a}、Ｒ^{2a}、及びＲ^{3a}として選択し得る炭素数１～８の１価の炭化水素基と同じものが挙げられる。

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

Ｒ^{1c}、Ｒ^{2c}、及びＲ^{3c}としては、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～８の

アルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基がより好ましい。
また、R^{1c}、R^{2c}、及びR^{3c}の少なくとも一つが水素原子であることが好ましく、R^{1c}、R^{2c}、及びR^{3c}のすべてが水素原子であることがより好ましい。

【００７１】
R^{4c}として選択し得る炭素数１～１０の炭化水素基としては、前記一般式（Ａ－１）中のR^{5a}として選択し得る炭素数１～１０の炭化水素基と同じものが挙げられる。
R^{4c}として選択し得る前記炭化水素基の炭素数としては、好ましくは１～８、より好ましくは１～６、更に好ましくは１～４である。

【００７２】
R^{5c}として選択し得る前記アルキレン基としては、前記一般式（Ｂ－１）中のR^{2b}として選択し得る炭素数２～４のアルキレン基と同じものが挙げられるが、プロピレン基（－ＣＨ（CH_3）CH_2－）が好ましい。
なお、共重合体（Ｃ－１）又は（Ｃ－２）において、オキシプロピレン単位（－ＯＣＨ（CH_3）CH_2－）の含有量は、共重合体（Ｃ－１）又は（Ｃ－２）中のポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルに由来の構成単位であるオキシアルキレン（OR^{5b}）の全量（１００モル％）基準で、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは６５モル％以上、更に好ましくは８０モル％以上である。

【００７３】
R^{6c}として選択し得る炭素数１～２０のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基等が挙げられる。
当該アルキル基との炭素数としては、好ましくは１～１０、より好ましくは１～６、更に好ましくは１～３である。

【００７４】
R^{6c}として選択し得る環形成炭素数３～２０の脂環式基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられる。
当該脂環式基の環形成炭素数としては、好ましくは３～１０、より好ましくは３～６である。
なお、当該脂環式基は、上述の置換基を有していてもよく、当該置換基としては、アルキル基が好ましい。

【００７５】
R^{6c}として選択し得る環形成炭素数６～２４の芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基等が挙げられる。
当該芳香族基の環形成炭素数としては、好ましくは６～１８、より好ましくは６～１２である。
なお、当該芳香族基は、上述の置換基を有していてもよく、当該置換基としては、アルキル基が好ましい。

【００７６】
R^{6c}として選択し得る環形成炭素数２～２０のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トルオイル基等が挙げられる。
当該アシル基の炭素数としては、好ましくは２～１０、より好ましくは２～６である。

【００７７】
R^{6c}として選択し得る炭素数２～５０の酸素含有炭化水素基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、１，１－ビスメトキシプロピル基、１，２－ビスメトキシプロピル基、エトキシプロピル基、（２－メトキシエトキシ）プロピル基、（１－メチル－２－メトキシ）プロピル基等が挙げられる。
当該炭素含有炭化水素基の炭素数としては、好ましくは２～２０、より好ましくは２～

１０、更に好ましくは２～６である。
【００７８】
X^C、Y^Cとして選択し得る炭素数１～２０の炭化水素基としては、炭素数１～２０（好ましくは１～１０、より好ましくは１～６、更に好ましくは１～３）のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数３～２０（好ましくは３～１０、より好ましくは３～６）のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、炭素数７～２０（好ましくは７～１３）のアリールアルキル基等が挙げられる。
【００７９】
（ポリオールエステル類（ＰＯＥ））
ポリオールエステル類（ＰＯＥ）としては、例えば、ジオール又はポリオールと、脂肪酸とのエステルが挙げられる。なお、基油（Ｐ）中にＰＯＥが含まれる場合、当該ＰＯＥは、単独で又は２種以上を併用してもよい。
このようなＰＯＥの中でも、ジオール又は水酸基数が３～２０のポリオールと、炭素数３～２０の脂肪酸とのエステルが好ましい。
【００８０】
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。
【００８１】
ポリオールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ－（トリメチロールプロパン）、トリ－（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ－（ペンタエリスリトール）、トリ－（ペンタエリスリトール）、グリセリン、ポリグリセリン（グリセリンの２～２０量体）、１，３，５－ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール；キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレンジトース等の糖類；並びに、これらの部分エーテル化物及びメチルグルコシド（配糖体）等が挙げられる。
これらの中でも、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ－（トリメチロールプロパン）、トリ－（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ－（ペンタエリスリトール）、トリ－（ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールが好ましい。
【００８２】
脂肪酸の炭素数としては、潤滑性能の観点から、好ましくは３以上、より好ましくは４以上、更に好ましくは５以上、より好ましくは８以上であり、また、冷媒との相溶性の観点から、好ましくは２０以下、より好ましくは１６以下、更に好ましくは１２以下、より更に好ましくは１０以下である。
なお、上記の脂肪酸の炭素数には、当該脂肪酸が有するカルボキシ基（－ＣＯＯＨ）の炭素原子も含まれる。
また、脂肪酸としては、直鎖状脂肪酸、分岐状脂肪酸の何れであってもよいが、潤滑性能の観点から、直鎖状脂肪酸が好ましく、加水分解安定性の観点から、分岐状脂肪酸が好ましい。更に、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸の何れであってもよい。
【００８３】
脂肪酸としては、例えば、イソ酪酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン

酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、オレイン酸等の直鎖又は分岐のもの、あるいはα炭素原子が４級であるいわゆるネオ酸等が挙げられる。

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

【００８４】

ＰＯＥとしては、ポリオールの全ての水酸基がエステル化されずに残った部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、また、部分エステルと完全エステルの混合物であってもよいが、完全エステルであることが好ましい。

【００８５】

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

【００８６】

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

【００８７】

なお、二種以上の脂肪酸とのエステルとは、一種の脂肪酸とポリオールのエステルを二種以上混合したものでもよい。ＰＯＥの中でも、低温特性の向上、及び冷媒との相溶性の観点から、二種以上の混合脂肪酸とポリオールのエステルが好ましい。

【００８８】

［基油（Ｐ）の性状］

基油（Ｐ）の１００℃における動粘度は、２．００～５０．００ｍｍ^2／ｓである。

当該動粘度が２．００ｍｍ^2／ｓ未満であると、潤滑性能（耐荷重性）及びシール性が劣る傾向にある。一方、当該動粘度がも５０．００ｍｍ^2／ｓを超えると、前記一般式（Ｉ）で表される不飽和フッ化化合物（Ｉ）を含む冷媒との相溶性が劣る。

そのため、基油（Ｐ）の１００℃における動粘度としては、潤滑性能（耐荷重性）及びシール性の向上の観点から、好ましくは３．００ｍｍ^2／ｓ以上、より好ましくは４．００ｍｍ^2／ｓ以上、更に好ましくは５．００ｍｍ^2／ｓ以上であり、また、不飽和フッ化化合物（Ｉ）を含む冷媒との相溶性を温度によらずに良好とする観点から、好ましくは４０．００ｍｍ^2／ｓ以下、より好ましくは３０．００ｍｍ^2／ｓ以下、更に好ましくは２５．００ｍｍ^2／ｓ以下、より更に好ましくは１５．００ｍｍ^2／ｓ以下である。

なお、基油（Ｐ）の１００℃における動粘度は、ＪＩＳ　Ｋ２２８３－１９８３に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて測定した値を意味する。

【００８９】

また、基油（Ｐ）の水酸基価は５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

基油（Ｐ）の水酸基価が５．０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、冷凍機油組成物の熱安定性に劣る傾向にある。

そのため、基油の水酸基価としては、冷凍機油組成物の熱安定性の向上の観点から、好ましくは４．５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは４．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、さらに好ましくは３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、特に好ましくは３．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

なお、基油（Ｐ）の水酸基価は、ＪＩＳ　Ｋ００７０に準じ、中和滴定法により測定した値を意味する。

【００９０】

基油（Ｐ）の水分量としては、熱安定性、加水分解安定性、及び電気絶縁性の向上の観点から、好ましくは５００ｐｐｍ以下、より好ましくは４００ｐｐｍ以下、更に好ましくは３００ｐｐｍ以下である。

なお、基油（Ｐ）の水分量は、ＪＩＳ　Ｋ２２７５に準じ、カールフィッシャー式滴定法により測定した値を意味する。

【００９１】

基油（Ｐ）の体積抵抗率としては、漏れ電流防止の観点から、好ましくは０．０１（ＴΩ・ｍ）以上、より好ましくは０．０５（ＴΩ・ｍ）以上、更に好ましくは０．１（ＴΩ・ｍ）以上である。

なお、基油（Ｐ）の体積抵抗率は、ＪＩＳ　Ｃ　２１０１に準じて測定した値を意味する。

【００９２】

基油（Ｐ）の表面張力としては、基油を冷媒と共に効率良く冷凍サイクル中を循環させるという観点から、好ましくは０．０２～０．０４（Ｎ／ｍ）である。

なお、基油（Ｐ）の表面張力は、ＪＩＳ　Ｋ　２２４１に準じて測定した値を意味する。

【００９３】

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

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

基油（Ｐ）の含有量は、本発明の冷凍機油組成物中の基油全量（１００質量％）基準で、好ましくは５０～１００質量％、より好ましくは７０～１００質量％、更に好ましくは９０～１００質量％、より更に好ましくは９８～１００質量％である。

【００９４】

［添加剤］

本発明の冷凍機油組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、さらに一般的な

添加剤を含有してもよい。
そのような添加剤として、冷凍機油組成物の安定性向上の観点から、極圧剤、酸化防止剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、金属不活性化剤、防錆剤、油性剤、及び消泡剤からなる群より選ばれる１種以上の添加剤を含有することが好ましく、少なくとも極圧剤、酸化防止剤、及び酸捕捉剤を含有することがより好ましい。、
これらの添加剤の合計含有量は、冷凍機油組成物の全量（１００質量％）基準で、好ましくは０～１０質量％、より好ましくは０．０１～５質量％、更に好ましくは０．１～３質量％である。
【００９５】
＜極圧剤＞
前記極圧剤としては、リン系極圧剤、カルボン酸の金属塩、及び硫黄系極圧剤が好ましい。
リン系極圧剤としては、例えば、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル、及びこれらのアミン塩等が挙げられる。
これらの中でも、極圧性及び摩擦特性の向上の観点から、トリクレジルホスフェート、トリチオフェニルホスフェート、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、及び２－エチルヘキシルジフェニルホスファイトから選ばれる１種以上が好ましい。
【００９６】
カルボン酸の金属塩としては、例えば、炭素数３～６０（好ましくは３～３０）のカルボン酸の金属塩等が挙げられる。
これらの中でも、炭素数１２～３０の脂肪酸、及び炭素数３～３０のジカルボン酸の金属塩から選ばれる１種以上が好ましい。
また、金属塩を構成する金属としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。
【００９７】
硫黄系極圧剤としては、例えば、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリサルファイド、チオカーバメート類、チオテルペン類、ジアルキルチオジプロピオネート類等が挙げられる。
【００９８】
極圧剤の含有量は、潤滑性及び安定性の観点から、冷凍機油組成物の全量（１００質量％）基準で、好ましくは０．００１～５質量％、より好ましくは０．００５～３質量％である。
【００９９】
＜酸化防止剤＞
酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤から選ばれる１種以上が好ましい。
フェノール系酸化防止剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）等が挙げられる。
アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル－α－ナフチルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン等が挙げられる。
酸化防止剤の含有量は、安定性及び酸化防止性能の観点から、冷凍機油組成物の全量（１００質量％）基準で、好ましくは０．０１～５質量％、より好ましくは０．０５～３質量％である。
【０１００】
＜酸捕捉剤＞
酸捕捉剤としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、α－オレフィンオキシド、エポキシ化大豆油等のエポキシ化合物等が挙げられる。

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

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

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

酸捕捉剤の含有量は、安定性向上、酸捕捉性能、及びスラッジ発生の抑制の観点から、冷凍機油組成物の全量（１００質量％）基準で、好ましくは０．００５～５質量％、より好ましくは０．０５～３質量％である。

【０１０１】

＜酸素捕捉剤＞

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

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

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

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

【０１０２】

＜金属不活性化剤＞

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

【０１０３】

＜防錆剤＞

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

【０１０４】

＜油性剤＞

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

【０１０５】

＜消泡剤＞

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

【０１０６】

〔冷凍装置〕

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

本発明の冷凍装置における潤滑方法において、本発明の冷凍機油組成物と前記冷媒との使用量比〔冷凍機油組成物／冷媒〕としては、質量比で、好ましくは１／９９～９０／１０、より好ましくは５／９５～７０／３０である。

【０１０７】

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

より具体的には、本発明の冷凍機油組成物と前記冷媒とを用いた冷凍装置としては、例えば、

エアコン、ガスヒートポンプ（ＧＨＰ）、空調、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、給湯機、又は床暖房等が挙げられる。

【実施例】

【０１０８】

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

【０１０９】

実施例及び比較例で使用した基油の性状は、以下に記載の方法により測定した。

＜基油の性状＞

（１）動粘度（４０℃、１００℃）

ＪＩＳ　Ｋ２２８３－１９８３に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて測定した。

（２）酸価

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

（３）水酸基価

ＪＩＳ　Ｋ００７０に準じ、中和滴定法により測定した。

（４）水分含有量

ＪＩＳ　Ｋ　２２７５に準じ、カールフィッシャー式滴定法により測定した。

（５）体積抵抗率

ＪＩＳ　Ｃ　２１０１に準拠して測定した。

（６）表面張力

ＪＩＳ　Ｋ　２２４１に準拠して測定した。

【０１１０】

実施例及び比較例の冷凍機油組成物の調製に用いた各成分の種類を以下に示す。

（１）基油

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

なお、表１に示す各基油の物性は、上述の方法に基づき測定した値である。

【０１１１】

【表１】

表1

基油			40℃動粘度 (mm^2/s)	100℃動粘度 (mm^2/s)	酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)	水分量 (ppm)	体積抵抗率 (TΩ・m)	表面張力 (N/m)
PVE	PVE-1	ポリエチルビニルエーテル（両末端：CH_3-CH(OCH_2CH_3)-）	66.9	8.26	0.01	2.8	50	0.20	0.027
	PVE-2	ポリエチルビニルエーテル（両末端：CH_3-CH(OCH_2CH_3)-）	325.4	23.26	0.01	4.2	500	2.70	0.031
	PVE-3	ポリエチルビニルエーテル/ポリイソブチルビニルエーテル共重合体（質量比：9/1）（両末端：CH_3-CH(OCH_2CH_3)- or CH_3-CH($OC(CH_3)_3$)-）	64.3	7.91	0.01	1.1	100	1.10	0.027
	PVE-4	ポリエチルビニルエーテル/ポリメチルビニルエーテル共重合体（質量比：5/5）（両末端：CH_3-CH(OCH_2CH_3)- or CH_3-CH(OCH_3)-）	33.3	5.30	0.01	3.0	50	0.33	0.027
	PVE-5	ポリエチルビニルエーテル（両末端：CH_3-CH(OCH_2CH_3)-）	1180.0	53.50	0.02	2.9	150	5.20	0.033
	PVE-6	ポリエチルビニルエーテル（両末端：CH_3-CH(OCH_2CH_3)-）	69.8	8.52	0.02	6.7	450	0.11	0.027
	PVE-7	ポリエチルビニルエーテル/ポリイソブチルビニルエーテル共重合体（質量比：9/1）（両末端：CH_3-CH(OCH_2CH_3)- or CH_3-CH($OC(CH_3)_3$)-）	256.2	19.80	0.02	7.1	2600	0.57	0.027
	PVE-8	ポリエチルビニルエーテル/ポリメチルビニルエーテル共重合体（質量比：8/2）（両末端：CH_3-CH(OCH_2CH_3)- or CH_3-CH(OCH_3)-）	80.8	9.35	0.01	9.0	200	0.15	0.027
PAG	PAG-1	ポリオキシプロピレングリコール（両末端：メチル基）	42.8	9.52	0.01	0.9	330	0.001	0.031
	PAG-2	ポリオキシプロピレングリコール（両末端：メチル基）	376.8	54.20	0.02	3.9	300	0.001	0.035
ECP	ECP-1	ポリプロピレングリコール/ポリエチルビニルエーテル共重合体（質量比：5/5）	170.3	20.60	0.01	3.6	450	0.02	0.030
	ECP-2	ポリプロピレングリコール/ポリエチルビニルエーテル共重合体（質量比：5/5）	57.2	9.17	0.01	7.0	180	0.01	0.029
POE	POE-1	ペンタエリスリトールとカプリル酸及びペラルゴン酸とのエステル（カプリル酸/ペラルゴン酸=1/1.1(モル比)）	68.5	8.31	0.01	1.6	60	1.50	0.029
	POE-2	ペンタエリスリトールとイソ酪酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸とのエステル（イソ酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸=4/6(モル比)）	64.9	7.98	0.02	2.0	180	1.20	0.029
	POE-3	ペンタエリスリトールとカプリル酸及びペラルゴン酸とのエステル（カプリル酸/ペラルゴン酸=1/1.1(モル比)）	82.6	9.56	0.01	8.5	320	1.10	0.029

【０１１２】

（２）添加剤

以下の成分からなる混合物を使用した。

・極圧剤：トリクレジルホスフェート

・酸捕捉剤：２－エチルヘキシルグリシジルエーテル

・酸化防止剤：２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール

・消泡剤：シリコーン系消泡剤

【０１１３】

（３）冷媒

・「冷媒１」：１，１，２－トリフルオロエチレン（Ｒ１１２３）

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

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

【０１１４】

＜実施例１～１６及び比較例１～１４＞

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

【０１１５】

（１）熱安定性（水分混合シールドチューブ試験）

水分混合シールドチューブ試験により、冷凍機油組成物の熱安定性を評価した。

具体的には、ガラス管に、実施例及び比較例で調製した冷凍機油組成物３０ｇ、冷媒３０ｇ、及び水分含有率が５００ｐｐｍとなる量の水を加え、鉄（Ｆｅ）、銅（Ｃｕ）、アルミニウム（Ａｌ）の金属触媒を充填して封管し、圧力０．７ｋＰａ、温度１７５℃の環境下で１４日間保持した。

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

【０１１６】

（２）二層分離温度

二層分離温度測定管（内容積１０ｍＬ）に、実施例及び比較例で調製した冷凍機油組成物０．３ｇ、冷媒２．７ｇを充填し、恒温槽に保持した。恒温槽の温度を室温（２５℃）から、温度を１．０℃／ｍｉｎの速さで５０℃まで昇温し、二層分離が確認された際の温度を測定した。なお、表２及び３中にて、室温（２５℃）で既に二層分離が確認されたものは「分離」と記載し、５０℃まで昇温しても二層分離が確認されなかったものは「５０＜」と記載している。

また、同様にして、恒温槽の温度を室温（２５℃）から、温度を１．０℃／ｍｉｎの速さで－５０℃まで降温し、二層分離が確認された際の温度を測定した。なお、表２及び３中にて、室温（２５℃）で既に二層分離が確認されたものは「分離」と記載し、－５０℃まで降温しても二層分離が確認されなかったものは「－５０＞」と記載している。

【０１１７】

【表２】

表2

			実施例															
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
冷凍機油組成物（質量%）	基油	PVE−1	98.30	−	−	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	−	98.30	−
		PVE−2	−	98.30	−	−	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	−	−
		PVE−3	−	−	98.30	−	−	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	98.30
		PVE−4	−	−	−	98.30	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
		PAG−1	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−
		ECP−1	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−
		POE−1	−	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	−	−	−	−	−
		POE−2	−	−	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	−	98.30	−	−
	添加剤		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
基油の100℃動粘度（mm^2/s）			8.26	23.26	7.91	5.30	9.52	20.6	8.31	7.98	8.26	23.26	7.91	9.52	20.6	7.98	8.26	7.91
基油の水酸基価（mgKOH/g）			2.8	4.2	1.1	3.0	0.9	3.6	1.6	2.0	2.8	4.2	1.1	0.9	3.6	2.0	2.8	1.1
使用冷媒			冷媒1（R1123）								冷媒2（R1123＋R32）						冷媒3（R1123＋R134a）	
熱安定性試験	酸価（mgKOH/g）		0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01	0.01	0.02	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01	0.04	0.01>	0.01>
	油外観		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	析出物の有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	触媒Fe外観 触媒Cu外観 触媒Al外観		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
二層分離温度	高温側分離温度（℃）		50<	30	50<	50<	50<	35	40	45	50<	25	50<	50<	25	35	50<	50<
	低温側分離温度（℃）		−50>	−10	−50>	−50>	−50>	−17	−30	−35	−50>	−10	−50>	−50>	−12	−25	−50>	−50>

【０１１８】

【表３】

表3

			比較例													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
冷凍機油組成物（質量%）	基油	PVE−5	98.30	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
		PVE−6	−	98.30	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	98.30	−
		PVE−7	−	−	98.30	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	98.30
		PVE−8	−	−	−	98.30	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
		PAG−2	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−
		ECP−2	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	98.30	−	−	−
		POE−3	−	−	−	−	−	−	98.30	−	−	−	−	98.30	−	−
	添加剤		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
基油の100℃動粘度（mm^2/s）			53.50	8.52	19.80	9.35	54.20	9.17	9.56	8.52	19.80	54.20	9.17	9.56	8.52	19.80
基油の水酸基価（mgKOH/g）			2.9	6.7	7.1	9.0	3.9	7.0	8.5	6.7	7.1	3.9	7.0	8.5	6.7	7.1
使用冷媒			冷媒1（R1123）							冷媒2（R1123＋R32）					冷媒3（R1123＋R134a）	
熱安定性試験	酸価（mgKOH/g）		0.01>	0.17	0.19	0.21	0.01>	0.18	0.19	0.21	0.20	0.03	0.22	0.26	0.16	0.19
	油外観		良好	黄色	黄色	黄色	良好	黄色	黄褐色	褐色	黄色	良好	黄褐色	褐色	黄色	黄色
	析出物の有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	触媒Fe外観 触媒Cu外観 触媒Al外観		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
二層分離温度	高温側分離温度（℃）		分離	50<	30	50<	分離	50<	40	50<	分離	分離	50<	35	50<	分離
	低温側分離温度（℃）		分離	−50>	−10	−50>	分離	−50>	−35	−50>	分離	分離	−50>	−20	−50>	分離

【０１１９】

表２及び３より、本実施態様の一つである実施例１～１６の冷凍機油組成物は、比較例１～１４の冷凍機油組成物に比べて、Ｒ１１２３等の不飽和フッ化化合物を含む冷媒と共

に用いた際に、当該冷媒との優れた相溶性を有すると共に、安定性にも優れることがわかる。
【産業上の利用可能性】
【０１２０】
本発明の冷凍機油組成物は、Ｒ１１２３等の不飽和フッ化化合物を含む冷媒を用いた冷凍装置に好適に使用される。
【手続補正書】
【提出日】平成30年7月17日(2018.7.17)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉ）

$C_2F_pR_{4-p}$ （Ｉ）

［式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又は硫黄原子を示し、ｐは１～３の整数である。］
で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒に用いる冷凍機油組成物であって、
ポリアルキレングリコール類から選ばれる１種以上からなり、１００℃における動粘度が２．００～２５．００mm^2／ｓであって、水酸基価が５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である基油（Ｐ）を含有する、冷凍機油組成物。
【請求項２】
前記ポリアルキレングリコール類が、下記一般式（Ｂ－１）で表される重合体である、請求項１に記載の冷凍機油組成物。

$R^{1b}-[(OR^{2b})_m-OR^{3b}]_n$ （Ｂ－１）

（上記式（Ｂ－１）中、R^{1b}は、水素原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基、炭素数２～１０のアシル基、炭素数１～１０の２～６価の炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数３～１０の複素環基を示す。R^{2b}は、炭素数２～４のアルキレン基を示す。R^{3b}は、水素原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基、炭素数２～１０のアシル基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数３～１０の複素環基を示す。ｎは、１～６の整数であり、ｍは、１以上の数を示す。）
【請求項３】
基油（Ｐ）の体積抵抗率が、０．０１（ＴΩ・ｍ）以上である、請求項１又は２に記載の冷凍機油組成物。
【請求項４】
基油（Ｐ）の表面張力が、０．０２～０．０４（Ｎ／ｍ）である、請求項１～３のいずれか１項に記載の冷凍機油組成物。
【請求項５】
酸化防止剤、極圧剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、金属不活性化剤、防錆剤、油性剤、及び消泡剤からなる群より選ばれる１種以上の添加剤を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の冷凍機油組成物。
【請求項６】
前記冷媒が、さらにハイドロフルオロカーボンを含む混合冷媒である、請求項１～５のいずれか１項に記載の冷凍機油組成物。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載の冷凍機油組成物と、下記一般式（Ｉ）

$C_2F_pR_{4-p}$ （Ｉ）

［式中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、又は硫黄原子を示し、ｐは１～３の整数である。］
で表される炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和フッ化化合物を含む冷媒とを用いた、冷凍装置。
【請求項８】
前記冷凍装置が、エアコン、ガスヒートポンプ、空調、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、給湯器、又は床暖房である、請求項７に記載の冷凍装置。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
Ｃ１０Ｎ	*20/00*	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｋ	5/04	Ｅ	
Ｃ１０Ｎ	*20/02*	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｋ	5/04	Ａ	
Ｃ１０Ｎ	*30/00*	*(2006.01)*	Ｆ２５Ｂ	1/00	３９６Ｚ	
Ｃ１０Ｎ	*30/08*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	20:00	Ｚ	
Ｃ１０Ｎ	*40/30*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	20:02		
			Ｃ１０Ｎ	30:00	Ａ	
			Ｃ１０Ｎ	30:08		
			Ｃ１０Ｎ	40:30		