

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年12月1日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/190286 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 107/24 (2006.01) C10N 20/04 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)
F25B 1/00 (2006.01) C10N 40/30 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065227
- (22) 国際出願日: 2016年5月23日(23.05.2016)
- (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 2015-106651 2015年5月26日(26.05.2015) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 氣仙 忠 (KISEN, Tadashi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 寺田 泉 (TERADA, Izumi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 柴田 充 (SHIBATA, Mitsuru); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 松本 知也 (MATSUMOTO, Tomoya); 〒2990107 千葉縣市原市姉崎海岸24番地4 Chiba (JP). 中島 聡 (NAKAJIMA, So); 〒2990107 千葉縣市原市姉崎海岸24番地4 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/190286 A1

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

(54) 発明の名称: 冷凍機油、冷凍機用組成物、及び冷凍機

(57) Abstract: This refrigeration oil contains a polyvinyl ether compound (A) which includes a constituent (a1) having a methoxyethyl group in a side chain thereof. This refrigeration oil is for refrigerants containing difluoromethane (R32).

(57) 要約: 本発明の冷凍機油は、側鎖にメトキシエチル基を有する構成単位 (a1) を含むポリビニルエーテル系化合物 (A) を含有し、ジフルオロメタン (R32) を含む冷媒用の冷凍機油である。

明 細 書

発明の名称： 冷凍機油、冷凍機用組成物、及び冷凍機

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機油、冷媒と当該冷凍機油を含有する冷凍機用組成物、及びこれらを用いた冷凍機に関する。

背景技術

[0002] 一般に、圧縮型冷凍機は、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、例えば、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（R-134a）等のHFC（ハイドロフルオロカーボン）をはじめとした、オゾン層破壊の恐れが少ない各種代替フロンが使われている。

しかしながら、HFCにおいても、地球温暖化能が高い等の問題があり、近年は、地球温暖化係数が低く、地球温暖化に対する影響が少ない冷媒が求められている。このような冷媒として、炭酸ガス（二酸化炭素）、アンモニア、炭化水素ガス等に加えて、ジフルオロメタン（R32）冷媒も検討されている。

[0003] ところで、圧縮型冷凍機は、一般的に、圧縮機内では高温、冷却器内では低温となるので、系内を循環する冷凍機用組成物は、低温から高温まで幅広い温度範囲内で、冷媒と冷凍機油とに相分離することなく、この系内を循環することが求められる。

仮に、冷凍機の運転中に当該冷凍機用組成物の相分離が生じると、冷凍機の寿命や効率に対して、著しい悪影響を及ぼす。例えば、圧縮機にて、冷凍機用組成物の相分離が生じると、可動部が潤滑不良となり、焼き付き等を引き起こし、冷凍機の寿命の著しい低下につながる。また、蒸発器内にて、冷

凍機用組成物の相分離が生じると、分離した粘度の高い冷凍機油の存在が原因となり、熱交換効率の著しい低下をもたらす。

[0004] つまり、冷凍機に使用される冷凍機油には、安定性及び潤滑性能と共に、使用される冷媒との相溶性が特に求められている。そのため、上記の地球温暖化係数が低いR32冷媒と相溶性に優れた冷凍機油の開発が望まれている。R32冷媒と共に用いるのに適した冷凍機油として、ポリビニルエーテル系化合物も、一つの候補として検討がなされている。

[0005] 例えば、特許文献1には、側鎖にオキシアルキレン鎖を有するポリビニルエーテル系化合物を主成分とする冷凍機用潤滑油（冷凍機油）が開示されている。

また、特許文献2には、側鎖にオキシアルキレン鎖を有すると共に、炭素／酸素モル比が4.2～7.0としたポリビニルエーテル系化合物を主成分とする冷凍機用潤滑油（冷凍機油）が開示されている。

特許文献1及び2では、上記のポリビニルエーテル系化合物を含む冷凍機油とR32冷媒との相溶性の検討がなされている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平6-128578号公報
特許文献2：特開平8-193196号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、圧縮型冷凍機は、寒冷地でのヒートポンプ用途や、低温倉庫での空調用途に使用される場合がある。

一般的な環境下で使用される冷凍機において、冷媒と冷凍機油とが相分離せずに相溶している温度領域としては、 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましいとされている。

しかしながら、寒冷地でのヒートポンプ用途や低温倉庫での空調用途に使

用される冷凍機においては、例えば、 -30°C 以下でも冷媒と冷凍機油とが相分離せずに相溶していることが求められる。

特許文献1及び2に開示のポリビニルエーテル系化合物を含む冷凍機油においては、R32冷媒との低温側での二相分離温度は -20°C 以上であり、上記のような用途で使用される冷凍機に使用するには、更なる改良が求められる。

[0008] 本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであって、 -30°C 以下の低温環境下においても、ジフルオロメタン（R32）冷媒との相溶性に優れた冷凍機油、冷媒と当該冷凍機油とを含有する冷凍機用組成物、及びこれらを用いた冷凍機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

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、メトキシエチル基を有するポリビニルエーテル系化合物を含む冷凍機油が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させたものある。

すなわち、本発明は、下記〔1〕～〔3〕を提供する。

〔1〕側鎖にメトキシエチル基を有する構成単位（a1）を含むポリビニルエーテル系化合物（A）を含有し、ジフルオロメタン（R32）を含む冷媒用の冷凍機油。

〔2〕ジフルオロメタン（R32）を含む冷媒と、上記〔1〕に記載の冷凍機油とを含有する、冷凍機用組成物。

〔3〕上記〔1〕に記載の冷凍機油、もしくは上記〔2〕に記載の冷凍機用組成物を用いた、冷凍機。

発明の効果

[0010] 本発明の冷凍機油は、 -30°C 以下の低温環境下においても、ジフルオロメタン（R32）冷媒との相溶性に優れる。なお、当該低温環境下における温度としては、好ましくは -35°C 以下、より好ましくは -40°C 以下、更に好ましくは -50°C 以下である。

発明を実施するための形態

[0011] [冷凍機油]

本発明の冷凍機油は、側鎖にメトキシエチル基を有する構成単位 (a 1) を含むポリビニルエーテル系化合物 (A) を含有し、ジフルオロメタン (R 3 2) (以下、「R 3 2 冷媒」ともいう) を含む冷媒用の冷凍機油である。

なお、本発明の一態様の冷凍機油において、ポリビニルエーテル系化合物 (A) は、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。

[0012] また、本発明の一態様の冷凍機油は、本発明の効果を損なわない範囲において、ポリビニルエーテル系化合物 (A) 以外の基油を含有してもよく、また、冷凍機油に配合される冷凍機油用添加剤を含有してもよい。

なお、本明細書において、「冷凍機油」は、ポリビニルエーテル系化合物 (A) を含む基油と冷凍機油用添加剤とを含むものを指し、「冷凍機用組成物」は、当該冷凍機油に冷媒を混合したものを指す。

[0013] 本発明の一態様の冷凍機油において、ポリビニルエーテル系化合物 (A) の含有量は、R 3 2 冷媒との相溶性に優れた冷凍機油とする観点から、当該冷凍機油の全量 (100 質量%) 基準で、好ましくは70~100 質量%、より好ましくは75~100 質量%、更に好ましくは80~100 質量%、より更に好ましくは85~100 質量%、特に好ましくは100 質量%である。

[0014] [ポリビニルエーテル系化合物 (A)]

本発明の冷凍機油に含まれるポリビニルエーテル系化合物 (A) は、ポリビニルエーテル構造を有する化合物であって、側鎖にメトキシエチル基を有する構成単位 (a 1) を含む。

本発明者らは、側鎖にメトキシエチル基を有する構成単位 (a 1) を有するポリビニルエーテル系化合物 (A) が、-30℃以下の低温環境下においても、R 3 2 冷媒との相溶性に優れ、相分離を抑制し得ることを見出し、本発明を完成させたものである。

[0015] ポリビニルエーテル系化合物 (A) の数平均分子量 (Mn) としては、冷

凍機油の潤滑性能を良好にする観点から、好ましくは300～3000、より好ましくは350～2500、更に好ましくは400～2000、より更に好ましくは500～1500である。

なお、本明細書において、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定される標準ポリスチレン換算の値であり、具体的には実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

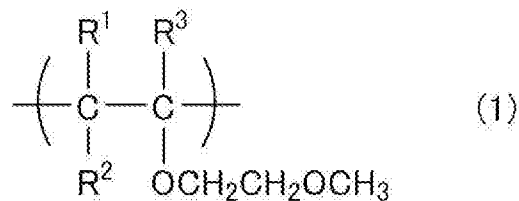
[0016] ポリビニルエーテル系化合物（A）の40℃動粘度としては、好ましくは5～1000mm²/s、より好ましくは7～300mm²/s、更に好ましくは10～150mm²/s、より更に好ましくは20～110mm²/sである。

なお、本明細書において、40℃動粘度は、JIS K2283：1983に準拠して測定された値を意味する。

[0017] <構成単位（a1）>

ポリビニルエーテル系化合物（A）が有する構成単位（a1）としては、下記一般式（1）で表されるものであることが好ましい。

[0018] [化1]



[0019] 上記一般式（1）中、R¹～R³は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～8（好ましくは1～6、より好ましくは1～4、更に好ましくは1～2）の炭化水素基を示す。

[0020] なお、R¹～R³として選択し得る上記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。

[0021] これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ としては、すべてが水素原子又はアルキル基であることが好ましく、すべてが水素原子であることがより好ましい。

なお、本発明の一態様において、上記一般式(1)中の $R^1 \sim R^3$ は、構成単位毎に同一であってもよく、異なってもよい。すなわち、本発明の一態様において、ポリビニルエーテル系化合物(A)は、 $R^1 \sim R^3$ のいずれか又は全部が構成単位毎に異なる共重合体を含むことができる。

[0022] 本発明の一態様において、ポリビニルエーテル系化合物(A)は、構成単位(a1)と共に、構成単位(a1)とは異なる、他の構成単位を有していてもよい。

構成単位(a1)の含有量は、 R^3 2溶媒との相溶性に優れた冷凍機油とする観点から、ポリビニルエーテル系化合物(A)の全構成単位(100モル%)基準で、好ましくは1モル%以上、より好ましくは10モル%以上、更に好ましくは20モル%以上、より更に好ましくは30モル%以上であり、また、好ましくは100モル%以下、より好ましくは80モル%以下、更に好ましくは60モル%以下である。

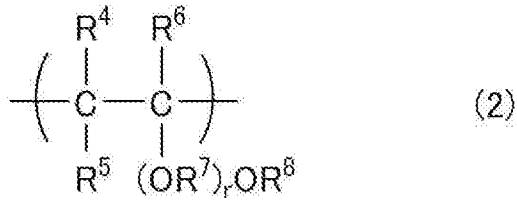
[0023] <構成単位(a2)>

また、本発明の一態様において、ポリビニルエーテル系化合物(A)が、構成単位(a1)と共に、構成単位(a1)とは異なる、下記一般式(2)で表される構成単位(a2)を含むことが好ましい。

構成単位(a1)及び(a2)を含むポリビニルエーテル系化合物(A)とすることで、体積抵抗率の高い冷凍機油とすることができる。

[0024]

[化2]



[0025] 上記一般式(2)中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～8(好ましくは1～6、より好ましくは1～4、更に好ましくは1～2)の炭化水素基を示す。

$\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ として選択し得る上記炭化水素基としては、上述の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ として選択し得る炭化水素基と同じものが挙げられる。

これらの中でも、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ としては、すべてが水素原子又はアルキル基であることが好ましく、すべてが水素原子であることがより好ましい。

[0026] R^7 は、炭素数2～10(好ましくは2～6、より好ましくは2～4)の2価の炭化水素基を示す。

また、 r は、0～10の数を示し、好ましくは0～3、より好ましくは0～2、更に好ましくは0～1、より更に好ましくは0である。

なお、 r が2以上である場合、複数の R^7 は同一であってもよく、互いに異なるものであってもよい。

[0027] R^7 として選択し得る2価の炭化水素基としては、例えば、エチレン基、フェニルエチレン基、1,2-プロピレン基、2-フェニル-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アルキレン基；シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基、エチルシクロヘキシレン基、ジメチルシクロヘキシレン基、プロピルシクロヘキシレン基等の二価の脂環式炭化水素基；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、各種ナフチレン基等の二価の芳香族炭化水素基；トルエン、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にそれぞれ

一価の結合部位を有する二価のアルキル芳香族炭化水素基；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二価のアルキル芳香族炭化水素基；等が挙げられる。

これらの中でも、 R^7 としては、アルキレン基が好ましく、炭素数2～4のアルキレン基がより好ましい。

[0028] R^8 は、炭素数1～10（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）の炭化水素基を示す。

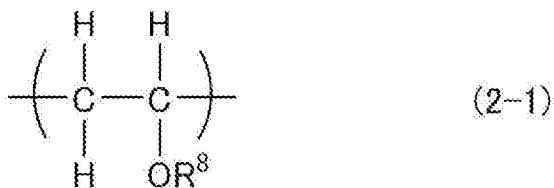
R^8 として選択し得る炭化水素基としては、上述の R^1 ～ R^3 として選択し得る炭素数1～8の炭化水素基として例示された基に加えて、例えば、各種ノニル基、各種デシル基等のアルキル基；各種プロピルシクロヘキシル基、各種トリメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基等のアリール基；各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基等のアリールアルキル基；等が挙げられる。

これらの中でも、 R^8 としては、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い。

[0029] なお、構成単位(a2)は、構成単位(a1)とは異なる構造を有するものであるため、前記一般式(2)中の R^7 がエチレン基($-CH_2CH_2-$)である場合、 r が1であり、且つ R^8 がメチル基となることは無い。

[0030] 本発明の一態様において、構成単位(a2)が、下記一般式(2-1)で表される構成単位(a2-1)であることがより好ましい。

[0031] [化3]



(上記一般式(2-1)中、 R^8 は、前記一般式(2)の規定と同じである。)

[0032] 構成単位(a2-1)の含有量は、ポリビニルエーテル系化合物(A)に

含まれる構成単位 (a 2) の全量 (100モル%) 基準で、好ましくは70~100モル%、より好ましくは80~100モル%、更に好ましくは90~100モル%である。

[0033] また、本発明の一態様において、前記一般式 (2) 及び (2-1) 中の R⁸ がエチル基である構成単位の含有量が、ポリビニルエーテル系化合物 (A) に含まれる構成単位 (a 2) の全量 (100モル%) 基準で、好ましくは50~100モル%、より好ましくは70~100モル%、更に好ましくは80~100モル%である。

[0034] 本発明の一態様において、構成単位 (a 2) の含有量は、ポリビニルエーテル系化合物 (A) の全構成単位 (100モル%) 基準で、好ましくは0~99モル%、より好ましくは5~90モル%、更に好ましくは10~80モル%、より更に好ましくは20~70モル%、特に好ましくは40~60モル%である。

[0035] なお、本発明の一態様において、ポリビニルエーテル系化合物 (A) は、構成単位 (a 1) 及び構成単位 (a 2) 以外の他の構成単位を有していてもよい。

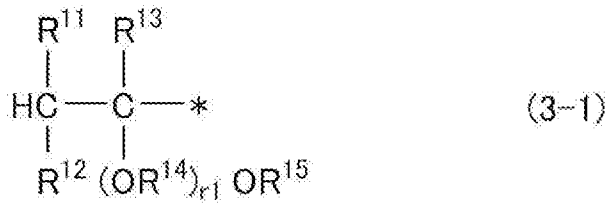
ただし、構成単位 (a 1) 及び構成単位 (a 2) の合計含有量としては、ポリビニルエーテル系化合物 (A) の全構成単位 (100モル%) 基準で、好ましくは70~100モル%、より好ましくは80~100モル%、更に好ましくは90~100モル%、より更に好ましくは95~100モル%、特に好ましくは100モル%である。

[0036] <ポリビニルエーテル系化合物 (A) の末端部分>

ポリビニルエーテル系化合物 (A) 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。

なお、本発明の一態様において、ポリビニルエーテル系化合物 (A) の末端部分の少なくとも一方が、下記一般式 (3-1) で表される基であることが好ましい。

[0037] [化4]



[0038] 上記一般式(3-1)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~8(好ましくは1~6、より好ましくは1~4、更に好ましくは1~2)の炭化水素基を示す。

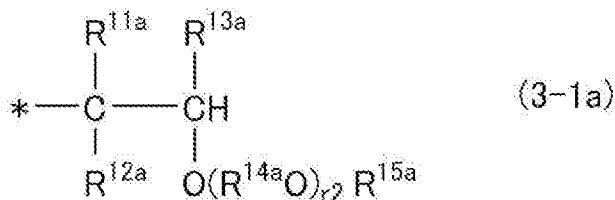
R^{14} は、炭素数2~10(好ましくは2~6、より好ましくは2~4)の二価の炭化水素基を示す。

$r1$ は、0~10の数を示し、好ましくは0~3、より好ましくは0~2、更に好ましくは0~1である。なお、 $r1$ が2以上である場合、複数の R^{14} は同一であってもよく、互いに異なるものであってもよい。

R^{15} は、炭素数1~10(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)の炭化水素基を示す。*は結合部分を示す。

[0039] さらに、本発明に一態様において、ポリビニルエーテル系化合物(A)の末端部分の一方が前記一般式(3-1)で表される基であり、他方が下記一般式(3-1a)、(3-1b)及び(3-1c)のいずれかの基、もしくはオレフィン性不飽和結合を有する基であることが好ましい。

[0040] [化5]



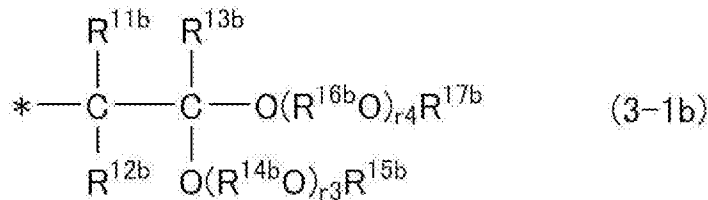
[0041] 上記一般式(3-1a)中、 $R^{11a} \sim R^{13a}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~8(好ましくは1~6、より好ましくは1~4、更に好ましくは1~2)の炭化水素基を示す。

R^{14a} は、炭素数2~10(好ましくは2~6、より好ましくは2~4)の二価の炭化水素基を示す。

r_2 は、0～10の数を示し、好ましくは0～3、より好ましくは0～2、更に好ましくは0～1である。なお、 r_2 が2以上である場合、複数の R^{14a} は同一であってもよく、互いに異なるものであってもよい。

R^{15a} は、炭素数1～10（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）の炭化水素基を示す。*は結合部分を示す。

[0042] [化6]



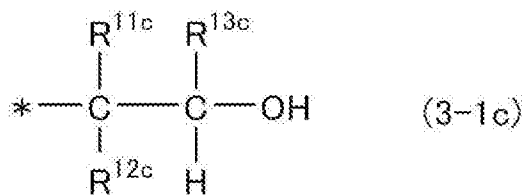
[0043] 上記一般式(3-1b)中、 $R^{11b} \sim R^{13b}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8（好ましくは1～6、より好ましくは1～4、更に好ましくは1～2）の炭化水素基を示す。

R^{14b} 及び R^{16b} は、それぞれ独立に、炭素数2～10（好ましくは2～6、より好ましくは2～4）の二価の炭化水素基を示す。

r_3 及び r_4 は、それぞれ独立に、0～10の数を示し、好ましくは0～3、より好ましくは0～2、更に好ましくは0～1である。なお、 r_3 及び r_4 が2以上である場合、複数の R^{14b} 及び R^{16b} は、同一であってもよく、互いに異なるものであってもよい。

R^{15b} 及び R^{17b} は、それぞれ独立に、炭素数1～10（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）の炭化水素基を示す。*は結合部分を示す。

[0044] [化7]



[0045] 上記一般式(3-1c)中、 $R^{11c} \sim R^{13c}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8（好ましくは1～6、より好ましくは1～4、更に好まし

くは 1～2) の炭化水素基を示す。

[0046] なお、上述の一般式 (3-1)、(3-1 a)、(3-1 b) 及び (3-1 c) において、 $R^{11} \sim R^{13}$ 、 $R^{11a} \sim R^{13a}$ 、 $R^{11b} \sim R^{13b}$ 及び $R^{11c} \sim R^{13c}$ 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 (2) 中の $R^4 \sim R^6$ として選択し得る炭素数 1～8 の炭化水素基と同じものが挙げられ、好適な基も同じである。

また、 R^{14} 、 R^{14a} 、 R^{14b} 及び R^{16b} として選択し得る炭素数 2～10 の二価の炭化水素基としては、前記一般式 (2) 中の R^7 として選択し得る炭素数 2～10 の二価の炭化水素基と同じものが挙げられ、好適な基も同じである。

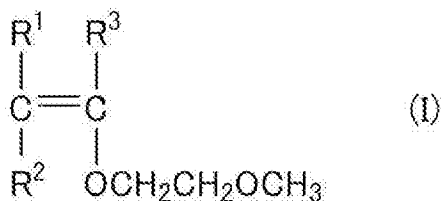
さらに、 R^{15} 、 R^{15a} 、 R^{15b} 及び R^{17b} として選択し得る炭素数 1～10 の炭化水素基としては、前記一般式 (2) 中の R^8 として選択し得る炭素数 1～10 の炭化水素基と同じものが挙げられ、好適な基も同じである。

[0047] <ポリビニルエーテル系化合物 (A) の合成方法>

ポリビニルエーテル系化合物 (A) の製造方法としては、特に制限は無く、構成単位 (a 1) を形成し得る原料モノマー、及び必要に応じて、構成単位 (a 2) を形成し得る原料モノマーを用いて、各種重合 (ラジカル重合、カチオン重合、放射線重合等) によって製造する方法が挙げられる。

[0048] 構成単位 (a 1) を形成する原料モノマーとしては、例えば、下記一般式 (1) で表されるビニルエーテル系モノマーが挙げられる。

[0049] [化 8]

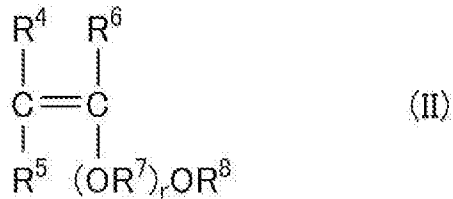


(上記一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^3$ は、前記一般式 (1) の規定と同じである。)

[0050] また、構成単位 (a 2) を形成する原料モノマーとしては、例えば、下記

一般式 (II) で表されるビニルエーテル系モノマーが挙げられる。

[0051] [化9]



(上記一般式 (II) 中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ 及び r は、前記一般式 (2) の規定と同じである。)

[0052] 本発明の一態様において、所望の動粘度を有するポリビニルエーテル系化合物 (A) を得る観点から、重合触媒及び重合開始剤の存在下、原料モノマーを系内に添加して、重合反応を進行させる方法が好ましい。

[0053] 重合触媒としては、例えば、ブレンステッド酸類、ルイス酸類、及び有機金属化合物類等が挙げられ、ルイス酸類が好ましい。

ブレンステッド酸類としては、例えば、フッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等が挙げられる。

ルイス酸類としては、例えば、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛、塩化第二鉄等が挙げられ、三フッ化ホウ素が好ましい。

有機金属化合物としては、例えば、ジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛等が挙げられる。

[0054] 当該重合開始剤としては、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類、及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの重合開始剤の種類に応じて、得られるポリビニルエーテル系化合物 (A) の末端部分が形成される。

[0055] アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、

t e r t -ブタノール、各種ペンタノール、各種ヘキサノール、各種ヘプタノール、各種オクタノール等の炭素数 1 ~ 2 0 の飽和脂肪族アルコール；アリルアルコール等の炭素数 3 ~ 1 0 の不飽和脂肪族アルコール；エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアリアルエーテル等の炭素数 1 4 以下のエーテル結合酸素含有アルコール；等が挙げられる。

フェノール類としては、例えば、フェノール、各種クレゾール等が挙げられる。

アセタール類としては、例えば、アセトアルデヒドジメチルアセタール、アセトアルデヒドジエチルアセタール、アセトアルデヒドメチルエチルアセタール、アセトアルデヒドビス（メトキシエチル）アセタール等が挙げられる。

ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、3, 5, 5-トリメチルカプロン酸等が挙げられる。

[0056] なお、得られるポリビニルエーテル系化合物（A）の重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は、水素が結合し、アセタール類を使用した場合は使用したアセタール類から一方のアルコキシ基が脱離したものが結合する。また、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由来のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものが結合する。

一方、ポリビニルエーテル系化合物（A）の停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。また、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の場合は、ヘミアセタールのカルボン酸エステルとなり、酸の存在下で加水分解するとアルデヒドになる。

[0057] なお、当該重合反応は、使用する原料モノマーや重合開始剤の種類にもよるが、通常 - 8 0 ~ 1 5 0 ° C （好ましくは 0 ~ 1 0 0 ° C ） の温度で、反応開始後 1 0 秒から 1 0 時間程度で終了することが好ましい。

また、当該重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。使用する溶媒としては、反応原料を必要量溶解することができ、且つ、重合反応に不活性なものであれば特に制限はないが、例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；エチルエーテル、1，2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；等が挙げられる。

[0058] 重合反応後に、得られた重合体中に不飽和結合、アセタール及びアルデヒドを有する場合、これらを飽和結合及びエーテルとするために、さらに水素化処理することが好ましい。水素化処理は、水素化触媒の存在下、水素圧0.1～10MPa（好ましくは1～6MPa）で水素ガスを導入し、反応温度10～250℃（好ましくは50～200℃）で行われることが好ましい。

水素化触媒としては、例えば、ニッケル系触媒、白金系触媒、パラジウム系触媒、ルテニウム系触媒等の金属触媒が挙げられ、これらの金属触媒をアルミナや珪藻土等に担持した触媒や、ラネー型触媒等も使用できる。

[0059] [ポリビニルエーテル系化合物（A）以外の基油]

本発明の一態様の冷凍機油は、ポリビニルエーテル系化合物（A）以外の他の基油を含有してもよい。

他の基油としては、例えば、構成単位（a1）を含まないポリビニルエーテル系化合物、ポリアルキレングリコール系化合物、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構成単位（a1）を含まない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系化合物等が挙げられる。

これらの他の基油は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0060] なお、本発明の一態様の冷凍機油において、ポリビニルエーテル系化合物（A）以外の他の基油の含有量は、R32冷媒との相溶性に優れた冷凍機油とする観点から、ポリビニルエーテル系化合物（A）100質量部に対して、好ましくは0～30質量部、より好ましくは0～20質量部、更に好ましくは0～10質量部、より更に好ましくは0～3質量部である。

[0061] [冷凍機油用添加剤]

本発明の一態様の冷凍機油は、基油のみからなるものでもよいが、本発明の効果を損なわない範囲において、さらに冷凍機油に使用されている冷凍機油用添加剤を含有してもよい。冷凍機油は、基油と冷凍機油用添加剤のみからなるものでもよい。

このような冷凍機油用添加剤としては、例えば、耐荷重添加剤、塩素捕捉剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、消泡剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、極圧剤、防錆剤、耐摩耗剤、流動点降下剤等が挙げられる。

これらの添加剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0062] これらの冷凍機油用添加剤の各々の含有量は、冷凍機油の全量（100質量%）基準で、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～5質量%である。

また、冷凍機油用添加剤の合計含有量は、ポリビニルエーテル系化合物（A）100質量部に対して、好ましくは0～20質量部、より好ましくは0～10質量部、更に好ましくは0～5質量部、より更に好ましくは0～2質量部である。

[0063] 耐荷重添加剤としては、例えば、モノスルフィド類、ポリスルフィド類、スルホキシド類、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、チオフエン類、チアゾール類、メタンスルホン酸エステル類等の有機硫黄系化合物；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（トリクレジルホスフェート）等のリン酸エステル系化合物；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等の亜リン酸エステル系化合物；チオリン酸トリエステル類等のチオリン酸エステル系化合物；高級脂肪酸、ヒドロキシアリアル脂肪酸類、含カルボン酸多価アルコールエステル類、アクリル酸エステル類等の脂肪酸エステル系化合物；塩素化炭化水素類、塩素化カルボン酸誘導体等の有機塩素系化合物；フッ素化脂肪族カルボン酸類、フッ素化エチレン樹脂、フッ素化アルキルポリシロキサン類、フッ素化黒鉛等の有機フッ素系化合物；高級アルコ

ール；ナフテン酸塩類（ナフテン酸鉛）、脂肪酸塩類（脂肪酸鉛）、チオリン酸塩類（ジアルキルジチオリン酸亜鉛）、チオカルバミン酸塩類、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、ホウ酸エステル等の金属系化合物；等が挙げられる。

[0064] 塩素捕捉剤としては、例えば、グリシジルエーテル基含有化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステル類、エポキシ化油脂、エポキシシクロアルキル基含有化合物等が挙げられる。

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)等のフェノール系酸化防止剤；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のアミン系酸化防止剤；等が挙げられる。

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、ベンゾトリアゾール誘導体等が挙げられる。

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。

清浄分散剤としては、例えば、スルホネート類、フェネート類、コハク酸イミド類等が挙げられる。

粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ジエン水素化共重合体等が挙げられる。

[0065] 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。

[0066] 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のリン系極圧剤；炭素数3～60の脂肪酸金属塩；硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル等の硫黄系極圧剤；等が挙げられる。

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られる。

耐摩耗剤としては、例えば、二硫化モリブデン等の無機又は有機モリブデン化合物、アルキルメルカプチルボレート等の有機ホウ素化合物；等が挙げられる。

流動点降下剤としては、例えば、ポリメタクリレート、ポリアルキルスチレン、アルキルナフタレン等が挙げられる。

[0067] [冷凍機油の物性]

本発明の冷凍機油は、 -30°C 以下の低温環境下においても、地球温暖化係数が低いR32冷媒との相溶性に優れる。そのため、本発明の一態様の冷凍機油は、寒冷地でのヒートポンプ用途や、低温倉庫での空調用途に使用される冷凍機に用いられることが好ましい。

[0068] 本発明の一態様の冷凍機油のR32冷媒との低温側での二層分離温度としては、好ましくは -30°C 以下、より好ましくは -35°C 以下、更に好ましくは -40°C 以下、より更に好ましくは -50°C 以下である。

なお、本明細書において、上記の「冷凍機油のR32冷媒との低温側での二層分離温度」は、冷凍機油/R32冷媒=15/85（質量比）からなる冷凍機油とR32冷媒との混合物を試料として用いて、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

[0069] 本発明の一態様の冷凍機油の40℃動粘度としては、好ましくは5～1000mm²/s、より好ましくは7～300mm²/s、更に好ましくは10～150mm²/s、より更に好ましくは20～110mm²/sである。

[0070] また、本発明の一態様の冷凍機油の粘度指数としては、好ましくは70以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは90以上、より更に好ましくは110以上である。

なお、本明細書において、粘度指数は、JIS K2283:1983に準拠して測定された値を意味する。

[0071] [冷凍機用組成物]

本発明の冷凍機用組成物は、ジフルオロメタン(R32)を含む冷媒と、上述の本発明の冷凍機油とを含有する。

本発明の冷凍機油は、-30℃以下の低温環境下においても、R32冷媒との相溶性に優れるため、本発明の冷凍機用組成物は、-30℃以下の低温環境下で使用しても、冷凍機油とR32冷媒との相分離が生じ難い。そのため、本発明の一態様の冷凍機用組成物は、寒冷地でのヒートポンプ用途や、低温倉庫での空調用途に使用される冷凍機に用いられることが好ましい。

[0072] 本発明の一態様の冷凍機用組成物において、当該冷凍機油とR32冷媒との含有量比(冷凍機油/R32冷媒)としては、質量比で、好ましくは1/99～99/1、より好ましくは5/95～60/40である。

[0073] [冷媒]

また、本発明の一態様の冷凍機用組成物は、R32冷媒と組み合わせて、その他の冷媒も用いることができる。その他の冷媒として、例えば、フッ化炭化水素冷媒、自然冷媒等が挙げられる。なお、その他の冷媒は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0074] なお、本発明の一態様の冷凍機用組成物に含まれる冷媒において、R32冷媒の含有量は、前記冷媒の全量(100質量%)基準で、好ましくは30～100質量%、より好ましくは50～100質量%、更に好ましくは70～100質量%、より更に好ましくは90～100質量%、特に好ましくは

100質量%である。

[0075] フッ化炭化水素冷媒としては、飽和フッ化炭化水素冷媒と不飽和フッ化炭化水素冷媒とに分けられる。

飽和フッ化炭化水素冷媒としては、例えば、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン (R 1 2 5)、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-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-ジフルオロエタン (R 1 5 2 a) 等が挙げられる。

また、これら飽和フッ化炭化水素冷媒を2以上混合した混合冷媒も使用でき、当該混合冷媒としては、例えば、R 4 0 4 A (R 1 2 5、R 1 4 3 a、R 1 3 4 aの混合物)、R 4 0 7 A、R 4 0 7 C、R 4 0 7 E (以上は、R 3 2、R 1 2 5、R 1 3 4 aの混合物)、R 4 1 0 A (R 3 2、R 1 2 5の混合物)、R 5 0 7 A (R 1 2 5、R 1 4 3 aの混合物) 等が挙げられる。

[0076] 不飽和フッ化炭化水素冷媒としては、例えば、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (R 1 2 2 5 y e)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R 1 2 3 4 y f)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R 1 2 3 4 z e)、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R 1 2 3 4 y z) 等が挙げられる。

なお、これらの不飽和フッ化炭化水素冷媒は、上述の飽和フッ化炭化水素冷媒と組み合わせて使用してもよい。

[0077] 自然系冷媒としては、二酸化炭素 (炭酸ガス) や、プロパン、n-ブタン、イソブタン、2-メチルブタン、n-ペンタン、シクロペンタンイソブタン、ノルマルブタン等の炭化水素や、アンモニアが挙げられる。

なお、これらの自然系冷媒は、上述のフッ化炭化水素冷媒と組み合わせて用いてもよい。

[0078] [冷凍機]

本発明の冷凍機は、上述の本実施形態に係る冷凍機油又は冷凍機油組成物

を用いたものであって、当該冷凍機油又は冷凍機油組成物は、当該冷凍機の内部に充填して使用される。

本発明において、冷凍機としては、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、あるいは、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。

冷凍機油は、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、摺動部分は、特に限定されないが、摺動部分のいずれかが鉄等の金属を含むことが好ましく、金属－金属間で摺動するものであることが好ましい。

[0079] 本発明の一態様の冷凍機としては、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、床暖房等が挙げられる。

これらの中でも、本発明の冷凍機油が -30°C 以下の低温環境下においても、R32冷媒との相溶性に優れるため、本発明の一態様の冷凍機としては、寒冷地でのヒートポンプ用途や、低温倉庫での空調用途に使用される冷凍機が好ましい。

なお、本発明の冷凍機油及び冷凍機用組成物は、上述の各種冷凍機システムだけでなく、給湯システムや暖房システムに使用されていてもよい。

実施例

[0080] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、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、実施例及び比較例で調整した冷凍機油の性状の測定法は以下のとおりである。

[0081] (1) 40°C 動粘度

JIS K2283：1983に準拠して測定した。

(2) 粘度指数

J I S K 2 2 8 3 : 1 9 8 3 に準拠して測定した。

(3) 数平均分子量 (M_n)

ゲル浸透クロマトグラフ装置 (アジレント社製、「1260型HPLC」) を用いて、下記の条件下で測定した標準ポリスチレン換算の値を用いた。

(測定条件)

- ・カラム : 「Shodex LF404」を2本順次連結したもの
- ・カラム温度 : 35℃
- ・展開溶媒 : クロロホルム
- ・流速 : 0.3 mL/min

(4) R32冷媒との低温側での二層分離温度の測定

冷凍機油/ジフルオロメタン (R32) = 15/85 (質量比) からなる混合物 (冷凍機油濃度 : 15質量%) を調整し、当該混合物を耐圧ガラスアンプルに加え、これを真空配管及びR32冷媒配管に接続した。当該アンプルを室温で真空脱気後、液体窒素で冷却して、所定量のR32冷媒をR32冷媒配管を介して、当該アンプル内に採取した後、アンプルを封止した。

次いで、アンプルにレーザーを照射しアンプルの光線透過率を測定しながら、恒温槽中を室温から徐々に冷却し、アンプルの光線透過率が、測定前のアンプルの光線透過率の50%となった温度を、測定対象である冷凍機油のR32冷媒との低温側での二層分離温度とした。

[0082] 調製例1 [触媒の調製]

SUS316L製の2L容積オートクレーブ内に、ニッケル珪藻土触媒 (日揮触媒化成社製、商品名「N113」) を6g、及びイソオクタンを300gそれぞれ加えた。

オートクレーブ内を窒素置換し、次いで水素置換した後、水素圧を3.0 MPaGとして140℃まで昇温し、140℃で30分間保持後、室温まで冷却した。

そして、オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に、アセトアルデヒドジエチルアセタールを10gを加え、再び窒素置換し、次いで

水素置換した後、水素圧を3.0 MPa Gとして140℃まで昇温し、140℃で30分間保持した。なお、この際、昇温によりオートクレーブ内の圧力が上昇する一方、アセトアルデヒドジエチルアセタールが反応することにより、水素圧の減少が認められた。水素圧が3.0 MPa G以下となった場合は、オートクレーブ内に水素を注入して、水素圧が3.0 MPa Gを維持するように調整した。

保持後、室温まで冷却して一度脱圧し、再びオートクレーブ内を窒素置換した後、脱圧した。

[0083] 実施例1〔ポリビニルエーテル(1)の合成〕

攪拌機を取付けたガラス製の1 Lフラスコに、トルエン133 g、エチレングリコールモノメチルエーテル33.6 g、及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(重合触媒)0.2 gをそれぞれ添加した。また、別に用意した三角フラスコには、メトキシエチルビニルエーテル500 g(4.90 mol)を添加した。

そして、攪拌機を作動し、上記1 Lフラスコの攪拌された系内に、上記三角フラスコ内のメトキシエチルビニルエーテルを、ポンプによって、5 mL/minで54 g供給したところで一旦ポンプを停止した。

上記1 Lフラスコの系内の温度が上昇したことを確認した後、ポンプを再起動し、当該1 Lフラスコの攪拌された系内に、残りのメトキシエチルビニルエーテルを4時間かけて供給し、供給終了後には更に5分間攪拌を続けた。なお、メトキシエチルビニルエーテルの供給中、系内は常に攪拌し続け、系内の温度はウォーターバスを用いて25℃に制御した。

次いで、当該1 Lフラスコの系内に、吸着剤を10 g添加し、1時間攪拌した。そして、得られた反応液を濾過して濾液を得、ロータリーエバポレーターを用いて、当該濾液から溶媒と軽質分を除去し、粗製品を得た。

その後、調製例1で調製した触媒が有る2 Lオートクレーブ内に、得られた粗製品120 gとイソオクタン300 gを加え、オートクレーブ内を水素置換した後、水素圧を3.5 MPaに保ち、系内を攪拌しながら、30分か

けて140℃まで昇温し、さらに140℃で3時間反応させた。

反応終了後、反応液を室温まで冷却し、常圧まで減圧した。そして、反応液を濾過し、ロータリーエバポレーターを用いて、得られたる液から溶媒や水分等を除去し、ポリビニルエーテル(1)からなる冷凍機油を得た。

ポリビニルエーテル(1)は、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^3$ が水素原子である構成単位(a1)を含む。また、仕込み量から推定される、ポリビニルエーテル(1)の全構成単位(100モル%)に対する、構成単位(a1)の含有量は100モル%であり、構成単位(a2)の含有量は0モル%である。

[0084] 実施例2〔ポリビニルエーテル(2)の合成〕

攪拌機を取付けたガラス製の300mLフラスコに、トルエン49g、アセトアルデヒドビス(メトキシエチル)アセタール19.2g、アセトアルデヒドジエチルアセタール8.5g、及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.1gをそれぞれ添加した。また、別に用意した三角フラスコには、メトキシエチルビニルエーテル115.6g(1.13mol)、及びエチルビニルエーテル54.4g(0.75mol)をそれぞれ添加し、モノマー混合液とした。

そして、攪拌機を作動し、上記300mLフラスコの攪拌された系内に、上記三角フラスコ内のモノマー混合液を、ポンプによって4時間かけて供給し、供給終了後には更に5分間攪拌を続けた。なお、モノマー混合液の供給中、系内は常に攪拌し続け、系内の温度はウォーターバスを用いて25℃に制御した。

次いで、当該300mLのフラスコの系内に、吸着剤を5g添加し、1時間攪拌した。そして、得られた反応液を濾過し、ロータリーエバポレーターを用いて、当該濾液から溶媒と軽質分を除去し、粗製品を得た。

その後、調製例1で調製した触媒が有る2Lオートクレーブ内に、得られた粗製品120gとイソオクタン300gを加え、オートクレーブ内を水素置換した後、水素圧を3.5MPaに保ち、系内を攪拌しながら、30分か

けて140℃まで昇温し、さらに140℃で3時間反応させた。

反応終了後、反応液を室温まで冷却し、常圧まで減圧した。そして、反応液を濾過し、ロータリーエバポレーターを用いて、得られたる液から溶媒や水分等を除去し、ポリビニルエーテル(2)からなる冷凍機油を得た。

ポリビニルエーテル(2)は、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^3$ が水素原子である構成単位(a1)と、前記一般式(2)中の $R^4 \sim R^6$ が水素原子、 r が0、 R^8 がエチル基である構成単位(a2)を含む。また、仕込み量から推定される、ポリビニルエーテル(2)の全構成単位(100モル%)に対する、構成単位(a1)の含有量は60モル%であり、構成単位(a2)の含有量は40モル%である。

[0085] 実施例3〔ポリビニルエーテル(3)の合成〕

300mLフラスコに添加した各成分、及び三角フラスコに添加した各成分を以下のように変更した以外は、実施例2と同様にして、ポリビニルエーテル(3)からなる冷凍機油を得た。

(300mLフラスコ内の成分)

- ・トルエン：18g
- ・アセトアルデヒドビス(メトキシエチル)アセタール：16.2g
- ・アセトアルデヒドジエチルアセタール：10.7g
- ・三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体：0.1g

(三角フラスコ内の成分)

- ・メトキシエチルビニルエーテル：87.9g(0.86mol)
- ・エチルビニルエーテル：62.1g(0.86mol)

ポリビニルエーテル(3)は、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^3$ が水素原子である構成単位(a1)と、前記一般式(2)中の $R^4 \sim R^6$ が水素原子、 r が0、 R^8 がエチル基である構成単位(a2)を含む。また、仕込み量から推定される、ポリビニルエーテル(3)の全構成単位(100モル%)に対する、構成単位(a1)の含有量は50モル%であり、構成単位(a2)の含有量は50モル%である。

[0086] 実施例4〔ポリビニルエーテル(4)の合成〕

300 mL フラスコに添加した各成分、及び三角フラスコに添加した各成分を以下のように変更した以外は、実施例2と同様にして、ポリビニルエーテル(4)からなる冷凍機油を得た。

(300 mL フラスコ内の成分)

- ・トルエン：49 g
- ・アセトアルデヒドビス(メトキシエチル)アセタール：13.7 g
- ・アセトアルデヒドジエチルアセタール：13.7 g
- ・三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体：0.1 g

(三角フラスコ内の成分)

- ・メトキシエチルビニルエーテル：82.6 g (0.81 mol)
- ・エチルビニルエーテル：87.4 g (1.21 mol)

ポリビニルエーテル(4)は、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^3$ が水素原子である構成単位(a1)と、前記一般式(2)中の $R^4 \sim R^6$ が水素原子、 r が0、 R^8 がエチル基である構成単位(a2)を含む。また、仕込み量から推定される、ポリビニルエーテル(4)の全構成単位(100モル%)に対する、構成単位(a1)の含有量は40モル%であり、構成単位(a2)の含有量は60モル%である。

[0087] 比較例1〔ポリビニルエーテル(5)の合成〕

1 L フラスコに添加した各成分、及び三角フラスコに添加した各成分を以下のように変更し、ポンプを一度停止する時期を、三角フラスコ内の成分を「45.7 g」供給した段階とした以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルエーテル(5)からなる冷凍機油を得た。

(1 L フラスコ内の成分)

- ・トルエン：106 g
- ・エタノール：24.3 g
- ・三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体：0.2 g

(三角フラスコ内の成分)

・エチルビニルエーテル：400g（5.56mol）

ポリビニルエーテル（5）は、前記一般式（2）中の $R^4 \sim R^6$ が水素原子、 r が0、 R^8 がエチル基である構成単位（a2）を含む。また、仕込み量から推定される、ポリビニルエーテル（3）の全構成単位（100モル%）に対する、構成単位（a1）の含有量は0モル%であり、構成単位（a2）の含有量は100モル%である。

[0088] 実施例及び比較例で得たポリビニルエーテル（1）～（5）からなる冷凍機油の性状を表1に示す。

[0089] [表1]

表1

	種類	構成単位(a1) の含有量*1 (モル%)	構成単位(a2) の含有量*1 (モル%)	40°C動粘度 (mm ² /s)	粘度 指数	Mn	R32冷媒との 低温側での 二層分離温度 (°C)
実施例1	ポリビニルエーテル(1)	100	0	66	165	1132	<-50
実施例2	ポリビニルエーテル(2)	60	40	56	127	1035	<-50
実施例3	ポリビニルエーテル(3)	50	50	67	134	914	<-50
実施例4	ポリビニルエーテル(4)	40	60	52	142	966	<-50
比較例1	ポリビニルエーテル(5)	0	100	62	91	756	0

*1: 仕込み量から推定される、ポリビニルエーテルの全構成単位(100モル%)に対する含有量を示す。

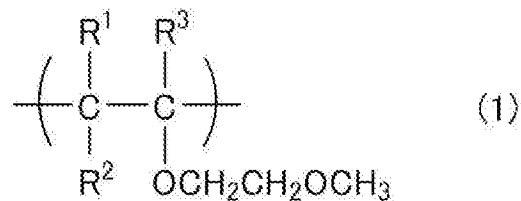
[0090] 表1より、実施例1～4で得たポリビニルエーテル（1）～（4）からなる冷凍機油は、冷媒であるR32冷媒との低温側での二層分離温度が-50°Cより低く、R32冷媒との低温相溶性に非常に優れていることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 側鎖にメトキシエチル基を有する構成単位 (a 1) を含むポリビニルエーテル系化合物 (A) を含有し、ジフルオロメタン (R 3 2) を含む冷媒用の冷凍機油。

[請求項2] 構成単位 (a 1) が、下記一般式 (1) で表される、請求項 1 に記載の冷凍機油。

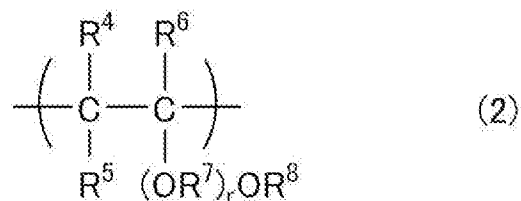
[化1]



(上記一般式 (1) 中、R¹、R²、及びR³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。)

[請求項3] ポリビニルエーテル系化合物 (A) が、構成単位 (a 1) と共に、構成単位 (a 1) とは異なる、下記一般式 (2) で表される構成単位 (a 2) を含む、請求項 1 又は 2 に記載の冷凍機油。

[化2]



(上記式 (2) 中、R⁴、R⁵、及びR⁶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。R⁷は、炭素数 2～10 の 2 価の炭化水素基を示す。r は、0～10 の数を示す。R⁸は、炭素数 1～10 の炭化水素基を示す。ただし、R⁷がエチレン基 (—C₂H₄—) である場合、r が 1 であり、且つ R⁸がメチル基となることは無い。)

[請求項4] 構成単位 (a 1) の含有量が、ポリビニルエーテル系化合物 (A)

の全構成単位（100モル%）基準で、1モル%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の冷凍機油。

[請求項5] ポリビニルエーテル系化合物（A）の数平均分子量が、300～3000である、請求項1～4のいずれか1項に記載の冷凍機油。

[請求項6] ポリビニルエーテル系化合物（A）の含有量が、前記冷凍機油の全量基準で、70～100質量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の冷凍機油。

[請求項7] ジフルオロメタン（R32）との低温側での二層分離温度が-30℃以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の冷凍機油。

[請求項8] 40℃における動粘度が、5～1000mm²/sである、請求項1～7のいずれか1項に記載の冷凍機油。

[請求項9] ジフルオロメタン（R32）を含む冷媒と、請求項1～8のいずれか1項に記載の冷凍機油とを含有する、冷凍機用組成物。

[請求項10] 前記ジフルオロメタン（R32）の含有量が、前記冷媒の全量基準で、30～100質量%である、請求項9に記載の冷凍機用組成物。

[請求項11] 請求項1～8のいずれか1項に記載の冷凍機油、もしくは請求項9又は10に記載の冷凍機用組成物を用いた、冷凍機。

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10M107/24(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, F25B1/00(2006.01)i, C10N20/02(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10M107/24, C09K5/04, F25B1/00, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/00, C10N40/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	WO 2014/051108 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims; paragraphs [0047] to [0058], [0080]; examples & US 2015/0275119 A1 claims; paragraphs [0077] to [0105], [0150]; examples & EP 2902467 A1 & CN 104685040 A	1-12
X	WO 2008/108365 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 September 2008 (12.09.2008), claims; paragraphs [0047], [0050], [0055]; examples & US 2010/0139311 A1 claims; paragraphs [0079], [0080], [0086], [0087], [0101]; examples & EP 2119760 A1	1-12

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

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

Date of the actual completion of the international search 01 June 2016 (01.06.16)	Date of mailing of the international search report 14 June 2016 (14.06.16)
--	---

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

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））</p> <p>Int.Cl. C10M107/24(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, F25B1/00(2006.01)i, C10N20/02(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））</p> <p>Int.Cl. C10M107/24, C09K5/04, F25B1/00, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/00, C10N40/30</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2016年											
日本国実用新案登録公報	1996-2016年											
日本国登録実用新案公報	1994-2016年											
<p>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）</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2014/051108 A1（出光興産株式会社）2014.04.03, 特許請求の範囲、[0047]-[0058]、[0080]、実施例等 & US 2015/0275119 A1, 特許請求の範囲, [0077]-[0105], [0150], 実施例等 & EP 2902467 A1 & CN 104685040 A</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2008/108365 A1（出光興産株式会社）2008.09.12, 特許請求の範囲、[0047]、[0050]、[0055]、実施例等 & US 2010/0139311 A1, 特許請求の範囲, [0079], [0080], [0086], [0087], [0101], 実施例等 & EP 2119760 A1</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>				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	X	WO 2014/051108 A1（出光興産株式会社）2014.04.03, 特許請求の範囲、[0047]-[0058]、[0080]、実施例等 & US 2015/0275119 A1, 特許請求の範囲, [0077]-[0105], [0150], 実施例等 & EP 2902467 A1 & CN 104685040 A	1-12	X	WO 2008/108365 A1（出光興産株式会社）2008.09.12, 特許請求の範囲、[0047]、[0050]、[0055]、実施例等 & US 2010/0139311 A1, 特許請求の範囲, [0079], [0080], [0086], [0087], [0101], 実施例等 & EP 2119760 A1	1-12
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										
X	WO 2014/051108 A1（出光興産株式会社）2014.04.03, 特許請求の範囲、[0047]-[0058]、[0080]、実施例等 & US 2015/0275119 A1, 特許請求の範囲, [0077]-[0105], [0150], 実施例等 & EP 2902467 A1 & CN 104685040 A	1-12										
X	WO 2008/108365 A1（出光興産株式会社）2008.09.12, 特許請求の範囲、[0047]、[0050]、[0055]、実施例等 & US 2010/0139311 A1, 特許請求の範囲, [0079], [0080], [0086], [0087], [0101], 実施例等 & EP 2119760 A1	1-12										
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.06.2016</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.06.2016</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（I S A / J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>馬籠 朋広</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>										
		4V	4510									