世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C10M 169/04 // (C10M 169/04, 107:24, 127:06, 105:38, 145:34), C10N 40:30

A1

(11) 国際公開番号 WO99/58628

(43) 国際公開日 1999年11月18日(18.11.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02449

(22) 国際出願日 1999年5月12日(12.05.99)

(30) 優先権データ
特願平10/130800 1998年5月13日(13.05.98) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)[JP/JP]
〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
坂上衆一(SAKANOUE, Shuichi)[JP/JP]
武居正彦(TAKESUE, Masahiko)[JP/JP]
〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 Chiba, (JP)
高木 実(TAKAGI, Minoru)[JP/JP]
〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)
(74) 代理人
弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi)
〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4
出光興産株式会社内 Chiba, (JP)

(81) 指定国 CA, CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **REFRIGERATING MACHINE OIL COMPOSITION**

(54)発明の名称 冷凍機油組成物

**(57) Abstract**

A refrigerating machine oil composition which is less apt to cause capillary tube clogging in the case where a hydrofluorocarbon, hydrocarbon, ether, carbon dioxide, or ammonia refrigerant is used. The composition comprises a base oil comprising at least one oxygenic synthetic oil selected among polyvinyl ethers and polyol esters and either a specific polyalkylene glycol alkyl ether or an alkylbenzene having a number-average molecular weight of 100 to 1,000, the amounts of the ether and the alkylbenzene being 1 to 20 wt.% and 1 to 40 wt.%, respectively, based on the whole composition.

(57)要約

本発明は、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系，ハイドロカーボン系，エーテル系，二酸化炭素系又はアンモニア系のものを用いた場合、キャピラリー管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供するものであり、ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる少なくとも一種の含酸素系合成油を含む基油に、特定のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを、組成物全量基準で１～２０重量%、又は数平均分子量１００～１，０００を有するアルキルベンゼンを、組成物全量基準で１～４０重量%配合する冷凍機油組成物である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

# 明　細　書

## 冷凍機油組成物

### 技術分野

本発明は冷凍機油組成物に関し、さらに詳しくは、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系，フルオロカーボン系，ハイドロカーボン系，エーテル系，二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、キャピラリー管が閉塞しにくい等の良好な性状を有する冷凍機油組成物に関する。

### 背景技術

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（膨張弁など），蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と潤滑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。従来、圧縮型冷凍機、特に空調器の冷媒としては、クロロジフルオロメタン（以下、Ｒ２２と称する。）やクロロジフルオロメタンとクロロペンタフルオロエタンの重量比４８．８：５１．２の混合物（以下、Ｒ５０２と称する。）が多く用いられ、また潤滑油としては、前記の要求特性を満たす種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかしながら、Ｒ２２やＲ５０２は、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として１，１，１，２－テトラフルオロエタン；ジフルオロメタン；ペンタフルオロエタン；１，１，１－トリフルオロエタン（以下、それぞれＲ１３４ａ，Ｒ３２，Ｒ１２５，Ｒ１４３ａと称す

る。）に代表されるハイドロフルオロカーボンが注目され、それに代わりつつある。このハイドロフルオロカーボン、特にＲ１３４ａ，Ｒ３２，Ｒ１２５，Ｒ１４３ａはオゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮型冷凍機用冷媒として好ましいものである。しかしながら、前記ハイドロフルオロカーボンを単独で使用する場合には問題があり、例えば「エネルギー・資源」第１６巻，第５号，第４７４ページには、（１）Ｒ２２の代替としてＲ１３４ａを空調機器に適応する場合、運転圧力が低く、Ｒ２２に比べて能力が約４０％、効率は約５％低下する、（２）Ｒ３２はＲ２２に比べて効率は良いが、運転圧力が高く、微燃性である、（３）Ｒ１２５は不燃性であるが、臨界圧力が低く効率が低くなるなどが報告されている。また、Ｒ１４３ａはＲ３２と同様に可燃性の問題がある。

圧縮型冷凍機用冷媒としては、現状の冷凍装置の変更なしに使用できることが望ましいが、上記問題により、実際は前記のハイドロフルオロカーボンを混合した冷媒を使用すべきである。すなわち、現行のＲ２２，Ｒ５０２冷媒を代替するためには、効率の面から、可燃性であるＲ３２，Ｒ１４３ａを使用し、冷媒全体として不燃性をもたせるため、Ｒ１２５，Ｒ１３４ａを前者に混合することが望ましい。The International Symposium on R22 & R502 Alternative Refrigerants, 1994, 166 頁には、Ｒ３２／Ｒ１３４ａ混合物の場合、Ｒ３２の含有量が５６重量%以上では可燃性であることが示されている。冷媒組成により一概に規定はできないが、不燃性の面から、Ｒ１２５やＲ１３４ａなどの不燃性ハイドロフルオロカーボンを４５重量%以上含む冷媒が好ましいといえる。

一方、冷媒は、冷凍システム内において様々な条件下で使用されるため、混合するハイドロフルオロカーボンの組成が、冷凍システム内各所において大きく異なることは好ましくない。冷凍システム内では、冷媒は気体，液体の両方の状態をとるため、混合するハイドロフルオロカー

ボン同士の沸点が大きく異なる場合には、混合冷媒の組成は、上記理由により冷凍システム内各所において、大きく異なる可能性がある。

Ｒ３２，Ｒ１４３ａ，Ｒ１２５及びＲ１３４ａの沸点は、それぞれ－51.7℃，－４７．４℃，－４８．５℃及び－２６．３℃であり、ハイドロフルオロカーボン混合冷媒系にＲ１３４ａを使用する場合には、この点で注意が必要である。したがって、Ｒ１２５使用混合冷媒においては、その含有量は２０～８０重量%、特に４０～７０重量%であることが好ましい。含有量が２０重量%未満では不燃性をもたせるために、さらにＲ１３４ａなどの沸点の大きく異なる冷媒を多量に必要とし、上記理由から好ましくない。また、Ｒ１２５の含有量が８０重量%を超えると効率が低下するため好ましくない。

これらの点から、これまでのＲ２２冷媒に対する代替としては、Ｒ３２とＲ１２５とＲ１３４ａとの重量比２３：２５：５２の混合物（以下、Ｒ４０７Ｃと称する。），重量比２５：１５：６０の混合物，Ｒ３２とＲ１２５との重量比５０：５０の混合物（以下，Ｒ４１０Ａと称する。），Ｒ３２とＲ１２５との重量比４５：５５の混合物（以下、Ｒ４１０Ｂと称する。）が好ましく、一方、Ｒ５０２冷媒に対する代替としては、Ｒ１２５とＲ１４３ａとＲ１３４ａとの重量比４４：５２：４の混合物（以下、Ｒ４０４Ａと称する。）やＲ１２５とＲ１４３ａとの重量比５０：５０の混合物（以下、Ｒ５０７と称する。）が好ましい。

このハイドロフルオロカーボン系冷媒は、従来の冷媒とは性質を異にし、それと併用される冷凍機油としては、例えば特定の構造を有するポリアルキレングリコール，ポリオールエステル，ポリビニルエーテルなどを基油とし、これに酸化防止剤，極圧剤，消泡剤などの各種添加を配合したものが有用であることが知られている。

一方、冷凍機には、冷凍サイクル内にはキャピラリー管と呼ばれる膨

張弁が備わっている。そのキャピラリー管は直径が０．７ｍｍ程度の細管であるため閉塞しやすい。キャピラリー管の閉塞現象は冷凍サイクルの寿命を決定する最大の要因となる。ところが、上記の添加剤を使用するためスラッジが蓄積し、それらがキャピラー管を閉塞させる原因となっていた。したがって、キャピラリーの閉塞物質を溶解させる添加剤の開発が待たれ、それを含有した冷凍機油組成物の出現が望まれていた。

発明の開示

本発明は、上記観点からなされたもので、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系，ハイドロカーボン系，エーテル系，二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、キャピラリー管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ポリビニルエーテル又はポリオールエステルの含酸素系合成油を含む基油に、特定のポリアルキレングリコールアルキルエーテル又はアルキルベンゼンを配合することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

（第一発明）

（１）ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる少なくとも一種の含酸素系合成油を含む基油に、数平均分子量５００～３，０００を有し、下記一般式（Ｉ）あるいは（II）

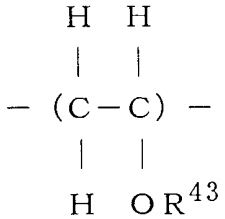
$$R^1-O-(EO)_m(PO)_n-R^2 \quad \cdots (I)$$

$R^1-O-(EO)_m(BO)_n-R^2$ ・・・(II)

（式中、ＥＯはオキシエチレン基、ＰＯはオキシプロピレン基、ＢＯはオキシブチレン基を示し、m及びｎは上記分子量を満足する正の数を示し、そして$R^1$及び$R^2$は水素又は炭素数１～１０のアルキル基を示す。なお、$R^1$と$R^2$は同一でもよいが、ともに水素であることはない。）

で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを、組成物全量基準で１～２０重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

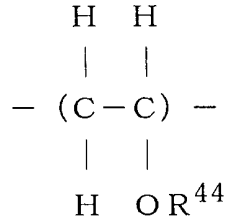
（２）下記一般式（XVII）



・・・(XVII)

（式中、$R^{43}$は炭素数１～３の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）

で表される構成単位（Ａ）と下記一般式（XVIII）



・・・(XVIII)

（式中、$R^{44}$は炭素数３～２０の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）

で表される構成単位（B）とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位（A）の$R^{43}$と構成単位（B）の$R^{44}$は同一ではない。〕を含む基油に、数平均分子量５００～３，０００を有し、下記一般式（I）あるいは（II）

$$R^1-O-(EO)_m(PO)_n-R^2 \quad \cdots (I)$$

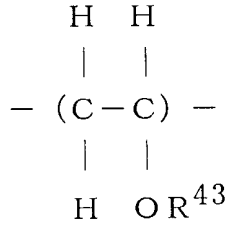
$$R^1-O-(EO)_m(BO)_n-R^2 \quad \cdots (II)$$

（式中、ＥＯはオキシエチレン基、ＰＯはオキシプロピレン基、ＢＯはオキシブチレン基を示し、m及びｎは上記分子量を満足する正の数を示し、そして$R^1$及び$R^2$は水素又は炭素数１～１０のアルキル基を示す。なお、$R^1$と$R^2$は同一でもよいが、ともに水素であることはない。）で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを、組成物全量基準で１～２０重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

（第二発明）

（３）ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる少なくとも一種の含酸素系合成油を含む基油に、数平均分子量１００～１，０００を有するアルキルベンゼンを、組成物全量基準で１～４０重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

（４）下記一般式（XVII）

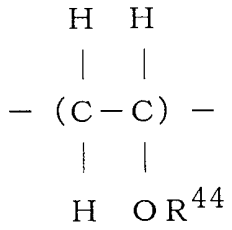


$$\cdots (XVII)$$

（式中、$R^{43}$は炭素数１～３の分子内にエーテル結合を有するもしくは

有しない炭化水素基を示す。）

で表される構成単位（A）と下記一般式（XVIII）



・・・（XVIII）

（式中、$R^{44}$は炭素数３～２０の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）

で表される構成単位（B）とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位（A）の$R^{43}$と構成単位（B）の$R^{44}$は同一ではない。〕を含む基油に、数平均分子量１００～１，０００を有するアルキルベンゼンを、組成物全量基準で１～４０重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

先ず、本発明の冷凍機油組成物においては、基油として、ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる含酸素系合成油が用いられる。この合成油の粘度については特に制限はないが、４０℃における動粘度が２～５００$mm^2$／ｓ、特に５～２００$mm^2$／ｓ、とりわけ１０～１００$mm^2$／ｓの範囲にあるものが好適である。また、この基油の低温流動性の指標である流動点については特に制限はないが、－１０℃以下であるのが望ましい。上記の含酸素系合成油については、最後に詳細に説明する。

次に、基油に配合されるポリアルキレングリコールアルキルエーテル及びアルキルベンゼンについて説明する。

本願の第一発明の添加剤であるポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、数平均分子量５００～３，０００を有し、前記一般式（Ｉ）あるいは（II）で表される。

前記一般式（Ｉ）あるいは（II）において、$R^1$及び$R^2$は、水素あるいは炭素数１～１０のアルキル基であり、該アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状のどちらでもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基，エチル基，ｎ－プロピル基，イソプロピル基，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，各種デシル基を挙げることができる。このアルキル基の炭素数が１０を超えると、基油への溶解性が劣り好ましくない。好ましいアルキル基の炭素数は１～６である。より好ましいアルキル基の炭素数は３又は４である。なお、$R^1$と$R^2$は同一でもよいが、ともに水素であることはない。また、$R^1$と$R^2$のどちらかが水素であるポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルが特に好ましい。その場合、$R^1$又は$R^2$はプロピル基かブチル基が好ましい。

前記一般式（Ｉ）あるいは（II）において、ＥＯとＰＯあるいはＥＯとＢＯは、ランダム体でもよいし、ブロック体でもよい。また、ｍ及びｎは前記分子量を満足する正の数で、ｍ／ｎ比は５／９５～４０／６０の範囲が好ましい。

本発明において、前記一般式（Ｉ）あるいは（II）で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルの数平均分子量は５００～３，０００である必要がある。５００未満では、体積抵抗率が低下し、電気絶縁性が悪化する。また、３，０００を超えると、冷媒との相溶性が劣り

好ましくない。好ましくは，８００～２，０００である。また、その分子量分布は２００～１０，０００であるのが好ましい。さらに、４０℃における動粘度は、好ましくは１０～２００$mm^2$／ｓ、さらに好ましくは３０～１００$mm^2$／ｓの範囲である。

本願の第一発明の冷凍機油組成物においては、前記のポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、一種又は二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、その配合量は、組成物全量基準で１～２０重量%である。この配合量が１重量%未満では本発明の目的が充分に発揮されず、２０重量%を超えると体積抵抗率が低下し、電気絶縁性が悪化する。好ましい配合量は２～１５重量%の範囲である。

次いで、本願の第二発明の添加剤であるアルキルベンゼンについて説明する。

該アルキルベンゼンは、数平均分子量が１００～１，０００であれば、構造は特に限定されない。数平均分子量が１００未満では、キャピラリー閉塞防止効果が小さく、１，０００を超えると冷媒との相溶性が劣り好ましくない。また、分子量分布は５００～３，０００であるのが好ましい。さらに、４０℃における動粘度は、好ましくは２～１００$mm^2$／ｓ、さらに好ましくは５～７０$mm^2$／ｓの範囲である。

該アルキルベンゼンの構造については、炭素数４～２０のアルキル基を１～４個を有するものが好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基，エチル基，ｎ－プロピル基，イソプロピル基，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，各種ウンデシル基，各種ドデシル基，各種トリデシル基，各種テトラデシル基，各種ペンタデシル基，各種ヘキサデシル基，各種ヘプタデシル基，各種オクタデシル基，各種ノナデシ

ル基，エイコシル基を挙げることができる。このアルキル基としては直鎖状でも分岐鎖状でもどちらでもよいが、安定性、粘度特性などの点から分岐鎖状のものが好ましい。特に入手可能性の点から、プロピレン，ブテン，イソブチレンなどのオリゴマーから誘導される分岐鎖状アルキル基がより好ましい。上記アルキルベンゼンのアルキル基の個数は１～４個が好ましいが、安定性、入手可能性の点から１個又は２個のアルキル基を有するアルキルベンゼン、すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、またはこれらの混合物が最も好ましく用いられる。

本願の第二発明の冷凍機油組成物においては、前記のアルキルベンゼンは、一種又は二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、その配合量は、組成物全量基準で１～４０重量%である。この配合量が１重量%未満では本発明の目的が充分に発揮されず、４０重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、また冷媒との相溶性が低下する。好ましい配合量は５～３５重量%の範囲である。

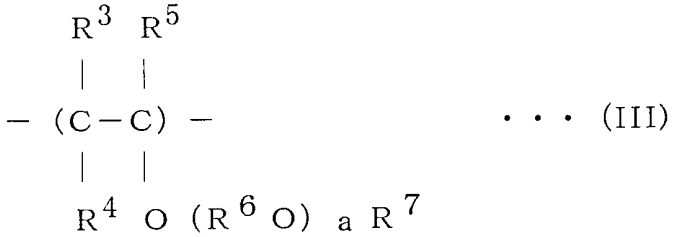
本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばリン酸エステル，亜リン酸エステルなどの極圧剤；フェノール系，アミン系の酸化防止剤；さらにはフェニルグリシジルエーテル，シクロヘキセンオキシド，エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの酸捕捉剤；ベンゾトリアゾール，ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコーン油，フッ化シリコーン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。上記添加剤の配合量は、冷凍機油組成物全量基準で、それぞれ０．０１～２重量%である。

本発明の冷凍機油組成物が適用される冷凍機に用いられる冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン系，フルオロカーボン系，ハイドロカーボン系，エーテル系，二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハ

イドロフルオロカーボン系冷媒としては、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）及び1，1，1－トリフルオロエタン（Ｒ１４３ａ）が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、Ｒ３２とＲ１２５とＲ１３４ａとの重量比２３：２５：５２の混合物（以下、Ｒ４０７Ｃと称する。），重量比２５：１５：６０の混合物，Ｒ３２とＲ１２５との重量比５０：５０の混合物（以下、Ｒ４１０Ａと称する。），Ｒ３２とＲ１２５との重量比４５：５５の混合物（以下、Ｒ４１０Ｂと称する。），Ｒ１２５とＲ１４３ａとＲ１３４ａとの重量比４４：５２：４の混合物（以下、Ｒ４０４Ａと称する。），Ｒ１２５とＲ１４３ａとの重量比５０：５０の混合物（以下、Ｒ５０７と称する。）などが挙げられる。

最後に、本発明の冷凍機油組成物の基油として使用する含酸素系合成油について詳述する。

前記のポリビニルエーテルとしては、例えば一般式（III）



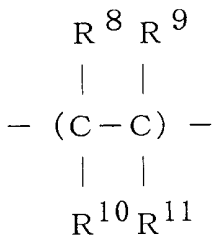
・・・（III）

（式中、$R^3$ ～ $R^5$ はそれぞれ水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、$R^6$ は炭素数１～１０の二価の炭化水素基又は炭素数２～２０の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、$R^7$ は炭素数１～２０の炭化水素基、ａはその平

均値が０～１０の数を示し、$R^3$～$R^7$は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なっていてもよく、また$R^6O$が複数ある場合には、複数の$R^6O$は同一でも異なっていてもよい。）

で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物（１）が挙げられる。

また、上記一般式（III）で表される構成単位と、下記一般式（IV）



・・・（IV）

（式中、$R^8$～$R^{11}$は、それぞれ水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、また$R^8$～$R^{11}$は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なっていてもよい。）

で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル化合物（２）も使用することができる。また、上記ポリビニルエーテル系化合物（１）とポリビニルエーテル系化合物（２）との混合物からなるポリビニルエーテル系化合物（３）も使用することができる。

前記一般式（III）における$R^3$～$R^5$はそれぞれ水素原子又は炭素数１～８、好ましくは１～４の炭化水素基を示す。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基，エチル基，ｎ－プロピル基，イソプロピル基，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など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のアリールアルキル基を挙げることができる。なお、これらの$R^3$～$R^5$としては、特に水素原子が好ましい。

一方、一般式（III）中の$R^6$は、炭素数１～１０、好ましくは２～１０の二価の炭化水素基又は炭素数２～２０の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示すが、ここで炭素数１～１０の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；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；各種デシレン基の二価の脂肪族基、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などの脂環式炭化水素に２個の結合部位を有する脂環式基、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；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなど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アルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなど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アルキル芳香族基などを挙げることができる。これらの中で炭化数２～４の脂肪族基が特に好ましい。

また、炭素数２～２０の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基；メトキシエチレン基；メトキシメ

チルエチレン基；１，１－ビスメトキシメチルエチレン基；１，２－ビスメトキシメチルエチレン基；エトキシメチルエチレン基；（２－メトキシエトキシ）メチルエチレン基；（１－メチル－２－メトキシ）メチルエチレン基などを好適に挙げることができる。なお、一般式（II）におけるａは$R^6O$の繰り返し数を示し、その平均値が０～１０、好ましくは０～５の範囲の数である。$R^6O$が複数ある場合には、複数の$R^6O$は同一でも異なっていてもよい。

さらに、一般式（III）における$R^7$は炭素数１～２０、好ましくは１～１０の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基，エチル基，ｎ－プロピル基，イソプロピル基，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など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，各種ナフチル基などのアリール基、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のアリールアルキル基などを挙げることができる。

このポリビニルエーテル系化合物（１）は、前記一般式（III）で表される構成単位を有するものであるが、その繰り返し数（重合度）は、所望する粘度に応じ適宜選択すればよい。また、該ポリビニルエーテル系化合物は、その炭素／酸素モル比が４．２～７．０の範囲にあるものが好ましい。該モル比が４．２未満では、吸湿性が高くなる場合があり、

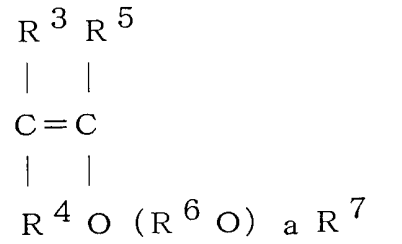
また７．０を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

また、ポリビニルエーテル系化合物（２）は、前記一般式（III)で表される構成単位と前記一般式（IV）で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるものであって、該一般式（IV）において、$R^8$～$R^{11}$は、それぞれ水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。ここで、炭素数１～２０の炭化水素基としては、上記一般式（III)における$R^7$の説明において例示したものと同じものを挙げることができる。なお、$R^8$～$R^{11}$は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なっていてもよい。

該一般式（III)で表される構成単位と一般式（IV）で表される構成単位とを有するブロックまたはランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物（２）の重合度は、所望する粘度に応じて適宜選択すればよい。また、このポリビニルエーテル系化合物は、その炭素／酸素モル比が４．２～７．０の範囲にあるものが好ましい。該モル比が４．２未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また７．０を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

さらに、ポリビニルエーテル化合物（３）は、前記ポリビニルエーテル系化合物（１）と前記ポリビニルエーテル系化合物（２）との混合物からなるものであるが、その混合割合については特に制限はない。

本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物（１）及び（２）は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと、対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。ここで用いることができるビニルエーテル系モノマーは、下記一般式（V）



・・・（V）

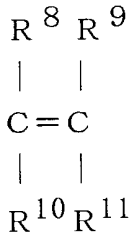
（式中、$R^3$～$R^7$及びaは、前記と同じである。）

で表されるものである。このビニルエーテル系モノマーとしては、上記ポリビニルエーテル系化合物（1），（2）に対応する各種のものがあるが、例えばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニルーｎープロピルエーテル；ビニルーイソプロピルエーテル；ビニルーｎーブチルエーテル；ビニルーイソブチルエーテル；ビニルーｓｅｃーブチルエーテル；ビニルーｔｅｒｔーブチルエーテル；ビニルーｎーペンチルエーテル；ビニルーｎーヘキシルエーテル；ビニルー２ーメトキシエチルエーテル；ビニルー２ーエトキシエチルエーテル；ビニルー２ーメトキシー１ーメチルエチルエーテル；ビニルー２ーメトキシー２ーメチルエーテル；ビニルー３，６ージオキサヘプチルエーテル；ビニルー３，６，９ートリオキサデシルエーテル；ビニルー１，４ージメチルー３，６ージオキサヘプチルエーテル；ビニルー１，４，７ートリメチルー３，６，９ートリオキサデシルエーテル；ビニルー２，６ージオキサー４ーヘプチルエーテル；ビニルー２，６，９ートリオキサー４ーデシルエーテル；１ーメトキシプロペン；１ーエトキシプロペン；１ーｎープロポキシプロペン；１ーイソプロポキシプロペン；１ーｎーブトキシプロペン；１ーイソブトキシプロペン；１ーｓｅｃーブトキシプロペン；１ーｔｅｒｔーブトキシプロペン；２ーメトキシプロペン；２ーエトキシプロペン；２ーｎープロポキシプロペン；２ーイソプロポキシプロペン；２ーｎーブトキシプロペン；２ーイソブトキシプロペン；２ーｓｅｃー

ブトキシプロペン；２－ｔｅｒｔ－ブトキシプロペン；１－メトキシ－１－ブテン；１－エトキシ－１－ブテン；１－ｎ－プロポキシ－１－ブテン；１－イソプロポキシ－１－ブテン；１－ｎ－ブトキシ－１－ブテン；１－イソブトキシ－１－ブテン；１－ｓｅｃ－ブトキシ－１－ブテン；１－ｔｅｒｔ－ブトキシ－１－ブテン；２－メトキシ－１－ブテン；２－エトキシ－１－ブテン；２－ｎ－プロポキシ－１－ブテン；２－イソプロポキシ－１－ブテン；２－ｎ－ブトキシ－１－ブテン；２－イソブトキシ－１－ブテン；２－ｓｅｃ－ブトキシ－１－ブテン；２－ｔｅｒｔ－ブトキシ－１－ブテン；２－メトキシ－２－ブテン；２－エトキシ－２－ブテン；２－ｎ－プロポキシ－２－ブテン；２－イソプロポキシ－２－ブテン；２－ｎ－ブトキシ－２－ブテン；２－イソブトキシ－２－ブテン；２－ｓｅｃ－ブトキシ－２－ブテン；２－ｔｅｒｔ－ブトキシ－２－ブテンなどが挙げられる。

これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。

また、オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、下記一般式（VI）

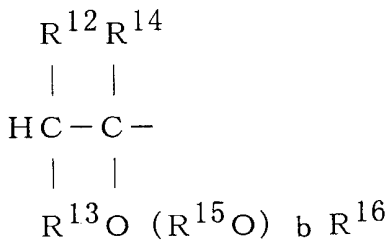


・・・（VI）

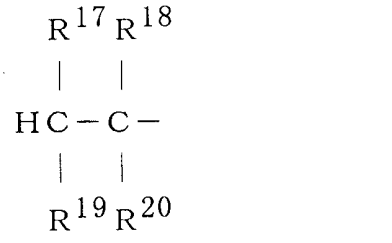
（式中、$R^8$～$R^{11}$は前記と同じである。）で表されるものであり、該モノマーとしては、例えばエチレン，プロピレン，各種ブテン，各種ペンテン，各種ヘキセン，各種ヘプテン，各種オクテン，ジイソブチレン，トリイソブチレン，スチレン，各種アルキル置換スチレンなどを挙げる

ことができる。

本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式（VII）又は（VIII）



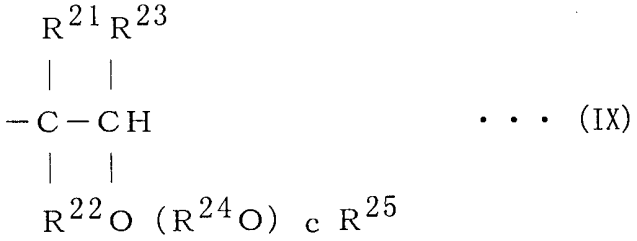
・・・（VII）



・・・（VIII）

（式中、$R^{12}$～$R^{14}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示し、$R^{12}$～$R^{14}$ はたがいに同一でも異なっていてもよく、$R^{17}$～$R^{20}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を示し、$R^{17}$～$R^{20}$ はたがいに同一でも異なっていてもよい。$R^{15}$ は炭素数１～１０の二価の炭化水素基又は炭素数２～２０の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、$R^{16}$ は炭素数１～２０の炭化水素基、ｂはその平均値が０～１０の数を示し、$R^{15}O$が複数ある場合には、複数の$R^{15}O$は同一でも異なっていてもよい。）

で表され、かつ残りの末端が一般式（IX）又は（X）

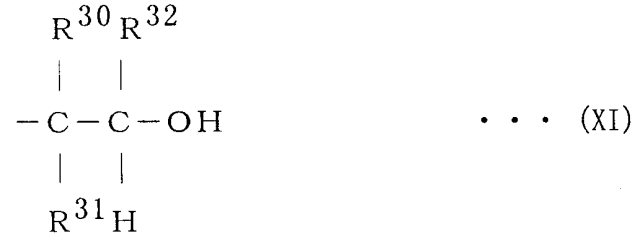


・・・ (IX)



・・・ (X)

(式中、$R^{21}$～$R^{23}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示し、$R^{21}$～$R^{23}$ はたがいに同一でも異なっていてもよく、$R^{26}$～$R^{29}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を示し、$R^{26}$～$R^{29}$ はたがいに同一でも異なっていてもよい。$R^{24}$ は炭素数１～１０の二価の炭化水素基又は炭素数２～２０の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、$R^{25}$ は炭素数１～２０の炭化水素基、ｃはその平均値が０～１０の数を示し、$R^{24}O$が複数ある場合には、複数の$R^{24}O$は同一でも異なっていてもよい。)
で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式 (VII) 又は (VIII) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI)



・・・ (XI)

(式中、$R^{30}$～$R^{32}$は、それぞれ水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。)
で表される構造を有するものが好ましい。

このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明の冷凍機油組成物の基油として好適である。

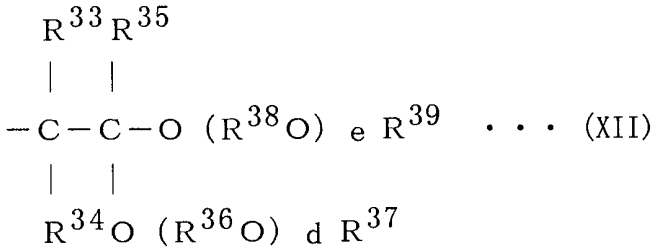
（１）その一つの末端が一般式（VII)又は（VIII）で表され、かつ残りの末端が一般式（IX）又は（X）で表される構造を有し、一般式（III）における$R^3$～$R^5$が共に水素原子、ａが０～４の数、$R^6$が炭素数２～４の二価の炭化水素基及び$R^7$が炭素数１～２０の炭化水素基であるもの。

（２）一般式（III)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式（VII)で表され、かつ残りの末端が一般式（IX）で表される構造を有し、一般式（III)における$R^3$～$R^5$が共に水素原子、ａが０～４の数、$R^6$が炭素数２～４の二価の炭化水素基及び$R^7$が炭素数１～２０の炭化水素基であるもの。

（３）その一つの末端が一般式（VII)又は（VIII）で表され、かつ残りの末端が一般式（XI）で表される構造を有し、一般式（III)における$R^3$～$R^5$が共に水素原子、ａが０～４の数、$R^6$が炭素数２～４の二価の炭化水素基及び$R^7$が炭素数１～２０の炭化水素基であるもの。

（４）一般式（III)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式（VII)で表され、かつ残りの末端が一般式（X）で表される構造を有し、一般式（III)における$R^3$～$R^5$が共に水素原子、ａが０～４の数、$R^6$が炭素数２～４の二価の炭化水素基及び$R^7$が炭素数１～２０の炭化水素基であるもの。

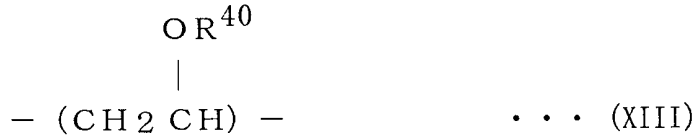
また、本発明においては、前記一般式（III）で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式（VII）で表され、かつ残りの末端が一般式（XII）



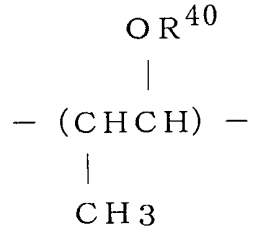
・・・（XII）

（式中、$R^{33}$ ～$R^{35}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、$R^{36}$ 及び $R^{38}$ はそれぞれ炭素数２～１０の二価の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、$R^{37}$ 及び$R^{39}$ はそれぞれ炭素数１～１０の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、ｄ及びｅはそれぞれその平均値が０～１０の数を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、また複数の$R^{36}O$がある場合には複数の$R^{36}O$は同一でも異なっていてもよいし、複数の$R^{38}O$がある場合には複数の$R^{38}O$は同一でも異なっていてもよい。）
で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。

さらに、本発明においては、下記一般式（XIII）又は（XIV）



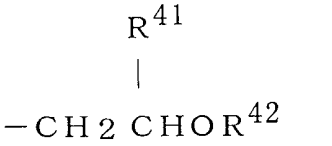
・・・（XIII）



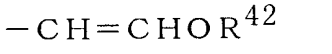
・・・ (XIV)

(式中、$R^{40}$ は炭素数１～８の炭化水素基を示す。)

で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が３００～３，０００（好ましくは３００～２，０００）であって、片方の末端が一般式（XV）又は（XVI）



・・・ (XV)

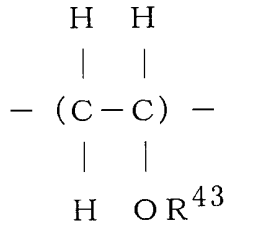


・・・ (XVI)

(式中、$R^{41}$ は炭素数１～３のアルキル基、$R^{42}$ は炭素数１～８の炭化水素基を示す。)

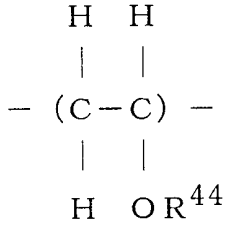
で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。

また、下記一般式（XVII）



・・・ (XVII)

（式中、$R^{43}$ は炭素数１～３の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）
で表される構成単位（Ａ）と下記一般式（XVIII）



・・・（XVIII）

（式中、$R^{44}$は炭素数３～２０の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）
で表される構成単位（Ｂ）とを有するポリビニルエーテル共重合体〔但し、構成単位（Ａ）の$R^{43}$ 及び（Ｂ）の$R^{44}$ は同一ではない。〕が特に好適に使用される。$R^{43}$ が炭素数１～３のアルキル基、$R^{44}$ が炭素数３～２０のアルキル基の場合が、より好ましく、特に$R^{43}$ がメチル基又はエチル基、$R^{44}$ が炭素数３～６のアルキル基の場合のポリビニルエーテル共重合体の場合が好適で、中でも$R^{43}$ がエチル基、$R^{44}$ がイソブチル基の場合のポリビニルエーテル共重合体が最適で、その場合、構成単位（Ａ）と構成単位（Ｂ）との割合は、モル比で９５：５～５０：５０の範囲が好ましく、９５：５～７０：３０の範囲がより好ましい。

前記のポリビニルエーテル系化合物は、前記したモノマーをラジカル重合，カチオン重合，放射線重合などによって製造することができる。例えばビニルエーテル系モノマーについては、以下に示す方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。

重合の開始には、ブレンステッド酸類，ルイス酸類又は有機金属化合

物類に対して、水，アルコール類，フェノール類，アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。

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，トリフルオロ酢酸などが挙げられる。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，塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素が好適である。また、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，ジエチル亜鉛などが挙げられる。

これらと組み合わせる水，アルコール類，フェノール類，アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は任意のものを選択することができる。

ここで、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，ｔｅｒｔ－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，各種オクタノールなどの炭素数１～２０の飽和脂肪族アルコール、アリルアルコールなどの炭素数３～１０の不飽和脂肪族アルコールなどが挙げられる。

ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のカルボン酸としては、例えば酢酸；プロピオン酸；ｎ－酪酸；イソ酪酸；ｎ－吉草酸；イソ吉草酸；２－メチル酪酸；ピバル酸；ｎ－カプロン酸；２，２－ジメチル酪酸；２－メチル吉草酸；３－メチル吉草酸；４－メチル吉草酸；エナント酸；２－メチルカプロン酸；カプリル酸；２－エチルカプロン酸；２－ｎ－プロピル吉草酸；ｎ－ノナン酸；３，５，５－ト

リメチルカプロン酸；カプリル酸；ウンデカン酸などが挙げられる。

また、ビニルエーテル類は重合に用いるものと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。このビニルエーテル類と該カルボン酸との付加物は、両者を混合して０～１００℃程度の温度で反応させることにより得られ、蒸留などにより分離し、反応に用いることができるが、そのまま分離することなく反応に用いることもできる。

ポリマーの重合開始末端は、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水素又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となる。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となる。

一方、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る。

このようにして得られたポリマーの末端は、公知の方法により所望の基に変換することができる。この所望の基としては、例えば飽和の炭化水素，エーテル，アルコール，ケトン，ニトリル，アミドなどの残基を挙げることができるが、飽和の炭化水素，エーテル及びアルコールの残基が好ましい。

一般式（Ｖ）で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、－８０～１５０℃の間で開始することができ、通常は－８０～５０℃の範囲の温度で行うことができる。また、重合反応は反応開始後１０秒から１０時間程度で終了する。

この重合反応における分子量の調節については、前記一般式（Ｖ）で

表されるビニルエーテル系モノマーに対し、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の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。さらに上記ブレンステッド酸類やルイス酸類の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。

この重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。該溶媒については、反応原料を必要量溶解し、かつ反応に不活性なものであればよく特に制限はないが、例えばヘキサン，ベンゼン，トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル，１，２－ジメトキシエタン，テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好適に使用することができる。なお、この重合反応はアルカリを加えることによって停止することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常の分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式（III）で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が得られる。

本発明に用いるポリビニルエーテル系化合物は、前記したように炭素／酸素モル比が４．２～７．０の範囲にあるのが好ましいが、原料モノマーの炭素／酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。すなわち、炭素／酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られ、炭素／酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素／酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

また、上記ビニルエーテル系モノマーの重合方法で示したように、開始剤として使用する水，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と、モノマー類との組合せによっても可能である。重合するモノマーより炭素／酸素モル比が大きいアルコール類，フェノール類などを開始剤として使用すれば、原料モ

ノマーより炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られ、一方、メタノールやメトキシエタノールなどの炭素／酸素モル比の小さなアルコール類を用いれば、原料モノマーより炭素／酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

さらに、ビニルエーテル系モノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素／酸素モル比より炭素／酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。

前記のポリオールエステルとしては、少なくとも２個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカルボン酸エステルが挙げられ、例えば一般式（XIX）

$$R^{45}〔OCOR^{46}〕_f \quad \cdots (XIX)$$

（式中、$R^{45}$ は炭化水素基、$R^{46}$ は水素原子又は炭素数１～２２の炭化水素基、ｆは２～６の整数を示し、複数の－ＯＣＯＲ$^{46}$ は同一でも異なっていてもよい。）で表されるものを用いることができる。

上記一般式（XIX）において、$R^{45}$ は炭化水素基を示し、直鎖状，分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数２～１０のアルキル基である。$R^{46}$ は水素原子又は炭素数１～２２の炭化水素基であり、好ましくは炭素数２～１６のアルキル基である。

上記一般式（XIX）で表されるポリオールエステルは、一般式（XX）

$$R^{45}(OH)_f \quad \cdots (XX)$$

（式中、$R^{45}$ 及びｆは前記と同じである。）

で表される多価アルコールと、一般式（XXI）

$R^{46}COOH$ ・・・ (XXI)

(式中、$R^{46}$ は前記と同じである。)

で表されるカルボン酸又はそのエステルや酸ハライドなどの反応性誘導体とを反応させることにより得ることができる。

上記一般式 (XX) で表される多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール，プロピレングリコール，ブチレングリコール，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，グリセリン，ペンタエリスリトール，ジペンタエリスリトール，ソルビトールなどを挙げることができる。一方、(XXI)で表されるカルボン酸としては、例えばプロピオン酸，酪酸，ピバリン酸，吉草酸，カプロン酸，ヘプタン酸，３－メチルヘキサン酸，２－エチルヘキサン酸，カプリル酸，ペラルゴン酸，カプリン酸，ラウリル酸，ミリスチン酸，パルミチン酸，２－メチルヘキサン酸，３－メチルオクタン酸，３－メチルヘプタン酸，２－エチルヘプタン酸，２－メチルヘプタン酸，２－メチルオクタン酸などを挙げることができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

〔実施例１〕

基油として、ポリビニルエチルエーテル（ａ）・ポリイソブチルエーテル（ｂ）ランダム共重合体〔ａ単位／ｂ単位（モル比）＝９／１，動粘度６８$mm^2$／ｓ（４０℃），数平均分子量７２０、ＰＶＥと略す。〕を使用し、添加剤として、組成物全量基準で５重量%のポリオキシブチレン（Ａ）・ポリオキシエチレン（Ｂ）グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体〔Ａ単位／Ｂ単位（モル比）＝９／１，動粘度６８$mm^2$／ｓ（４０℃），数平均分子量９２０、ＰＡＧ１と略す。〕を配合し、冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、下記の要領で

キャピラリーの流量低下率、体積抵抗率及び二層分離温度を測定し評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔キャピラリーの流量低下率の測定法〕

コンプレッサー，キャピラリー及び二重配管型熱交換器からなる実機評価装置に、冷凍機油組成物，冷媒（Ｒ４０７Ｃ）を充填し、所定時間（１，０００時間）運転する。試験前後に、キャピラリーの窒素ガスによる流量を測定し、流量低下率を求めた。

［体積抵抗率の測定法］

ＪＩＳ Ｃ ２１０１に準拠し、２５℃にて測定した。

［二層分離温度（冷媒相溶性）の測定法］

試料油と冷媒（Ｒ４１０ａ）を油分率１０％にてガラスアンプル中に封止し、室温から徐々に温度を下げていき、試料油と冷媒の二液界面の有無を肉眼で観察した。白濁分離した温度を二層分離温度とした。

〔実施例２〕

実施例１において、添加剤として、ポリオキシブチレン（Ａ）・ポリオキシエチレン（Ｂ）グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体〔Ａ単位／Ｂ単位（モル比）＝８／２，動粘度６８$mm^2$／ｓ（４０℃），数平均分子量９５０、ＰＡＧ２と略す。〕を５重量%使用したこと以外は同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔実施例３〕

実施例１において、添加剤として、ポリオキシブチレン（Ａ）・ポリオキシエチレン（Ｂ）グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体〔Ａ単位／Ｂ単位（モル比）＝７／３，動粘度６８$mm^2$／ｓ（４０℃），

数平均分子量１，０６０、ＰＡＧ３と略す。〕を１０重量%使用したこと以外は同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔実施例４〕

実施例１において、添加剤の添加量を組成物全量基準で２重量%とした以外は実施例１と同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔実施例５〕

実施例１において、添加剤として、アルキルベンゼン１〔ハード型モノアルキルベンゼン，数平均分子量２５０，動粘度１５$mm^2$／ｓ（４０℃），ＡＢ１と略す。〕を３０重量%使用したこと以外は同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔実施例６〕

基油として、エステル（ペタエリスリトールと、２－メチルヘプタン酸（５０%）及び２－メチルオクタン酸（５０%）の混合物との完全エステル）を使用し、添加剤として、組成物全量基準で１０重量%のＰＡＧ１を配合し、冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、同様に評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔比較例１〕

実施例１において、添加剤として、ポリオキシブチレン（Ａ）・ポリオキシエチレン（Ｂ）グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体〔Ａ単位／Ｂ単位（モル比）＝９／１，動粘度４$mm^2$／ｓ（４０℃），数平均分子量３００、ＰＡＧ４と略す。〕を１０重量%使用したこと以

外は同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔比較例２〕

実施例１において、添加剤として、ポリオキシブチレン（Ａ）・ポリオキシエチレン（Ｂ）グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体〔Ａ単位／Ｂ単位（モル比）＝９／１，動粘度３２０ｍｍ$^2$／ｓ（４０℃），数平均分子量４，０００、ＰＡＧ５と略す。〕を１０重量%使用したこと以外は同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔比較例３〕

実施例１において、添加剤の添加量を組成物全量基準で３０重量%とした以外は実施例１と同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔比較例４〕

実施例３において、添加剤として、アルキルベンゼン１〔ハード型モノアルキルベンゼン，数平均分子量２５０，動粘度１５ｍｍ$^2$／ｓ（４０℃），ＡＢ１と略す。〕を５０重量%使用したこと以外は同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔比較例５〕

実施例１において、添加剤として、トリクレジルホスフェート（ＴＣＰと略す。）を１重量%使用したこと以外は同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔比較例６〕

実施例１において、添加剤を使用しなかったこと以外は同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

〔比較例７〕

実施例６で用いたエステルのみを用いたこと以外は、実施例６と同様にして評価を行った。その結果を第１表に示す。

第１表

| | 試料 | 添加剤 | | キャピラリー流量低下率（%） | 体積抵抗率（Ω・cm） | 二層分離温度（℃） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 数平均分子量 | 配合量（重量%） | | | |
| 実施例 1 | PVE＋PAG1 | 920 | 5 | 4.5 | 3.70E+12 | −50℃以下 |
| 実施例 2 | PVE＋PAG2 | 950 | 5 | 4.2 | 1.70E+12 | −47 |
| 実施例 3 | PVE＋PAG3 | 1,060 | 10 | 4.8 | 8.10E+11 | −4 |
| 比較例 1 | PVE＋PAG4 | 300 | 10 | 3.8 | 1.30E+10 | −50℃以下 |
| 比較例 2 | PVE＋PAG5 | 4,000 | 10 | 6.7 | 5.60E+12 | 室温で分離 |
| 実施例 4 | PVE＋PAG1 | 920 | 2 | 5.5 | 9.60E+12 | −50℃以下 |
| 比較例 3 | PVE＋PAG1 | 920 | 30 | 3.9 | 5.30E+11 | −38 |
| 実施例 5 | PVE＋AB1 | 250 | 30 | 2.8 | 7.30E+13 | −24 |
| 比較例 4 | PVE＋AB1 | 250 | 50 | 2.6 | 8.20E+13 | 室温で分離 |
| 実施例 6 | エステル＋PAG1 | 920 | 10 | 8.2 | 9.60E+11 | −2 |
| 比較例 5 | PVE＋TCP | − | 1 | 10.9 | 3.80E+13 | −50℃以下 |
| 比較例 6 | PVE | − | 0 | 11.5 | 6.20E+13 | −50℃以下 |
| 比較例 7 | エステル | − | 0 | 18.3 | 6.70E+12 | −7 |

産業上の利用分野

本発明によれば、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系，ハイドロカーボン系，エーテル系，二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、キャピラリー管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供することができる。

# 請 求 の 範 囲

1． ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる少なくとも一種の含酸素系合成油を含む基油に、平均分子量５００～３,０００を有し、下記一般式（Ｉ）あるいは（II）

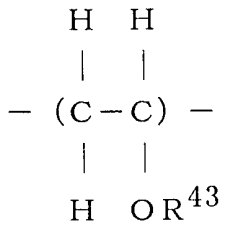
$R^1-O-(EO)_m(PO)_n-R^2$ ・・・（Ｉ）

$R^1-O-(EO)_m(BO)_n-R^2$ ・・・（II）

（式中、ＥＯはオキシエチレン基、ＰＯはオキシプロピレン基、ＢＯはオキシブチレン基を示し、m及びｎは上記分子量を満足する正の数を示し、そして$R^1$及び$R^2$は水素又は炭素数１～１０のアルキル基を示す。なお、$R^1$と$R^2$は同一でもよいが、ともに水素であることはない。）

で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを、組成物全量基準で１～２０重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

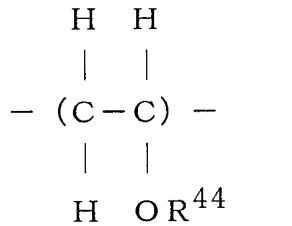
2． 下記一般式（XVII）



・・・（XVII）

（式中、$R^{43}$ は炭素数１～３の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）

で表される構成単位（Ａ）と下記一般式（XVIII）



・・・ (XVIII)

(式中、$R^{44}$ は炭素数３～２０の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)
で表される構成単位（B）とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位（A）の$R^{43}$ と構成単位（B）の$R^{44}$ は同一ではない。〕を含む基油に、平均分子量５００～３，０００を有し、下記一般式（I）あるいは（II）

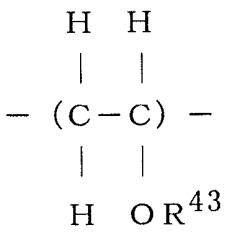
$$R^1-O-(EO)_m(PO)_n-R^2 \quad \cdots (I)$$

$$R^1-O-(EO)_m(BO)_n-R^2 \quad \cdots (II)$$

(式中、ＥＯはオキシエチレン基、ＰＯはオキシプロピレン基、ＢＯはオキシブチレン基を示し、ｍ及びｎは上記分子量を満足する正の数を示し、そして$R^1$ 及び$R^2$ は水素又は炭素数１～１０のアルキル基を示す。なお、$R^1$ と$R^2$ は同一でもよいが、ともに水素であることはない。)
で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを、組成物全量基準で１～２０重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

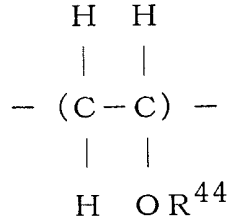
３．ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる少なくとも一種の含酸素系合成油を含む基油に、平均分子量１００～１，０００を有するアルキルベンゼンを、組成物全量基準で１～４０重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

4． 下記一般式（XVII）



・・・（XVII）

（式中、$R^{43}$ は炭素数１～３の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）
で表される構成単位（A）と下記一般式（XVIII）



・・・（XVIII）

（式中、$R^{44}$ は炭素数３～２０の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。）
で表される構成単位（B）とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位（A）の$R^{43}$ と構成単位（B）の$R^{44}$ は同一ではない。〕を含む基油に、平均分子量１００～１，０００を有するアルキルベンゼンを、組成物全量基準で１～４０重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C10M169/04 // (C10M169/04, C10M107:24, C10M127:06, C10M105:38, C10M145:34), 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)
Int.Cl[6] C10M169/04, C10M107/24, C10M127/06, C10M105/38, C10M145/34, C10N40:30

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

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 | JP, 10-102079, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 April, 1998 (21. 04. 98), Claims ; Par. No. [0034] (Family: none) | 3-4 |
| X | JP, 9-143486, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 3 June, 1997 (03. 06. 97), Claims ; Example 4 (Family: none) | 3 |
| X | JP, 4-270795, A (K.K. Kyoseki Seihin Gijutsu Kenkyusho), 28 September, 1992 (28. 09. 92), Claims ; Examples (Family: none) | 3 |
| X | JP, 4-18491, A (Toshiba Corp.), 22 January, 1992 (22. 01. 92), Claims ; Example 3 (Family: none) | 3 |

[X] 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
"E" earlier document 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 11 August, 1999 (11. 08. 99) | 24 August, 1999 (24. 08. 99) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02449

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| P, X | JP, 10-168479, A (Kao Corp.),<br>23 June, 1998 (23. 06. 98),<br>Claims ; Par. Nos. [0015], [0026] ; Examples<br>& WO, 98/26024, A1 | 1 |
| P, X | JP, 11-12585, A (Kao Corp.),<br>19 January, 1999 (19. 01. 99),<br>Claims ; Examples (Family: none) | 1-2 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０２４４９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁶．　Ｃ１０Ｍ１６９／０４　//　（Ｃ１０Ｍ１６９／０４，Ｃ１０Ｍ１０７：２４，Ｃ１０Ｍ１２７：０６，Ｃ１０Ｍ１０５：３８，Ｃ１０Ｍ１４５：３４），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））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁶．　Ｃ１０Ｍ１６９／０４　，Ｃ１０Ｍ１０７／２４，
Ｃ１０Ｍ１２７／０６，Ｃ１０Ｍ１０５／３８，Ｃ１０Ｍ１４５／３４，Ｃ１０Ｎ４０：３０

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

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Ｘ | ＪＰ，１０－１０２０７９，Ａ（三洋電機株式会社）<br>２１．４月．１９９８（２１．０４．９８）<br>特許請求の範囲，段落0034　　（ファミリーなし） | ３－４ |
| Ｘ | ＪＰ，９－１４３４８６，Ａ（松下電器産業株式会社）<br>３．６月．１９９７（０３．０６．９７）<br>特許請求の範囲，実施例４　　（ファミリーなし） | ３ |
| Ｘ | ＪＰ，４－２７０７９５，Ａ（株式会社共石製品技術研究所）<br>２８．９月．１９９２（２８．０９．９２）<br>特許請求の範囲，実施例　　（ファミリーなし） | ３ |

☒ 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、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １１．０８．９９ | 24.08.99 |

| 国際調査機関の名称及びあて先 | 特許庁審査官（権限のある職員） | ４Ｖ | ９１５５ |
|---|---|---|---|
| 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 藤原　浩子　　印 | | |
| | 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３ | | |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０２４４９

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Ｘ | ＪＰ，４－１８４９１，Ａ（株式会社東芝）<br>２２．１月．１９９２（２２．０１．９２）<br>特許請求の範囲，実施例３　　（ファミリーなし） | ３ |
| Ｐ，Ｘ | ＪＰ，１０－１６８４７９，Ａ（花王株式会社）<br>２３．６月．１９９８（２３．０６．９８）<br>特許請求の範囲，段落0015，0026，実施例<br>＆　WO，98/26024，A1 | １ |
| Ｐ，Ｘ | ＪＰ，１１－１２５８５，Ａ（花王株式会社）<br>１９．１月．１９９９（１９．０１．９９）<br>特許請求の範囲，実施例　　（ファミリーなし） | １－２ |