

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5608826号  
(P5608826)

(45) 発行日 平成26年10月15日 (2014. 10. 15)

(24) 登録日 平成26年9月5日 (2014. 9. 5)

(51) Int. Cl.

F I

|                       |                   |                |
|-----------------------|-------------------|----------------|
| <b>C 1 O M 105/38</b> | <b>(2006. 01)</b> | C 1 O M 105/38 |
| <b>C 1 O M 169/04</b> | <b>(2006. 01)</b> | C 1 O M 169/04 |
| C 1 O M 129/18        | (2006. 01)        | C 1 O M 129/18 |
| C O 9 K 5/04          | (2006. 01)        | C O 9 K 5/04   |
| C 1 O N 30/00         | (2006. 01)        | C 1 O N 30:00  |

A

請求項の数 3 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-11573 (P2014-11573)  
 (22) 出願日 平成26年1月24日 (2014. 1. 24)  
 (62) 分割の表示 特願2010-167324 (P2010-167324)  
                   の分割  
           原出願日 平成12年10月30日 (2000. 10. 30)  
 (65) 公開番号 特開2014-65925 (P2014-65925A)  
 (43) 公開日 平成26年4月17日 (2014. 4. 17)  
           審査請求日 平成26年1月24日 (2014. 1. 24)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004444  
 J X 日鉱日石エネルギー株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100113435  
 弁理士 黒木 義樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100169454  
 弁理士 平野 裕之  
 (72) 発明者 瀧川 克也  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J  
 X 日鉱日石エネルギー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍機油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジベンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを冷凍機油全量基準で 1.0 質量% 以上含有し、

前記エステルを構成する前記脂肪酸における炭素数 5 ~ 7 の脂肪酸の割合が 2.0 モル% 以上であり、且つ前記エステルを構成する前記脂肪酸は炭素数 8 ~ 9 の分岐脂肪酸を含有し、

ペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを更に含有する、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機油。

【請求項 2】

冷凍機油全量基準で 0.1 ~ 5 質量% のエポキシ化合物を更に含有する、請求項 1 に記載の冷凍機油。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の冷凍機油と、ジフルオロメタン冷媒とを含有する、冷凍機用作動流体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は冷凍機油及び冷凍機用流体組成物に関するものであり、詳しくは、ジフルオロメタン冷媒 (HFC - 32) とともに用いた場合に有用な冷凍機油に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

オゾン層破壊問題に関するフロン規制により、冷凍空調機器においてはCFC-11, CFC-12, HCFC-22等の含塩素系フロン(クロロフルオロカーボン、CFC)からHFC-32, HFC-125, HFC-134a等の非塩素含有フロン(ハイドロフルオロカーボン、HFC)への冷媒代替化が進められている。非塩素含有フロン冷媒の使用に際し、従来冷凍機油として使用されてきたナフテン系鉱油やパラフィン系鉱油は冷凍機油の要求性能の一つである冷媒相溶性を満足しないため、これらに代わって、例えば、特許文献1や特許文献2に開示されているエステル系油の適用が検討されている。

## 【0003】

また、近年、地球温暖化問題から、HFC冷媒のうちのいくつかはその使用が規制される方向にある。そこで、HFC冷媒の中でも地球温暖化係数が低く冷凍効率の高いジフルオロメタン冷媒(HFC-32)が注目されつつある。

## 【0004】

ところで、冷凍機器の冷媒循環サイクルにおいては、通常、冷媒圧縮機を潤滑する冷凍機油が冷媒とともにサイクル内を循環するため、冷凍機油には冷媒との相溶性が要求される。しかしながら、HFC冷媒用として従来より使用されている冷凍機油をジフルオロメタン冷媒とともに用いると、冷媒と冷凍機油との十分な相溶性が得られず、冷媒圧縮機から吐出された冷凍機油がサイクル内に滞留しやすくなり、その結果、冷媒圧縮機内の冷凍機油量が低下して潤滑不良を起こしたり、キャピラリー等の膨張機構を閉塞するといった問題を生じる。

## 【0005】

そこで、かかる現象を回避すべく、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の開発が進められており、例えば、特許文献3や特許文献4に開示されているようなエステル系冷凍機油が提案されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特表平3-505602号公報

【特許文献2】特開平3-128992号公報

【特許文献3】特開平6-17073号公報

【特許文献4】特開平10-298572号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかしながら、上記従来のエステル系冷凍機油を用いた場合、ジフルオロメタン冷媒との相溶性は改善されるものの、ジフルオロメタン冷媒存在下において十分な潤滑性を得ることはできず、これらの冷凍機油は実用に供し得るものとしては未だ十分なものではなかった。

## 【0008】

本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合であっても、十分に高い冷媒相溶性と十分に高い潤滑性とを有するジフルオロメタン冷媒用冷凍機油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】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ジペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを特定量含有する冷凍機油において、そのエステルを構成する脂肪酸が特定の組成を有する場合に上記課題が解決されることを見出し、本発明を解決するに至った。

## 【0010】

すなわち、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ジペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを冷凍機油全量基準で 10 質量% 以上含有し、エステルを構成する脂肪酸における炭素数 5 ~ 7 の脂肪酸の割合が 20 モル% 以上であり、且つエステルを構成する脂肪酸は炭素数 8 ~ 9 の分岐脂肪酸を含有し、ペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルを更に含有することを特徴とするものである。

【0011】

上記の冷凍機油は、冷凍機油全量基準で 0.1 ~ 5 質量% のエポキシ化合物を更に含有することが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

以上説明したとおり、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油によれば、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合であっても、十分に高い冷媒相溶性と十分に高い潤滑性を得ることが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0014】

本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ジペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステル（以下、場合により「ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル」という）を冷凍機油全量基準で 10 質量% 以上、好ましくは 15 質量% 以上、より好ましくは 20 質量% 以上、さらに好ましくは 30 質量% 以上含有するものである。本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、後述するようにジペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外の基油や添加剤を含有してもよいが、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルが 10 質量% 未満であると、潤滑性と相溶性とを高水準で両立することができなくなる。なお、本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルとは、ジペンタエリスリトールの全ての水酸基がエステル化された完全エステルと、ジペンタエリスリトールの水酸基の一部がエステル化せずに残っている部分エステルと、完全エステルと部分エステルとの混合物と、を包含するものであるが、完全エステルであることが好ましい。

【0015】

本発明においては、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸における炭素数 5 ~ 7 の脂肪酸の割合が 20 モル% 以上であることが必要であり、好ましくは 25 モル% 以上であり、より好ましくは 30 モル% 以上である。炭素数 5 ~ 7 の脂肪酸の割合が前記下限値未満であると、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性とが高水準で両立されにくくなる。なお、本発明でいう炭素数 5 ~ 7 の脂肪酸の割合とは、冷凍機油に含有されるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸全量を基準とした値である。

【0016】

本発明にかかる炭素数 5 ~ 7 の脂肪酸としては、直鎖又は分岐の飽和脂肪酸が好ましく用いられ、具体的には、ペンタン酸、2 - メチルブタン酸、3 - メチルブタン酸、2, 2 - ジメチルプロパン酸、ヘキサン酸、2 - メチルペンタン酸、3 - メチルペンタン酸、4 - メチルペンタン酸、2, 2 - ジメチルブタン酸、2, 3 - ジメチルブタン酸、2 - エチルブタン酸、ヘプタン酸、2 - メチルヘキサン酸、3 - メチルヘキサン酸、4 - メチルヘキサン酸、5 - メチルヘキサン酸、2, 2 - ジメチルペンタン酸、2, 3 - ジメチルペンタン酸、2, 4 - ジメチルペンタン酸、3, 3 - ジメチルペンタン酸、3, 4 - ジメチルペンタン酸、4, 4 - ジメチルペンタン酸、2 - エチルペンタン酸、3 - エチルペンタン酸、1, 1, 2 - トリメチルブタン酸、1, 2, 2 - トリメチルブタン酸、1 - エチル - 1 - メチルブタン酸、1 - エチル - 2 - メチルブタン酸等が挙げられる。これらの中でも、ジフルオロメタン冷媒との相溶性の面から、炭素数 5 ~ 6 の直鎖脂肪酸及び / 又は炭素数 5 ~ 7 の分岐脂肪酸が好ましく用いられる。また、潤滑性の面からは、炭素数 5 ~ 6 の直鎖脂肪酸が好ましく用いられ、加水分解安定性の面からは、炭素数 5 ~ 7 の分岐脂肪酸が

10

20

30

40

50

好ましく用いられる。

【0017】

本発明において、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは、炭素数5～7の脂肪酸を20モル%以上含有する限りにおいて、炭素数5～7の脂肪酸以外の脂肪酸を構成酸成分として含有してもよい。

【0018】

本発明において用いられる炭素数5～7の脂肪酸以外の脂肪酸としては、具体的には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、2-メチルプロピオン酸等の炭素数2～4の脂肪酸；オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、3,5-ジメチルヘキサン酸、2,4-ジメチルヘキサン酸、3,4-ジメチルヘキサン酸、4,5-ジメチルヘキサン酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、5-メチルヘプタン酸、6-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸、ノナン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-メチルオクタン酸、2-エチル-2,3,3-トリメチル酪酸、2,2,4,4-テトラメチルペンタン酸、2,2,3,3-テトラメチルペンタン酸、2,2,3,4-テトラメチルペンタン酸、2,2-ジイソプロピルプロピオン酸等の炭素数8～9の脂肪酸；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、エイコサン酸、オレイン酸等の炭素数10～20の脂肪酸、等が挙げられる。

【0019】

本発明において、炭素数5～7の脂肪酸とそれ以外の脂肪酸とを組み合わせる場合、炭素数5～7の脂肪酸以外の脂肪酸としては、炭素数8～9の分岐脂肪酸を用いることが好ましい。炭素数5～7の脂肪酸と炭素数8～9の分岐脂肪酸とを組み合わせると、炭素数5～7の脂肪酸と、炭素数8～9の分岐脂肪酸以外の脂肪酸と、を組み合わせる場合に比べてジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性との双方がより向上する傾向にある。また、炭素数5～7の脂肪酸と炭素数8～9の分岐脂肪酸とを組み合わせる場合、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸における炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合が80モル%以下であることが必要であり、75モル%以下であることが好ましく、70モル%以下であることがより好ましい。炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合が80モル%を超えるとジフルオロメタン冷媒との相溶性が不十分となる。

【0020】

また、炭素数5～7の脂肪酸と炭素数8～9の分岐脂肪酸とに加えて、これらの脂肪酸以外の脂肪酸を使用する場合、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸における炭素数5～7の脂肪酸の割合と炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合との総和が60モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。炭素数5～7の脂肪酸の割合と炭素数8～9の分岐脂肪酸の割合との総和が前記の範囲内であると、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性との双方がより高水準で両立される傾向にある。

【0021】

本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルの中でも、酸構成成分が炭素数5～7の脂肪酸のみからなるもの、並びに炭素数5～7の脂肪酸と炭素数8～9の分岐脂肪酸からなるものが、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性とジフルオロメタン冷媒との相溶性との両立の面で特に好ましい。

【0022】

本発明においては、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸が上記の条件を満たす限りにおいて、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルの分子構造が単一であってもよく、また、分子構造の異なるエステルの2種以上の混合物であってもよい。

【0023】

ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルが1種のエステル分子のみによって構成される場合、当然のことながら当該エステル分子はその分子構造において上記の条件を満たしていなければならない。一方、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルが分子構造の異なるエステルの2種以上の混合物である場合には、個々の分子については必ずしも上記の条件を満たしている必要はなく、冷凍機油中に含まれるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸全体として上記条件(a)~(c)を満たしていればよい。

【0024】

上記した通り、本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは、炭素数5~7の脂肪酸を必須とし、必要に応じてその他の脂肪酸を構成成分として含むものである。すなわち、本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは1種のみの脂肪酸を酸構成成分としているものであっても、2種以上の構造の異なる脂肪酸を酸構成成分としているものであってもよいが、当該ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは、酸構成成分として、カルボニル炭素と隣接する炭素原子(位炭素原子)が四級炭素でない脂肪酸のみを含有することが好ましい。ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸中に、位炭素原子が四級炭素である脂肪酸が含まれる場合には、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性が不十分となる傾向にある。

【0025】

本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する酸構成成分の好ましい例としては、

ペンタン酸；

2-メチルブタン酸；

3-メチルブタン酸；

ヘキサン酸；

2-メチルペンタン酸；

2-エチルブタン酸；

2-エチルペンタン酸；

2-メチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる2種；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる3種；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる4種；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸の中から選ばれる6種；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸の中から選ばれる7種；

ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸；

ペンタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

2-メチルブタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

10

20

30

40

50

50

タン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と2-エチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と2-エチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と2-エチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸；

ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸、等が挙げられる。

#### 【0026】

本発明の冷凍機油において、上記ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルは主として基油として用いられる。本発明の冷凍機油の基油としては、上記ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルのみを単独（すなわち本発明にかかるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルの含有量が100質量%）で用いてもよいが、これに加えて、その優れた性能を損なわない程度に、上記ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外の他のポリオールエステルやコンプレックスエステル、脂環式ジカルボン酸エステル等のエステル、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテル等の酸素を含有する合成油（以下、場合により「他の含酸素合成油」という）を併用してもよい。

#### 【0027】

上記の他の含酸素合成油の中でも特に好ましいのは、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルである。ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと

10

20

30

40

50

脂肪酸とのエステルが挙げられ、特に好ましいものは、ネオペンチルグリコールと脂肪酸とのエステル及びペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルである。

【0028】

ネオペンチルグリコールエステルとしては、炭素数5～9の脂肪酸エステルであることが好ましい。このようなネオペンチルグリコールエステルとしては、具体的には例えば、ネオペンチルグリコールジ3,5,5-トリメチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ2-エチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ2-エチルペンタネート、ネオペンチルグリコールと2-メチルヘキサン酸・2-エチルペンタン酸のエステル、ネオペンチルグリコールと3-メチルヘキサン酸・5-メチルヘキサン酸のエステル、ネオペンチルグリコールと2-メチルヘキサン酸・2-エチルヘキサン酸のエステル、ネオペンチルグリコールと3,5-ジメチルヘキサン酸・4,5-ジメチルヘキサン酸・3,4-ジメチルヘキサン酸のエステル、ネオペンチルグリコールジペンタネート、ネオペンチルグリコールジ2-エチルブタネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルペンタネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルブタネート、ネオペンチルグリコールジ3-メチルブタネート等が挙げられる。

10

【0029】

ペンタエリスリトールエステルとしては、ペンタエリスリトールと炭素数5～7の脂肪酸のエステル、ペンタエリスリトールと炭素数5～7の脂肪酸及び炭素数8～9の脂肪酸のエステルが好ましい。このようなペンタエリスリトールエステルとしては、具体的には、ペンタエリスリトールと下記の脂肪酸とのエステルが挙げられる。

20

【0030】

ペンタン酸；

2-メチルブタン酸；

3-メチルブタン酸；

ヘキサン酸；

2-メチルペンタン酸；

2-エチルブタン酸；

2-エチルペンタン酸；

2-メチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる2種；

30

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる3種；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる4種；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種；

40

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種；

ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸；

ペンタン酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸；

50



50

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と2-エチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる5種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と2-エチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる6種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と2-エチルヘキサン酸；

ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタン酸及び2-メチルヘキサン酸からなる群より選ばれる7種と2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸；

ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸；

ペンタン酸と2-メチルブタン酸と3-メチルブタン酸とヘキサン酸と2-メチルペンタン酸と2-エチルブタン酸と2-エチルペンタン酸と2-メチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸。

#### 【0031】

本発明において、他の含酸素合成油を配合する場合の配合量は、本発明の冷凍機油の優れた潤滑性と相溶性とを損なわない限りにおいて特に制限はないが、ジペンタエリスリトール以外のポリオールエステルを配合する場合、冷凍機油全量基準で、90質量%以下であることが必要であり、85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらに好ましく、60質量%以下であることがさらに一層好ましく、50質量%以下であることが最も好ましく；ポリオールエステル以外の含酸素合成油を配合する場合、冷凍機油全量基準で50質量%以下であることが必要であり、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルや他の含酸素合成油の配合量が前記上限値を超えると、ジフルオロメタン冷媒との相溶性と潤滑性とが高水準で両立されにくくなる。

#### 【0032】

本発明の冷凍機油は、ジペンタエリスリトールエステル及び必要に応じて他の含酸素合

10

20

30

40

50

成油を含有するものであり、主にこれらを基油として用いる。本発明の冷凍機油は、添加剤未添加（すなわち、基油 100 質量％）の状態でも好適に用いることができるが、必要に応じて各種添加剤を配合した形で使用することもできる。

【0033】

本発明の冷凍機油の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル及びチオリン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

【0034】

本発明において用いられるリン化合物のうち、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等；

酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等；

酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルと、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンと、の塩等；

塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェートなどが挙げられる。

亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスフ

10

20

30

40

50

ァイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等；

チオリン酸エステルとしては、トリブチルフォスフォロチオネート、トリペンチルフォスフォロチオネート、トリヘキシルフォスフォロチオネート、トリヘプチルフォスフォロチオネート、トリオクチルフォスフォロチオネート、トリノニルフォスフォロチオネート、トリデシルフォスフォロチオネート、トリウンデシルフォスフォロチオネート、トリドデシルフォスフォロチオネート、トリトリデシルフォスフォロチオネート、トリテトラデシルフォスフォロチオネート、トリペンタデシルフォスフォロチオネート、トリヘキサデシルフォスフォロチオネート、トリヘプタデシルフォスフォロチオネート、トリオクタデシルフォスフォロチオネート、トリオレイルフォスフォロチオネート、トリフェニルフォスフォロチオネート、トリクレジルフォスフォロチオネート、トリキシレニルフォスフォロチオネート、クレジルジフェニルフォスフォロチオネート、キシレニルジフェニルフォスフォロチオネート、トリス（*n*-プロピルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（イソプロピルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（*n*-ブチルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（イソブチルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（*s*-ブチルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（*t*-ブチルフェニル）フォスフォロチオネート等、が挙げられる。本発明においては上記のリン化合物のうちの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】

上記のリン化合物を本発明の冷凍機油に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.01～5.0質量%、より好ましくは0.02～3.0質量%となるような量のリン化合物を配合することが望ましい。

【0036】

また、本発明の冷凍機油において、その熱・加水分解安定性をさらに改良するために、下記（i）～（viii）：（i）フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物（ii）アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物（iii）グリシジルエステル型エポキシ化合物（iv）アリルオキシラン化合物（v）アルキルオキシラン化合物（vi）脂環式エポキシ化合物（vii）エポキシ化脂肪酸モノエステル（viii）エポキシ化植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。

【0037】

（i）フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えば*n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*i*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル等が好ましいものとして例示できる。

【0038】

（ii）アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等が例示できる。

【0039】

10

20

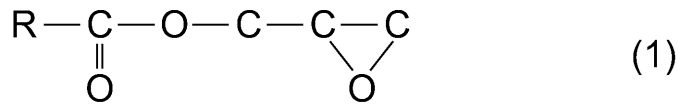
30

40

50

( i i i ) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式 ( 1 ) :

【化 1】



( 式 ( 1 ) 中、R は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す ) で表される化合物が挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

上記式 ( 1 ) において、R は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 18 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 7 ~ 18 のアルキルアリール基、炭素数 7 ~ 18 のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数 5 ~ 15 のアルキル基、炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、フェニル基及び炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

【 0 0 4 1 】

このようなグリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には、グリシジル - 2 , 2 - ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジル - t e r t - ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

20

【 0 0 4 2 】

( i v ) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1 , 2 - エポキシスチレン、アルキル - 1 , 2 - エポキシスチレン等が例示できる。

【 0 0 4 3 】

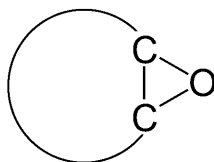
( v ) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1 , 2 - エポキシブタン、1 , 2 - エポキシペンタン、1 , 2 - エポキシヘキサン、1 , 2 - エポキシヘプタン、1 , 2 - エポキシオクタン、1 , 2 - エポキシノナン、1 , 2 - エポキシデカン、1 , 2 - エポキシウンデカン、1 , 2 - エポキシドデカン、1 , 2 - エポキシトリデカン、1 , 2 - エポキシテトラデカン、1 , 2 - エポキシペンタデカン、1 , 2 - エポキシヘキサデカン、1 , 2 - エポキシヘプタデカン、1 , 1 , 2 - エポキシオクタデカン、2 - エポキシノナデカン、1 , 2 - エポキシイコサン等が例示できる。

30

【 0 0 4 4 】

( v i ) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式 ( 2 ) :

【化 2】



(2)

40

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

このような脂環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、1 , 2 - エポキシシクロヘキサン、1 , 2 - エポキシシクロペンタン、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ) アジペート、エキソ - 2 , 3 - エポキシノルボルナン、ビス ( 3 , 4 - エ

50

ポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、2 - (7 - オキサビシクロ [ 4 . 1 . 0 ] ヘプト - 3 - イル) - スピロ ( 1 , 3 - ジオキサン - 5 , 3 ' - [ 7 ] オキサビシクロ [ 4 . 1 . 0 ] ヘプタン、4 - ( 1 ' - メチルエポキシエチル) - 1 , 2 - エポキシ - 2 - メチルシクロヘキサン、4 - エポキシエチル - 1 , 2 - エポキシシクロヘキサン等が例示できる。

#### 【 0 0 4 6 】

( v i i ) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数 1 2 ~ 2 0 の脂肪酸と炭素数 1 ~ 8 のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

10

#### 【 0 0 4 7 】

( v i i i ) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油などの植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

#### 【 0 0 4 8 】

これらのエポキシ化合物の中でも、熱・加水分解安定性をより向上させることができることから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

#### 【 0 0 4 9 】

20

これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油全量基準 ( 基油と全配合添加剤の合計量基準 ) でその含有量が 0 . 1 ~ 5 . 0 質量 %、より好ましくは 0 . 2 ~ 2 . 0 質量 % となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

#### 【 0 0 5 0 】

また、上記リン化合物及びエポキシ化合物を 2 種以上併用してもよいことは勿論である。

#### 【 0 0 5 1 】

さらに本発明における冷凍機油に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール、ビスフェノール A 等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル - - ナフチルアミン、N , N - ジ ( 2 - ナフチル ) - p - フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等の添加剤を単独で、又は数種類組み合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油全量基準 ( 基油と全配合添加剤の合計量基準 ) で好ましくは 1 0 質量 % 以下、より好ましくは 5 質量 % 以下である。

30

#### 【 0 0 5 2 】

また、本発明の冷凍機油の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは  $1 . 0 \times 10^{11}$  ・ c m 以上、より好ましくは  $1 . 0 \times 10^{12}$  ・ c m 以上、さらに好ましくは  $1 . 0 \times 10^{13}$  ・ c m 以上である。特に、本発明の冷凍機油を密閉型冷媒圧縮機を備える冷凍機に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、本発明において、体積抵抗率とは、J I S C 2 1 0 1 「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定される 2 5 ° C での値 [ ・ c m ] をいう。

40

#### 【 0 0 5 3 】

さらに、本発明の冷凍機油の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油全量基準で好ましくは 2 0 0 p p m 以下、より好ましくは 1 0 0 p p m 以下、最も好ましくは 5 0 p p m 以下である。特に、本発明の冷凍機油を密閉型冷媒圧縮機を備える冷凍機に用いる場合には、冷凍機油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少

50

ないことが求められる。

【0054】

さらにまた、本発明の冷凍機油の全酸価は特に限定されないが、好ましくは $0.1 \text{ mg KOH/g}$ 以下、より好ましくは $0.05 \text{ mg KOH/g}$ 以下である。全酸価が前記の範囲内であると、冷凍機又は配管に用いられている金属に対する腐食防止性が向上する傾向にある。なお、本発明において、全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油 - 中和価試験方法」に準拠して測定される全酸価の値を表す。

【0055】

さらにまた、本発明の冷凍機油の灰分は特に限定されないが、好ましくは $100 \text{ ppm}$ 以下、より好ましくは $50 \text{ ppm}$ 以下である。灰分が前記の範囲内であると、熱・加水分解安定性が向上してスラッジ等の発生が抑制される傾向にある。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定される灰分の値 $[\text{ppm}]$ をいう。

【0056】

さらにまた、本発明の冷凍機油の動粘度は特に限定されないが、 $40$ における動粘度が好ましくは $20 \sim 400 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $25 \sim 350 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、最も好ましくは $30 \sim 300 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。動粘度が前記下限値未満の場合には潤滑性が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限値を超えるとジフルオロメタン冷媒との相溶性が不十分となる傾向にある。

【0057】

本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合に十分に高い潤滑性と十分に高い相溶性とを示すものであり、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機用の冷凍機油として幅広く使用することができる。本発明の冷凍機油が使用される冷凍機としては、具体的には、ルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、自動車用エアコン、除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等が挙げられるが、中でも、密閉型圧縮機を有する冷凍機において特に好ましく用いられる。また、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、往復動式、回転式、遠心式等の何れの形式の圧縮機にも使用可能である。なお、これらの冷凍機において、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、後述するように、ジフルオロメタン冷媒と混合された冷凍機用流体組成物として用いられる。

【0058】

ずなわち、本発明の冷凍機用流体組成物は、上記本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油とジフルオロメタン冷媒とを含有することを特徴とするものである。ここで、本発明の冷凍機用流体組成物中の冷凍機油とジフルオロメタン冷媒との配合比は特に制限されないが、冷凍機油の配合量は、通常、ジフルオロメタン $100$ 重量部に対して $1 \sim 1000$ 重量部であり、好ましくは $2 \sim 800$ 重量部である。

【0059】

なお、本発明の冷凍機用流体組成物においては、従来の冷凍機油を用いた場合には得られなかった十分に高い潤滑性と十分に高い相溶性とを両立することができるという点で、冷媒成分としてジフルオロメタン冷媒のみを含有する場合に最もその有用性が発揮されるが、ジフルオロメタン冷媒以外の $\text{HFC}$ 冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素や炭化水素等の自然系冷媒を含有してもよい。

【0060】

本発明において用いられるジフルオロメタン冷媒以外の $\text{HFC}$ 冷媒としては、炭素数 $1 \sim 3$ 、好ましくは $1 \sim 2$ のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、トリフルオロメタン( $\text{HFC} - 23$ )、ペンタフルオロエタン( $\text{HFC} - 125$ )、 $1, 1, 2, 2$ -テトラフルオロエタン( $\text{HFC} - 134$ )、 $1, 1, 1, 2$ -テトラフルオロエタン( $\text{HFC} - 134a$ )、 $1, 1, 1$ -トリフルオロエタン( $\text{HFC} - 143a$ )、 $1, 1$ -ジフルオロエタン( $\text{HFC} - 152a$ )等の $\text{HFC}$ 冷媒、又はこれらの2種以

上の混合物等が挙げられる。

【0061】

ジフルオロメタン冷媒（HFC-32）と他のHFC冷媒との混合冷媒としては、具体的には例えば、HFC-134a/HFC-32 = 60質量%/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125 = 40質量%/60質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125 = 60質量%/30質量%/10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125 = 40質量%/15質量%/45質量%の混合物、等が好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32 = 70質量%/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125 = 60質量%/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125 = 50質量%/50質量%の混合物（R410A）；HFC-32/HFC-125 = 45質量%/55質量%の混合物（R410B）；HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 30質量%/10質量%/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 23質量%/25質量%/52質量%の混合物（R407C）；HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 25質量%/15質量%/60質量%の混合物（R407E）；等が挙げられる。これらの中でも、R410A、R410Bを冷媒として用いた場合に、本発明の冷凍機用流体組成物の有用性がより発揮される。

10

【0062】

また、自然系冷媒としては二酸化炭素や炭化水素等が挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、25、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1～5、好ましくは1～4のアルカン、シクロアルカン、アルケン又はこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン（i-ブタン）、シクロブタン、メチルシクロプロパン又はこれらの2種以上の混合物等があげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタン又はこれらの混合物が好ましい。

20

【0063】

本発明の冷凍機用流体組成物がジフルオロメタン冷媒以外の冷媒を含有する場合、ジフルオロメタン冷媒以外の冷媒の含有量は、冷媒全量を基準として70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。ジフルオロメタン冷媒以外の冷媒の含有量が前記上限値を超えると、地球温暖化係数が増加するとともに冷凍効率が低下する傾向にある。

30

【0064】

また、本発明の冷凍機用流体組成物において、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油と冷媒（ジフルオロメタン冷媒とその他の冷媒との合計）との配合割合は特に制限されないが、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の含有量は、冷媒100重量部に対して1～500重量部であることが好ましく、2～400重量部であることがより好ましい。

【0065】

本発明の冷凍機用流体組成物は、前述の通り様々なジフルオロメタン冷媒用冷凍機に好適に用いることが可能であるが、その冷凍機が備える冷媒循環サイクルの代表的な構成としては、圧縮機、凝縮器、膨張機構及び蒸発器、並びに必要なに応じて乾燥器を具備するものが例示される。

40

【0066】

圧縮機としては、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧容器方式の圧縮機、等が例示される。

50



## 【 0 0 6 7 】

モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点 5 0 以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミド群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用いられる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度 1 2 0 以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの（A I / E I）、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの（A I / P E）等が挙げられる。

10

## 【 0 0 6 8 】

乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径 3 . 3 オングストローム以下、2 5 の炭酸ガス分圧 2 5 0 m m H g における炭酸ガス吸収容量が、1 . 0 % 以下であるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和（株）製の商品名 X H - 9 , X H - 1 0 , X H - 1 1 , X H - 6 0 0 等が挙げられる。

20

## 【実施例】

## 【 0 0 6 9 】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

## 【 0 0 7 0 】

## [ 実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 1 1 ]

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 1 1 においては、それぞれ以下に示す基油 1 ~ 1 4 及び添加剤 1 ~ 4 を表 1 又は表 2 に示す組成比となるように配合して試料油を調製した。得られた各試料油の性状（4 0 及び 1 0 0 における動粘度、全酸価）を表 1 及び表 2 に示す。また、実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 0 ~ 1 1 の試料油については、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸における炭素数 5 ~ 7 の脂肪酸の割合、並びに炭素数 8 ~ 9 の分岐脂肪酸の割合を併せて示す。

30

## 【 0 0 7 1 】

## （基油）

基油 1 : ジペンタエリスリトールと n - ペンタン酸とのヘキサエステル

基油 2 : ジペンタエリスリトールと 2 - エチルブタン酸とのヘキサエステル

基油 3 : ジペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（n - ペンタン酸 6 0 モル%、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸 4 0 モル%）とのヘキサエステル

基油 4 : ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（n - ペンタン酸 6 0 モル%、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸 4 0 モル%）とのテトラエステル

40

基油 5 : ネオペンチルグリコールと 2 - エチルヘキサン酸のジエステル

基油 6 : トリメチロールプロパンと 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸とのトリエステル

基油 7 : ペンタエリスリトールと n - ペンタン酸とのテトラエステル

基油 8 : ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（2 - エチルヘキサン酸 5 0 モル%、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸 5 0 モル%）とのテトラエステル

基油 9 : ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（2 - メチルヘキサン酸 7 0 モル%、2 - エチルペンタン酸 3 0 モル%）とのテトラエステル

基油 1 0 : ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物（2 - メチルヘキサン酸 5 3 モル%、2 - エチルペンタン酸 2 2 モル%、2 - エチルヘキサン酸 2 5 モル%）とのテトラエ

50

## ステル

基油 1 1 : ペンタエリスリトールと 2 - エチルヘキサン酸とのテトラエステル

基油 1 2 : ペンタエリスリトールと 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸とのテトラエステル

基油 1 3 : ジペンタエリスリトールとカルボン酸混合物 ( 2 - エチルヘキサン酸 5 0 モル % 、 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸 5 0 モル % ) とのヘキサエステル

基油 1 4 : ジペンタエリスリトールと 2 - メチルプロパン酸とのヘキサエステル。

## 【 0 0 7 2 】

( 添加剤 )

添加剤 1 : トリクレジルホスフェート

10

添加剤 2 : トリフェニルホスフォロチオネート

添加剤 3 : グリシジル - 2 , 2 - ジメチルオクタノエート

添加剤 4 : p - t - ブチルフェニルグリシジルエーテル。

## 【 0 0 7 3 】

次に、上記の各試料油について、以下に示す試験を行った。

## 【 0 0 7 4 】

( 冷媒との相溶性試験 )

J I S - K - 2 2 1 1 「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、ジフルオロメタン冷媒 ( H F C - 3 2 ) 1 8 g と試料油 2 g との混合物を 3 0 から - 4 0 まで徐々に冷却し、混合物が相分離又は白濁した温度を測定した。実施例 1 ~ 9 の試料油について得られた結果を表 1 、比較例 1 ~ 1 1 の試料油について得られた結果を表 2 にそれぞれ示す。なお、表 1 及び表 2 中、「 < - 4 0 」とは、本試験の測定温度域において相分離及び白濁が認められなかったことを表す。また、表 2 中、「分離」とは、3 0 で既に相分離又は白濁していたことを表す。

20

## 【 0 0 7 5 】

( 潤滑性試験 )

密閉容器の内部に上側試験片にベーン ( S K H - 5 1 ) 、下側試験片にディスク ( F C 2 5 0 H R C 4 0 ) を用いた摩擦試験機を装着した。摩擦試験部位に試料油を 6 0 0 g 導入し、系内を真空脱気した後、H F C - 3 2 を導入して加熱した。系の温度を 1 0 0 、冷媒圧力を 1 . 5 M p a とした後、荷重ステップ 1 0 k g f ( ステップ時間 2 分 ) で段階的に荷重を 1 0 0 k g f まで上げた。各試料油について 6 0 分間の試験後のベーンの摩耗巾及びディスクの摩耗深さを計測した。実施例 1 ~ 9 の試料油について得られた結果を表 1 、比較例 1 ~ 1 1 の試料油について得られた結果を表 2 にそれぞれ示す。

30

## 【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

| 組成<br>[質量%]                 | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 | 実施例<br>8 | 実施例<br>9 |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                             | 基油 1     | 100      | -        | -        | -        | 99.00    | -        | -        | -        |
|                             | 基油 2     | -        | 100      | -        | -        | -        | 99.00    | 79.60    | -        |
|                             | 基油 3     | -        | -        | -        | 100      | -        | -        | -        | 49.75    |
|                             | 基油 4     | -        | -        | -        | -        | 50.00    | -        | -        | 49.75    |
|                             | 基油 5     | -        | -        | 20.00    | -        | -        | -        | 19.90    | -        |
|                             | 基油 6     | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
|                             | 基油 7     | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
|                             | 基油 8     | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
|                             | 基油 9     | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
|                             | 基油 10    | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
|                             | 基油 11    | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
|                             | 基油 12    | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
|                             | 基油 13    | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
|                             | 基油 14    | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
|                             | 添加剤 1    | -        | -        | -        | -        | 1.00     | -        | -        | -        |
|                             | 添加剤 2    | -        | -        | -        | -        | -        | 1.00     | -        | -        |
|                             | 添加剤 3    | -        | -        | -        | -        | -        | -        | 0.50     | -        |
|                             | 添加剤 4    | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | 0.50     |
| 炭素数 5~7 の脂肪酸の割合[モル%]        |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 炭素数 8~9 の分岐脂肪酸の割合[モル%]      |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 動粘度<br>[mm <sup>2</sup> /s] | 40℃      | 59.3     | 211.0    | 75.1     | 146.8    | 69.7     | 58.1     | 209.9    | 68.5     |
|                             | 100℃     | 8.20     | 16.90    | 9.10     | 14.90    | 9.04     | 8.10     | 16.80    | 8.90     |
| 全酸価 [mgKOH/g]               |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 相分離又は白濁温度 [℃]               |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| ヘンク磨耗幅 [μm]                 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| ディスク磨耗深さ [μm]               |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|                             | 1.4      | 1.2      | 1.3      | 1.5      | 1.4      | 1.0      | 0.8      | 1.2      | 1.3      |

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

【表 2】

| 組成<br>[質量%]                 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 | 比較例 11 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
|                             | 基油 1  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 基油 2  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 基油 3  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 基油 4  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 基油 5  | 100   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 基油 6  | -     | 100   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 基油 7  | -     | -     | 100   | -     | -     | -     | -     | 40.00 | -      | -      |
|                             | 基油 8  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 60.00 | -      | -      |
|                             | 基油 9  | -     | -     | -     | 100   | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 基油 10 | -     | -     | -     | -     | 100   | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 基油 11 | -     | -     | -     | -     | -     | 100   | -     | -     | -      | -      |
|                             | 基油 12 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 100   | -     | -      | -      |
|                             | 基油 13 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 100    | -      |
|                             | 基油 14 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | 100    |
|                             | 添加剤 1 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 添加剤 2 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 添加剤 3 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
|                             | 添加剤 4 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | -      |
| 炭素数 5~7 の脂肪酸の割合[mol%]       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |
| 炭素数 8~9 の分岐脂肪酸の割合[mol%]     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |
| 動粘度<br>[mm <sup>2</sup> /s] | 40°C  | 7.50  | 51.5  | 15.6  | 68.0  | 27.2  | 45.1  | 110.8 | 35.4  | 249.9  | 52.0   |
|                             | 100°C | 2.10  | 7.10  | 3.60  | 8.30  | 4.80  | 6.30  | 11.00 | 5.80  | 19.58  | 7.00   |
| 全酸価 [mgKOH/g]               |       | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01   | 0.01   |
| 相分離又は白濁温度 [°C]              |       | -27   | -6    | <-40  | 分離    | -5    | 分離    | 分離    | 6     | 分離     | <-40   |
| ペンシ磨耗量 [μm]                 |       | 510   | 530   | 430   | 320   | 410   | 300   | 340   | 400   | 340    | 490    |
| ディスク磨耗深さ [μm]               |       | 3.4   | 3.6   | 2.9   | 1.4   | 2.7   | 1.0   | 1.4   | 2.8   | 1.3    | 3.1    |

【0078】

表 1 に示した結果から明らかなように、本発明の冷凍機油である実施例 1 ~ 9 の試料油は、ジフルオロメタン冷媒との相溶性及びジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性に優れるものであることが確認された。

【0079】

10

20

30

40

50

これに対して、表 2 に示すように、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを含有しない比較例 1 ~ 9 の試料油は、ジフルオロメタン冷媒との相溶性又はジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性のいずれかが劣っていた。また、脂肪酸の比率が本発明の範囲外であるジペンタエリスリトール脂肪酸エステルを用いた比較例 10、11 の試料油は、ジフルオロメタン冷媒との相溶性が劣っていた。

---

フロントページの続き

|               |           |               |
|---------------|-----------|---------------|
| (51)Int.Cl.   |           | F I           |
| C 1 0 N 30/06 | (2006.01) | C 1 0 N 30:06 |
| C 1 0 N 40/30 | (2006.01) | C 1 0 N 40:30 |

(72)発明者 田川 一生  
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特表平 0 8 - 5 0 2 7 6 9 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 5 6 1 8 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0、  
C 0 9 K 5 / 0 0 - 5 / 1 6