

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-193598

(P2017-193598A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 133/40 (2006.01)	C 1 O M 133/40	4 H 1 0 4
C 1 O M 169/04 (2006.01)	C 1 O M 169/04	
C 1 O M 101/02 (2006.01)	C 1 O M 101/02	
C 1 O M 105/06 (2006.01)	C 1 O M 105/06	
C 1 O M 107/02 (2006.01)	C 1 O M 107/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-82737 (P2016-82737)	(71) 出願人	000004444 J X T G エネルギー株式会社 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成28年4月18日 (2016.4.18)	(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
		(74) 代理人	100185591 弁理士 中塚 岳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍機油

(57) 【要約】

【課題】 夾雑物の発生を抑制できる冷凍機油を提供すること。

【解決手段】 潤滑油基油と、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン構造を有するアミン系添加剤と、を含有する冷凍機油。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

潤滑油基油と、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン構造を有するアミン系添加剤と、を含有する冷凍機油。

【請求項 2】

前記潤滑油基油として、鉱油、アルキルベンゼン、ポリ - オレフィン、ポリオールエステル、ポリビニルエーテル及びポリアルキレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 に記載の冷凍機油。

【請求項 3】

前記潤滑油基油としてアルキルベンゼンを含有する、請求項 1 に記載の冷凍機油。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、冷凍機油に関する。

【背景技術】

【0002】

冷蔵庫、カーエアコン、ルームエアコン、自動販売機などの冷凍機は、冷媒を冷凍サイクル内に循環させるためのコンプレッサを備える。そして、コンプレッサには、摺動部材を潤滑するための冷凍機油が充填される。冷凍機油は、一般的に、所望の特性に応じて配合される基油及び添加剤を含有する。添加剤としては、例えば、酸による冷凍機油の劣化を抑制し、冷凍機油の安定性を向上させるために添加される酸捕捉剤、酸化防止剤などが知られている（例えば特許文献 1）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2014 - 224271 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、本発明者らの検討によれば、従来 of 酸捕捉剤、酸化防止剤には、夾雑物の発生を抑制する点で更なる改善の余地がある。なお、夾雑物とは、冷凍機油の劣化に伴って冷凍機油中に生成してしまう不溶成分をいう。

30

【0005】

そこで、本発明は、夾雑物の発生を抑制できる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】

【0006】

本発明は、潤滑油基油と、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン構造を有するアミン系添加剤と、を含有する冷凍機油を提供する。

【0007】

冷凍機油は、潤滑油基油として、好ましくは、鉱油、アルキルベンゼン、ポリ - オレフィン、ポリオールエステル、ポリビニルエーテル及びポリアルキレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有する。

40

【0008】

冷凍機油は、潤滑油基油として、好ましくはアルキルベンゼンを含有する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、夾雑物の発生を抑制できる冷凍機油を提供することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本実施形態に係る冷凍機油は、潤滑油基油と、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリ

50

ジン構造を有するアミン系添加剤と、を含有する。

【0011】

潤滑油基油としては、炭化水素油、含酸素油などを用いることができる。炭化水素油としては、鉱油系炭化水素油、合成系炭化水素油が例示される。含酸素油としては、エステル、エーテル、カーボネート、ケトン、シリコーン、ポリシロキサンが例示される。

【0012】

鉱油系炭化水素油は、パラフィン系、ナフテン系などの原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤精製、水素化精製、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化脱ろう、白土処理、硫酸洗浄などの方法で精製することによって得ることができる。これらの精製方法は、1種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。

10

【0013】

合成系炭化水素油としては、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリ - オレフィン (P A O)、ポリブテン、エチレン - オレフィン共重合体などが挙げられる。

【0014】

アルキルベンゼンとしては、下記アルキルベンゼン (A) 及び / 又はアルキルベンゼン (B) を用いることができる。

アルキルベンゼン (A) : 炭素数 1 ~ 19 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が 9 ~ 19 であるアルキルベンゼン (好ましくは、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつアルキル基の合計炭素数が 9 ~ 15 であるアルキルベンゼン)

20

アルキルベンゼン (B) : 炭素数 1 ~ 40 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が 20 ~ 40 であるアルキルベンゼン (好ましくは、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつアルキル基の合計炭素数が 20 ~ 30 であるアルキルベンゼン)

【0015】

アルキルベンゼン (A) が有する炭素数 1 ~ 19 のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基 (すべての異性体を含む、以下同様)、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状であっても、分枝状であってもよく、安定性、粘度特性等の点から分枝状であることが好ましい。特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基がより好ましい。

30

【0016】

アルキルベンゼン (A) 中のアルキル基の個数は、1 ~ 4 個であり、安定性、入手可能性の点から、好ましくは 1 個又は 2 個 (すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、又はこれらの混合物) である。

【0017】

アルキルベンゼン (A) は、単一構造のアルキルベンゼンのみを含有していてもよく、炭素数 1 ~ 19 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつアルキル基の合計炭素数が 9 ~ 19 であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物を含有していてもよい。

40

【0018】

アルキルベンゼン (B) が有する炭素数 1 ~ 40 のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基 (すべての異性体を含む、以下同様)、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基

50

、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ヘントリアコンチル基、ドトリアコンチル基、トリトリアコンチル基、テトラトリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基、ヘキサトリアコンチル基、ヘプタトリアコンチル基、オクタトリアコンチル基、ノナトリアコンチル基、テトラコンチル基が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状であっても、分枝状であってもよく、安定性、粘度特性等の点から分枝状であることが好ましい。特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基がより好ましい。

【0019】

アルキルベンゼン(B)中のアルキル基の個数は、1~4個であり、安定性、入手可能性の点から、好ましくは1個又は2個(すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、又はこれらの混合物)である。

10

【0020】

アルキルベンゼン(B)は、単一構造のアルキルベンゼンのみを含有していてもよく、炭素数1~40のアルキル基を1~4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が20~40であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物を含有していてもよい。

【0021】

ポリ-オレフィン(PAO)は、例えば末端の一方にのみ二重結合を有する炭素数6~18の直鎖オレフィンの数分子を重合させ、次に水素添加して得られる化合物である。ポリ-オレフィンは、例えば炭素数10の-デセン又は炭素数12の-ドデセンの3量体あるいは4量体を中心とする分子量分布を有するイソパラフィンであってよい。

20

【0022】

エステルとしては、芳香族エステル、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、炭酸エステル及びこれらの混合物などが例示される。エステルとしては、ポリオールエステルが好ましい。

【0023】

ポリオールエステルは、多価アルコールと脂肪酸とのエステルである。脂肪酸としては、飽和脂肪酸が好ましく用いられる。脂肪酸の炭素数は、4~20であることが好ましく、4~18であることがより好ましく、4~9であることが更に好ましく、5~9であることが特に好ましい。ポリオールエステルは、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化されずに水酸基のまま残っている部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、また部分エステルと完全エステルとの混合物であってもよい。ポリオールエステルの水酸基価は、好ましくは10mg KOH/g以下、より好ましくは5mg KOH/g以下、更に好ましくは3mg KOH/g以下である。

30

【0024】

ポリオールエステルを構成する脂肪酸のうち、炭素数4~20の脂肪酸の割合が20~100mol%であることが好ましく、50~100mol%であることがより好ましく、70~100mol%であることが更に好ましく、90~100mol%であることが特に好ましい。

【0025】

炭素数4~20の脂肪酸としては、具体的には、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸が挙げられる。これらの脂肪酸は、直鎖状であっても分枝状であってもよい。さらに具体的には、位及び/又は位に分岐を有する脂肪酸が好ましく、2-メチルプロパン酸、2-メチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、2-エチルヘキサデカン酸などがより好ましく、中でも2-エチルヘキサン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸が更に好ましい。

40

【0026】

50

脂肪酸は、炭素数 4 ~ 20 の脂肪酸以外の脂肪酸を含んでいてもよい。炭素数 4 ~ 20 の脂肪酸以外の脂肪酸としては、例えば炭素数 21 ~ 24 の脂肪酸であってよい。具体的には、ヘンイコ酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸等が挙げられる。これらの脂肪酸は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0027】

ポリオールエステルを構成する多価アルコールとしては、2 ~ 6 個の水酸基を有する多価アルコールが好ましく用いられる。多価アルコールの炭素数としては、4 ~ 12 が好ましく、5 ~ 10 がより好ましい。具体的には、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、ジ - (トリメチロールプロパン)、トリ - (トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのヒンダードアルコールが好ましい。冷媒との相溶性及び加水分解安定性に特に優れることから、ペンタエリスリトール、又はペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとの混合エステルがより好ましい。

10

【0028】

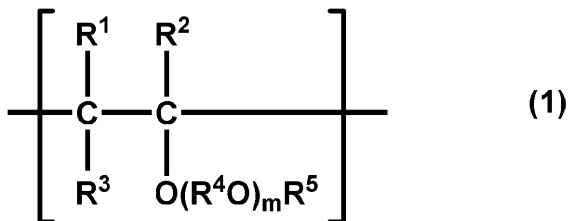
エーテルとしては、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、パーフルオロエーテル及びこれらの混合物などが例示される。エーテルとしては、ポリビニルエーテル又はポリアルキレングリコールが好ましく、ポリビニルエーテルがより好ましい。

【0029】

ポリビニルエーテルは、下記式 (1) で表される構造単位を有する。

20

【化 1】



【式 (1) 中、R¹、R² 及び R³ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭化水素基を表し、R⁴ は二価の炭化水素基又は二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を表し、R⁵ は炭化水素基を表し、m は 0 以上の整数を表す。m が 2 以上である場合には、複数の R⁴ は互いに同一でも異なっていてもよい。】

30

【0030】

R¹、R² 及び R³ で表される炭化水素基の炭素数は、好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上、更に好ましくは 3 以上であり、また、好ましくは 8 以下、より好ましくは 7 以下、更に好ましくは 6 以下である。R¹、R² 及び R³ の少なくとも 1 つが水素原子であることが好ましく、R¹、R² 及び R³ の全てが水素原子であることがより好ましい。

【0031】

R⁴ で表される二価の炭化水素基及びエーテル結合酸素含有炭化水素基の炭素数は、好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上、更に好ましくは 3 以上であり、また、好ましくは 10 以下、より好ましくは 8 以下、更に好ましくは 6 以下である。R⁴ で示される二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基は、例えばエーテル結合を形成する酸素を側鎖に有する炭化水素基であってもよい。

40

【0032】

R⁵ は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であることが好ましい。この炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アリール基、アリールアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、アルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基がより好ましい。

【0033】

50

mは、好ましくは0以上、より好ましくは1以上、更に好ましくは2以上であり、また、好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは16以下である。ポリビニルエーテルを構成する全構造単位におけるmの平均値は、0～10であることが好ましい。

【0034】

ポリビニルエーテルは、式(1)で表される構造単位から選ばれる1種で構成される単独重合体であってもよく、式(1)で表される構造単位から選ばれる2種以上で構成される共重合体であってもよく、式(1)で表される構造単位と他の構造単位とで構成される共重合体であってもよい。ポリビニルエーテルが共重合体であることにより、冷凍機油の冷媒との相溶性を満足しつつ、潤滑性、絶縁性、吸湿性等を一層向上させることができる。この際、原料となるモノマーの種類、開始剤の種類、共重合体における構造単位の比率等を適宜選択することにより、上記の冷凍機油の諸特性を所望のものとするのが可能となる。共重合体は、ブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであってもよい。

10

【0035】

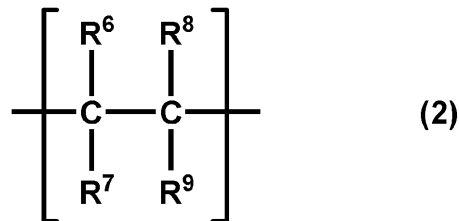
ポリビニルエーテルが共重合体である場合、当該共重合体は、上記式(1)で表され且つR⁵が炭素数1～3のアルキル基である構造単位(1-1)と、上記式(1)で表され且つR⁵が炭素数3～20、好ましくは3～10、更に好ましくは3～8のアルキル基である構造単位(1-2)と、を有することが好ましい。構造単位(1-1)におけるR⁵としてはエチル基が特に好ましく、構造単位(1-2)におけるR⁵としてはイソブチル基が特に好ましい。ポリビニルエーテルが上記の構造単位(1-1)及び(1-2)を有する共重合体である場合、構造単位(1-1)と構造単位(1-2)とのモル比は、5：95～95：5であることが好ましく、20：80～90：10であることがより好ましく、70：30～90：10であることが更に好ましい。当該モル比が上記範囲内であると、冷媒との相溶性をより向上させることができ、吸湿性を低くすることができる傾向にある。

20

【0036】

ポリビニルエーテルは、上記式(1)で表される構造単位のみで構成されるものであってもよいが、下記式(2)で表される構造単位を更に有する共重合体であってもよい。この場合、共重合体はブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであってもよい。

【化2】



30

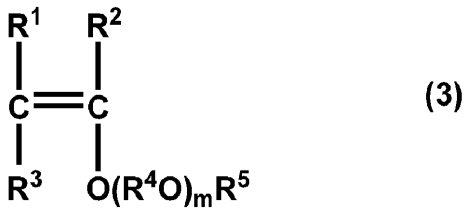
[式(2)中、R⁶～R⁹は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

40

【0037】

ポリビニルエーテルは、式(1)で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーの重合、又は、式(1)で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーと式(2)で表される構造単位に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の共重合により製造することができる。式(1)で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーとしては、下記式(3)で表されるモノマーが好適である。

【化3】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び m は、それぞれ式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び m と同一の定義内容を示す。]

10

【0038】

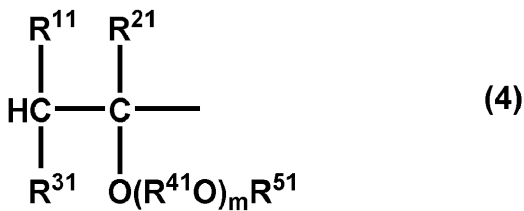
ポリビニルエーテルは、以下の末端構造(A)又は(B)を有することが好ましい。

【0039】

(A)一方の末端が、式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が式(6)又は(7)で表される構造。

【0040】

【化4】



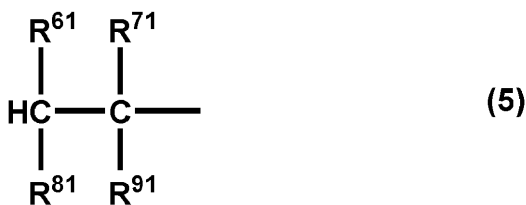
20

[式(4)中、 R^{11} 、 R^{21} 及び R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、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^{41} は炭素数1~10の二価の炭化水素基又は二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^{51} は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 m は式(1)中の m と同一の定義内容を示す。 m が2以上の場合には、複数の R^{41} は互いに同一でも異なってもよい。]

【0041】

30

【化5】

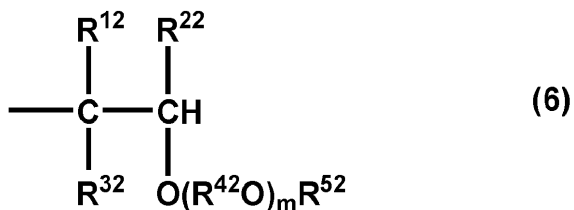


[式(5)中、 R^{61} 、 R^{71} 、 R^{81} 及び R^{91} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示す。]

40

【0042】

【化6】



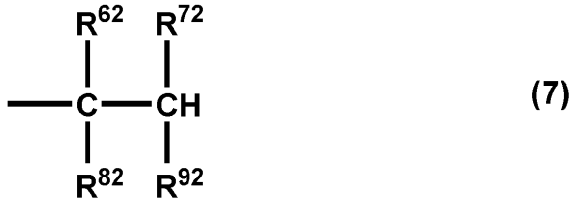
[式(6)中、 R^{12} 、 R^{22} 及び R^{32} は互いに同一でも異なってもよく、それぞ

50

れ水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を示し、 $R^{4\ 2}$ は炭素数 1 ~ 10 の二価の炭化水素基又は二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 $R^{5\ 2}$ は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、 m は式 (1) 中の m と同一の定義内容を示す。 m が 2 以上の場合には、複数の $R^{4\ 1}$ は同一でも異なっていてもよい。]

【0043】

【化7】



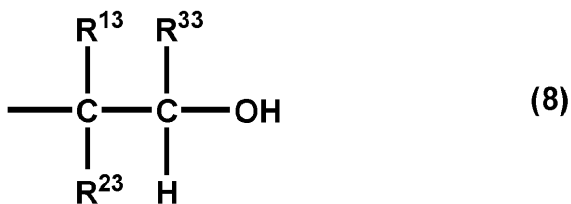
10

[式(7)中、 $R^{6\ 2}$ 、 $R^{7\ 2}$ 、 $R^{8\ 2}$ 及び $R^{9\ 2}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示す。]

【0044】

(B) 一方の末端が上記式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が下記式(8)で表される構造。

【化8】



20

[式(8)中、 $R^{1\ 3}$ 、 $R^{2\ 3}$ 及び $R^{3\ 3}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を示す。]

【0045】

このようなポリビニルエーテルの中でも、以下に挙げる(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)のポリビニルエーテルが基油として特に好適である。

30

(a) 一方の末端が式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が式(6)又は(7)で表される構造を有し、式(1)における R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれも水素原子、 m が 0 ~ 4 の整数、 R^4 が炭素数 2 ~ 4 の二価の炭化水素基、 R^5 が炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(b) 式(1)で表される構造単位のみを有するものであって、一方の末端が式(4)で表され、かつ他方の末端が式(6)で表される構造を有し、式(1)における R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれも水素原子、 m が 0 ~ 4 の整数、 R^4 が炭素数 2 ~ 4 の二価の炭化水素基、 R^5 が炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(c) 一方の末端が式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が式(8)で表される構造を有し、式(1)における R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれも水素原子、 m が 0 ~ 4 の整数、 R^4 が炭素数 2 ~ 4 の二価の炭化水素基、 R^5 が炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

40

(d) 式(1)で表される構造単位のみを有するものであって、一方の末端が式(5)で表され、かつ他方の末端が式(8)で表される構造を有し、式(1)における R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれも水素原子、 m が 0 ~ 4 の整数、 R^4 が炭素数 2 ~ 4 の二価の炭化水素基、 R^5 が炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(e) 上記(a)、(b)、(c)及び(d)のいずれかであって、式(1)における R^5 が炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基である構造単位と該 R^5 が炭素数 3 ~ 20 の炭化水素基である構造単位とを有するポリビニルエーテル。

50

【0046】

ポリビニルエーテルの不飽和度は、 0.04 meq/g 以下であることが好ましく、 0.03 meq/g 以下であることがより好ましく、 0.02 meq/g 以下であることが更に好ましい。ポリビニルエーテルの過氧化物価は、 10.0 meq/kg 以下であることが好ましく、 5.0 meq/kg 以下であることがより好ましく、 1.0 meq/kg であることが更に好ましい。ポリビニルエーテルのカルボニル価は、 100 重量ppm以下であることが好ましく、 50 重量ppm以下であることがより好ましく、 20 重量ppm以下であることが更に好ましい。ポリビニルエーテルの水酸基価は、 10 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 5 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 3 mg KOH/g 以下であることが更に好ましい。

10

【0047】

本発明における不飽和度、過氧化物価及びカルボニル価は、それぞれ日本油化学会制定の基準油脂分析試験法により測定した値をいう。すなわち、本発明における不飽和度は、試料にウイス液（IC1-酢酸溶液）を反応させ、暗所に放置し、その後、過剰のIC1をヨウ素に還元し、ヨウ素分をチオ硫酸ナトリウムで滴定してヨウ素価を算出し、このヨウ素価をビニル当量に換算した値（ meq/g ）をいう。本発明における過氧化物価は、試料にヨウ化カリウムを加え、生じた遊離のヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、この遊離のヨウ素を試料 1 kg に対するミリ当量数に換算した値（ meq/kg ）をいう。本発明におけるカルボニル価は、試料に2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを作用させ、発色性あるキノイドイオンを生ぜしめ、この試料の 480 nm における吸光度を測定し、予めシナムアルデヒドを標準物質として求めた検量線を基に、カルボニル量に換算した値（重量ppm）をいう。本発明における水酸基価は、JIS K0070:1992に準拠して測定された水酸基価を意味する。

20

【0048】

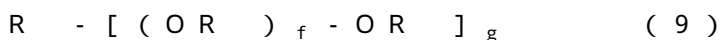
ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどが例示される。ポリアルキレングリコールは、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン等を構造単位として有する。これらの構造単位を有するポリアルキレングリコールは、それぞれモノマーであるエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドを原料として、開環重合により得ることができる。

30

【0049】

ポリアルキレングリコールとしては、例えば下記式(9)で表される化合物が挙げられる。

【0050】



[式(9)中、R は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアシル基又は2~8個の水酸基を有する化合物の残基を表し、R は炭素数2~4のアルキレン基を表し、R は水素原子、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数2~10のアシル基を表し、fは1~80の整数を表し、gは1~8の整数を表す。]

40

【0051】

R、R で表されるアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。当該アルキル基の炭素数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは1~6である。アルキル基の炭素数が10を超えると、冷媒との相溶性が低下する傾向にある。

【0052】

R、R で表されるアシル基のアルキル基部分は直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アシル基の炭素数は、好ましくは2~10であり、より好ましくは2~6である。当該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。

【0053】

R、R で表される基が、ともにアルキル基である場合、あるいはともにアシル基で

50

ある場合、 R 、 R で表される基は同一でも異なってもよい。 g が 2 以上の場合、同一分子中の複数の R 、 R で表される基は同一でも異なってもよい。

【0054】

R で表される基が 2 ~ 8 個の水酸基を有する化合物の残基である場合、この化合物は鎖状であっても環状であってもよい。

【0055】

R 、 R のうちの少なくとも 1 つは、相溶性に優れる観点から、好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、更に好ましくはメチル基である。熱・化学安定性に優れる観点からは、 R と R との両方が、好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、更に好ましくはメチル基である。製造容易性及びコストの観点からは、 R 及び R のいずれか一方がアルキル基（より好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基）であり、他方が水素原子であることが好ましく、一方がメチル基であり、他方が水素原子であることがより好ましい。潤滑性及びスラッジ溶解性に優れる観点からは、 R 及び R の双方が水素原子であることが好ましい。

10

【0056】

R は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を表し、このようなアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、 OR で表される繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。 $(OR)_f$ で表されるオキシアルキレン基は、1 種のオキシアルキレン基で構成されていてもよく、2 種以上のオキシアルキレン基で構成されていてもよい。

20

【0057】

式 (9) で表されるポリアルキレングリコールの中でも、冷媒との相溶性及び粘度 - 温度特性に優れる観点からは、オキシエチレン基 (EO) とオキシプロピレン基 (PO) とを含む共重合体が好ましい。この場合、焼付荷重、粘度 - 温度特性に優れる観点から、オキシエチレン基とオキシプロピレン基との総和に占めるオキシエチレン基の割合 ($EO / (PO + EO)$) が 0.1 ~ 0.8 であることが好ましく、0.3 ~ 0.6 であることがより好ましい。吸湿性や熱・酸化安定性に優れる観点からは、 $EO / (PO + EO)$ は、0 ~ 0.5 であることが好ましく、0 ~ 0.2 であることがより好ましく、0 (すなわちプロピレンオキサイド単独重合体) であることが最も好ましい。

30

【0058】

f は、オキシアルキレン基 OR の繰り返し数 (重合度) を表し、1 ~ 80 の整数である。 g は 1 ~ 8 の整数である。例えば R がアルキル基またはアシル基である場合、 g は 1 である。 R が 2 ~ 8 個の水酸基を有する化合物の残基である場合、 g は当該化合物が有する水酸基の数となる。

【0059】

式 (9) で表されるポリアルキレングリコールにおいて、 f と g との積 ($f \times g$) の平均値は、冷凍機油としての要求性能をバランスよく満たす観点から、6 ~ 80 であることが好ましい。

【0060】

式 (9) で表されるポリアルキレングリコールの数平均分子量は、好ましくは 500 以上、より好ましくは 600 以上であり、また、好ましくは 3000 以下、より好ましくは 2000 以下、更に好ましくは 1500 以下である。 f 及び g は、当該ポリアルキレングリコールの数平均分子量が上記の条件を満たすような数であることが好ましい。ポリアルキレングリコールの数平均分子量が小さすぎる場合には、冷媒共存下での潤滑性が不十分となる場合がある。数平均分子量が大きすぎる場合には、低温条件下で冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が狭くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の障害が起こりやすくなる。

40

【0061】

ポリアルキレングリコールの水酸基価は、好ましくは 100 mg KOH / g 以下、より

50

好ましくは50 mg KOH / g 以下、更に好ましくは30 mg KOH / g 以下、最も好ましくは10 mg KOH / g 以下である。

【0062】

ポリアルキレングリコールは、公知の方法を用いて合成することができる（「アルキレンオキシド重合体」、柴田満太他、海文堂、平成2年11月20日発行）。例えば、アルコール（R OH；R は式（9）中のR と同一の定義内容を表す）に所定のアルキレンオキシドの1種以上を付加重合させ、さらに末端水酸基をエーテル化もしくはエステル化することによって、式（9）で表されるポリアルキレングリコールが得られる。上記の製造工程において2種以上のアルキレンオキシドを使用する場合、得られるポリアルキレングリコールは、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよいが、酸化安定性及び潤滑性により優れる傾向にある点からは、ブロック共重合体であることが好ましく、より低温流動性に優れる傾向にある点からはランダム共重合体であることが好ましい。

10

【0063】

ポリアルキレングリコールの不飽和度は、0.04 meq / g 以下であることが好ましく、0.03 meq / g 以下であることがより好ましく、0.02 meq / g 以下であることが最も好ましい。過酸化物価は、10.0 meq / kg 以下であることが好ましく、5.0 meq / kg 以下であることがより好ましく、1.0 meq / kg であることが最も好ましい。カルボニル価は、100 重量 ppm 以下であることが好ましく、50 重量 ppm 以下であることがより好ましく、20 重量 ppm 以下であることが最も好ましい。

20

【0064】

冷凍機油は、潤滑油基油として、好ましくは、鉱油、アルキルベンゼン、ポリ - オレフィン、ポリオールエステル、ポリビニルエーテル又はポリアルキレングリコールを含有し、使用に伴う酸価上昇を抑制できる観点から、より好ましくは、アルキルベンゼン、ポリビニルエーテル又はポリアルキレングリコールを含有し、更に好ましくはアルキルベンゼンを含有する。

【0065】

冷凍機油は、後述する不飽和フッ化炭化水素冷媒（特にフルオロプロペン冷媒）と共に用いられる場合、潤滑油基油として、好ましくは炭化水素油、より好ましくはアルキルベンゼンを含有する。冷凍機油は、後述する飽和フッ化炭化水素冷媒（特にジフルオロメタン冷媒）と共に用いられる場合、潤滑油基油として、好ましくは含酸素油、より好ましくはポリオールエステル及びポリビニルエーテルから選ばれる少なくとも1種を含有する。

30

【0066】

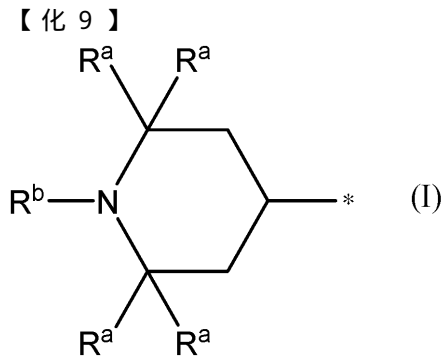
潤滑油基油の含有量は、冷凍機油全量基準で、例えば、50 質量% 以上、70 質量% 以上又は90 質量% 以上であってよい。

【0067】

2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン構造を有するアミン系添加剤（以下「2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン化合物」ともいう）は、酸化防止剤としての機能を有する。2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン化合物は、下記式（I）で表される部分構造を有する。

40

【0068】



10

【0069】

式 (I) 中、 R^a は、アルキル基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。複数の R^a は、互いに同一であっても異なってもよい。 R^b は、水素原子又はアルキル基を表し、好ましくは水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $*$ は結合手を表す。

【0070】

R^a で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。 R^a は、好ましくはメチル基である。 R^b で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。 R^b は、好ましくは、水素原子、メチル基又はエチル基である。

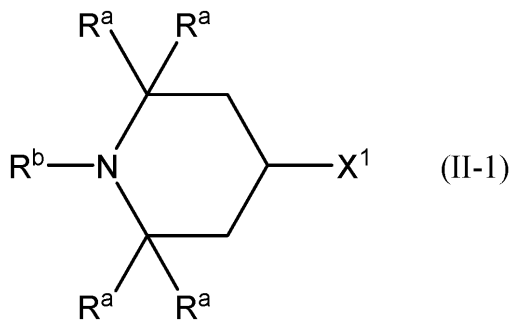
20

【0071】

2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン化合物は、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン構造 (式 (I) で表される部分構造) を 1 つ有していても 2 以上有していてもよい。2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン化合物は、例えば下記式 (II-1) で表される化合物又は下記式 (II-2) で表される化合物であってよい。

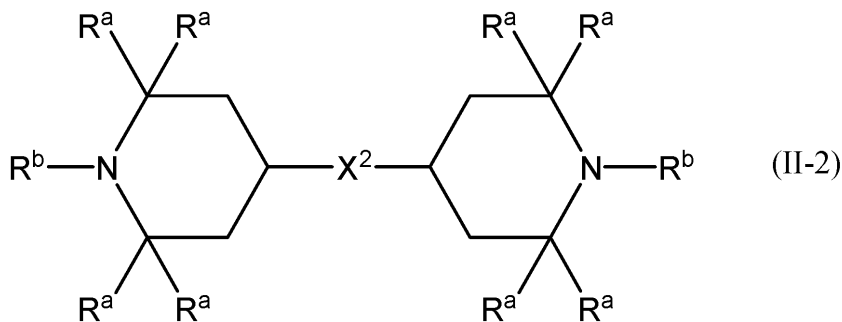
【0072】

【化 10】



30

【化 11】



40

【0073】

式 (II-1) 及び (II-2) 中、 X^1 は 1 価の有機基を表し、 X^2 は 2 価の有機基 (連結基) を表し、 R^a 及び R^b はそれぞれ式 (I) における R^a 及び R^b と同一の定義内容を表す。 X^1 又は X^2 で表される有機基は、例えばカルボン酸残基、アルコキシ基、

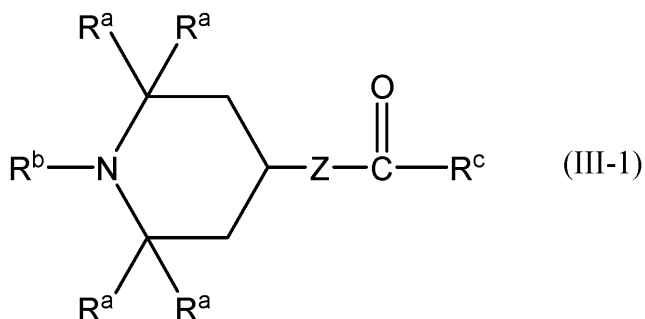
50

アルキルアミノ基、アミド基等を有してよく、好ましくはカルボン酸残基を有している。当該カルボン酸残基は、好ましくはアルキル基又はアルキレン基を有する。当該アルキル基又はアルキレン基の炭素数は、好ましくは6以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは16以上であり、また、好ましくは30以下、より好ましくは24以下、更に好ましくは20以下である。

【0074】

式(II-1)で表される化合物は、より具体的には、例えば下記式(III-1)で表される化合物であってよい。

【化12】



【0075】

式(III-1)中、 R^a 及び R^b はそれぞれ式(I)における R^a 及び R^b と同一の定義内容を表し、 R^c は炭素数1~30のアルキル基を表し、Zはイミノ基又は酸素原子を表す。

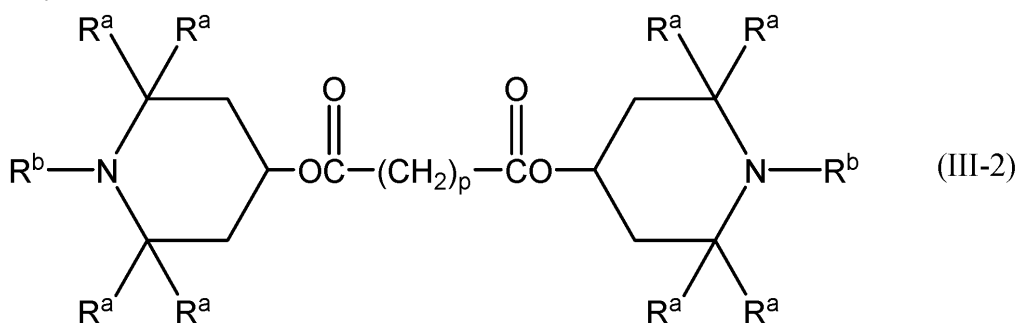
20

【0076】

式(II-2)で表される化合物は、より具体的には、例えば下記式(III-2)~(III-5)で表される化合物であってよい。

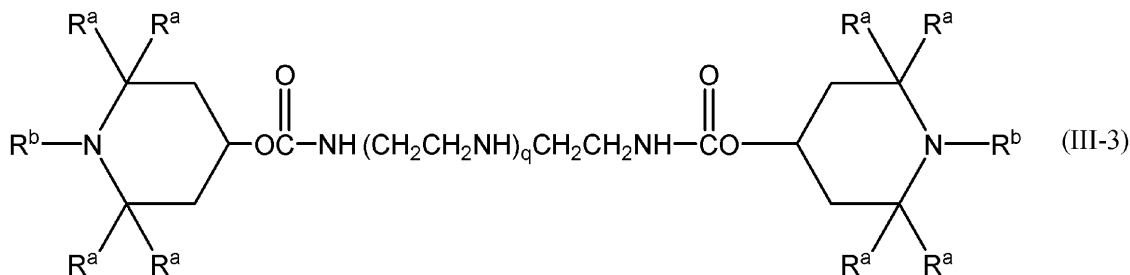
【0077】

【化13】



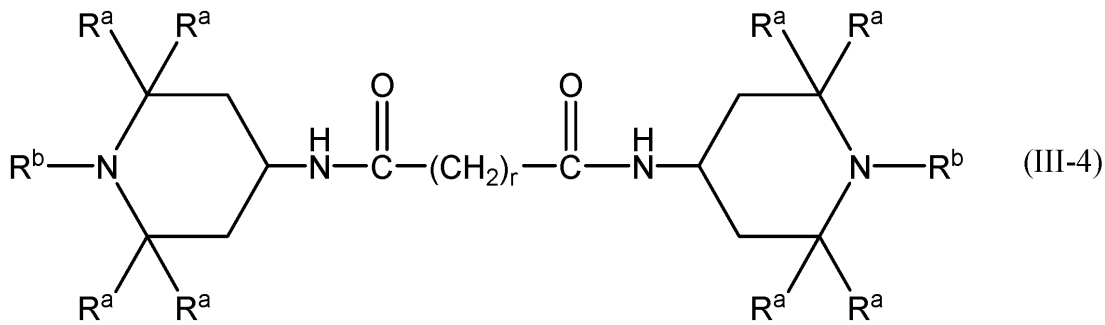
【0078】

【化14】



【0079】

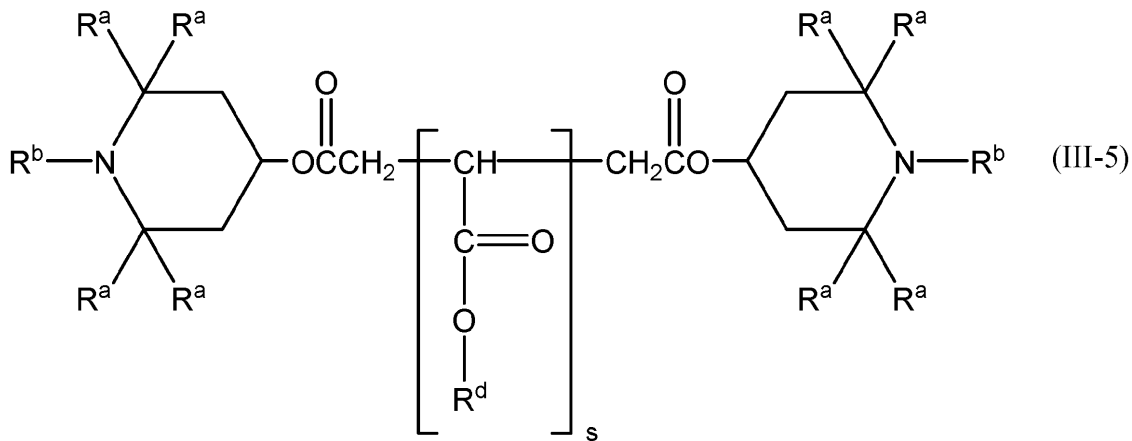
【化15】



10

【0080】

【化16】



20

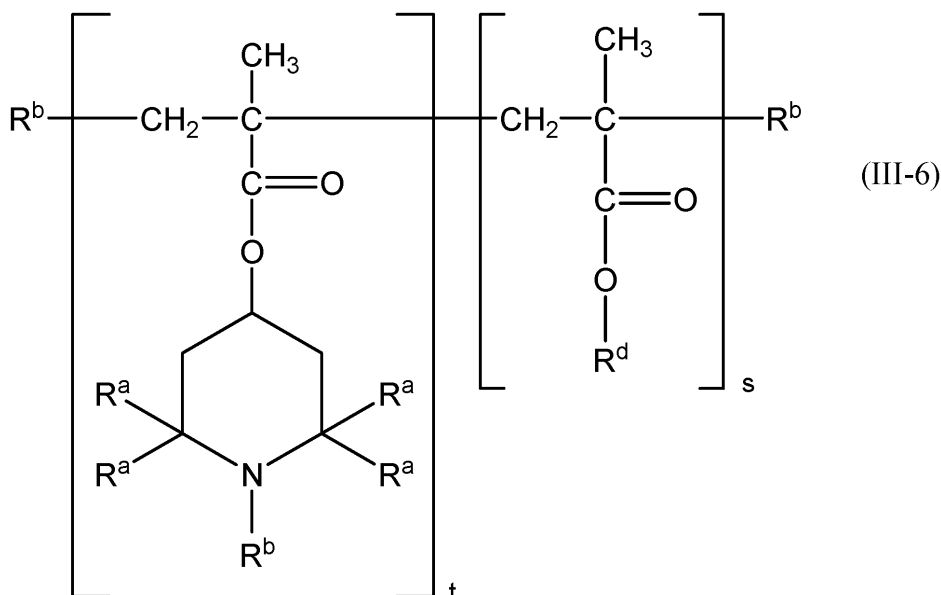
【0081】

式(III-2)~(III-5)中、 R^a 及び R^b はそれぞれ式(I)における R^a 及び R^b と同一の定義内容を表し、 R^d は炭素数1~30のアルキル基を表し、 p 、 q 及び r はそれぞれ独立に1~8の整数を表し、 s は1~1000の整数を表す。同一分子内に R^d が複数存在する場合、これらは互いに同一であっても異なってもよい。

【0082】

2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン化合物は、上記以外に、例えば下記式(III-6)で表される化合物であってもよい。

【化17】



40

【0083】

50

式(III-6)中、 R^a 及び R^b はそれぞれ式(I)における R^a 及び R^b と同一の定義内容を表し、 R^d は炭素数1~30のアルキル基を表し、 s 及び t はそれぞれ独立に1~1000の整数を表す。同一分子内に R^a 、 R^b 及び R^d がそれぞれ複数存在する場合、これらはそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい。

【0084】

2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン化合物の具体例としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジルメタクリレート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ}エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ}エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等が挙げられる。

10

20

【0085】

2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン化合物の含有量は、本発明の効果を発現する限り特に制限はないが、冷凍機油全量を基準として、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.005質量%以上、更に好ましくは0.01質量%以上、特に好ましくは0.05質量%以上である。2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン化合物の含有量は、冷凍機油全量を基準として、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.4質量%以下、更に好ましくは0.3質量%以下、特に好ましくは0.2質量%である。2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン化合物の含有量は、冷凍機油全量を基準として、好ましくは、0.001~0.5質量%、0.001~0.4質量%、0.001~0.3質量%、0.001~0.2質量%、0.005~0.5質量%、0.005~0.4質量%、0.005~0.3質量%、0.005~0.2質量%、0.01~0.5質量%、0.01~0.4質量%、0.01~0.3質量%、0.01~0.2質量%、0.05~0.5質量%、0.05~0.4質量%、0.05~0.3質量%又は0.05~0.2質量%である。

30

40

【0086】

冷凍機油は、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン化合物に加えて、その他の添加剤を更に含有していてもよい。その他の添加剤としては、例えば、酸捕捉剤、酸化防止剤、極圧剤、油性剤、消泡剤、金属不活性化剤、摩耗防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤などが挙げられる。これらの添加剤の含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であってよい。

【0087】

冷凍機油は、上記のその他の添加剤の中でも、好ましくは、酸化防止剤、摩耗防止剤等を更に含有していてもよい。酸化防止剤は、2, 6-ジ-tert.-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系酸化防止剤、又は、アルキルフェニル ナフ

50

チルアミン、ジアルキルジフェニルアミン等のアミン系酸化防止剤であってよい。摩耗防止剤は、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、チオリン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル等のリン系摩耗防止剤であってよい。

【0088】

上記潤滑油基油又はこれを含む冷凍機油の40における動粘度は、好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよい。上記潤滑油基油又はこれを含む冷凍機油の40における動粘度は、好ましくは $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $300\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。なお、アルキルベンゼン又はこれを含む冷凍機油の40における動粘度は、好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、好ましくは $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $300\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよいが、さらに、 $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、 $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよく、 $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、 $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。

10

上記潤滑油基油又はこれを含む冷凍機油の100における動粘度は、好ましくは $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよい。冷凍機油の100における動粘度は、好ましくは $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。

本発明における動粘度は、それぞれJIS K2283:2000に準拠して測定された動粘度及び粘度指数を意味する。

20

【0089】

上記潤滑油基油又はこれを含む冷凍機油の流動点は、好ましくは -10 以下、より好ましくは -20 以下であってよい。本発明における流動点は、JIS K2269-1987に準拠して測定された流動点を意味する。

【0090】

上記潤滑油基油又はこれを含む冷凍機油の体積抵抗率は、好ましくは $1.0 \times 10^9 \cdot \text{m}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{m}$ 以上、更に好ましくは $1.0 \times 10^{11} \cdot \text{m}$ 以上であってよい。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、電気絶縁性は高いことが好ましい。本発明における体積抵抗率は、JIS C2101:1999に準拠して測定した25での体積抵抗率を意味する。

30

【0091】

上記潤滑油基油又はこれを含む冷凍機油の水分含有量は、上記潤滑油基油又はこれを含む冷凍機油全量基準で、好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下、更に好ましくは 50 ppm 以下であってよい。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、冷凍機油の熱・化学的安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量は少ないことが好ましい。

【0092】

上記潤滑油基油又はこれを含む冷凍機油の酸価は、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食を防止する観点から、好ましくは 1.0 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.1 mg KOH/g 以下であってよい。本発明における酸価は、JIS K2501:2003に準拠して測定された酸価を意味する。

40

【0093】

上記潤滑油基油又はこれを含む冷凍機油の灰分は、冷凍機油の熱・化学的安定性を高めスラッジ等の発生を抑制する観点から、好ましくは 100 ppm 以下、より好ましくは 50 ppm 以下であってよい。本発明における灰分は、JIS K2272:1998に準拠して測定された灰分を意味する。

【0094】

本実施形態に係る冷凍機油は、冷媒と共に用いられる。本実施形態に係る冷凍機用流動流体組成物は、本実施形態に係る冷凍機油と、冷媒とを含有する。かかる冷媒としては、

50

飽和フッ化炭化水素冷媒、不飽和フッ化炭化水素冷媒、炭化水素冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ビス(トリフルオロメチル)サルファイド冷媒、3フッ化ヨウ化メタン冷媒、及び、アンモニア、二酸化炭素等の自然系冷媒が例示される。

【0095】

飽和フッ化炭化水素冷媒としては、好ましくは炭素数1~3、より好ましくは1~2の飽和フッ化炭化水素が挙げられる。具体的には、ジフルオロメタン(R32)、トリフルオロメタン(R23)、ペンタフルオロエタン(R125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(R134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(R143a)、1,1-ジフルオロエタン(R152a)、フルオロエタン(R161)、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(R227ea)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン(R236ea)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(R236fa)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(R245fa)、および1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン(R365mfc)、又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

10

【0096】

飽和フッ化炭化水素冷媒としては、上記の中から用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばR32単独；R23単独；R134a単独；R125単独；R134a/R32=60~80質量%/40~20質量%の混合物；R32/R125=40~70質量%/60~30質量%の混合物；R125/R143a=40~60質量%/60~40質量%の混合物；R134a/R32/R125=60質量%/30質量%/10質量%の混合物；R134a/R32/R125=40~70質量%/15~35質量%/5~40質量%の混合物；R125/R134a/R143a=35~55質量%/1~15質量%/40~60質量%の混合物などが好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、R134a/R32=70/30質量%の混合物；R32/R125=60/40質量%の混合物；R32/R125=50/50質量%の混合物(R410A)；R32/R125=45/55質量%の混合物(R410B)；R125/R143a=50/50質量%の混合物(R507C)；R32/R125/R134a=30/10/60質量%の混合物；R32/R125/R134a=23/25/52質量%の混合物(R407C)；R32/R125/R134a=25/15/60質量%の混合物(R407E)；R125/R134a/R143a=44/4/52質量%の混合物(R404A)などを用いることができる。

20

30

【0097】

不飽和フッ化炭化水素(HFO)冷媒は、好ましくはフルオロプロペン、より好ましくはフッ素数が3~5のフルオロプロペンである。不飽和フッ化炭化水素冷媒としては、具体的には、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(HFO-1225ye)、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze)、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)、1,2,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ye)、及び3,3,3-トリフルオロプロペン(HFO-1243zf)のいずれか1種又は2種以上の混合物であることが好ましい。冷媒物性の観点からは、HFO-1225ye、HFO-1234ze及びHFO-1234yfから選ばれる1種又は2種以上であることが好ましい。

40

【0098】

炭化水素冷媒は、好ましくは炭素数1~5の炭化水素、より好ましくは炭素数2~4の炭化水素である。炭化水素としては、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(R290)、シクロプロパン、ノルマルブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン、2-メチルブタン、ノルマルペンタン又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、25、1気圧で気体のものが好ましく用いられ、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、2-メチルブタン又はこれらの混合物が好ましい。

【0099】

50

本実施形態に係る冷凍機油は、通常、冷凍機において、冷媒と混合された冷凍機用作動流体組成物の形で存在している。本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物における冷凍機油の含有量は、特に制限されないが、冷媒 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 500 質量部、より好ましくは 2 ~ 400 質量部である。

【0100】

本実施形態に係る冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物は、往復動式や回転式の密閉型圧縮機を有するエアコン、冷蔵庫、開放型又は密閉型のカーエアコン、除湿機、給湯器、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、遠心式の圧縮機を有するもの等に好適に用いられる。

【実施例】

10

【0101】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

【0102】

以下に示す基油（各基油の 40 及び 100 における動粘度、並びに粘度指数を表 1 に示す）及び添加剤を用いて、表 2 ~ 4 に示す組成の冷凍機油を調製した。

（基油）

- A 1 : ポリプロピレングリコールジメチルエーテル（数平均分子量：1000）
- B 1 : ポリエチルビニルエーテル（数平均分子量：1900）
- C 1 : ペンタエリスリトールと、2 - エチルヘキサン酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸の混合酸（質量比：50 / 50）とのテトラエステル
- C 2 : ペンタエリスリトールと、2 - メチルプロパン酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸混合酸（質量比：60 / 40）とのテトラエステル
- D 1 : 直鎖型アルキルベンゼン
- D 2 : 分岐型アルキルベンゼン
- E 1 : パラフィン系鉱油
- E 2 : ナフテン系鉱油
- F 1 : ポリ - オレフィン（1 - デセンオリゴマー水素化物）

20

【0103】

【表 1】

30

	A1	B1	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1
40°C動粘度 (mm ² /s)	46.0	71.0	68.0	46.0	24.5	23.9	8.1	52.7	43.1
100°C動粘度 (mm ² /s)	9.3	8.6	8.3	6.3	4.3	3.8	2.4	5.8	7.6
粘度指数	190	89	88	78	58	-23	116	6	144

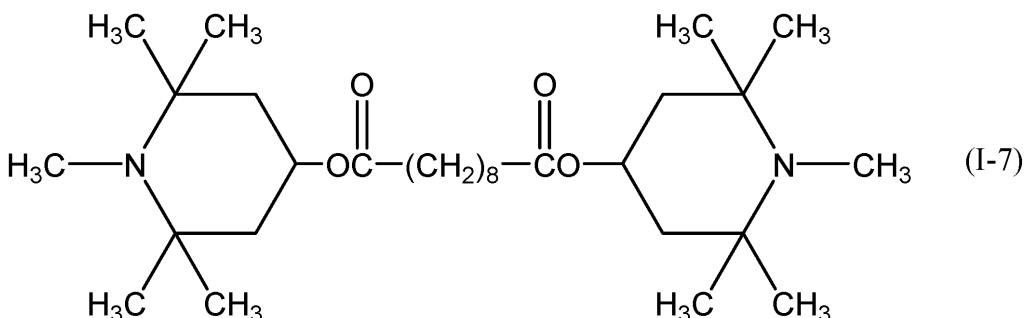
【0104】

（添加剤）

a 1 : 下記式（I - 7）で表されるアミン系添加剤

40

【化 1 8】



50

- b 1 : 酸性リン酸エステルアミン塩
 c 1 : p - t - ブチルフェニルグリシジルエーテル
 c 2 : 2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル
 c 3 : グリシジル 2 , 2 - ジメチルオクタノエート
 c 4 : カルボジイミド
 d 1 : 2 , 6 - ジ - t e r t . - ブチル - p - クレゾール
 d 2 : ジアルキルジフェニルアミン

【 0 1 0 5 】

(夾 雑 物 量 の 評 価)

実施例及び比較例の冷凍機油について、以下に示す夾雑物量の評価を実施した。すなわち、水分を 1 0 0 0 質量 ppm に調整した冷凍機油（初期酸価 0 . 0 1 m g K O H / g 以下）3 0 g と、表 1 ~ 3 に示す冷媒（ 2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン冷媒（ H F O - 1 2 3 4 y f ）又はジフルオロメタン冷媒（ R 3 2 ））3 0 g と、空気 9 0 m l （ 0 . 1 M P a 換算）と、触媒（鉄、銅、アルミの各線）とを 2 0 0 m l のステンレス製オートクレーブに封入した後、1 7 5 ℃ に加熱して 1 週間保持して加熱試験に供した。その後、J I S K 2 2 7 6 を参考に、加熱試験後の冷凍機油を孔径 0 . 3 μ m のミリポアフィルターでろ過し、ろ過物及びフィルタをヘキサンで十分洗浄してヘキサン可溶分を取り除き、乾燥して得られたろ過物の重量から夾雑物量（ m g / 1 0 0 g （冷凍機油））を算出した。夾雑物量が 2 0 m g / 1 0 0 g 未満である場合を A、2 0 m g / 1 0 0 g 以上 5 0 m g / 1 0 0 g 未満である場合を B、5 0 m g / 1 0 0 g 以上である場合又は 3 時間以上ろ過に時間を要してろ過不能と判断した場合を C として評価した。結果を表 2 ~ 4 に示す。

【 0 1 0 6 】

【 表 2 】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
基油の種類		A1	B1	C1	C2	D1	D2
冷凍機油の組成 (質量%、 冷凍機油 全量基準)	基油	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	a1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	b1	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	c1	-	-	-	-	-	-
	c2	-	-	-	-	-	-
	c3	-	-	-	-	-	-
	c4	-	-	-	-	-	-
	d1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
d2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
冷媒の種類		HFO-1234yf	R32	R32	R32	HFO-1234yf	HFO-1234yf
夾雑物量 (mg/100g)		B	A	A	A	A	B

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

【表 3】

		実施例				
		7	8	9	10	11
基油の種類		E1	E2	F1	D1	D2
冷凍機油の組成 (質量%、 冷凍機油 全量基準)	基油	残部	残部	残部	残部	残部
	a1	0.1	0.1	0.1	0.07	0.15
	b1	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	c1	-	-	-	-	-
	c2	-	-	-	-	-
	c3	-	-	-	-	-
	c4	-	-	-	-	-
	d1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
d2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
冷媒の種類		HFO-1234yf	HFO-1234yf	HFO-1234yf	HFO-1234yf	HFO-1234yf
夾雑物量 (mg/100g)		B	B	B	A	A

10

【0108】

【表 4】

		比較例				
		1	2	3	4	5
基油の種類		D1	D1	D1	D2	C1
冷凍機油の組成 (質量%、 冷凍機油 全量基準)	基油	残部	残部	残部	残部	残部
	a1	-	-	-	-	-
	b1	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	c1	-	1.0	-	-	-
	c2	-	-	0.1	-	-
	c3	-	-	-	0.1	-
	c4	-	-	-	-	0.05
	d1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
d2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
冷媒の種類		HFO-1234yf	HFO-1234yf	HFO-1234yf	HFO-1234yf	R32
夾雑物量 (mg/100g)		C	C	C	C	C

20

30

【0109】

(酸価の評価)

実施例の冷凍機油については、以下に示す酸価の評価を実施した。すなわち、まず、上記夾雑物量の評価と同様に冷凍機油を加熱試験に供した。次いで、JIS K 2501に基づき、加熱試験後の冷凍機油の酸価を測定した。酸価が0.1 mg KOH / g未満である場合をA、0.1 mg KOH / g以上0.3 mg KOH / g未満である場合をB、0.3 mg KOH / g以上である場合をCとして評価した。結果を表5に示す。

40

【0110】

【表 5】

	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
酸価 (mgKOH/g)	B	B	C	C	A	A	C	C	C	A	A

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 1 0 M 105/38	(2006.01)	C 1 0 M	105/38	
C 1 0 M 107/24	(2006.01)	C 1 0 M	107/24	
C 1 0 M 107/34	(2006.01)	C 1 0 M	107/34	
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N	30:00	Z
C 1 0 N 40/30	(2006.01)	C 1 0 N	40:30	

(72)発明者 高橋 勉
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J Xエネルギー株式会社内

(72)発明者 齋藤 正典
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J Xエネルギー株式会社内

(72)発明者 阿出川 邦子
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J Xエネルギー株式会社内

(72)発明者 水谷 祐也
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J Xエネルギー株式会社内

Fターム(参考) 4H104 BA04A BA07A BB34A BB41A BE27C CB02A CB14A DA02A LA20 PA20