

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 9 月 8 日(08.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/150273 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 169/04 (2006.01) *C10M 129/08* (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01) *C10M 137/04* (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) *F25B 1/00* (2006.01)
C10M 107/24 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006347
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 21 日(21.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-038222 2016 年 2 月 29 日(29.02.2016) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松本 知也(MATSUMOTO, Tomoya); 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸 2 4 番地 4 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: REFRIGERATOR OIL AND REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 冷凍機油、及び冷凍機用組成物

(57) Abstract: Through the present invention, a refrigerator oil, a refrigerator oil composition, and a method for manufacturing a refrigerator oil can be provided, the refrigerator oil whereby a frictional coefficient can be reduced by the refrigerator oil including a polyhydric alcohol, a polyphosphate-based compound, and a base oil including an oxygen-containing organic compound.

(57) 要約: 含酸素有機化合物を含む基油と、多リン酸エステル系化合物と、多価アルコールとを含む冷凍機油によって、摩擦係数を低減させることが可能な冷凍機油、冷凍機用組成物、及び冷凍機油の製造方法を提供することができる。



WO 2017/150273 A1

明 細 書

発明の名称： 冷凍機油、及び冷凍機用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機油、及びその冷凍機油を使用した冷凍機用組成物に関する。

背景技術

[0002] 冷凍機では、冷媒と冷凍機油との混合物（以下、「冷凍機用組成物」ともいう）が密閉された系内を循環する構造となっており、冷凍機油には、冷媒との相溶性、安定性及び潤滑性能が要求される。これら要求性能を満たしやすくするために、ビニルエーテル化合物等の含酸素有機化合物を主成分として含む冷凍機油が多く使用されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 一方、冷媒としては、従来多く使用されていたハイドロクロロフルオロカーボン（H C F C）に代わり、環境負荷が低いハイドロフルオロカーボン（H F C）が使用されるようになってきている。H F Cの中では、R 3 2（ジフルオロエタン）、R 4 1 0 A（ジフルオロエタンとペンタフルオロエタンの混合物）等の飽和ハイドロフルオロカーボン（飽和H F C）が多く使用されている。

このような飽和H F C冷媒との相溶性、耐摩耗性、耐焼付性等の潤滑性能を改善する技術として、含酸素有機化合物からなる基油に、トリクレジルホスフェート（T C P）等のリン原子を1つ有するリン酸エステル化合物を添加することが知られている（例えば、特許文献2参照）。

[0004] さらに、ハイドロフルオロカーボンとしては、地球温暖化係数が低いH F O 1 2 3 4 z e（1，3，3，3－テトラフルオロプロペン）、H F O 1 2 3 4 y f（2，3，3，3－テトラフルオロプロペン）などの不飽和ハイドロフルオロカーボン（H F O）の使用も近年検討されている。

不飽和ハイドロフルオロカーボンは、分子内に不飽和結合を有することで、飽和H F Cに比べて熱・化学安定性が低いため、飽和H F Cとは異なる添

加剤の配合も検討されている。例えば、特許文献3～6に開示されるように、冷媒が重合してワックス状になることを防止するために、重合パラフィン防止剤としてエチレングリコール等の多価アルコールを冷凍機油に配合することが検討されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平6－128578号公報
特許文献2：特開平10－130683号公報
特許文献3：特開2011－021870号公報
特許文献4：特開2011－021871号公報
特許文献5：特開2011－057885号公報
特許文献6：特開2011－058747号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] ところで、冷凍機分野においては、省エネルギー化の要求が年々高まりつつあり、成績係数（COP：Coefficient of Performance）を向上させることが求められている。そのため、冷凍機油には、耐摩耗性に加えて、COP向上のために、冷凍機の摺動部分における摩擦係数を低くすることが求められる。

しかしながら、特許文献2に示すように、TCP等のリン原子を1つ有するリン酸エステル化合物を冷凍機油に配合したとしても、耐摩耗性を良好にしつつ、摩擦係数を十分に低くすることが難しい。

また、特許文献3～6には、ワックス状固形物の生成を防止することが開示されるのみであり、耐摩耗性を良好にしたり、摩擦係数を低くしたりすることについて言及されていない。

- [0007] 本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたものであり、耐摩耗性を良好にしつつ、摩擦係数を低減させることが可能な冷凍機油、冷凍機用組成物、及

び冷凍機油の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討の結果、含酸素有機化合物を含む基油に、一分子中に少なくとも2つ以上のリン原子を有する特定のリン系化合物と、多価アルコールの両方を含有させることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。本発明は、以下の冷凍機油、冷凍機用組成物、及び冷凍機油の製造方法を提供する。

(1) 含酸素有機化合物を含む基油と、多リン酸エステル系化合物と、多価アルコールとを含む冷凍機油。

(2) 冷媒と、上記(1)に記載される冷凍機油とを含む冷凍機用組成物。

(3) 含酸素有機化合物を含む基油に、多リン酸エステル系化合物と、多価アルコールとを少なくとも配合して冷凍機油を得る、冷凍機油の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐摩耗性を良好にしつつ、摩擦係数を低減させることが可能な冷凍機油、冷凍機用組成物、及び冷凍機油の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について、実施形態を用いて説明する。

本発明の一実施形態に係る冷凍機油は、基油と、多リン酸エステル系化合物と、多価アルコールとを含む。以下、冷凍機油に含有される各成分について詳細に説明する。

[0011] [基油]

本実施形態における基油は、含酸素有機化合物を含むものである。含酸素有機化合物としては、例えば、分子中にエーテル基、ケトン基、エステル基、カーボネート基などを含有する合成油、さらにはこれらの基とともにヘテロ原子（硫黄原子、フッ素原子、塩素原子、珪素原子、窒素原子など）を含有する合成油が挙げられる。より具体的には、例えば、ポリビニルエーテル類（PVE）、ポリオキシアルキレングリコール類（PAG）、ポリ（オキ

シ) アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体 (ECP)、及びポリオールエステル類 (POE) が挙げられる。含酸素有機化合物は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

これらの中では、ポリビニルエーテル類 (PVE) 及びポリオキシアルキレングリコール類 (PAG) から選ばれる 1 種以上が好ましく、中でも、ポリビニルエーテル類 (PVE) から選ばれる 1 種以上がより好ましい。なお、PVE は、特に、後述する一般式 (1) で表され、かつ R⁹ が一般式 (2) で表される基である多リン酸エステル化合物、又は一般式 (5) で示される多リン酸エステル化合物とともに使用される場合に、摩擦係数、耐摩耗性を良好にしやすくなる。

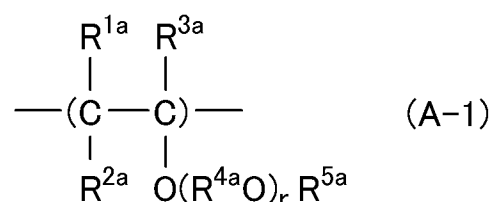
含酸素有機化合物は、冷凍機油の主成分となるものであり、含酸素有機化合物の含有量は、冷凍機油全量に対して、70～99.98 質量% が好ましく、90～99.5 質量% がより好ましく、93.0～99.3 質量% がさらに好ましい。

[0012] 以下、基油として使用される PVE、PAG、ECP、POE についてより詳細に説明する。

<ポリビニルエーテル類 (PVE)>

ポリビニルエーテル類 (PVE) は、ビニルエーテル由来の構成単位を有する重合体であり、具体的には、例えば、下記一般式 (A-1) 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挙げられる。

[0013] [化1]



[0014] 上記一般式 (A-1) における R^{1a}、R^{2a} 及び R^{3a} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～8 の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても

異なってもよい。ここで炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基などのアルキル基；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などのアリールアルキル基が挙げられる。

これらの中でも、 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は、アルキル基が好ましく、水素原子あるいは炭素数3以下のアルキル基がより好ましく、いずれも水素原子であることがさらに好ましい。

なお、一般式(A-1)における r は、繰り返し数を示し、その平均値が0～10の範囲の数であるが、0が好ましい。

[0015] R^{4a} は、炭素数2～10の二価の炭化水素基を示すが、ここで炭素数2～10の二価の炭化水素基としては、具体的には、例えば、エチレン基、フェニルエチレン基、1,2-プロピレン基、2-フェニル-1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、各種ブチレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種ヘプチレン基、各種オクチレン基、各種ノニレン基、各種デシレン基などの二価の脂肪族炭化水素基；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炭化水素基；各種フェニレン基、各種メチルフェニレン基、各種エチルフェニレン基、各種ジメチルフェニレン基、各種ナフチレンなどの二価の芳香族炭化水素基；トルエン、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炭化水素基；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炭化水素基などが挙げられ

る。これらの中でも、二価の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数2～4の二価の脂肪族炭化水素基がより好ましい。また、 $R^{4a}O$ が複数ある場合には複数の $R^{4a}O$ は同一でも異なってもよい。

[0016] さらに、一般式(A-1)における R^{5a} は炭素数1～10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基などのアルキル基；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などのアリールアルキル基が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～8の炭化水素基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。なお、アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

[0017] 上記一般式(A-1)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の中でも、 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} がいずれも水素原子、*r*が0であって、かつ R^{5a} がエチル基である構成単位を50～100モル%、 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} がいずれも水素原子、*r*が0であって、かつ R^{5a} が炭素数3もしくは4のアルキル基である構成単位を0～50モル%含む重合体又は共重合体が好ましい。上記 R^{5a} がエチル基である構成単位の割合は、70～100モル%であるとともに、上記 R^{5a} が炭素数3もしくは4のアルキル基である構成単位の割合は0～30モル%であることがより好ましく、前者が80～95モル%であるとともに後者が5～20モル%であることがさらに好ましい。

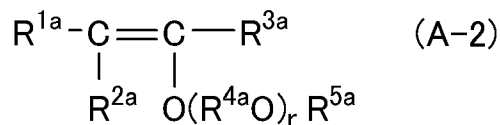
また、前記 R^{5a} の炭素数3もしくは4のアルキル基としては、例えば、*n*

ープロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基、イソブチル基、*sec*－ブチル基、*tert*－ブチル基が挙げられるが、特にイソブチル基が好ましい。

[0018] ポリビニルエーテル系化合物は、上記一般式（A－1）で表される構成単位を有するものであるが、その繰返し数は、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよい。

[0019] また、上記ポリビニルエーテル系化合物は、対応するビニルエーテル系モノマーの重合により製造することができる。ここで用いることのできるビニルエーテル系モノマーは、以下の一般式（A－2）で示されるものである。

[0020] [化2]



（式中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び r は前記と同じである。）

[0021] 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－*n*－プロピルエーテル、ビニル－イソプロピルエーテル、ビニル－*n*－ブチルエーテル、ビニル－イソブチルエーテル、ビニル－*sec*－ブチルエーテル、ビニル－*tert*－ブチルエーテル、ビニル－*n*－ペンチルエーテル、ビニル－*n*－ヘキシルエーテル、ビニル－2－メトキシエチルエーテル、ビニル－2－エトキシエチルエーテル、ビニル－2－メトキシ－1－メチルエチルエーテル、ビニル－2－メトキシ－プロピルエーテル、ビニル－3，6－ジオキサヘプチルエーテル、ビニル－3，6，9－トリオキサデシルエーテル、ビニル－1，4－ジメチル－3，6－ジオキサヘプチルエーテル、ビニル－1，4，7－トリメチル－3，6，9－トリオキサデシルエーテル、ビニル－2，6－ジオキサ－4－ヘプチルエーテル、ビニル－2，6，9－トリオキサ－4－デシルエーテル、1－メトキシプロペン、1－エトキシプロペン、1－*n*－プロポキシプロペン、1－イソプロポキシプロペン、1－*n*－ブトキシプロペン、1－イソブトキシプロペ

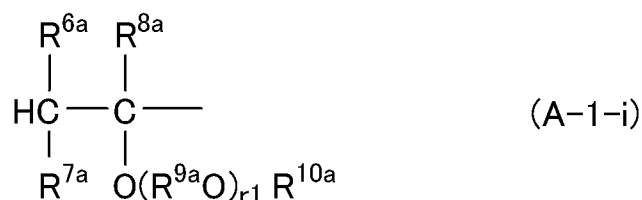
ン、1-sec-ブトキシプロペン、1-tert-ブトキシプロペン、2-メトキシプロペン、2-エトキシプロペン、2-n-プロポキシプロペン、2-イソプロポキシプロペン、2-n-ブトキシプロペン、2-イソブトキシプロペン、2-sec-ブトキシプロペン、2-tert-ブトキシプロペン、1-メトキシ-1-ブテン、1-エトキシ-1-ブテン、1-n-プロポキシ-1-ブテン、1-イソプロポキシ-1-ブテン、1-n-ブトキシ-1-ブテン、1-イソブトキシ-1-ブテン、1-sec-ブトキシ-1-ブテン、1-tert-ブトキシ-1-ブテン、2-メトキシ-1-ブテン、2-エトキシ-1-ブテン、2-n-プロポキシ-1-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-ブテン等が挙げられる。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。

[0022] 一般式(A-1)で表される構成単位を有する重合体の末端部分には、公知の方法により、飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、アミド、ニトリル等に由来の一価の基を導入してもよい。

中でも、ポリビニルエーテル系化合物としては、次の(1)～(4)のいずれかの末端構造を有するものが好適である。

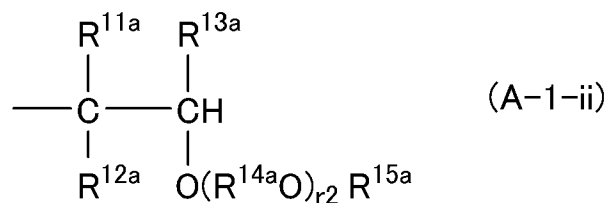
(1) その1つの末端が下記一般式(A-1-i)で表され、残りの末端が下記一般式(A-1-ii)で表されるもの

[0023] [化3]



(式中、 R^{6a} 、 R^{7a} 及び R^{8a} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよい。
 R^{9a} は炭素数2～10の二価の炭化水素基、 R^{10a} は炭素数1～10の炭化水素基、 r_1 はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{9a}O$ が複数ある場合には複数の $R^{9a}O$ は同一であっても異なってもよい。)

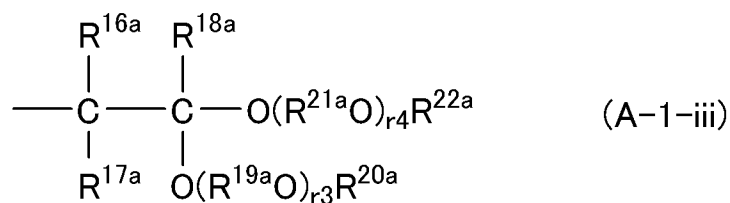
[0024] [化4]



(式中、 R^{11a} 、 R^{12a} 及び R^{13a} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、 R^{14a} は炭素数2～10の二価の炭化水素基、 R^{15a} は炭素数1～10の炭化水素基、 r_2 はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{14a}O$ が複数ある場合には複数の $R^{14a}O$ は同一であっても異なってもよい。)

[0025] (2) その一つの末端が上記一般式(A-1-i)で表され、かつ残りの末端が一般式(A-1-iii)で表されるもの

[0026] [化5]



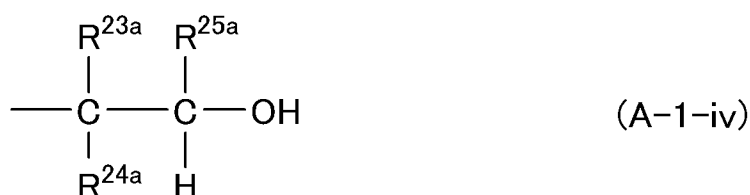
(式中、 R^{16a} 、 R^{17a} 及び R^{18a} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよい。
 R^{19a} 及び R^{21a} はそれぞれ独立に炭素数2～10の二価の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、 R^{20a} 及び R^{22a} はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、 r_3 及び r_4 はそれぞれその平均値が0～10の数を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、また

複数の $R^{19a}O$ がある場合には複数の $R^{19a}O$ は同一であっても異なってもよいし、複数の $R^{21a}O$ がある場合には複数の $R^{21a}O$ は同一であっても異なってもよい。）

[0027] (3) その一つの末端が上記一般式 (A-1-i) で表され、かつ残りの末端がオレフィン性不飽和結合を有するもの

(4) その一つの末端が上記一般式 (A-1-i) で表され、かつ残りの末端が下記一般式 (A-1-iv) で表されるもの

[0028] [化6]



(式中、 R^{23a} 、 R^{24a} 及び R^{25a} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよい。)

[0029] 上記一般式 (A-1-i) 中の R^{6a} 、 R^{7a} 及び R^{8a} 、上記一般式 (A-1-ii) 中の R^{11a} 、 R^{12a} 及び R^{13a} 、上記一般式 (A-1-iii) 中の R^{16a} 、 R^{17a} 及び R^{18a} 、並びに上記一般式 (A-1-iv) 中の R^{23a} 、 R^{24a} 及び R^{25a} が表す炭素数1～8の炭化水素基としては、上記一般式 (A-1) における R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} が表す炭素数1～8の炭化水素基として例示されたものと同じものが挙げられる。

上記一般式 (A-1-i) 中の R^{9a} 、上記一般式 (A-1-ii) 中の R^{14a} 、上記一般式 (A-1-iii) 中の R^{19a} 及び R^{21a} が表す炭素数2～10の二価の炭化水素基としては、上記一般式 (A-1) における R^{4a} が表す炭素数2～10の二価の炭化水素基として例示されたものと同じものが挙げられる。

上記一般式 (A-1-i) 中の R^{10a} 、上記一般式 (A-1-ii) 中の R^{15a} 、上記一般式 (A-1-iii) 中の R^{20a} 及び R^{22a} が表す炭素数1～10の炭化水素基としては、上記一般式 (A-1) における R^{5a} が表す炭素数1～

10の炭化水素基として例示されたものと同じものが挙げられる。

[0030] ポリビニルエーテル系化合物は、前記(1)～(4)のいずれかの末端構造を有するものの中から選ばれた二種以上の混合物であってもよい。このような混合物としては、例えば、前記(1)の末端構造を有するものと前記(4)の末端構造を有するものとの混合物、及び前記(2)の末端構造を有するものと前記(3)の末端構造を有するものとの混合物が好ましく挙げられる。

ポリビニルエーテル系化合物は、後述する好ましい基油の粘度範囲となるように、重合度、末端構造等を選定することが好ましい。また、ポリビニルエーテル系化合物は、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。

[0031] 上記一般式(A-1)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の中では、特に1つの末端が上記一般式(A-1-i)で表され、残りの末端が上記一般式(A-1-ii)で表されるものが好ましい。

中でも、上記一般式(A-1-i)及び(A-1-ii)において、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{8a} 、 R^{11a} 、 R^{12a} 及び R^{13a} が水素原子であるとともに、 r_1 及び r_2 のいずれもが0であり、 R^{10a} 、 R^{15a} が炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましい。

[0032] <ポリオキシアルキレングリコール類(PAG)>

ポリオキシアルキレングリコール類(PAG)としては、例えば、下記一般式(B-1)で表される化合物が挙げられる。なお、基油中にPAGが含まれる場合、当該PAGは、単独で又は2種以上を併用してもよい。



(式中、 R^{1b} は水素原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数2～10のアシル基、結合部位2～6個を有する炭素数1～10の炭化水素基又は炭素数1～10の酸素含有炭化水素基、 R^{2b} は炭素数2～4のアルキレン基、 R^{3b} は水素原子、炭素数1～10の炭化水素基又は炭素数2～10のアシル基又は炭素数1～10の酸素含有炭化水素基、 n は1～6の整数、 m は

m × n の平均値が 6 ～ 80 となる数を示す。)

[0033] 上記一般式 (B-1) において、 R^{1b} 及び R^{3b} の各々における炭素数 1 ～ 10 の 1 価の炭化水素基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該炭化水素基はアルキル基が好ましく、その具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。上記 1 価の炭化水素基は、炭素数を 10 以下とすることで冷媒との相溶性が良好となる。そのような観点から、1 価の炭化水素基の炭素数は、好ましくは 1 ～ 4 である。

また、 R^{1b} 及び R^{3b} の各々における炭素数 2 ～ 10 のアシル基が有する炭化水素基部分は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基の炭化水素基部分は、アルキル基が好ましく、その具体例としては、例えば、上述の R^{1b} 及び R^{3b} として選択し得るアルキル基のうち炭素数 1 ～ 9 のものが挙げられる。該アシル基の炭素数を 10 以下とすることで冷媒との相溶性が良好となる。そのような観点から、好ましいアシル基の炭素数は 2 ～ 4 である。

R^{1b} 及び R^{3b} が、いずれも炭化水素基又はアシル基である場合には、 R^{1b} と R^{3b} は同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

[0034] さらに n が 2 以上の場合には、1 分子中の複数の R^{3b} は同一であってもよいし、異なってもよい。

R^{1b} が結合部位 2 ～ 6 個を有する炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である場合、この炭化水素基は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。

結合部位 2 個を有する炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。その他の炭化水素基と

しては、ビフェノール、ビスフェノールF、ビスフェノールAなどのビスフェノール類から水酸基を除いた残基が挙げられる。

また、結合部位3～6個を有する炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基が挙げられる。

これらの結合部位2～6個を有する脂肪族炭化水素基の炭素数が10以下とすることで冷媒との相溶性が良好となる。そのような観点から、この脂肪族炭化水素基の好ましい炭素数は2～6である。

[0035] さらに、 R^{1b} 及び R^{3b} の各々における炭素数1～10の酸素含有炭化水素基としては、例えば、エーテル結合を有する鎖状の脂肪族基、環状の脂肪族基（例えば、テトラヒドロフルフリル基）などが挙げられる。

上記 R^{1b} 及び R^{3b} の少なくとも一つはアルキル基、特に炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。

[0036] 前記一般式（B-1）中の R^{2b} は炭素数2～4のアルキレン基であり、繰り返し単位のおキシアルキレン基としては、例えば、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。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよいが、1分子中に少なくともオキシプロピレン単位を含むものが好ましく、全オキシアルキレン単位中に50モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものがより好ましい。

上記一般式（B-1）中の n は1～6の整数で、 R^{1b} の結合部位の数に応じて定められる。例えば、 R^{1b} がアルキル基又はアシル基の場合、 n は1であり、 R^{1b} が結合部位2、3、4、5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、 n はそれぞれ2、3、4、5及び6となる。また、 m は $m \times n$ の平均値が6～80となる数である。該平均値は80以下となることで相溶性が良好になる。また、 n は、好ましくは1～3の整数、より好ましくは1で

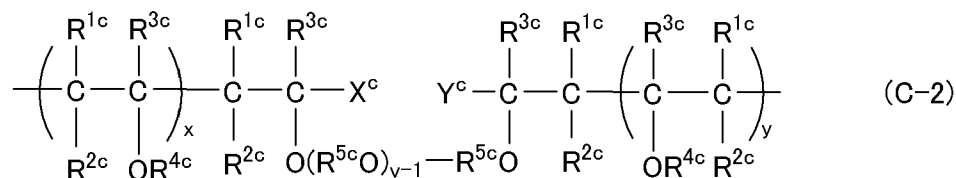
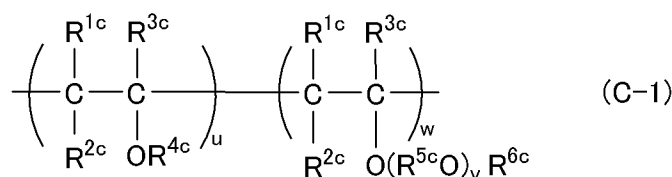
ある。ただし、 $m \times n$ の平均値は、後述する好ましい基油の粘度範囲となるように、適宜設定されることが好ましい。

上記一般式（B-1）で表されるポリオキシアルキレングリコール類は、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、50モル%以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。

[0037] <ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体（ECP）>

本実施形態の冷凍機油において、基油として用いることのできる、ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体としては、例えば、以下の一般式（C-1）で表される共重合体、及び一般式（C-2）で表される共重合体（以下、それぞれをポリビニルエーテル系共重合体Ⅰ及びポリビニルエーテル系共重合体Ⅱと称する。）が挙げられる。なお、ポリ（オキシ）アルキレングリコールとは、ポリアルキレングリコール及びポリオキシアルキレングリコールの両方を指す。

[0038] [化7]



[0039] 上記一般式（C-1）における R^{1c} 、 R^{2c} 及び R^{3c} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 R^{5c} は炭素数2～4の二価の炭化水素基、 R^{6c} は炭素数1～20の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数1～20の芳香族炭化水素基、炭素数2～20のアシル基又は炭素数2～50の酸素含有炭化水素基、

$R^{4\circ}$ は炭素数1～10の炭化水素基を示し、 $R^{1\circ} \sim R^{6\circ}$ はそれらが複数ある場合にはそれぞれ同一でも異なってもよい。

ここで $R^{1\circ} \sim R^{3\circ}$ のうちの炭素数1～8の炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基などのアルキル基；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；各種ジメチルフェニ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などのアリールアルキル基が挙げられる。なお、これらの $R^{1\circ}$ 、 $R^{2\circ}$ 及び $R^{3\circ}$ の各々としては、特に水素原子が好ましい。

[0040] 一方、 $R^{5\circ}$ で示される炭素数2～4の二価の炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、各種プロピレン基、各種ブチレン基などの二価のアルキレン基が挙げられる。

なお、一般式(C-1)における v は、 $R^{5\circ}O$ の繰り返し数を示し、その平均値が1～50の数を示し、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～5の数である。 $R^{5\circ}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{5\circ}O$ は同一でも異なってもよい。 v は構成単位毎に同じであってもよいし、異なってもよい。

また、 w は1～50の数を示し、好ましくは1～10、より好ましくは1～2、さらに好ましくは1の数である。

上記一般式(C-1)における u は、0～50の数を示し、好ましくは2～25、さらに好ましくは5～15の数である。

w 及び u はそれらが複数ある場合にはそれぞれブロックでもランダムでもよい。

[0041] さらに、一般式(C-1)における $R^{6\circ}$ は、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基、炭素数2～50の酸素含有炭化水

素基である。

この炭素数 1 ～ 10 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、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、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が挙げられる。

また、炭素数 2 ～ 10 のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、パロイル基、ベンゾイル基、トルオイル基などが挙げられる。

さらに、炭素数 2 ～ 50 の酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、1, 1-ビスメトキシプロピル基、1, 2-ビスメトキシプロピル基、エトキシプロピル基、(2-メトキシエトキシ)プロピル基、(1-メチル-2-メトキシ)プロピル基などが好ましく挙げられる。

[0042] 一般式 (C-1) において、 R^{4c} で示される炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基とは、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、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、各種デシル基などのアルキル基；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などのアリールアルキル基等が挙げられる。

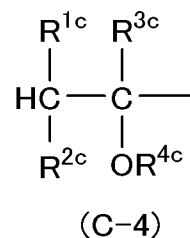
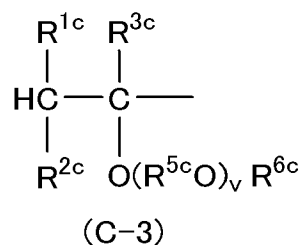
前記一般式（C－１）で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系共重合体Ⅰは共重合体にすることにより、相溶性を満足しつつ潤滑性、絶縁性、吸湿性等を向上させることができる。

[0043] 一方、前記一般式（C－２）で表されるポリビニルエーテル系共重合体Ⅱにおいて、 $R^{1c} \sim R^{5c}$ 、及び v は前記と同じである。 R^{4c} 、 R^{5c} はそれらが複数ある場合にはそれぞれ同一であっても異なってもよい。 x 及び y は、それぞれ１～５０の数を示し、 x および y はそれらが複数ある場合にはそれぞれブロックでもランダムでもよい。 X^c 、 Y^c は、それぞれ独立に水素原子、水酸基又は炭素数１～２０の炭化水素基を示す。

なお、一般式（C－１）及び（C－２）における繰り返し数 u 、 w 、 x 、 y は、後述する所望の粘度となるように適宜選択されることが好ましい。また、ポリビニルエーテル系共重合体Ⅰ、Ⅱの製造方法については、それが得られる方法であればよく、特に制限はない。

[0044] 一般式（C－１）で表されるビニルエーテル系共重合体Ⅰは、その一つの末端が、以下の一般式（C－３）又は一般式（C－４）で表され、かつ残りの末端が以下の一般式（C－５）又は一般式（C－６）で表される構造を有するポリビニルエーテル系共重合体Ⅰとすることができる。

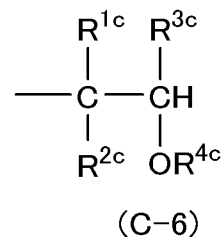
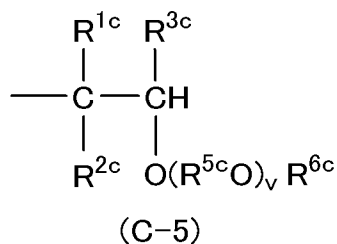
[0045] [化8]



（式（C－３）及び（C－４）において、 $R^{1c} \sim R^{6c}$ 及び v は前記と同じである。）

[0046]

[化9]



(式 (C-5) 及び (C-6) において、 $\text{R}^{1c} \sim \text{R}^{6c}$ 及び v は前記と同じである。)

[0047] <ポリオールエステル類 (POE)>

冷凍機油において、基油として用いることのできるポリオールエステル類としては、例えば、ジオールあるいは水酸基を3～20個有するポリオールと、炭素数1～24の脂肪酸とのエステルが好ましい。

ここで、ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオールなどが挙げられる。

ポリオールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジー (トリメチロールプロパン)、トリー (トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジー (ペンタエリスリトール)、トリー (ペンタエリスリトール)、グリセリン、ポリグリセリン (グリセリンの2～20量体)、1,3,5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトールなどの多価アルコール；キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガ

ラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレンジトースなどの糖類；並びにこれらの部分エーテル化物、及びメチルグルコシド（配糖体）などが挙げられる。これらの中でもポリオールとしては、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、ジー（トリメチロールプロパン）、トリー（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジー（ペンタエリスリトール）、トリー（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。

[0048] 脂肪酸としては、特に炭素数は制限されないが、通常、炭素数 1～24 のものが用いられる。炭素数 1～24 の脂肪酸の中でも、潤滑性の点からは、炭素数 3 以上のものが好ましく、炭素数 4 以上のものがより好ましく、炭素数 5 以上のものがさらに好ましい。また、冷媒との相溶性の点からは、炭素数 18 以下のものが好ましく、炭素数 12 以下のものがより好ましく、炭素数 9 以下のものがさらに好ましい。

また、脂肪酸は、直鎖状脂肪酸、分岐状脂肪酸の何れであってもよく、潤滑性の点からは直鎖状脂肪酸が好ましく、加水分解安定性の点からは分岐状脂肪酸がより好ましい。更に、脂肪酸は、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸のいずれであってもよい。

[0049] 脂肪酸としては、例えば、イソ酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、オレイン酸などの直鎖又は分岐の脂肪酸； α 炭素原子が 4 級である、いわゆるネオ酸などが挙げられる。さらに具体的には、イソ酪酸、吉草酸（*n*-ペンタン酸）、カプロン酸（*n*-ヘキサン酸）、エナント酸（*n*-ヘプタン酸）、カプリル酸（*n*-オクタン酸）、ペラルゴン酸（*n*-ノナン酸）、カプリン酸（*n*-デカン酸）、オレイン酸（*cis*-9-オクタデセン酸）、イソペンタン酸（3-メチ

ルブタン酸)、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸などが好ましい。

[0050] なお、ポリオールエステル類としては、ポリオールの全ての水酸基がエステル化されずに残った部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、また部分エステルと完全エステルの混合物であってもよいが、完全エステルであることが好ましい。

[0051] このポリオールエステル類の中でも、より加水分解安定性に優れることから、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ- (トリメチロールプロパン)、トリ- (トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジ- (ペンタエリスリトール)、トリ- (ペンタエリスリトール) などのヒンダードアルコールのエステルが好ましく、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン及びペンタエリスリトールのエステルがより好ましく、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のエステルがさらに好ましい。

[0052] 好ましいポリオールエステル類の具体例としては、ネオペンチルグリコールと、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の中から選ばれる一種又は二種以上の脂肪酸とのジエステル; トリメチロールエタンと、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の中から選ばれる一種又は二種以上の脂肪酸とのトリエステル; トリメチロールプロパンと、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の中から選ばれる一種又

は二種以上の脂肪酸とのトリエステル；トリメチロールブタンと、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の中から選ばれる一種又は二種以上の脂肪酸とのトリエステル；ペンタエリスリトールと、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の中から選ばれる一種又は二種以上の脂肪酸とのテトラエステルが挙げられる。

[0053] なお、二種以上の脂肪酸とのエステルとは、一種の脂肪酸とポリオールのエステルを二種以上混合したものでもよく、二種以上の混合脂肪酸とポリオールのエステルであってもよい。特に混合脂肪酸とポリオールとのエステルは、低温特性及び冷媒との相溶性に優れる。

[0054] 冷凍機油に含有される含酸素有機化合物の100℃動粘度は、1～30 mm²/sであることが好ましい。この動粘度が1 mm²/s以上であれば良好な潤滑性能が発揮されると共に、シール性もよくなる。また、30 mm²/s以下であれば冷媒と冷凍機油との相溶性に優れ、省エネルギー性が良好になる。以上の観点から、含酸素有機化合物の100℃動粘度は、より好ましくは2～20 mm²/s、さらに好ましくは3～15 mm²/sである。

なお、基油は、上記含酸素有機化合物のみからなるものでもよいが、本発明の目的を阻害しない限り、含酸素有機化合物に加えて、鉱油、上記含酸素有機化合物以外の合成油、又はこれらの両方を含有していてもよい。なお、上記含酸素有機化合物以外の基油の含有量は、冷凍機油全量に対して、10質量%未満であることが好ましく、5質量%未満であることがより好ましく、1質量%未満であることがさらに好ましい。含酸素有機化合物以外の基油も含酸素有機化合物と同様に、100℃動粘度が、好ましくは1～30 mm²/s、より好ましくは2～20 mm²/s、さらに好ましくは3～15 mm²

／sである。

[0055] [多リン酸エステル系化合物]

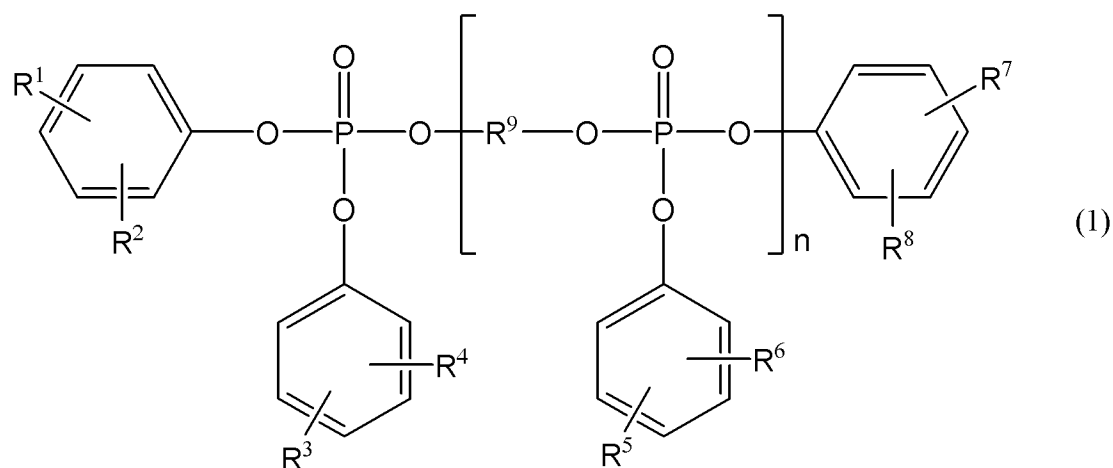
本実施形態の冷凍機油に含有される多リン酸エステル系化合物は、一分子中に少なくとも2つのリン酸骨格を有するリン酸エステル化合物である。

本実施形態では、多リン酸エステル系化合物及び後述する多価アルコールを含有することで、耐摩耗性を良好にしつつ、冷凍機の摺動部分における摩擦係数を低減させることが可能になる。

なお、多リン酸エステル系化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

多リン酸エステル系化合物としては、具体的には、以下の一般式(1)で表される化合物が好ましい。

[0056] [化10]



(ただし、式(1)において、 n は1～10の整数を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^9 は炭素数2～20の二価の炭化水素基を表す。)

[0057] 一般式(1)において $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、例えば、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などが挙げられる。

$R^1 \sim R^8$ は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

[0058] 一般式(1)における R^9 は、アルキレン基、アリーレン基、又はアリーレン基とアルキレン基とからなる炭化水素基が好ましく、また、アリーレン基を含むことがより好ましい。ここで、 R^9 がアルキレン基である場合、そのアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、テトラデシレン基、ヘキサデシレン基、オクタデシレン基、イコサレン基等が挙げられ、これらは直鎖状であってもよく、各種の分岐状のものでもよい。また、アルキレン基としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、ジシクロペンチレン基、トリシクロペンチレン基等の環状のアルキレン基でもよい。また、ここでいうアルキレン基は、アルキリデン基も含む。

[0059] また、アリーレン基としては、置換又は無置換のいずれであってもよいが、無置換のほうが好ましい。アリーレン基としては、具体的には、置換若しくは無置換のフェニレン基、置換若しくは無置換のナフチレン基、置換若しくは無置換のビフェニル基等が挙げられるが、これらの中では置換若しくは無置換のフェニレン基が好ましい。

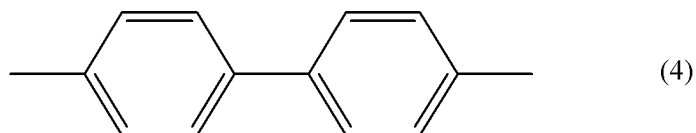
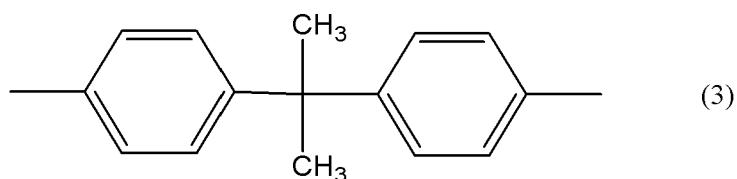
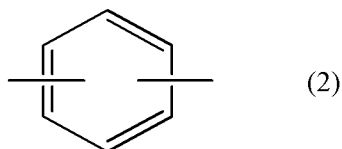
さらに、 R^9 がアリーレン基とアルキレン基とからなる炭化水素基である場合、該炭化水素基を構成するアリーレン基及びアルキレン基は各々上記と同じものが挙げられる。中でも、アルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の炭素数1～14のアルキレン基が好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～5のアルキレン基がより好ましい。直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～5のアルキレン基としては、具体的には、例えば、メチレン基、1, 1-エチレン、1, 2-エチレン等の各種エチレン基；1, 3-プロピレン

、1,2-プロピレン、2,2-プロピレン等の各種プロピレン基；各種ブチレン基、各種ペンチレン基が挙げられ、これらの中では2,2-プロピレン基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ）がさらに好ましい。

また、一般式（1）において、 n は、1～8が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。 n を小さくすることにより、分子量が小さくなるため、基油に対する溶解度を高めやすくなり、さらには、摩擦係数を低減させやすくなる。なお、 n は、特定の一種からなる単体であってもよいし、特定の二種以上からなる混合物であってもよい。

[0060] また、 R^9 の好適な具体例としては、以下の一般式（2）～（4）のいずれかで表される基が好ましいが、一般式（2）又は（3）で表される基がより好ましく、一般式（2）で表される基がさらに好ましい。なお、一般式（2）は、オルト体、メタ体、パラ体のいずれでもよいが、メタ体が好ましい。

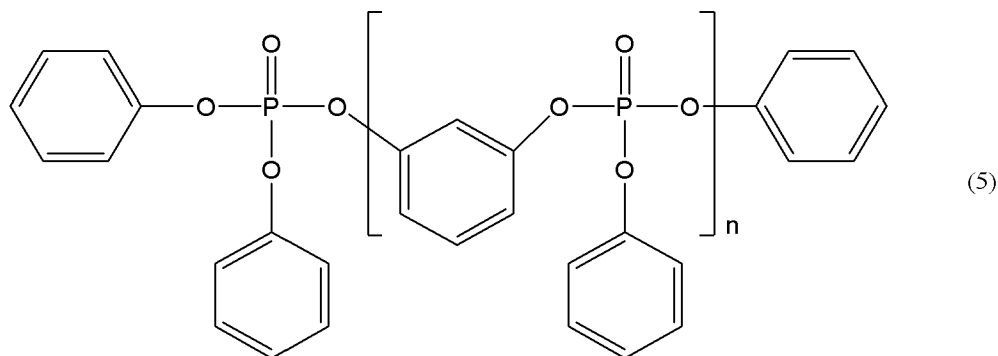
[0061] [化11]



[0062] また、好ましい多リン酸エステル系化合物の具体例としては、例えば、以下の一般式（5）又は（6）で示される化合物が挙げられる。これらの中では、以下の一般式（5）で示される化合物がより好ましい。

[0063]

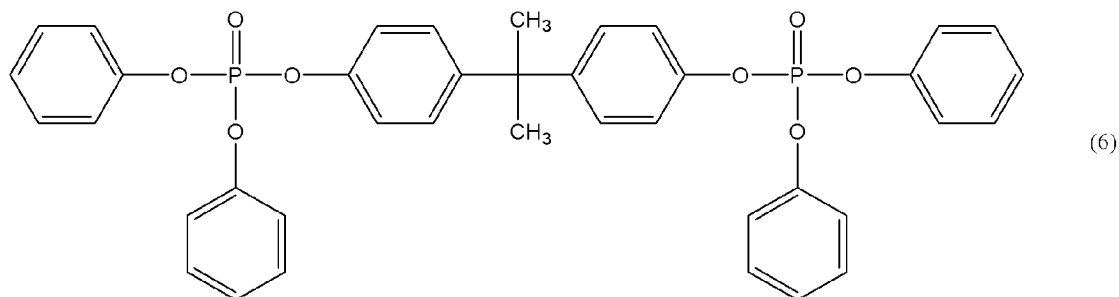
[化12]



(式(5)において、 n は1～10の整数を表し、好ましくは1～8、より好ましくは1～5、さらに好ましくは1～3である。)

[0064] なお、一般式(5)に示される多リン酸エステル系化合物は、基油が上記含酸素有機化合物としてPVEを含む場合に、耐摩耗性を良好にし、かつ摩擦係数を低減させる効果を発揮しやすく、 n が1～3である場合、特に n が1である場合に、その効果を発揮しやすい。

[0065] [化13]



[0066] 多リン酸エステル系化合物の含有量は、冷凍機油全量に対して、0.01～5.0質量%であることが好ましい。本実施形態では、多リン酸エステル系化合物を0.01質量%以上含有させることで、冷凍機油の安定性、耐摩耗性を良好に維持しつつ、摺動部分における摩擦係数を効果的に低減させることが可能である。また、5.0質量%以下とすることで、多リン酸エステル系化合物を基油に溶解させやすくなり、かつ含有量に応じた効果を発揮させやすくなる。

また、冷凍機油の安定性及び耐摩耗性を考慮しつつ、摺動部における摩擦係数を効果的に低減させるためには、上記多リン酸エステル系化合物の含有

量は、冷凍機油全量に対して、0.5～5.0質量%がより好ましく、1.0～5.0質量%がさらに好ましく、1.0～3.0質量%が特に好ましい。

[0067] [多価アルコール]

本実施形態の冷凍機油は、上記多リン酸エステル系化合物に加えて、水酸基を2個以上有する多価アルコールを含有する。多価アルコールが有する水酸基の数は、2個以上であればよいが、2～4個が好ましく、2個であることがより好ましい。

また、多価アルコールとしては、例えば、炭素数が2～24の多価アルコールが挙げられるが、この炭素数は4～24が好ましく、4～20がより好ましい。

[0068] 多価アルコールの好ましい具体例としては、アルキレン基の炭素数が2～4であり、かつ1分子中におけるオキシアルキレン単位の数が1～4である（ポリ）アルキレングリコール系化合物から選ばれる1種又は2種以上である。本実施形態では、（ポリ）アルキレングリコール系化合物を使用することで、摩擦係数をより低減させやすくなる。なお、用語「（ポリ）アルキレングリコール系化合物」は、アルキレングリコール及びポリアルキレングリコールの両方を含む概念である。

上記（ポリ）アルキレングリコール系化合物は、水酸基を2個有する化合物であり、その具体例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール（1，2-プロパンジオール）、1，3-プロパンジオール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール等の1分子中におけるオキシアルキレン単位の数が1であるアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール等の1分子中におけるオキシアルキレン単位の数が2～4であるポリアルキレングリコールが挙げられる。

上記の中では、アルキレン基の炭素数が2～3で、かつ1分子中におけるオキシアルキレン単位の数で2～3であるポリアルキレングリコール、具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が好ましい。さらに、アルキレン基の炭素数が3で、かつ1分子中におけるオキシアルキレン単位の数で2であるジアルキレングリコール、すなわちジプロピレングリコールがより好ましい。

[0069] また、本実施形態では、多価アルコールとして、上記で例示した多価アルコール以外にも種々のアルコールが使用可能であり、例えば、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオールなどの2価アルコール；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、グリセリンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、キシリトールなどの4価以上の多価アルコールが挙げられる。

なお、多価アルコールは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0070] 冷凍機油における多価アルコールの含有量は、冷凍機油全量に対して、好ましくは0.01質量%以上である。含有量を0.01質量%以上とすることで、摩擦係数を低減させる効果を得やすくなる。また、多価アルコールの含有量は、その上限は特に限定されるわけではないが、冷凍機油全量に対して、5質量%以下であることが好ましい。5質量%以下とすることで、冷凍機油の体積抵抗値を大きく低下させることなく、摩擦係数を低減させることが可能である。

上記観点から、多価アルコールの含有量は、冷凍機油全量に対して、0.03～3質量%がより好ましく、摩擦係数をより効果的に低減させるためには、0.03～2質量%がさらに好ましく、0.03～1質量%が特に好ましく、0.08～0.5質量%が最も好ましい。

[0071] [その他の添加剤]

本実施形態に係る冷凍機油は、上記多リン酸エステル系化合物、多価アルコール以外にも、さらに、酸化防止剤、酸捕捉剤、消泡剤、極圧剤、油性剤、酸素捕捉剤、金属不活性化剤、及び防錆剤等の各種の添加剤（その他の添加剤）のいずれか1種又は2種以上を含有してもよく、これらの中では、酸化防止剤、酸捕捉剤、及び消泡剤のいずれか1種又は2種以上を含有することが好ましい。ただし、冷凍機油はその他の添加剤を含有しなくてもよい。上記多リン酸エステル系化合物及び多価アルコール以外のその他の添加剤は、冷凍機油全量に対して、好ましくは15質量%以下、より好ましくは0～5質量%含有される。

酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のフェノール系の酸化防止剤；フェニル- α -ナフチルアミン、N,N'-ジ-フェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤が挙げられるが、フェノール系の酸化防止剤が好ましい。酸化防止剤の含有量は、効果及び経済性などの点から、冷凍機油全量に対して、通常0.01～5質量%、好ましくは0.05～3質量%である。

[0072] 酸捕捉剤としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、 α -オレフィンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物が挙げられる。中でも相溶性の点で、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、 α -オレフィンオキシドが好ましい。

このアルキルグリシジルエーテルのアルキル基、及びアルキレングリコールグリシジルエーテルのアルキレン基は、直鎖であっても分岐を有していてもよく、炭素数は通常3～30、好ましくは4～24、より好ましくは6～16のものである。

また、 α -オレフィンオキシドとしては、全炭素数が一般に4～50、好ましくは4～24、より好ましくは6～16のものである。

本実施形態においては、上記酸捕捉剤は1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は、効果及びスラッジ発生の抑制の点から、冷凍機油全量に対して、通常0.005～5質量%、好ましくは0.05～3質量%である。

本実施形態においては、酸捕捉剤を含有させることにより、冷凍機油の安定性を向上させることができる。

また、消泡剤としては、例えば、シリコーン系消泡剤、フッ素化シリコーン系消泡剤などが挙げられる。消泡剤の含有量は、冷凍機油全量に対して、通常0.005～2質量%、好ましくは0.01～1質量%である。

[0073] 極圧剤としては、例えば、有機カルボン酸の金属塩（以下、「有機カルボン酸金属塩」ともいう）が挙げられる。ここでいう有機カルボン酸金属塩は、好ましくは炭素数6～60、より好ましくは炭素数6～24、さらに好ましくは炭素数16～20の有機カルボン酸の金属塩である。

有機カルボン酸金属塩を構成する有機カルボン酸としては、例えば、脂肪族飽和モノカルボン酸、脂肪族不飽和モノカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸、脂環式カルボン酸などが挙げられる。

さらに具体例を挙げると、脂肪族飽和モノカルボン酸としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、セロチン酸、ラクセル酸等の直鎖脂肪酸；2-メチルペンタン酸、2,2-ジメチルブタン酸、2-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、2-エチル-2-メチルブタン酸、2-エチルヘキサン酸、ジメチルヘキサン酸、2-n

ープロピルーペンタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、ジメチルオクタン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソステアリン酸、イソアラキン酸、イソヘキサン酸等の分岐脂肪酸が挙げられる。

また、脂肪族不飽和モノカルボン酸としては、例えば、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸など、更にはリシノール酸などの不飽和ヒドロキシ酸が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸が挙げられ、芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメット酸などが挙げられる。また、脂環式カルボン酸としては、例えば、ナフテン酸などが挙げられる。

また、有機カルボン酸は、各種脂肪酸のダイマー酸、トリマー酸などであってもよい。

これら有機カルボン酸は、1種単独で使用してもよいし、2種組み合わせて用いてもよい。

有機カルボン酸は、これらの中では、炭素数16～20の脂肪族飽和モノカルボン酸、炭素数16～20の脂肪族不飽和モノカルボン酸が好ましく、中でもオレイン酸等の脂肪族不飽和モノカルボン酸がより好ましい。

[0074] 有機カルボン酸金属塩を構成する金属としては、具体的には、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属；その他の金属として亜鉛、ニッケル、アルミニウムなどが挙げられる。好ましい金属は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属であり、より好ましくはアルカリ金属、さらに好ましくはカリウムである。これら金属は、1種に限らず2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0075] 上記した中でも、有機カルボン酸金属塩の具体例としては、特にオレイン酸カリウムが好ましい。極圧剤としてオレイン酸カリウム等の有機カルボン酸金属塩を含有させると、冷凍機油の摩擦係数をより向上させやすくなる。

一方、本実施形態の冷凍機油は、優れた摩擦係数を有するため、有機カル

ボン酸金属塩、具体的には、上記した炭素数6～60の有機カルボン酸の金属塩、特にオレイン酸カリウムを実質的に含有していなくてよい。なお、実質的に含有しないとは、冷凍機油全量（質量）に対して、有機カルボン酸金属塩由来の金属分濃度で1ppm未満ならば含有していてもよいことを意味するが、全く含有しなくてもよい。有機カルボン酸金属塩を実質的に含有しないことで有機カルボン酸金属塩が詰まりの原因になったりすることを防止できる。

[0076] また、有機カルボン酸金属塩以外の極圧剤としては、例えば、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル及びこれらのアミン塩などのリン系極圧剤が挙げられる。

これらのリン系極圧剤は、その分子中にリン原子を1つ有するものであり、例えば、トリクレジルホスフェート、トリチオフェニルホスフェート、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどが挙げられる。

さらに、上記以外の極圧剤として、例えば、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリサルファイド、チオカーバメート類、チオテルペン類、ジアルキルチオジプロピオネート類などの硫黄系極圧剤が挙げられる。

極圧剤の含有量は、潤滑性及び安定性の点から、冷凍機油全量に対して、通常0.0005～5質量%、0.001～3質量%が好ましい。

これら極圧剤は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。

[0077] 油性剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪族飽和及び不飽和モノカルボン酸；ダイマー酸、水添ダイマー酸などの重合脂肪酸；リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ脂肪酸；ラウリルアルコール、オレイルアルコールなどの脂肪族飽和及び不飽和モノアルコール；ステアリルアミン、オレイルアミンなどの脂肪族飽和及び不飽和モノアミン；ラウリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの脂肪族飽和及び

不飽和モノカルボン酸アミド；グリセリン、ソルビトールなどの多価アルコールと脂肪族飽和又は不飽和モノカルボン酸との部分エステル等が挙げられる。

これらは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。また、油性剤の含有量は、冷凍機油全量に対して、通常０．０１～１０質量％、好ましくは０．１～５質量％である。

[0078] 酸素捕捉剤としては、例えば、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、ジフェニルスルフィド、ジオクチルジフェニルスルフィド、ジアルキルジフェニレンスルフィド、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、フェノチアジン、ベンゾチアピラン、チアピラン、チアントレン、ジベンゾチアピラン、ジフェニレンジスルフィド等の含硫黄芳香族化合物；各種オレフィン、ジエン、トリエン等の脂肪族不飽和化合物；二重結合を持ったテルペン類等が挙げられる。

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

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

本実施形態に係る冷凍機油には、さらに本発明の目的を阻害しない範囲で、上記した以外の公知の各種添加剤をその他の添加剤として含有させることができる。

[0079] [冷媒]

本実施形態に係る冷凍機油は、冷媒環境下で使用されるものであり、具体的には冷媒と混合されて冷凍機で使用されるものである。すなわち、本実施形態では、冷凍機油と冷媒とを含有する冷凍機用組成物の形態で冷凍機に使用される。冷凍機用組成物において、冷媒と冷凍機油の使用量は、冷媒／冷凍機油の質量比で９９／１～１０／９０が好ましく、９５／５～３０／７０

の範囲にあることがより好ましい。この質量比を上記範囲内とすると、冷凍機における冷凍能力及び潤滑性を適切にできる。

使用される冷媒としては、フッ化炭化水素、自然系冷媒である二酸化炭素、炭化水素及びアンモニアの中から選択される１種又は２種以上が挙げられる。

[0080] <フッ化炭化水素>

フッ化炭化水素としては、例えば、飽和フッ化炭化水素化合物（飽和HFC）、不飽和フッ化炭化水素化合物（HFO）が挙げられる。

飽和フッ化炭化水素化合物としては、通常、炭素数１～４のアルカンのフッ化物であり、炭素数１～３のアルカンのフッ化物が好ましく、炭素数１～２のアルカン（メタン又はエタン）のフッ化物がより好ましい。具体的なメタン又はエタンのフッ化物としては、例えば、トリフルオロメタン（R23）、ジフルオロメタン（R32）、１，１－ジフルオロエタン（R152a）、１，１，１－トリフルオロエタン（R143a）、１，１，２－トリフルオロエタン（R143）、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（R134a）、１，１，２，２－テトラフルオロエタン（R134）、１，１，１，２，２－ペンタフルオロエタン（R125）が挙げられ、これらの中ではジフルオロメタン、１，１，１，２，２－ペンタフルオロエタンが好ましい。

これらの飽和フッ化炭化水素化合物は、１種を単独で用いてよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。ここで、２種以上組み合わせて用いる場合の例として、炭素数１～３の飽和フッ化炭化水素化合物を２種以上混合した混合冷媒、炭素数１～２の飽和フッ化炭化水素化合物を２種以上混合した混合冷媒が挙げられる。

具体的な混合冷媒としては、例えば、R32とR125の混合物（R410A）、R125とR143aとR134aの混合物（R404A）、R32とR125とR134aの混合物（R407A、R407C、R407E等）、R125とR143aの混合物（R507A）等が挙げられる。

[0081] 不飽和フッ化炭化水素化合物としては、例えば、直鎖状又は分岐状の炭素数2～6の鎖状オレフィン、炭素数4～6の環状オレフィンのフッ素化物など、炭素－炭素二重結合を有するものが挙げられる。

より具体的には、例えば、1～3個のフッ素原子が導入されたエチレン、1～5個のフッ素原子が導入されたプロペン、1～7個のフッ素原子が導入されたブテン、1～9個のフッ素原子が導入されたペンテン、1～11個のフッ素原子が導入されたヘキセン、1～5個のフッ素原子が導入されたシクロブテン、1～7個のフッ素原子が導入されたシクロペンテン、1～9個のフッ素原子が導入されたシクロヘキセンなどが挙げられる。

これらの不飽和フッ化炭化水素化合物の中では、プロペンのフッ化物が好ましく、フッ素原子が3～5個導入されたプロペンがより好ましく、フッ素原子が4個導入されたプロペンがさらに好ましい。具体的には、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO 1234 ze)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO 1234 yf) が好ましい化合物として挙げられる。

これらの不飽和フッ化炭化水素化合物は、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し、不飽和フッ化炭化水素化合物以外の冷媒と組み合わせ使用してもよい。ここで、不飽和フッ化炭化水素化合物以外の冷媒と組み合わせ用いる場合の例として、飽和フッ化炭化水素化合物と不飽和フッ化炭化水素化合物の混合冷媒が挙げられる。具体的な混合冷媒としては、例えば、R-32とHFO 1234 zeとR152aの混合冷媒 (AC5、混合比は13.23 : 76.20 : 9.96) 等が挙げられる。

[0082] <自然系冷媒>

自然系冷媒としては、例えば、二酸化炭素 (炭酸ガス) ; プロパン、n-ブタン、イソブタン、2-メチルブタン、n-ペンタン、シクロペンタン等の炭化水素 ; アンモニアが挙げられ、これらの1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよいし、自然系冷媒以外の冷媒と組み合わせてもよい。ここで、自然系冷媒以外の冷媒と組み合わせ用いる場合の例とし

ては、飽和フッ化炭化水素化合物、不飽和フッ化炭化水素化合物、又はこれら両方との混合冷媒が挙げられる。具体的な混合冷媒としては、二酸化炭素とHFO1234zeとR134aの混合冷媒（AC6、配合比は5.15:79.02:15.41）等が挙げられる。

本実施形態では、これら冷媒の中では、フッ化炭化水素が好ましく、飽和フッ化炭化水素化合物がより好ましい。冷媒は、飽和フッ化炭化水素化合物と他の冷媒との混合物であってもよいが、飽和フッ化炭化水素化合物のみからなるほうがよい。中でも、R32、R125、これらの混合物であるR410Aがさらに好ましく、特に冷媒がR32を含むことが特に好ましい。冷媒がR32を含む場合、冷媒全体の中のR32の割合が、冷媒全量基準で、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、R32単独の冷媒がさらに好ましい。

[0083] [冷凍機]

本実施形態に係る冷凍機油又は冷凍機用組成物は、冷凍機内部に充填して使用されるものである。ここで、冷凍機とは、圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁など）及び蒸発器、あるいは圧縮機、凝縮器、膨張機構、乾燥器及び蒸発器を必須とする構成からなる冷凍サイクルを有する。冷凍機油は、例えば、圧縮機等に設けられる摺動部分を潤滑するために使用されるものである。

なお、冷凍機の摺動部分は、金属－金属間であることが好ましく、摺動部分の金属としては、例えば、鉄、鋼材が挙げられる。本実施形態の冷凍機油は、鉄ないし鋼材間の耐摩耗性を向上させつつ、摩擦係数を低下させることが可能である。

また、上記冷凍機油及び冷凍機用組成物は、より具体的には、例えば、カーエアコン、ガスヒートポンプ（GHP）、空調、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、給湯機、床暖房などの各種冷凍機システム、給湯システム、及び暖房システムに用いることができる。

[0084] [冷凍機油の製造方法]

本発明の一実施形態に係る冷凍機油の製造方法は、上記した含酸素有機化合物を含む基油に、少なくとも上記多リン酸エステル系化合物及び多価アルコールを配合して冷凍機油を製造するものである。また、本方法では、多リン酸エステル系化合物及び多価アルコール以外にも、上記した各種のその他の添加剤のいずれか１種又は２種以上を配合してもよい。基油、多リン酸エステル系化合物、多価アルコール及びその他の添加剤の詳細な説明は、上記と同様であるので、その説明は省略する。

実施例

[0085] 以下に、本発明を、実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、基油の性状、冷凍機油及び冷凍機用組成物の諸特性は、以下に示す要領に従って求めた。

[0086] (１) 動粘度

J I S K 2 2 8 3 : 2 0 0 0 に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて測定した。

(２) 潤滑性試験

密閉式にしたブロックオンリング摩擦試験機 (L F W - 1) を用いて、R 3 2 (ジフルオロメタン) 冷媒環境下で、各冷凍機油の摺動部分の摩擦係数及びリング摩耗量を以下の条件で測定した。

リング : F C 2 5 0 ブロック : S K H 5 1 回転数 : 1 0 0 0 r p m
馴らし : 荷重 3 0 0 N × 1 分間 荷重 : 5 0 0 N 時間 : 3 0 分 油温 : 8 0 ° C

冷媒圧力 : 0 . 4 M P a

[0087] 実施例 1 ～ 1 3、比較例 1 ～ 1 3

表 1 に示す各実施例、比較例の冷凍機油を各々調製して、潤滑性試験を実施した。その結果を表 1 に示す。

[0088]

[表1]

表 1	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
基油	PVE	96.25	96.20	95.80	95.30	98.20	98.20	98.20	96.20	96.20	96.20	96.20	96.20
	PAG	-	-	-	-	-	-	96.20	96.20	96.20	96.20	-	-
	ECP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	96.20	-
	POE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	96.20
添加剤	多リン酸エステル系化合物1	3.00	3.00	3.00	3.00	-	-	3.00	-	-	-	3.00	3.00
	多リン酸エステル系化合物2	-	-	-	-	1.00	-	-	3.00	-	-	-	-
	多リン酸エステル系化合物3	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-	-	-
	多リン酸エステル系化合物4	-	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-	-	-
潤滑性試験	多価アルコール	0.05	0.10	0.50	1.00	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	酸化防止剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	酸捕捉剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	消泡剤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
(合計)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
摩擦係数(-)	0.049	0.041	0.045	0.048	0.049	0.049	0.050	0.051	0.049	0.050	0.051	0.052	0.050
リング摩耗量(mg)	0.2	0.1>	0.1>	0.1>	0.2	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>

表1つづき

比較例	比較例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
基油	PVE	99.30	98.30	96.30	98.30	98.30	99.20	-	-	-	-	-	-
	PAG	-	-	-	-	-	-	99.30	96.30	-	-	-	-
	ECP	-	-	-	-	-	-	-	-	99.30	96.30	-	-
	POE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.30	96.30
添加剤	多リン酸エステル系化合物1	-	1.00	3.00	-	-	-	-	3.00	-	3.00	-	3.00
	多リン酸エステル系化合物2	-	-	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-
	多リン酸エステル系化合物3	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-
	多リン酸エステル系化合物4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
潤滑性試験	多価アルコール	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	-	-
	酸化防止剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	酸捕捉剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	消泡剤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
(合計)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
摩擦係数(-)	0.073	0.060	0.053	0.069	0.065	0.062	0.058	0.085	0.066	0.059	0.055	0.053	0.052
リング摩耗量(mg)	0.4	0.2	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.5	0.1>	0.1>	0.5	0.2	0.7	0.5

[0089] ※各実施例、比較例において、基油、添加剤は以下のとおりである。また、表1における各基油、添加剤の数値は、冷凍機油全量基準の質量%である。

[基油]

PVE：エチルビニルエーテルとイソブチルビニルエーテルとの共重合体（モル比〔エチルビニルエーテル：イソブチルビニルエーテル〕＝9：1、100℃動粘度7.8 mm²/s）、両末端はそれぞれ一般式（A-1-i）及び一般式（A-1-ii）に示すものであり、R^{6a}～R^{8a}、R^{11a}～R^{13a}が水素原子となるとともに、r₁及びr₂のいずれもが0であり、R^{10a}及びR^{15a}はエチル基又はイソブチル基である。

PAG：ポリオキシプロピレングリコール（100℃動粘度9.8 mm²/s）

ECP：ポリプロピレングリコール（PPG）とポリエチルビニルエーテル（PEV）との共重合体（モル比〔PPG：PEV〕＝5：5、100℃動粘度11.2 mm²/s）

POE：ペンタエリスリトールオクタン酸（C₈酸）ノナン酸（C₉酸）エステル（C₈酸／C₉酸モル比1／1.1、100℃動粘度8.6 mm²/s）

[添加剤]

多リン酸エステル系化合物1：上記一般式（5）においてnが1～3の混合物である化合物

多リン酸エステル系化合物2：上記一般式（5）においてnが1～8の混合物である化合物

多リン酸エステル系化合物3：上記一般式（6）で示される化合物

多リン酸エステル系化合物4：上記一般式（1）で示される化合物であって、R¹、R³、R⁵、R⁷が水素原子であり、R²、R⁴、R⁶、R⁸が炭素数1～20のアルキル基、R⁹が炭素数2～20の二価の炭化水素基、nが1～8の混合物である化合物

多価アルコール：ジプロピレングリコール

酸化防止剤：2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（DBPC）

酸捕捉剤：2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

消泡剤：シリコン系消泡剤

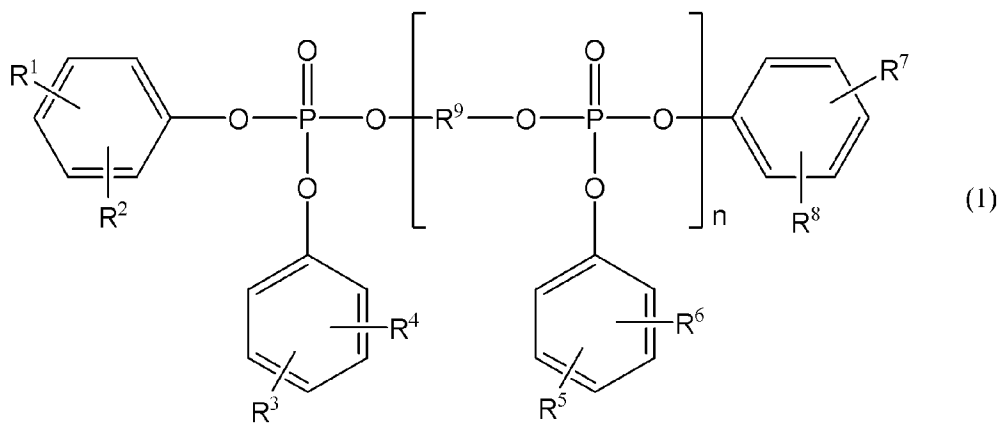
[0090] 実施例1～13の潤滑性試験の結果から明らかなように、冷凍機油に多リン酸エステル系化合物及び多価アルコールの両方を含有させることで、冷凍機の摺動部分における摩擦係数を低くできる。また、リング摩耗量が少ないことから明らかなように耐摩耗性も良好となった。

それに対して、比較例1～13に示すように、冷凍機油に、多リン酸エステル系化合物及び多価アルコールのいずれか一方又は両方を含有させない場合には、耐摩耗性及び摩擦係数の両方を良好にすることができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 含酸素有機化合物を含む基油と、多リン酸エステル系化合物と、多価アルコールとを含む冷凍機油。
- [請求項2] 前記多リン酸エステル系化合物の含有量が、冷凍機油全量に対して0.01～5.0質量%である請求項1に記載の冷凍機油。
- [請求項3] 前記多価アルコールの含有量が、冷凍機油全量に対して0.01質量%以上である請求項1又は2に記載の冷凍機油。
- [請求項4] 前記含酸素有機化合物が、ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、ポリ（オキシ）アルキレングリコール又はそのモノエーテルとポリビニルエーテルとの共重合体、及びポリオールエステル類からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項に記載の冷凍機油。
- [請求項5] 前記多リン酸エステル系化合物が、下記一般式（1）で表される化合物である請求項1～4のいずれか1項に記載の冷凍機油。

[化1]

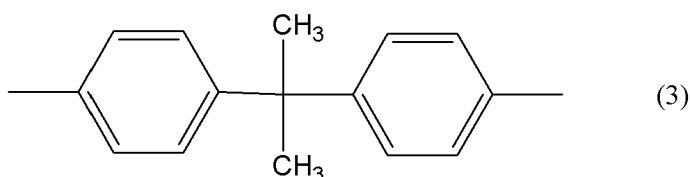
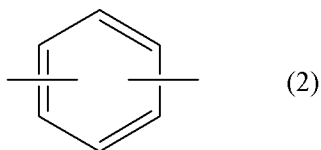


（ただし、式（1）において、 n は1～10の整数を表し、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^9 は炭素数2～20の二価の炭化水素基を表す。）

- [請求項6] 一般式（1）において R^9 がアリーレン基を含む請求項5に記載の冷凍機油。
- [請求項7] 一般式（1）において R^9 が以下の一般式（2）又は一般式（3）

で表される二価の炭化水素基である請求項5又は6に記載の冷凍機油。
。

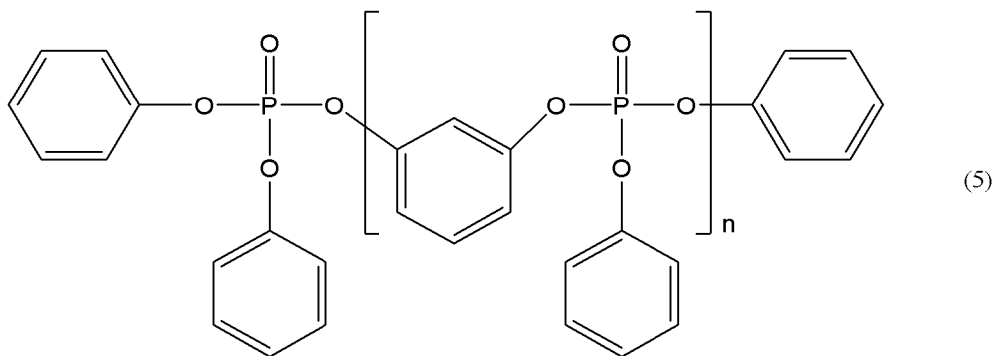
[化2]



[請求項8]

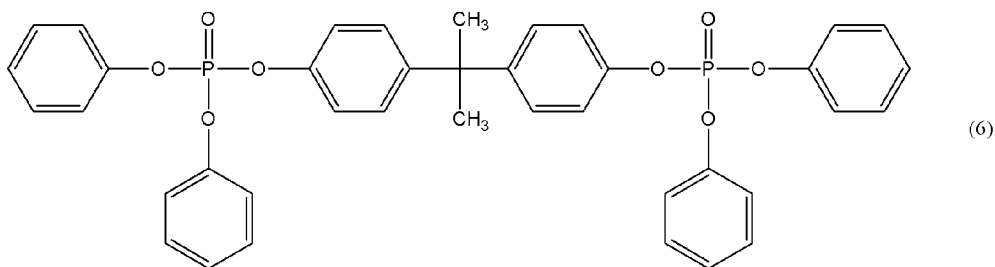
前記多リン酸エステル系化合物が、以下の一般式(5)で示される化合物及び一般式(6)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1～7のいずれか1項に記載の冷凍機油。
。

[化3]



(ただし、式(5)において、nは1～10の整数を表す。)

[化4]



[請求項9]

前記多価アルコールが、アルキレン基の炭素数が2～4であり、か

つ 1 分子中におけるオキシアルキレン単位の数 が 1 ～ 4 である（ポリ）アルキレングリコール系化合物である請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の冷凍機油。

[請求項10] 前記多価アルコールが、ジプロピレングリコールである請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の冷凍機油。

[請求項11] 炭素数 6 ～ 6 0 の有機カルボン酸の金属塩を実質的に含有しない請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の冷凍機油。

[請求項12] オレイン酸カリウムを実質的に含有しない請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の冷凍機油。

[請求項13] 冷媒と、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載される冷凍機油とを含む冷凍機用組成物。

[請求項14] 前記冷媒が、フッ化炭化水素、二酸化炭素、炭化水素、及びアンモニアからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を含む請求項 1 3 に記載の冷凍機用組成物。

[請求項15] 含酸素有機化合物を含む基油に、多リン酸エステル系化合物と、多価アルコールとを少なくとも配合して冷凍機油を得る、冷凍機油の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M169/04(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10M105/38(2006.01)i, C10M107/24(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i, C10M129/08(2006.01)i, C10M137/04(2006.01)i, F25B1/00(2006.01)i, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M169/04, C09K5/04, C10M105/38, C10M107/24, C10M107/34, C10M129/08, C10M137/04, F25B1/00, C10N30/06, C10N40/30

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-21870 A (Sanden Corp.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims; paragraphs [0015] to [0018]; examples 3, 4 & US 2012/0096878 A1 claims; paragraphs [0015] to [0018]; examples 3, 4 & WO 2010/146841 A1 & EP 2444469 A1	1-15
Y	JP 6-228584 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 16 August 1994 (16.08.1994), claims; paragraphs [0018] to [0022]; examples (Family: none)	1-15

☒ 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 application or patent 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
15 March 2017 (15.03.17)

Date of mailing of the international search report
28 March 2017 (28.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006347

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-178990 A (ADEKA Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; paragraphs [0010], [0024]; examples 1-4, 1-5; paragraph [0055] (Family: none)	1-15
Y	WO 2011/118708 A1 (ADEKA Corp.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; paragraphs [0011], [0024], [0039]; examples (Family: none)	1-15
Y	JP 2012-62349 A (ADEKA Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims; paragraphs [0023], [0029]; blending example 5; paragraph [0059] (Family: none)	1-15
Y	JP 62-156198 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 July 1987 (11.07.1987), claims; page 6, lower left column, lines 9 to 15; examples & US 4800030 A1 claims; column 10, lines 36 to 48; examples	1-15
A	JP 2013-189506 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 September 2013 (26.09.2013), & US 2015/0048271 A1 & WO 2013/137112 A1 & EP 2826848 A1 & TW 201348432 A & CN 104169406 A & KR 10-2014-0135192 A	1-15
A	WO 2008/041508 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), & US 2010/0005829 A1 & EP 2075316 A1 & CN 101522871 A & KR 10-2009-0057986 A & TW 200835787 A & KR 10-1410143 B	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M169/04(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10M105/38(2006.01)i, C10M107/24(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i, C10M129/08(2006.01)i, C10M137/04(2006.01)i, F25B1/00(2006.01)i, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n

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.Cl. C10M169/04, C09K5/04, C10M105/38, C10M107/24, C10M107/34, C10M129/08, C10M137/04, F25B1/00, C10N30/06, 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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
Y	JP 2011-21870 A (サンデン株式会社) 2011.02.03, 特許請求の範囲、【0015】～【0018】、実施例3, 4 & US 2012/0096878 A1 (CLAIMS, [0015]-[0018], EXAMPLE 3, 4) & WO 2010/146841 A1 & EP 2444469 A1	1-15
Y	JP 6-228584 A (三井石油化学工業株式会社) 1994.08.16, 特許請求の範囲、【0018】～【0022】、実施例 (ファミリーなし)	1-15

☑ 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

15.03.2017

国際調査報告の発送日

28.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上條 のぶよ

4Z

9454

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 請求項の番号
Y	JP 2011-178990 A (株式会社ADEKA) 2011. 09. 15, 特許請求の範囲、【0010】、【0024】、実施例1-4, 1-5、【0055】(ファミリーなし)	1-15
Y	WO 2011/118708 A1 (株式会社ADEKA) 2011. 09. 29, 特許請求の範囲、【0011】、【0024】、【0039】、実施例 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2012-62349 A (株式会社ADEKA) 2012. 03. 29, 特許請求の範囲、【0023】、【0029】、配合例5、【0059】 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 62-156198 A (出光興産株式会社) 1987. 07. 11, 特許請求の範囲、6頁左下欄9~15行、実施例 & US 4800030 A1 (CLAIMS, COLUMN. 10, 1. 36-48, EXAMPLES)	1-15
A	JP 2013-189506 A (出光興産株式会社) 2013. 09. 26, & US 2015/0048271 A1 & WO 2013/137112 A1 & EP 2826848 A1 & TW 201348432 A & CN 104169406 A & KR 10-2014-0135192 A	1-15
A	WO 2008/041508 A1 (出光興産株式会社) 2008. 04. 10, & US 2010/0005829 A1 & EP 2075316 A1 & CN 101522871 A & KR 10-2009-0057986 A & TW 200835787 A & KR 10-1410143 B	1-15