

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4456708号
(P4456708)

(45) 発行日 平成22年4月28日 (2010. 4. 28)

(24) 登録日 平成22年2月12日 (2010. 2. 12)

(51) Int. Cl.

F 1

C 1 O M 169/04	(2006. 01)	C 1 O M 169/04
C 1 O M 137/12	(2006. 01)	C 1 O M 137/12
C 1 O M 107/02	(2006. 01)	C 1 O M 107/02
C 1 O M 107/20	(2006. 01)	C 1 O M 107/20
C 1 O M 101/02	(2006. 01)	C 1 O M 101/02

請求項の数 9 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-373188
(22) 出願日	平成11年12月28日 (1999. 12. 28)
(65) 公開番号	特開2001-181662 (P2001-181662A)
(43) 公開日	平成13年7月3日 (2001. 7. 3)
審査請求日	平成18年6月15日 (2006. 6. 15)

(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
(72) 発明者	田崎 稔典 千葉県市原市姉崎海岸2 4 番地 4
(72) 発明者	上村 秀人 千葉県市原市姉崎海岸2 4 番地 4
(72) 発明者	坂上 衆一 千葉県市原市姉崎海岸2 4 番地 4

審査官 藤原 浩子

最終頁に続く

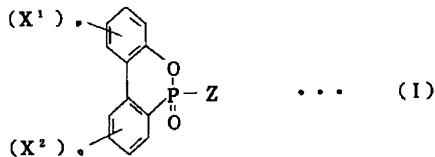
(54) 【発明の名称】 環状有機リン化合物を含有する潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基油に、下記の一般式 (I) ,

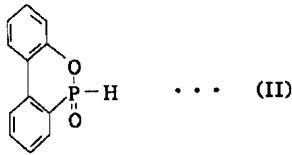
【化 1】



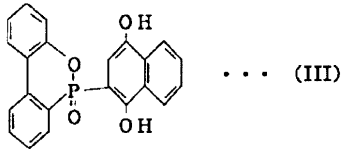
(式中、Zは、水素原子、アルキル基、炭素数1～12のアルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいシクロアルキル基、炭素数1～12のアルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいアリール基、又は炭素数1～12のアルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいアリール基置換アルキル基、X¹, X²は、それぞれ独立にハロゲン原子又は水酸基、p, qは0～3の整数を表す。)で表される環状有機リン化合物を少なくとも1種含有する潤滑油組成物であって、
前記基油が、精製鉱油、アルキルベンゼン、ポリ-α-オレフィン、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエステル及びポリカーボネートから選ばれた1種又は2種以上である潤滑油組成物。

【請求項 2】

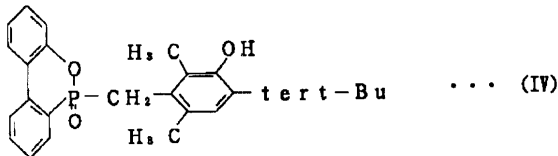
環状有機リン化合物が、下記の化学式（ⅠⅠ）,
【化 2】



で表される化合物、下記の化学式（ⅠⅠⅠ）,
【化 3】



で表される化合物、又は下記の化学式（ⅠⅤ）,
【化 4】



（式中、tert-Buは、ターシャリーブチルを示す。）で表される化合物である請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】

環状有機リン化合物の含有量が組成物を基準にして 0.001～5 重量%である請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】

さらに、カルボン酸の金属塩及び／又はリン系極圧剤を組成物を基準にして 0.001～5 重量%含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】

さらに、フェノール系酸化防止剤を含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】

さらに、酸捕捉剤を含有する請求項 1～5 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【請求項 7】

軸受油、歯車油又は、油圧作動油である請求項 1～6 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【請求項 8】

冷凍機油である請求項 1～6 のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【請求項 9】

冷凍機油を使用する冷凍機がフロン、二酸化炭素、アンモニア、エーテル又は炭化水素を冷媒とする圧縮式冷凍機である請求項 8 に記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑油組成物に関し、さらに詳しくは、極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性に優れた軸受油、歯車油、油圧作動油などの潤滑油組成物、及び種々の冷媒下で、安定で、極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性を発揮する冷凍機油組成物に関する。

10

20

30

40

50

【0002】

【従来の技術】

潤滑油の本来の使命は、摩擦部分の潤滑をスムーズにすることである。この目的を果たすために、潤滑油基油に極圧剤、焼付き防止剤、耐摩耗剤などが配合され、潤滑油の極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性などの性能向上が図られている。

【0003】

ところが、近年、設備機械などの機械装置の小型化、高性能化などにより、潤滑部分の高負荷、高速化などが著しく進んでいる。したがって、潤滑油に要求される極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性などの性能は一層過酷になってきている。

【0004】

また、圧縮型冷凍機は、オゾン層を破壊するなどの環境汚染を考慮した1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R-134a)で代表されるハイドロフルオロカーボンやフルオロカーボン、地球温暖化の防止、人に対する安全性を考慮した二酸化炭素、エーテル、アンモニアや炭化水素など種々の冷媒を使用する。したがって、圧縮型冷凍機油は、このような冷媒下という特殊な雰囲気下で極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性などの性能を一層向上させるとともに、その雰囲気中で安定であることが要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記観点からなされたもので、極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性に優れ、軸受油、歯車油、油圧作動油、冷凍機油などに有用な潤滑油組成物を提供することを目的とする。

【0006】

また、本発明は、冷凍機に用いる種々の冷媒下で安定で、しかも極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性を発揮する冷凍機油組成物を提供することを目的とする。

【0007】

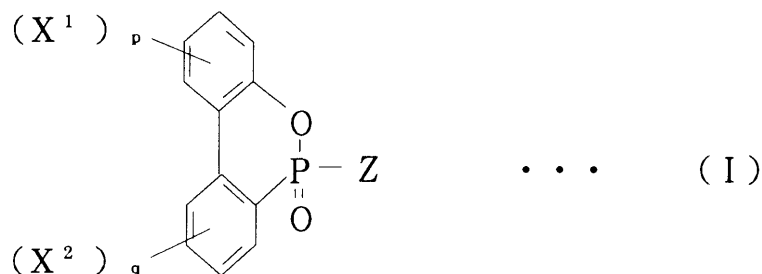
【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、特定の環状有機リン化合物を含有する潤滑油組成物が上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

〔1〕 基油に、下記的一般式(I) ,

【0008】

【化5】



【0009】

(式中、Zは、水素原子、アルキル基、炭素数1～12のアルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいシクロアルキル基、炭素数1～12のアルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいアリール基、又は炭素数1～12のアルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいアリール基置換アルキル基、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立にハロゲン原子又は水酸基、p、qは0～3の整数を表す。)

で表される環状有機リン化合物を少なくとも1種含有する潤滑油組成物。

〔2〕 環状有機リン化合物が、下記の化学式(II)、

【0010】

10

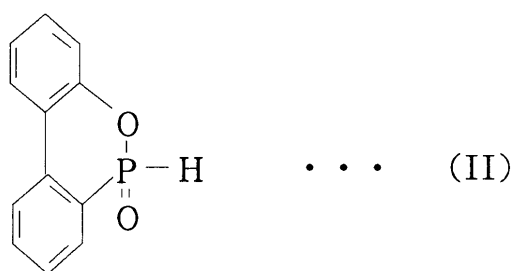
20

30

40

50

【化 6】



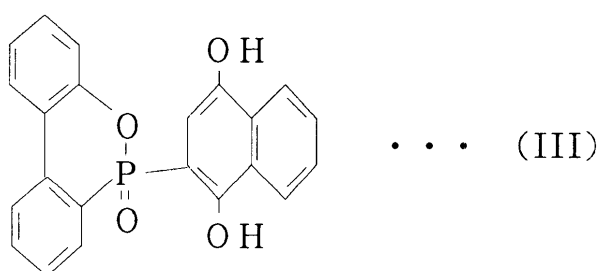
10

【0011】

で表される化合物、下記の化学式(III),

【0012】

【化 7】



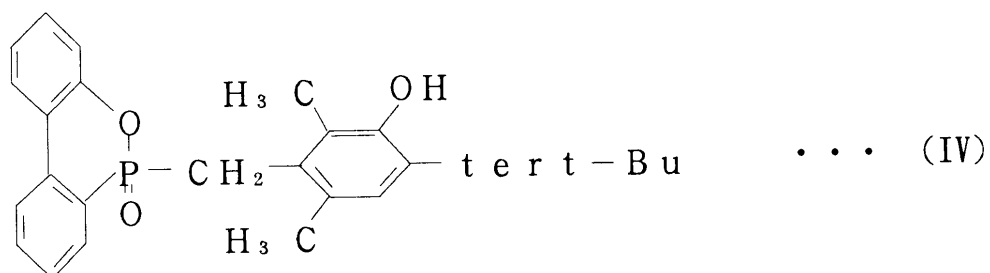
20

【0013】

で表される化合物、又は下記の化学式(IV),

【0014】

【化 8】



30

【0015】

(式中、tert-Buは、ターシャリーブチルを示す。)

で表される化合物である前記〔1〕に記載の潤滑油組成物。

〔3〕 環状有機リン化合物の含有量が組成物を基準にして0.001～5重量%である前記〔1〕又は〔2〕に記載の潤滑油組成物。

40

〔4〕 基油が、精製鉱油、アルキルベンゼン、ポリ-α-オレフィン、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエステル及びポリカーボネートから選ばれた1種又は2種以上である前記〔1〕又は〔2〕に記載の潤滑油組成物。

〔5〕 さらに、カルボン酸の金属塩及び／又はリン系極圧剤を組成物を基準にして0.001～5重量%含有する前記〔1〕～〔4〕に記載の潤滑油組成物。

〔6〕 さらに、フェノール系酸化防止剤を含有する前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の潤滑油組成物。

〔7〕 さらに、酸捕捉剤を含有する前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の潤滑油組成物。

50

〔８〕 軸受油、歯車油又は、油圧作動油である前記〔１〕～〔７〕に記載の潤滑油組成物。

〔９〕 冷凍機油である前記〔１〕～〔７〕に記載の潤滑油組成物。

〔１０〕 冷凍機油を使用する冷凍機がフロン、二酸化炭素、アンモニア、エーテル又は炭化水素を冷媒とする圧縮式冷凍機である前記〔９〕に記載の潤滑油組成物。

【００１６】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の潤滑油組成物を構成する環状有機リン化合物、基油及び、必要に応じて含有してもよい配合剤などについて説明する。

１．環状有機リン化合物

本発明の環状有機リン化合物は、上記一般式(I) で表される化合物である。

【００１７】

かかるリン原子が環を構成する環状有機リン化合物を含有する潤滑油組成物は、著しい極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性の向上をもたらす。

上記式(I) 中、Ｚは、水素原子、アルキル基、炭素数１～１２のアルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいシクロアルキル基、炭素数１～１２のアルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいアリール基、又は炭素数１～１２のアルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいアリール基置換アルキル基である。

【００１８】

ここでいうアルキル基としては、炭素数１～２０、さらには炭素数１～１２の直鎖又は分岐のアルキル基が好ましく、不飽和アルキル基であってもよい。アルキル基の炭素数が２０を超えると、合成反応における収率が低く製造が困難であって、経済性の点で好ましくない。また、シクロアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基が、製造の容易性、経済性の点で好ましい。また、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基が好ましく、製造の容易性、経済性の点で、フェニル基やナフチル基が特に好ましい。またさらに、アリール基置換アルキル基としては、フェニル基又はナフチル基で置換された炭素数１～３のアルキル基が挙げられる。特に好ましい具体例としてはベンジル基がある。

【００１９】

上記シクロアルキル基、アリール基、アリール基置換アルキル基は、アルキル基及び／又は水酸基で置換されていてもよいが、置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数１～１２、好ましくは炭素数１～８、特に好ましくは炭素数１～６のアルキル基であって、直鎖、分岐を問わない。炭素数が１２を超えるアルキル基であると、製造が困難であって経済性の点で好ましくない。

【００２０】

この置換されていてもよいアルキル基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－アミル基、イソアミル基、ｔｅｒｔ－アミル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基、ｔｅｒｔ－ヘキシル基、ｔｅｒｔ－ヘプチル基、ｔｅｒｔ－オクチル基などが挙げられる。

【００２１】

上記置換されていてもよいアルキル基や水酸基は、シクロアルキル基、アリール基、アリール基置換アルキル基に一つ置換されていても、２以上置換されていてもよい。また、２以上置換されている場合は、それぞれ同じ置換基であっても、異なる置換基であってもよい。例えば、アルキル基が２以上置換されている場合は、それらの置換基は、それぞれ同じでも、異なってもよい。

【００２２】

一方の環状有機リン化合物である一般式(I) 中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立にハロゲン原子又は、水酸基を表す。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が含まれる。また、式(I) 中、 p 、 q は、０～３の整数を表わす。このなかで p 、 q とも０が好ましい。

10

20

30

40

50

【0023】

上記一般式(I) で表される環状有機リン化合物の代表例としては、例えば式(II), 式(III) 及び式(IV)で表される化合物で挙げられる。

上記一般式(I) で表される環状有機リン化合物は、公知の方法で製造することができる。例えば、一般式(I) のZが水素原子である式(II)の化合物については、O-フェニルフェノールと三塩化リンとを反応させ、反応生成物を加水分解し、次いで加熱脱水して得られる。また、一般式(I) のZが水素原子以外の場合は、式(II)の化合物を原料とし、これとZを形成する原料とを反応させればよい。具体的には、式(III) の化合物については、例えば式(II)の化合物と1, 4-ナフトキノンとを反応すればよく、式(IV)の化合物については、式(II)の化合物と該当するベンジル基の塩化物とを反応させて得ることができる。

10

【0024】

本発明においては、これらの環状有機リン化合物を1種含有してもよし、2種以上含有していてもよい。そして、本発明においては、この環状有機リン化合物を潤滑油組成物を基準として0.001~5重量%, 好ましくは0.005~1重量%, 特に好ましくは0.01~0.5重量%含有すればよい。これは、含有量が0.001重量%未満であれば、効果が十分顕れないことがあり、5重量%を超えても効果の更なる向上は見られないことがあるからである。

2. 基油

本発明において前記環状有機リン化合物を含有する対象となる基油としては、特に制限はなく、潤滑油粘度を有するものであればよい。

20

【0025】

好ましい基油としては、40℃における動粘度が $2 \sim 600 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のものであり、40℃における動粘度が $5 \sim 500 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のものがより好ましい。

また、上記の動粘度の基油のなかで、本発明において特に極圧性などの向上効果が顕著に認められる基油としては、精製鉱油、アルキルベンゼン、ポリ- α -オレフィン、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエステル及びポリカーボネートが挙げられる。これらの基油について以下順次説明する。

2-1 精製鉱油

本発明の基油として好ましく用いられる精製鉱油とは、全酸価が $0.1 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下、好ましくは $0.05 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下、流動点が -10°C 以下、好ましくは -15°C 以下、さらに好ましくは -20°C 以下、硫黄分が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下の鉱油であって、パラフィン系鉱油であっても、ナフテン系鉱油であっても有効に使用することができる。

30

【0026】

これらの精製鉱油は、通常、原油から得られる潤滑油留分を溶剤精製、水素化分解、水素化精製、溶剤脱蠟や水添脱蠟などを適宜組み合わせることによって得られるものである。このような精製鉱油を基油として使用する場合に著しい極圧性などの向上が認められる。

2-2 アルキルベンゼン

本発明の基油として好ましく用いられるアルキルベンゼンとしては、潤滑油として通常用いられる種々のアルキルベンゼンが使用できる。このアルキルベンゼンは、動粘度が適正であれば、ハード(分岐型)アルキルベンゼンであってもソフト(直鎖型)アルキルベンゼンであっても、さらにはそれら両者の混合物であっても有効に使用することができる。アルキルベンゼンを基油とする場合も著しい極圧性などの向上が認められる。

40

2-3 ポリ- α -オレフィン

また、本発明の基油として好ましく用いられるポリ- α -オレフィンとしては炭素数8~16の α -オレフィンの重合体であって、潤滑粘度を有するものである。これらのうち、好ましいものとしては、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンの重合体であって、40℃における動粘度が $2 \sim 600 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のものである。このようなポリ- α -オレフィンを基油として使用する場合も著しい極圧性などの向上が認められる。

2-4 ポリオキシアルキレングリコール

50

本発明の基油として好ましく用いられるポリオキシアルキレングリコールとしては、例えば一般式 (V)



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～10 のアシル基又は結合部 2～6 個を有する炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数 2～4 のアルキレン基、 R^3 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、 n は 1～6 の整数、 m は $m \times n$ の平均値が 6～80 となる数を示す。)

で表される化合物が挙げられる。

【0027】

上記一般式 (I) において、 R^1 、 R^3 におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が 10 を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は 1～6 である。

【0028】

また、 R^1 、 R^3 における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数 1～9 の種々の基を同様に挙げることができる。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。好ましいアシル基の炭素数は 2～6 である。 R^1 及び R^3 が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、 R^1 と R^3 は同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。

【0029】

さらに n が 2 以上の場合は、1 分子中の複数の R^3 は同一であってもよいし、異なってもよい。

R^1 が結合部位 2～6 個を有する炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族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 個を有する脂肪族炭化水素基としては、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、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。また、結合部位 3～6 個を有する脂肪族炭化水素基としては、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を挙げることができる。

【0030】

この脂肪族炭化水素基の炭素数が 10 を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は 2～6 である。

本発明で用いるポリオキシアルキレングリコールにおいては、上記 R^1 及び R^3 は少なくとも一つがアルキル基、特に炭素数 1～3 のアルキル基であることが好ましく、とりわけメチル基であることが粘度特性の点から好ましい。更には、上記と同様の理由から R^1 及び R^3 の両方がアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。

【0031】

前記一般式 (V) 中の R^2 は炭素数 2～4 のアルキレン基であり、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。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。とりわけ、オキシエチレン基 (EO) とオキシプロピレン基 (PO) を含む共重合体が好ましく、このような場合、焼付荷重、粘度特性の点から $EO / (PO + EO)$ の値が 0.1～0.8 の範囲にあることが好ましく、また、吸湿性の点からは $EO / (PO + EO)$ の値が 0.3～0.6 の範囲にあることが好ましい。

【0032】

前記一般式 (V) 中の n は 1 ～ 6 の整数で、 R^1 の結合部位の数に応じて定められる。例えば R^1 がアルキル基やアシル基の場合、 n は 1 であり、 R^1 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 となる数であり、 $m \times n$ の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない。

【0033】

前記一般式 (V) で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリ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。この水酸基の含有量が 50 モル%を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下するので好ましくない。

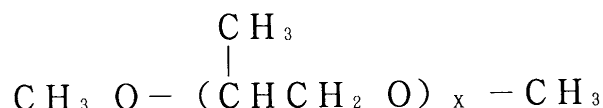
10

【0034】

このようなポリアルキレングリコールとしては、一般式

【0035】

【化9】



20

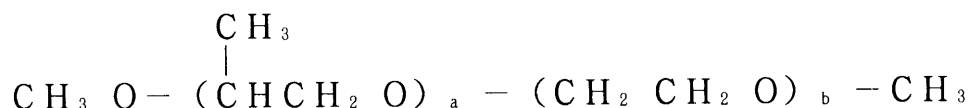
【0036】

(式中、 x は 6 ～ 80 の数を示す。)

で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、一般式

【0037】

【化10】



30

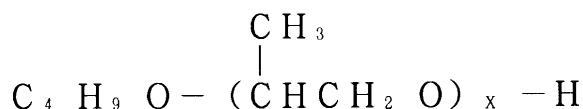
【0038】

(式中、 a 及び b は、それぞれ 1 以上で、かつそれらの合計が 6 ～ 80 となる数を示す。)

で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテルが経済性及び効果の点で好適であり、また一般式

【0039】

【化11】



40

【0040】

(式中、 x は 6 ～ 80 の数を示す。)

で表されるポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性等の点で好適である。

【0041】

50

なお、上記一般式 (V) で表されるポリアルキレングリコールについては、特開平 2 - 3 0 5 8 9 3 号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用することができる。

【0042】

本発明においては、上記ポリオキシアルキレングリコールとして、
一般式 (VI)

【0043】

【化12】



10

【0044】

[R⁴ ~ R⁷ はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基または一般式 (VII)

【0045】

【化13】



20

【0046】

(R⁸ 及び R⁹ はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基又は炭素数 2 ~ 20 のアルコキシアルキル基を示し、R¹⁰ は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数 2 ~ 5 の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数 4 ~ 10 の置換アルキレン基を示し、n は 0 ~ 20 の整数、R¹¹ は炭素

30

で表される基であり、R⁴ ~ R⁷ の少なくとも 1 つが一般式 (VII) で表される基である〕
で表される構成単位を少なくとも 1 個有するポリオキシアルキレングリコール誘導体を使用することができる。ここで、式中 R⁴ ~ R⁷ はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基または上記一般式 (VII) で表わされるものであるが、炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基としては、炭素数 6 以下の一価の炭化水素基を好ましく使用でき、特に炭素数 3 以下のアルキル基が最適である。

【0047】

また一般式 (VII) において、R⁸ および R⁹ はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基または炭素数 2 ~ 20 のアルコキシアルキル基を示すが、これらの中で炭素数 3

40

【0048】

R¹⁰ は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数 2 ~ 5 の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数 4 ~ 10 の置換アルキレン基を示すが、好ましくは炭素数 6 以下のエチレン基及び置換エチレン基である。R¹¹ は炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基を示すが、これらの中で炭素数 6 以下の炭化水素基が好ましく、炭素数 3 以下の炭化水素基が特に好ましい。

【0049】

なお、前述の一般式 (VI) における R⁴ ~ R⁷ のうち少なくとも 1 つは、一般式 (VII) で表される基である。特に、R⁴ , R⁶ のいずれか一つが一般式 (VII) の基であって、R

50

⁴, R⁶の残りの一つ及びR⁵, R⁷がそれぞれ水素または炭素1～10の一価炭化水素基であるのが好ましい。

【0050】

上記ポリオキシアルキレングリコール誘導体は、前記一般式(VI)で表される構成単位を少なくとも1つ含有するものであるが、より詳しくはこの一般式(VI)の構成単位からなる単独重合体、一般式(VI)に含まれる2つ以上の異なる構成単位からなる共重合体、及び一般式(VI)の構成単位と他の構成単位、例えば一般式(VIII)

【0051】

【化14】

10



【0052】

[R¹²～R¹⁵はそれぞれ水素又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]

で表される構成単位からなる共重合体の三種類に大別することができる。

20

上記単独重合体の好適例は、一般式(VI)で表される構成単位Aを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものを挙げることができる。

【0053】

一方、共重合体の好適例は、一般式(VI)で表される二種類の構成単位A、Bをそれぞれ1～200個有するか、あるいは一般式(VI)で表される構成単位Aを1～200個と一般式(VII)で表される構成単位Cを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。これらの共重合体は、構成単位Aと構成単位B(あるいは構成単位C)との交互重合、ランダム共重合、ブロック共重合体あるいは構成単位Aの主鎖に構成単位Bがグラフト結合したグラフト共重合体など様々なものがある。

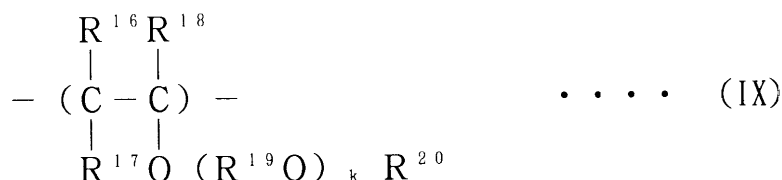
30

2-5 ポリビニルエーテル

本発明の基油として好ましく用いられるポリビニルエーテルとしては、例えば一般式(IX)

【0054】

【化15】



40

【0055】

(式中、R¹⁶, R¹⁷及びR¹⁸はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、R¹⁹は炭素数1～10の二価の炭化水素基、R²⁰は炭素数1～20の炭化水素基、kはその平均値が0～10の数を示し、R¹⁶～R²⁰は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、またR¹⁹Oが複数ある場合には、複数のR¹⁹Oは同一でも異なってもよい。)

で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が挙げられる。

50

【0056】

また、上記一般式(IX)で表される構成単位と、一般式(X)

【0057】

【化16】



10

【0058】

(式中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、また $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。)

で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。

【0059】

上記一般式(IX)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*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、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を示す。なお、これらの R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} としては、特に水素原子が好ましい。

20

【0060】

一方、一般式(IX)中の R^{19} は、炭素数1～10、好ましくは2～10の二価の炭化水素基を示すが、ここで炭素数1～10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1，2-プロピレン基；2-フェニル-1，2-プロピレン基；1，3-プロピレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などがある。これらの中で炭素数2から4の脂肪族基が特に好ましい。なお、一般式(IX)における k は R^{19}O の繰り返し数を示し、その平均値が0～10、好ましくは0～5の範囲の数である。 R^{19}O が複数ある場合には、複数の R^{19}O は同一でも異なってもよい。

30

40

【0061】

さらに、一般式(IX)における R^{20} は炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*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

50

基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを示す。なお、該 $R^{16} \sim R^{20}$ は構成単位毎に同一であっても異なっているもよい。

【0062】

上記一般式(IX)で表されるポリビニルエーテル系化合物(1)は、その炭素／酸素モル比が4.2～7.0の範囲にあるものが好ましい。それは、このモル比が4.2未満では、吸湿性が高く、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合があるからである。

10

【0063】

上記一般式(X)において、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいにより同一でも異なっているもよい。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、上記一般式(IX)における R^{20} の説明において例示したものと同一ものを挙げる事ができる。なお、 $R^{21} \sim R^{24}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっているもよい。

【0064】

該一般式(IX)で表される構成単位と一般式(X)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物(2)は、その炭素／酸素モル比が4.2～7.0の範囲にあるものが好ましく用いられる。このモル比が4.2未満では、吸湿性が高く、7.0を超えると、冷凍機に使用する場合冷媒との相溶性が低下する場合がある。

20

【0065】

さらに本発明においては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)と上記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物も使用することができる。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物(1)及び(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。

【0066】

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

30

【0067】

【化17】



40



【0068】

(式中、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} はたがいにより同一でも異なっているもよく、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 及び

50

R^{33} はたがいにも同一でも異なってもよい。 R^{28} は炭素数1～10の二価の炭化水素基、 R^{29} は炭素数1～20の炭化水素基、 p はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{28}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{28}O$ は同一でも異なってもよい。）

で表され、かつ残りの末端が一般式(XIII)又は(XIV)

【0069】

【化18】



10



【0070】

(式中、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} はたがいにも同一でも異なってもよく、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} はたがいにも同一でも異なってもよい。 R^{37} は炭素数1～10の二価の炭化水素基、 R^{38} は炭素数1～20の炭化水素基、 q はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{37}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{37}O$ は同一でも異なってもよい。)

20

で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式(XI)又は(XII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XIV)

【0071】

【化19】



30

【0072】

(式中、 R^{43} 、 R^{44} 及び R^{45} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにも同一でも異なってもよい。)

で表される構造を有するものが好ましい。

40

【0073】

このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明においては好適である。

(1) その一つの末端が一般式(XI)又は(XII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XIII)又は(XIV)で表される構造を有し、一般式(IX)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(2) 一般式(IX)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(XI)で表され、かつ残りの末端が一般式(XIII)で表される構造を有し、一般式(IX)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の

50

炭化水素基及び R^{20} が炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であるもの。

(3) その一つの末端が一般式(XI)又は(XII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XV)で表される構造を有し、一般式(IX)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が 0 ～ 4 の数、 R^{19} が炭素数 2 ～ 4 の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であるもの。

(4) 一般式(IX)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(XII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XIV)で表される構造を有し、一般式(IX)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が 0 ～ 4 の数、 R^{19} が炭素数 2 ～ 4 の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数 1 ～ 20 の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であるもの。

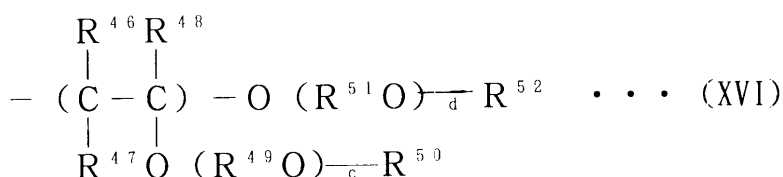
10

【0074】

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

【0075】

【化20】



20

【0076】

(式中、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なってもよく、 R^{49} 及び R^{51} はそれぞれ炭素数 2 ～ 10 の二価の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、 R^{50} 及び R^{52} はそれぞれ炭素数 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、 c 及び d 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 $R^{49} O$ がある場合には複数の $R^{49} O$ は同一であっても異なってもよいし、複数の $R^{51} O$ がある場合には複数の $R^{51} O$ は同一であっても異なってもよい。)

30

で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、一般式(XVII)又は(XVIII)

【0077】

【化21】



40



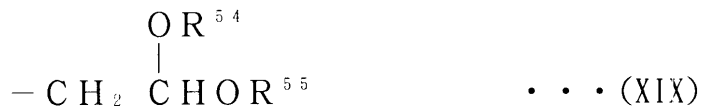
【0078】

(式中、 R^{53} は炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示す。)
で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が 300 ～ 5,000 であって、片末端が一般式(XIX)又は(XX)

50

【0079】

【化22】



10

【0080】

(式中、 R^{54} は炭素数1～3のアルキル基、 R^{55} は炭素数1～8の炭化水素基を示す。)で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。

【0081】

なお、上記のポリビニルエーテルについては、特開平6-128578号公報又は特願平5-125649号、特願平5-125650号、特願平5-303736号各明細書のそれぞれに詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。

【0082】

2-6 ポリエステル

20

本発明の基油として好ましく用いられるポリエステルとしては、▲1▼多価アルコールエステル及び、▲2▼多価カルボン酸エステルを挙げることができる。

▲1▼多価アルコールエステル

多価アルコールエステルとして、脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸とのエステルを挙げることができる。そのエステルを形成する脂肪族多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトールなどを挙げることができる。

【0083】

30

脂肪酸としては、炭素数3～12のものを使用することができ、好ましい脂肪酸としてプロピオン酸、酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、イソ吉草酸、ネオペンタン酸、2-メチル酪酸、2-エチル酪酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸を挙げることができる。なお、脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸との部分エステルも使用できる。

【0084】

これらの脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸とのエステルとして、特に好ましくは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と炭素数5～12、更に好ましくは炭素数5～9の脂肪酸、例えば吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸などとのエステルを挙げることができる。

40

【0085】

また、脂肪族多価アルコールと炭素数3～9の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸との部分エステルと、脂肪族二塩基酸又は芳香族二塩基酸とのコンプレックスエステルをも使用することができる。このコンプレックスエステルにおいては、好ましくは炭素数5～7のもの、更に好ましくは炭素数5と6の脂肪酸を使用するとよい。このような脂肪酸としては、吉草酸、ヘキサン酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、2-エチル酪酸又はその混合物が使用

50

され、炭素数5のものと炭素数6のものを重量比で10：90～90：10の割合で混合した脂肪酸を好適に使用することができる。この脂肪酸とともに多価アルコールとのエステル化に使用される脂肪酸二塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、ドコサン二酸を挙げることができ、芳香族二塩基酸としてフタル酸、イソフタル酸を挙げることができる。コンプレックスエステルを調製するためのエステル化反応は、まず多価アルコールと二塩基酸とを所定の割合で反応させて部分エステル化し、次いでその部分エステルと脂肪酸とを反応させてもよいし、また二塩基酸と脂肪酸の反応順序を逆にしてもよく、また二塩基酸と脂肪酸を混合してエステル化に供してもよい。

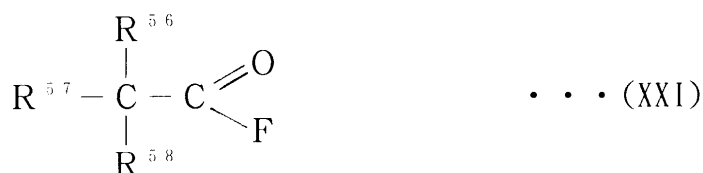
【0086】

10

さらに、下記一般式(XXI)

【0087】

【化23】



20

【0088】

(式中、 $\text{R}^{56} \sim \text{R}^{58}$ は炭素数1～13のアルキル基で、炭素数4以上のものは全て1個以上の枝分かれを有し、 $\text{R}^{56} \sim \text{R}^{58}$ の合計炭素数は3～23である。)

で表される酸フルオライドと多価アルコールを反応させて得られる多価アルコールエステルも飽和吸湿が低く好適に使用できる(特開平9-157219)。

▲2▼多価カルボン酸エステル

ジカルボン酸のエステルとして、脂肪酸又は芳香族のジカルボン酸のジアルキルエステル(炭素数16～22)を挙げることができる。

【0089】

脂肪酸ジカルボン酸として、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、ドコサン二酸を挙げることができ、芳香族ジカルボン酸として、フタル酸、イソフタル酸を挙げることができる。一方、アルコール成分としては、炭素数5～8のアルコールであり、例えばアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコールを挙げることができる。好ましいエステルとしては、ジオクチルアジペート、ジイソヘプチルアジペート、ジヘキシルセバケート、コハク酸ジヘプチル、ジオクチルフタレート、ジイソヘプチルフタレート、ジイソアミルフタレートを挙げることができる。

30

【0090】

3価以上の多価カルボン酸エステルを構成する多価カルボン酸として、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等の脂肪酸多価カルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。アルコールとして炭素数3～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する1価アルコール、又は $\text{H} - (\text{R}'\text{O})_n - \text{R}$ (式中、 R' は炭素数2～8のアルキレン基、 R は炭素数1～10のアルキル基、 n は1～10の整数)で表されるポリアルキレングリコールのモノアルコール体をあげることができる。上記の多価カルボン酸とアルコールをエステル化反応させて得られる多価カルボン酸エステル、又は上記多価カルボン酸及びアルコールに更にエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコールを加えエステル化反応させて得られるコンプレックスエステルを使用することができる。

40

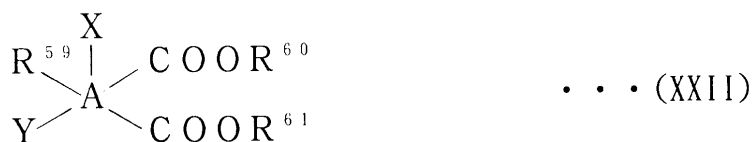
【0091】

脂環式多価カルボン酸エステルとして下記一般式(XXII)

50

【0092】

【化24】



【0093】

(式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を示す。R⁵⁹は水素原子又はメチル基を示す。Xは水素原子又はCOOR⁶²を示す。Yは水素原子又はCOOR⁶³を示す。R⁶⁰～R⁶¹はそれぞれ炭素数3～18のアルキル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。)

で表される多価カルボン酸エステルを挙げることができる。このエステルは、所定の酸成分とアルコール成分を常法に従って、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱攪拌しながらエステル化することにより調製される。

【0094】

該酸成分としては、シクロアルカンポリカルボン酸又はシクロアルケンポリカルボン酸及びそれらの酸無水物を挙げることができ、一種もしくは二種以上の化合物を混合して使用することができる。具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸及びそれらの酸無水物が例示され、中でも1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びそれらの酸無水物が好ましい。

【0095】

上記アルコール成分としては、炭素数3～18の直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族アルコール又は炭素数3～10の脂環式アルコールを挙げることができる。具体的な直鎖状脂肪族アルコールとしては、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール等を例示できる。

【0096】

また、具体的な分岐鎖状脂肪族アルコールとしては、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、2-メチルヘキサノール、2-メチルヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、イソオクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソトリデカノール、イソテトラデカノール、イソヘキサデカノール、イソオクタデカノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール等を例示できる。更に、脂環式アルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等を例示できる。

【0097】

上記の多価カルボン酸とアルコールから得られる脂環式多価カルボン酸エステルの中でも、特に、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジ

10

20

30

40

50

カルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を好適に挙げることができる。

10

【0098】

上記の脂環式多価カルボン酸エステルには、体積固有抵抗、粘度等の物性バランスを改良するために、それ以外のエステル(以下、併用エステルという)を混合することができる。併用エステルとしては、アジピン酸エステル、アゼラインエステル、セバシン酸エステル、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、多価アルコールエステルを挙げることができる。該多価アルコールエステルの多価アルコール成分として、ネオペンチルグリコール、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を挙げることができ、酸成分として、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソバレリン酸、ピバリン酸、シクロヘキサニカルボン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等を挙げることができる。

20

【0099】

なお上記▲1▼及び▲2▼に記載したもの以外に、1価アルコールのアルキレンオキサイド付加物をアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ドコサン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、又はフタル酸等の芳香族ジカルボン酸によりエステル化して得られるジエステルを挙げることができる。また、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのアルキレンオキサイドの1~10モル付加物を炭素数3~12の脂肪酸、例えばプロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸等によりエステル化して得られるエステルを挙げることができる。

30

▲3▼その他のポリエステル

その他のポリエステルとしては、フマル酸エステルオリゴマーやヒドロキシピバリン酸エステルが挙げられる。

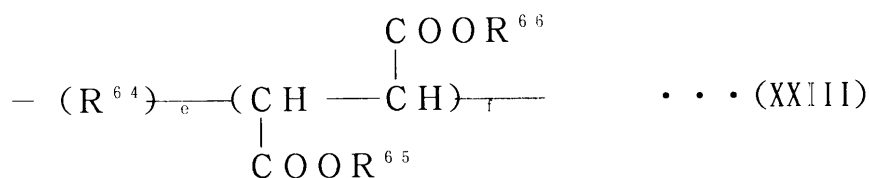
【0100】

フマル酸エステルオリゴマーは、フマル酸エステルの単独重合体またはフマル酸エステルと不飽和脂肪族炭化水素との共重合体であり、下記式(XXIII)

40

【0101】

【化25】



50

【0102】

(式中、 R^{64} はアルキレン基、置換アルキレン基又はアルキレンオキシド基、 R^{65} 、 R^{66} は炭素数1～9のアルキル基、アリル基又は末端置換もしくは未置換ポリアルキレンオキシド基を示し、それらはたがいにもよく異なってもよい。 e は0以上、 f は1以上の整数を示し、 R^{64} は全体の50モル%以下である。)

で表される。具体的には、ジエチルフマレートのエステルオリゴマー、ジブチルフマレートのエステルオリゴマー等を挙げることができる。

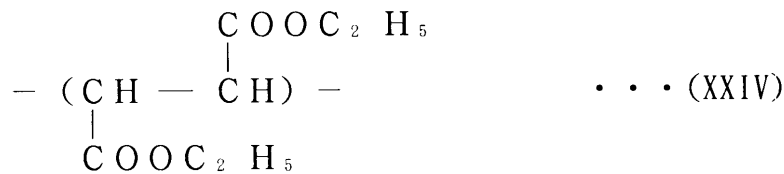
【0103】

なお、上記式(XIX)における両末端は重合反応に際して使用される重合開始残基であり、記載を省略した。

また、下記構造式(XXIV)

【0104】

【化26】



【0105】

で表される構造単位を1～50モル%及び下記一般式(XXV)

【0106】

【化27】



【0107】

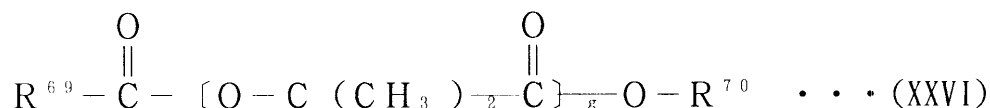
(式中、 R^{67} 及び R^{68} はそれぞれ炭素数3～8のアルキル基を示し、それらは同一でも異なってもよい。)で表される構造単位を50～99モル%含むフマル酸アルキルエステル共重合体を挙げることができる。

【0108】

ヒドロキシピバリン酸エステルとしては、一般式(XXVI)

【0109】

【化28】



【0110】

(式中、 R^{69} 及び R^{70} は炭素数2～10のアルキル基、 g は1～5の整数を示す。)で表されるものを挙げることができる。

2-7 炭酸エステル

本発明の基油として好ましく用いられる炭酸エステルとしては、下記一般式(XXVII)

【0111】

【化29】

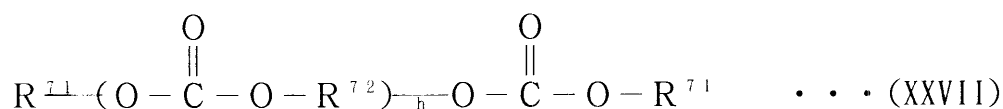
10

20

30

40

50



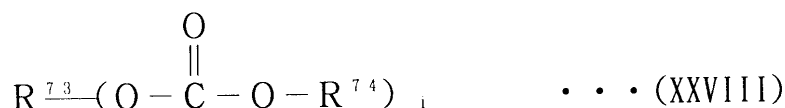
【0112】

(式中、 R^{71} は炭素数2～10のアルキル基、 R^{72} は炭素数2～10のアルキレン基又はシクロアルキレン基、 h は1～4の整数を示す。)で表される化合物、又は下記一般式(XVIII)

10

【0113】

【化30】



【0114】

(式中、 R^{73} は炭素数2～6の水酸基を有する多価アルコール残基、 R^{74} は炭素数2～10のアルキル基、 i は2～6の整数を示す。)で表される化合物を挙げることができる。上記の炭酸エステルは、ジメチルカーボネートとアルコール類を塩基性触媒の存在下でのエステル交換反応により調製される。

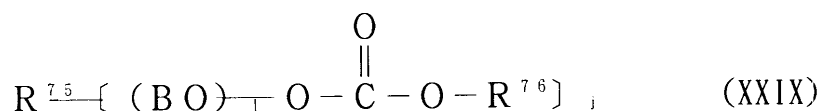
20

【0115】

また、下記一般式(XXIX)

【0116】

【化31】



30

【0117】

(式中、 R^{75} は炭素数1～10のアルキル基、 R^{76} は炭素数2～10のアルキル基を示し、 j は2～10の整数、 l は2～100の整数を示し、 $-BO-$ は $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、又は $-CH_2-CH_2-O-$ を示す。)で表される化合物も使用できる。この炭酸エステルは、例えば炭酸とアルキレンオキシドとを反応させて得られるものであるが、そのアルキレンオキシドの付加形態は、エチレンオキシド単独又はプロピレンオキシド単独でもよく、混合体でもよい。

40

【0118】

本発明においては、上記の基油のいずれを用いても好ましい効果を発揮するが、冷凍機油の基油としては、例えば、2-4～2-7に記載の基油が冷媒との相溶性が高いため好ましい場合があり、他の設備機械などの潤滑油については、例えば2-1～2-3に記載の基油が好ましい場合がある。

【0119】

また、本発明の基油として、上記の基油を1種であっても、2種以上混合して使用してもよい。例えば、2-1～2-3の基油を2種以上混合し、あるいは、2-4～2-7の基油を2種以上混合してもよい。

3. その他の配合剤

50

3-1 カルボン酸の金属塩

次に、本発明の潤滑油組成物に含有させてもよい配合剤としてカルボン酸の金属塩が挙げられる。このカルボン酸の金属塩としては、好ましくは炭素数3～60のカルボン酸、さらには炭素数3～30、特に12～30の脂肪酸の金属塩である。また、前記脂肪酸のダイマー酸やトリマー酸並びに炭素数3～30のジカルボン酸の金属塩を挙げることができる。これらのうち炭素数12～30の脂肪酸及び炭素数3～30のジカルボン酸の金属塩が特に好ましい。

【0120】

一方、金属塩の金属はアルカリ金属又はアルカリ土類金属が好ましく、特にアルカリ金属が最適である。

10

上記カルボン酸の金属塩を構成するカルボン酸としては、各種のものが有り、例えば、脂肪族飽和モノカルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族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、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飽和酸、あるいはイソペンタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルブタン酸、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-プロピル-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、不飽和カルボン酸としては、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、ナフテン酸などの脂環式脂肪酸を用いることもできる。上記のカルボン酸は2種以上組み合わせて用いてもよい。

20

【0121】

カルボン酸の金属塩を構成する金属も特に制限なく各種のものが挙げられる。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、アルミニウムなどを挙げることができる。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、特にアルカリ金属が最適である。上記カルボン酸1種あたりに化合される金属は1種に限らず2種以上であってもよい。

30

【0122】

本発明の冷凍機油組成物において、上記カルボン酸の金属塩の配合量は0.001～5重量％、特に0.005～3重量％が好ましい。0.001重量％未満の場合、耐摩耗が充分でなく、5重量％を超えると安定性を低下させることがあるので好ましくない。

【0123】

本発明の組成物を製造する方法は、上記基油に上記カルボン酸の金属塩を配合すればよく、様々な方法によることができる。しかし、基油に対するカルボン酸の金属塩の溶解性を向上させるために、以下の方法で組成物を製造することが有効である。まず、カルボン酸の金属塩を予め溶解させておくため、溶媒にカルボン酸と水酸化アルカリとを投入して、室温あるいは加温下で反応させて、カルボン酸の金属塩を溶媒に溶解あるいは分散した状態を形成する。次に、上記溶媒に溶解、分散しているカルボン酸の金属塩をそのまま基油に配合し、混合、分散する。このように、カルボン酸の金属塩を予め溶媒に溶解あるいは分散させ、しかる後に、基油に上記金属塩溶液あるいは分散液を配合することにより、効率よく目的の組成物を製造することができる。

40

【0124】

ここに用いる溶媒には、種々のものが有り、例えば、一価アルコール類としてはn-ブ

50

チルアルコール；i s o－ブチルアルコール；s e c－ブチルアルコール；t－ブチルアルコール；n－アミルアルコール；i s o－アミルアルコール；s e c－アミルアルコール；n－ヘキシルアルコール；メチルアミルアルコール；エチルブチルアルコール；ヘプチルアルコール；n－オクチルアルコール；s e c－オクチルアルコール；2－エチルヘキシルアルコール；i s o－オクチルアルコール；n－ノニルアルコール；2，6－ジメチル－4－ヘプタノール；n－デシルアルコール；シクロヘキサノールなど、グリコール類及び多価アルコール類としてはエチレングリコール；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；プロピレングリコール；ジプロピレングリコール；1，4－ブチレングリコール；2，3－ブチレングリコール；ヘキシレングリコール；オクチレングリコール；グリセリンなど、セロソルブ類としてはエチレングリコールモノメチルエーテル；エチレングリコールエチルエーテル；エチレングリコールジエチルエーテル；エチレングリコールブチルエーテル；エチレングリコールジブチルエーテル；エチレングリコールフェニルエーテル；エチレングリコールベンジルエーテル；エチレングリコールエチルヘキシルエーテル；ジエチレングリコールエチルエーテル；ジエチレングリコールジエチルエーテル；ジエチレングリコールブチルエーテル；ジエチレングリコールジブチルエーテル；プロピレングリコールメチルエーテル；プロピレングリコールエチルエーテル；プロピレングリコールブチルエーテル；ジプロピレングリコールメチルエーテル；ジプロピレングリコールエチルエーテル；トリプロピレングリコールメチルエーテル；テトラエチレングリコールジメチルエーテル；テトラエチレングリコールジブチルエーテルなどが挙げられる。さらに、クラウンエーテル類としてはベンゾ－15－クラウン－5、ベンゾ－12－クラウン－4、ベンゾ－18－クラウン－6、ジベンゾ－18－クラウン－6など、ケトン類としてはエチルブチルケトン、ジプロピルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジイソブチルケトンなど、脂肪酸類としては前記炭素数3～30の脂肪酸などが挙げられる。

【0125】

以上の溶媒に溶解、分散させる上記金属塩の濃度は、特に限定されるものではなく、各状況に応じて適宜選定すればよい。

一般式（I）で表される環状有機リン化合物とともに、カルボン酸の金属塩を含有させると、極圧性などがさらに向上するとともに、冷媒雰囲気下でも安定性が高く、優れた潤滑油を構成する。

3－2 リン系極圧剤

本発明の潤滑油組成物に含有させてもよいリン系極圧剤としては、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を挙げることができる。リン酸エステルとしては、トリアリールホスフェート、トリアルキルホスフェート、トリアルキルアリールホスフェート、トリアリールアルキルホスフェート、トリアルケニルホスフェートなどがあり、具体的には、例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ベンジルジフェニルホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、エチルジブチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、エチルフェニルジフェニルホスフェート、ジエチルフェニルフェニルホスフェート、プロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジプロピルフェニルフェニルホスフェート、トリエチルフェニルホスフェート、トリプロピルフェニルホスフェート、ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルフェニルホスフェート、トリブチルフェニルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリ（2－エチルヘキシル）ホスフェート、トリデシルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリミリスチルホスフェート、トリパルミチルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェートなどを挙げることができる。

【0126】

酸性リン酸エステルとしては、具体的には、例えば2－エチルヘキシルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホ

スフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェートなどを挙げることができる。

【0127】

亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばトリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、トリ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリオレイルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどを挙げることができる。

10

【0128】

酸性亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばジブチル水素ホスファイト、ジラウリル水素ホスファイト、ジオレイル水素ホスファイト、ジステアリル水素ホスファイト、ジフェニル水素ホスファイトなどを挙げることができる。

【0129】

さらに、これらとアミン塩を形成するアミン類としては、例えば一般式(XXX) $R^{77}_s \cdot NH_{3-s} \cdots (XXX)$

（式中、 R^{77} は炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数6～30のアリール基もしくはアラルキル基又は炭素数2～30のヒドロキシアルキル基を示し、sは1, 2又は3を示す。また、 R^{77} が複数ある場合、複数の R^{77} は同一でも異なってもよい。）で表されるモノ置換アミン、ジ置換アミン又はトリ置換アミンが挙げられる。上記一般式(XXX)における R^{77} のうちの炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

20

【0130】

ここで、モノ置換アミンの例としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベンジルアミンなどを挙げることができ、ジ置換アミンの例としては、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジステアリルアミン、ジオレイルアミン、ジベンジルアミン、ステアリル・モノエタノールアミン、デシル・モノエタノールアミン、ヘキシル・モノプロパノールアミン、ベンジル・モノエタノールアミン、フェニル・モノエタノールアミン、トリル・モノプロパノールなどを挙げることができる。また、トリ置換アミンの例としては、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、トリシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリステアリルアミン、トリオレイルアミン、トリベンジルアミン、ジオレイル・モノエタノールアミン、ジラウリル・モノプロパノールアミン、ジオクチル・モノエタノールアミン、ジヘキシル・モノプロパノールアミン、ジブチル・モノプロパノールアミン、オレイル・ジエタノールアミン、ステアリル・ジプロパノールアミン、ラウリル・ジエタノールアミン、オクチル・ジプロパノールアミン、ブチル・ジエタノールアミン、ベンジル・ジエタノールアミン、フェニル・ジエタノールアミン、トリル・ジプロパノールアミン、キシリル・ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどを挙げることができる。

30

40

【0131】

これらのリン系極圧剤の中で、極圧性、摩擦特性などの点からトリクレジルホスフェート、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、ジオレイル水素ホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどが好ましい。

【0132】

本発明においては、上記極圧剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、基油に対して、0.005～5重量%の範囲が好ましい。この量が0.005重量%未満では極圧性や摩擦特性が不足するおそれがあり、また5重量%

50

を超えるとスラッジ発生を促進するおそれがある。

【0133】

一般式（I）で表される環状有機リン化合物とともに、上記リン系極圧剤を含有させると、極圧性などがさらに向上するとともに、冷媒雰囲気下でも安定性が高く、優れた潤滑油を構成する。

3-3 酸捕捉剤

次に、本発明の潤滑油組成物に含有させてもよい捕捉剤は、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サイド、 α -オレフィンオキサイド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物を挙げることができる。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サイド、 α -オレフィンオキサイドが好ましい。

10

【0134】

本発明においては、上記酸捕捉剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、基油に対して、0.005～5重量%の範囲が好ましい。この量が0.005重量%未満ではこれを配合した効果が発揮でないおそがあり、また5重量%を超えるとスラッジ発生要因となるおそれがある。上記酸捕捉剤を含有することにより、安定性が向上し同時に、極圧性などの効果を維持する効果もある。このことは、冷凍機油において特に顕著である。

3-4 酸化防止剤

20

次に、本発明の潤滑油組成物に含有させてもよい酸化防止剤は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、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -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を配合する。特に、フェノール系酸化防止剤が好ましい。上記酸化防止剤を含有することにより、安定性が向上し同時に、極圧性などの効果を維持する効果もある。

【0135】

本発明の潤滑油組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、更に、公知の各種の添加剤、例えば、ベンゾトリアゾールやその誘導体などの銅不活性化剤、シリコン油やフッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。これらの添加剤は、潤滑油組成物中に、0.5～10重量%の量で含有される

30

4. 潤滑油組成物の用途

本発明の潤滑油組成物は、極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性を向上するため、あらゆる潤滑油に有効に使用できる。中でも、過酷な潤滑状態の晒される軸受、歯車の潤滑や、油圧システムなどの設備機械用潤滑油に使用することができる。

【0136】

また、本発明は、種々の冷媒下で安定であり、しかも冷媒下で極圧性、耐焼付き性、耐摩耗性を向上するため、圧縮型冷凍機油として有用である。

本発明においては、圧縮型冷凍機の冷媒が、二酸化炭素冷媒、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン等の炭化水素冷媒、アンモニア冷媒、エーテル系冷媒、1，1，1，2-テトラフルオロエタン（R134a）、ジフルオロメタン（R32）、ペンタフルオロエタン（R125）、1，1，1-トリフルオロエタン（R143a）などで代表されるハイドロフルオロカーボンやフルオロカーボン、さらには、モノクロロフルオロメタン（R22）、モノクロロペンタフルオロエタン（R115）のような塩素化ハイドロフルオロカーボン等のフロン冷媒等を含む冷媒であってもよい。

40

【0137】

ハイドロフルオロカーボンやフルオロカーボン等のフロン冷媒としては、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。混合冷媒の例としては、R32とR125とR134aとの重量比23：25：52の混合物（以下、R407cと称する。

50

）、重量比 25：15：60 の混合物，R32 と R125 との重量比 50：50 の混合物（以下、R410A と称する。）、R32 と R125 との重量比 45：55 の混合物（以下、R410B と称する。）、R125 と R143a と R134a との重量比 44：52：4 の混合物（以下、R404A と称する。）、R125 と R143a との重量比 50：50 の混合物（以下、R507 と称する。）などが挙げられる。

【0138】

また、塩素化ハイドロフルオロカーボン冷媒についても二種以上組み合わせて用いてもよく、例えば R22 と R115 との重量比 49：51 の混合物（以下、R502 と称する。）などがある。

【0139】

本発明の潤滑油組成物を冷凍機油組成物として使用する場合は、冷凍機の潤滑方法において、前記冷媒と冷凍機油組成物の使用量については、冷媒／冷凍機油組成物の重量比で 99／1～10／90 の範囲にあることが好ましい。冷媒の量が上記範囲より少ない場合は冷凍能力の低下が見られ、また上記範囲よりも多い場合は潤滑性能が低下し好ましくない。このような観点から、冷媒／冷凍機油組成物の重量比は、95／5～30／70 の範囲にあることが更に好ましい。

【0140】

本発明の冷凍機油組成物は、種々の冷凍機に使用可能であるが、特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。例えば、本発明の冷凍機油組成物は、例えば添付図 1～3 の各々で示されるような油分離器及び／又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルに適用する場合にもその効果を有効に奏する。通常、圧縮式冷凍サイクルは、圧縮機－凝縮機－膨張弁－蒸発器からなる。また、冷凍機用の潤滑油は、一般に、冷凍機に使用される冷媒と相溶性が良好なものが使用される。しかし、上記の冷凍サイクルで二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いたときに、冷凍機を一般に使用されている冷凍機油で潤滑すると、耐摩耗性が不十分であったり、安定性が不足して長期安定使用ができなかった。特に、電気冷蔵庫や小型エアコンディショナーなどの冷凍サイクルのように、膨張弁としてキャピラリーチューブを使用する場合にこの傾向が著しい。本発明の冷凍機油は、油分離器及び／又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルを二酸化炭素を主成分とする冷媒を使用して運転する場合にも、冷凍機油組成物として有効である。

【0141】

【実施例】

本発明について、更に、実施例を用いて詳細に説明する。

なお、実施例で用いた試験方法は、以下の通りである。

〔極圧性実験〕

A S T M D 2 7 8 3 に準拠し、回転数 1800 r p m、室温で、4 球式耐荷重性実験を行った。最大非焼付き荷重（L N L）と融着荷重（W L）から規定の方法で荷重摩耗指数（L W I）を算出した。この指数が大きい程極圧性、耐荷重性が良好である。

〔安定性実験〕

内容積 120 m l のオートクレーブに試料油 80 g と冷媒ガス 40 g 及び銅、アルミニウム、鉄の金属触媒を加え、系内の水分が 1000 p p m になるように水を添加した。オートクレーブを密閉し 175℃、30 日間保持後、試料油を分析した。

〔冷媒存在下の耐焼付き性、耐摩耗性実験〕

密閉式にしたファレックス摩擦試験で、冷媒雰囲気として摩擦実験を行った。

【0142】

実験条件は次の通りである。

耐焼付き性実験

ピンの材質	A I S I - 3 1 3 5
ブロックの材質	A I S I - 1 1 3 7
油量	3 0 0 m l
冷媒圧	0 . 5 M P a

10

20

30

40

50

回転数 290rpm
 油温 30℃
 馴らし 所定荷重で1分
 耐摩耗性実験

ピンの材質 AISI-3135

ブロックの材質 AISI-1137

油量 300ml

冷媒圧 0.5MPa

回転数 290rpm

油温 50℃

馴らし荷重 1、334N, 但し、実施例7と比較例13につい

ては66

7N

荷重 1334N

試験時間 30分

10

20

〔基油〕

実施例、比較例の実験には、表1に示す基油を用いた。これらの基油には、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを0.5重量%と、 α -オレフィンオキサイド1.5重量%を配合した。

【0143】

【表1】

基 油		40℃の動粘度 (mm ² /s)	100℃の動粘度 (mm ² /s)	粘附指数
MO	ナフテン系油*1	52.91	6.08	32
AB	アルキルベンゼン	34.35	4.49	-30
POE-1	脂族カルボン酸エステル*2	19.01	4.52	158
POE-2	ペンタエリスリトール/2-エチルヘキサン酸 (0.2モル) + 3, 5-トリメチルヘキサン酸 (0.8モル)	60.23	7.68	88
PVE-1	ポリエチルビニルエーテル/ポリイソブチルビニルエーテル (9:1 (モル比)) 共重合体	70.33	8.2	85
PVE-2	ポリエチルビニルエーテル/ポリイソブチルビニルエーテル (8:2 (モル比)) 共重合体	33.74	5.21	76
PAG-1	ポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル	44.43	9.91	206
PAG-2	ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル [EO:PO (モル比) = 1:9]	101.9	20.1	223
PC-1	ポリカーボネート*3	64.59	9.5	126

*1 全酸価0.01mgKOH/g、流動点-35℃、硫黄分0.03重量%
 *2 トリメチロールプロパンと混合脂肪酸 (オクタン酸、デカン酸) とのエステル

*3 下記の化合物 (nは1~10の混合物)



【0144】

〔カルボン酸の金属塩の調整〕

溶媒としてジプロピレングリコール、カルボン酸としてオレイン酸、パルミチン酸又はセバシン酸、水酸化アルカリとして水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムを用いて、この各カルボン酸と各水酸化アルカリと反応させて、それぞれオレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム及びセバシン酸カリウムの30重量%溶液を調製した。

10

20

30

40

50

〔実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 12〕

表 2 に示す組成物について、荷重摩耗指数（LWI）を測定した。その結果を表 2 に示した。なお、表 2 の TCP は、トリクレジルフォスフェイト、DOHP は、ジオレイルハイドロゲンフォスファイトを表す。

【0145】

【表 2】

	組成				荷重摩耗指数 (N)
	基油	環状有機リン化合物*4	TCP	DOHP	
実施例 1	MO	0.05			266
比較例 1	MO		0.5		233
比較例 2	MO			0.5	255
実施例 2	AB	0.05			222
比較例 3	AB		0.5		201
比較例 4	AB			0.5	198
実施例 3	POE-1	0.05			175
比較例 5	POE-1		0.5		105
比較例 6	POE-1			0.5	94
実施例 4	PVE-1	0.05			445
比較例 7	PVE-1		0.5		355
比較例 8	PVE-1			0.5	362
実施例 5	PVE-1	0.05			492
比較例 9	PVE-1		0.5		387
比較例 10	PVE-1			0.5	388
実施例 6	PVE-1	0.05			467
比較例 11	PVE-1		0.5		377
比較例 12	PVE-1			0.5	368

*4 ; 9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド(一般式(II)の化合物)

【0146】

〔実施例 7 ～ 13、比較例 13 ～ 19〕

表 3 に示す組成物について、表 4 に示す冷媒下で安定性実験、耐焼付き性実験及び、耐摩耗性実験を行った。結果を表 4 に示した。

【0147】

なお、表 3 のリン系極圧剤は以下の化合物を表す。

TCP : トリクレジルフォスフェイト

TNP : トリスノニルフェニルフォスファイト

DOHP : ジオレイルハイドロゲンフォスファイト

【0148】

【表 3】

	組 成 物			
	基油	環状有機リン化合物*4	カルボン酸金属塩 (重量%)	リン系滅虫剤 (重量%)
実施例7	MO	0.01	—	TCP (1.0)
実施例8	PVE-1	0.05	—	TNP (1.0)
実施例9	PVE-2	0.01	オレイン酸カリウム (0.5)	TCP (1.0)
実施例10	PAG-1	0.05	オレイン酸カリウム (1.0)	TCP (1.0)
実施例11	PAG-2	0.02	セバシン酸カリウム (0.5)	DOHP (1.0)
実施例12	POE-2	0.05	—	TCP (1.0)
実施例13	PC-1	0.05	—	TCP (1.0)
比較例13	MO	—	—	TCP (1.0)
比較例14	PVE-1	—	—	TNP (1.0)
比較例15	PVE-2	—	オレイン酸カリウム (0.5)	TCP (1.0)
比較例16	PAG-1	—	オレイン酸カリウム (1.0)	TCP (1.0)
比較例17	PAG-2	—	セバシン酸カリウム (0.5)	DOHP (1.0)
比較例18	POE-2	—	—	TCP (1.0)
比較例19	PC-1	—	—	TCP (1.0)

*4 ; 表2と同じ

【0149】

【表4】

	冷媒	安定性実験				耐摩耗実験 ピンの摩耗量 (mg)	耐焼付き実験 焼付き荷重 (N)
		油外観	析出物	金属触媒	全酸価 (mg KOH/g)		
実施例 7	R 2 2	良好	なし	変化無し	0. 0 2	2. 0	4 2 7 0
実施例 8	R 4 0 7 c	良好	なし	変化無し	0. 0 1	2. 2	4 1 2 0
実施例 9	R 4 1 0 A	良好	なし	変化無し	0. 0 5	2. 6	3 9 8 0
実施例 1 0	R 1 3 4 a	良好	なし	変化無し	0. 0 6	2. 0	4 9 0 0
実施例 1 1	R 4 0 7 c	良好	なし	変化無し	0. 0 6	1. 8	5 6 8 0
実施例 1 2	R 4 1 0 A	良好	なし	変化無し	0. 0 6	2. 0	5 1 7 0
実施例 1 3	R 4 1 0 A	良好	なし	変化無し	0. 0 7	2. 2	5 0 3 0
比較例 1 3	R 2 2	良好	なし	変化無し	0. 0 1	6. 7	3 0 6 0
比較例 1 4	R 4 0 7 c	良好	なし	変化無し	0. 0 1	1 1. 7	3 2 7 0
比較例 1 5	R 4 1 0 A	良好	なし	変化無し	0. 0 6	1 2. 5	3 1 4 0
比較例 1 6	R 1 3 4 a	良好	なし	変化無し	0. 0 6	1 0. 4	4 2 8 0
比較例 1 7	R 4 0 7 c	良好	なし	変化無し	0. 0 6	9. 2	4 4 2 0
比較例 1 8	R 4 1 0 A	良好	なし	変化無し	0. 0 3	7 5. 3	4 5 3 0
比較例 1 9	R 4 1 0 A	良好	なし	変化無し	0. 0 4	2 5. 6	4 2 5 0

【0150】

【発明の効果】

本発明の環状有機リン化合物を含有する潤滑油組成物は、高い耐焼付き性、耐摩耗性を有し、種々の潤滑油、例えば、軸受油、歯車油、油圧作動油、冷凍機油として有用である。特に、カーエアコン、冷蔵庫、冷凍庫、空調機器、ヒートポンプなどの冷凍、冷暖房設備に使用する冷凍機油として用いた場合、フロン、アンモニア、二酸化炭素、エーテル、炭化水素などの冷媒存在下で、著しい耐焼付き性、耐摩耗性を向上させると同時に、安定性を保つ効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】油分離器及びホットガスラインを有する「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図2】油分離器を有する「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

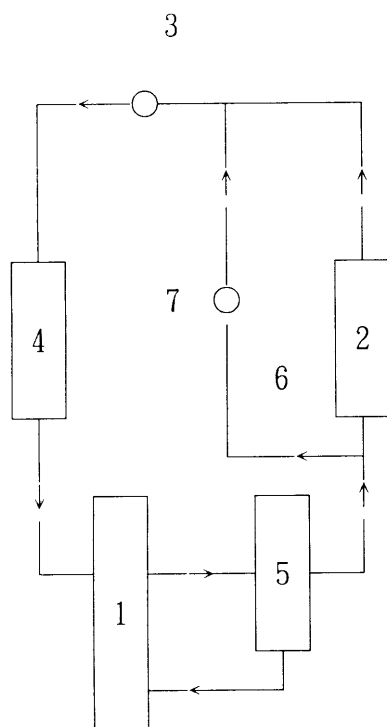
【図3】ホットガスラインを有する「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図 4】「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

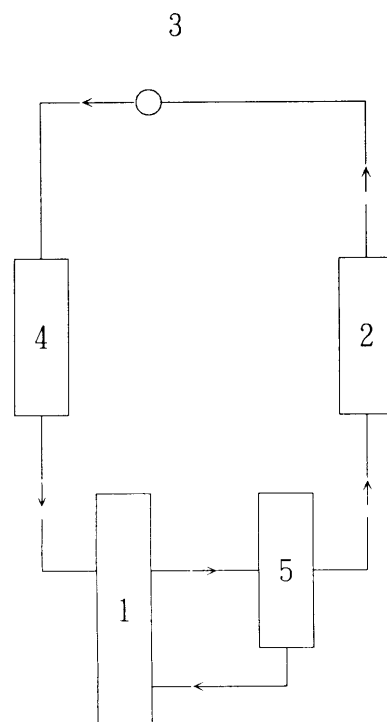
【符号の説明】

- 1：圧縮機
- 2：凝縮器
- 3：膨張弁
- 4：蒸発器
- 5：油分離器
- 6：ホットガスライン
- 7：ホットガスライン用弁

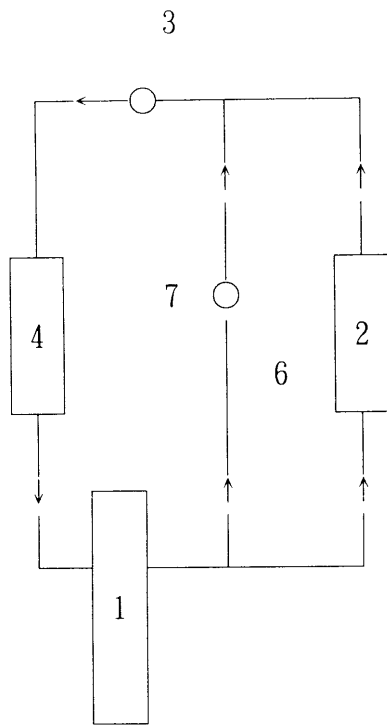
【図 1】



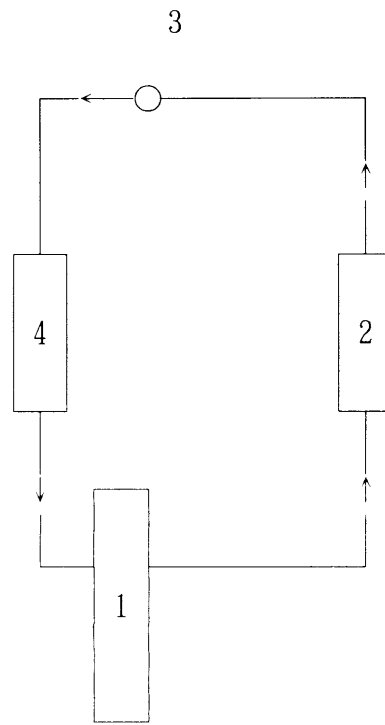
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 M 105/06	(2006.01)	C 1 0 M 105/06
C 1 0 M 105/32	(2006.01)	C 1 0 M 105/32
C 1 0 M 105/48	(2006.01)	C 1 0 M 105/48
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:06
C 1 0 N 40/02	(2006.01)	C 1 0 N 40:02
C 1 0 N 40/04	(2006.01)	C 1 0 N 40:04
C 1 0 N 40/08	(2006.01)	C 1 0 N 40:08
C 1 0 N 40/30	(2006.01)	C 1 0 N 40:30

(56)参考文献 特開平 1 0－0 5 3 7 8 7 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C10M 101/00-177/00
C10N 40/30
CA/REGISTRY(STN)