



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482611 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201080038442. 5

(22) 申请日 2010. 08. 16

(30) 优先权数据

2009-198730 2009. 08. 28 JP

2009-198733 2009. 08. 28 JP

2009-198737 2009. 08. 28 JP

2009-198740 2009. 08. 28 JP

2009-198745 2009. 08. 28 JP

2009-198749 2009. 08. 28 JP

2009-198756 2009. 08. 28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/063810 2010. 08. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/024663 JA 2011. 03. 03

(73) 专利权人 吉坤日矿日石能源株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 泷川克也 下村裕司 齐藤正典

泽田健 大城户武

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C10M 169/04(2006. 01)

C09K 5/04(2006. 01)

C10M 105/18(2006. 01)

C10M 107/24(2006. 01)

C10M 107/34(2006. 01)

C10M 129/18(2006. 01)

C10M 133/04(2006. 01)

C10M 137/08(2006. 01)

C10N 30/06(2006. 01)

C10N 30/08(2006. 01)

C10N 30/10(2006. 01)

C10N 40/30(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2009/101872 A1, 2009. 08. 20, 权利要求
2 以及说明书第 13、43、44、46、47 段.

W0 2009/101873 A1, 2009. 08. 20, 权利要求
1-10 以及说明书第 12、61、64、65 段.

W0 2009/066722 A1, 2009. 05. 28, 权利要求
1-14 以及说明书第 73、75、76 段.

审查员 刘文军

权利要求书2页 说明书54页

(54) 发明名称

冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物

(57) 摘要

本发明的冷冻机用工作流体组合物含有含醚系化合物的基础油, 酸式磷酸酯的胺盐, 选自由胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物组成的组中的至少 1 种, 不饱和氟代烃制冷剂。另外, 本发明的冷冻机油与不饱和氟代烃制冷剂一同使用, 该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油, 酸式磷酸酯的胺盐, 选自由胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物组成的组中的至少 1 种。

1. 一种冷冻机用工作流体组合物,其含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,所述冷冻机油含有:

含聚亚烷基二醇的基础油,所述聚亚烷基二醇的含量以冷冻机油总量为基准计为 50 质量%以上,

以冷冻机油总量为基准计为 0.01 质量%~5.0 质量%的酸式磷酸酯的胺盐,

以冷冻机油总量为基准计为 0.001 质量%~1.0 质量%的选自自由苯并三唑及其衍生物组成的组中的至少 1 种金属减活剂。

2. 根据权利要求 1 所述的冷冻机用工作流体组合物,

其含有冷冻机油和所述不饱和氟代烃制冷剂,

所述冷冻机油含有:所述含聚亚烷基二醇的基础油、所述酸式磷酸酯的胺盐、所述金属减活剂,所述酸式磷酸酯的胺盐的含量以所述冷冻机油总量为基准计为 0.01 质量%以上且小于 400 质量 ppm。

3. 根据权利要求 1 所述的冷冻机用工作流体组合物,其含有冷冻机油和所述不饱和氟代烃制冷剂,

所述冷冻机油含有:所述含聚亚烷基二醇的基础油、所述酸式磷酸酯的胺盐、所述金属减活剂,

所述酸式磷酸酯的胺盐的含量以所述冷冻机油总量为基准计为 400 质量 ppm 以上。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的冷冻机用工作流体组合物,其中,作为所述不饱和和氟代烃制冷剂,含有选自 1,2,3,3,3-五氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、1,2,3,3-四氟丙烯及 3,3,3-三氟丙烯中的至少 1 种。

5. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的冷冻机用工作流体组合物,其进一步含有选自饱和氢氟烃、碳原子数 3~5 的烃、二甲醚、二氧化碳、双(三氟甲基)硫醚及三氟碘甲烷制冷剂中的至少 1 种。

6. 根据权利要求 4 所述的冷冻机用工作流体组合物,其进一步含有选自饱和氢氟烃、碳原子数 3~5 的烃、二甲醚、二氧化碳、双(三氟甲基)硫醚及三氟碘甲烷制冷剂中的至少 1 种。

7. 根据权利要求 5 所述的冷冻机用工作流体组合物,其中,所述不饱和氟代烃制冷剂为选自 1,2,3,3,3-五氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、1,2,3,3-四氟丙烯及 3,3,3-三氟丙烯中的至少 1 种,所述饱和氢氟烃为选自二氟甲烷、五氟乙烷、1,1,2,2-四氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1-二氟乙烷、氟乙烷、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷及 1,1,1,3,3-五氟丁烷中的至少 1 种,所述碳原子数 3~5 的烃为选自丙烷、正丁烷、异丁烷、2-甲基丁烷及正戊烷中的至少 1 种。

8. 一种冷冻机油,其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,

该冷冻机油含有:

含聚亚烷基二醇的基础油,所述聚亚烷基二醇的含量以冷冻机油总量为基准计为 50 质量%以上,

以冷冻机油总量为基准计为 0.01 质量%~5.0 质量%的酸式磷酸酯的胺盐,

以冷冻机油总量为基准计为 0.001 质量%~1.0 质量%的选自自由苯并三唑及其衍生物

组成的组中的至少 1 种金属减活剂。

9. 根据权利要求 8 所述的冷冻机油, 其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,

该冷冻机油含有: 所述含聚亚烷基二醇的基础油、所述酸式磷酸酯的胺盐、所述金属减活剂,

所述酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为 0.01 质量% 以上且小于 400 质量 ppm。

10. 根据权利要求 8 所述的冷冻机油, 其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,

该冷冻机油含有: 所述含聚亚烷基二醇的基础油、所述酸式磷酸酯的胺盐、所述金属减活剂, 所述酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为 400 质量 ppm 以上。

冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物。

背景技术

[0002] 由于近年的臭氧层破坏的问题,以往用作冷冻机器的制冷剂的 CFC(氯氟烃)及 HCFC(氢氯氟烃)成为限制的对象,正在使用 HFC(氢氟烃)代替它们作为制冷剂。

[0003] 将 CFC、HCFC 作为制冷剂的情况下,作为冷冻机油优选使用矿物油、烷基苯等烃油,但是若更换制冷剂则在共存下使用的冷冻机油在与制冷剂的相容性、润滑性、制冷剂溶解时的粘度、热-化学稳定性等方面显示出预料不到的变化,因此需要根据各制冷剂来开发冷冻机油。因此,作为 HFC 制冷剂用冷冻机油,例如开发了聚亚烷基二醇(参照专利文献 1)、酯(参照专利文献 2)、碳酸酯(参照专利文献 3)、聚乙烯基醚(参照专利文献 4)等。

[0004] HFC 制冷剂中,标准性地用作汽车空调用制冷剂的 HFC-134a 的臭氧破坏系数(ODP)为零但是地球温室化系数(GWP)高,因此在欧洲成为限制的对象。因此,开发代替 HFC-134a 的制冷剂成为当务之急。

[0005] 这样的背景下,作为代替 HFC-134a 的制冷剂,提出了使用不饱和氟代烃类的制冷剂,该制冷剂的 ODP 及 GWP 这两个系数都非常小,具有不燃性,且作为制冷剂性能尺度的热力学特性与 HFC-134a 大致相同或在其之上。此外,还提出了使用不饱和氟代烃与饱和氢氟烃、碳原子数 3~5 的饱和烃、二甲醚、二氧化碳、双(三氟甲基)硫醚或三氟碘甲烷的混合制冷剂(参照专利文献 5)。

[0006] 另外,作为可与不饱和氟代烃制冷剂或者不饱和氟代烃与饱和氢氟烃、碳原子数 3~5 的饱和烃、二甲醚、二氧化碳、双(三氟甲基)硫醚或三氟碘甲烷的混合制冷剂一同使用的冷冻机油,提出了使用矿物油、烷基苯类、聚 α 烯烃类、聚亚烷基二醇类、单酯类、二酯类、多元醇酯类、苯二甲酸酯类、烷基醚类、酮类、碳酸酯类、聚乙烯基醚类等的冷冻机油(参照专利文献 5~7)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1:日本特开平 02-242888 号公报

[0010] 专利文献 2:日本特开平 03-200895 号公报

[0011] 专利文献 3:日本特开平 03-217495 号公报

[0012] 专利文献 4:日本特开平 06-128578 号公报

[0013] 专利文献 5:国际公开 W02006/094303 号小册子

[0014] 专利文献 6:日本特表 2006-512426 号公报

[0015] 专利文献 7:国际公开 W02005/103190 号小册子

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 如上述专利文献 5、6、7 中记载的那样,可认为在使用不饱和氟代烃制冷剂的冷冻系统中,可以应用:CFC、HCFC 中使用的矿物油、烷基苯等烃类,HFC 中使用的聚亚烷基二醇、多元醇酯、聚乙烯基醚等冷冻机油中的任一种。然而根据本发明人等的研究判明:仅将这些以往的冷冻机油直接转用于该系统,无法以高水准来实现各种要求性能。特别是在聚亚烷基二醇、聚乙烯基醚这样的醚系冷冻机油的情况下,在不饱和氟代烃制冷剂存在下有制冷剂、冷冻机油裂化并且引发系统的不良现象的可能性。另外判明:为了提高耐磨性而配混了一直以来通常使用的抗磨剂的情况下,在不饱和氟代烃制冷剂存在下的稳定性进一步恶化。

[0018] 本发明鉴于这样的实情而开发,其目的在于提供能够在使用不饱和氟代烃制冷剂的冷冻系统中以高水准兼顾在不饱和氟代烃制冷剂存在下的稳定性及耐磨性的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 为了解决上述课题,本发明提供一种冷冻机用工作流体组合物,其含有:含醚系化合物的基础油,酸式磷酸酯的胺盐,选自由胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物组成的组中的至少 1 种,不饱和氟代烃制冷剂。

[0021] 另外,本发明提供一种冷冻机油,其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有:含醚系化合物的基础油,酸式磷酸酯的胺盐,选自由胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物组成的组中的至少 1 种。

[0022] 作为本发明的冷冻机用工作流体组合物的优选方案,可列举出下述 (1) ~ (7) 所示的冷冻机用工作流体组合物。

[0023] (1) 一种冷冻机用工作流体组合物,其含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂和不饱和氟代烃制冷剂。

[0024] (2) 一种冷冻机用工作流体组合物,其含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、金属减活剂和不饱和氟代烃制冷剂。

[0025] (3) 一种冷冻机用工作流体组合物,其含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,所述冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为大于 0 质量 ppm 且小于 400 质量 ppm。

[0026] (4) 一种冷冻机用工作流体组合物,其含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为 400 质量 ppm 以上。

[0027] (5) 一种冷冻机用工作流体组合物,其含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为大于 0 质量 ppm 且小于 400 质量 ppm。

[0028] (6) 一种冷冻机用工作流体组合物,其含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物的,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为 400 质量 ppm 以上。

[0029] (7) 一种冷冻机用工作流体组合物,其含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油及脂环式环氧化合物并且其含水量为 300 ~ 10000 质量

ppm。

[0030] 另外,作为本发明的冷冻机油的优选方案,可列举出下述(8)~(14)所示的冷冻机油。

[0031] (8)一种冷冻机油,其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐和胺系抗氧化剂。

[0032] (9)一种冷冻机油,其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐和金属减活剂。

[0033] (10)一种冷冻机油,其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为大于0质量ppm且小于400质量ppm。

[0034] (11)一种冷冻机油,其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为400质量ppm以上。

[0035] (12)一种冷冻机油,其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为大于0质量ppm且小于400质量ppm。

[0036] (13)一种冷冻机油,其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为400质量ppm以上。

[0037] (14)一种冷冻机油,其与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油及脂环式环氧化合物,并且其含水量为300~10000质量ppm。

[0038] 就本发明的冷冻机用流体工作流体组合物而言,作为不饱和氟代烃制冷剂,优选含有选自1,2,3,3,3-五氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、1,2,3,3-四氟丙烯及3,3,3-三氟丙烯中的至少1种。

[0039] 另外,本发明的冷冻机用工作流体组合物可单独使用不饱和氟代烃制冷剂中的至少1种(以下称为“制冷剂(A)”),也可进一步含有选自饱和氢氟烃、碳原子数3~5的烃、二甲醚、二氧化碳、双(三氟甲基)硫醚及三氟碘甲烷制冷剂中的至少1种(以下称为“制冷剂(B)”)。

[0040] 进一步,在制冷剂(A)与制冷剂(B)的混合制冷剂中,作为不饱和氟代烃制冷剂,优选选自1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye)、1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、1,2,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ye)及3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)中的至少1种;

[0041] 作为饱和氢氟烃,优选选自二氟甲烷(HFC-32)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、氟乙烷(HFC-161)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)及1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)中的至少1种;

[0042] 作为碳原子数3~5的烃,优选为选自丙烷、正丁烷、异丁烷、2-甲基丁烷及正戊烷中的至少1种。

[0043] 发明的效果

[0044] 如以上所述,本发明提供可在使用不饱和氟代烃制冷剂的冷冻系统中以高水准兼顾在不饱和氟代烃存在下的稳定性及耐磨性的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物。

具体实施方式

[0045] 以下对本发明的优选实施方式进行详细说明。

[0046] 本发明的第 1 实施方式的冷冻机油与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有:含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐和胺系抗氧化剂。另外,第 1 实施方式的冷冻机用工作流体组合物含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂和不饱和氟代烃制冷剂。此处,第 1 实施方式的冷冻机用工作流体组合物包括含有第 1 实施方式的冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂的方案。

[0047] 另外,本发明的第 2 实施方式的冷冻机油与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,且该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐和金属减活剂。另外,第 2 实施方式的冷冻机用工作流体组合物含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、金属减活剂和不饱和氟代烃制冷剂。此处,第 2 实施方式的冷冻机用工作流体组合物包括含有第 2 实施方式的冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂的方案。

[0048] 另外,本发明的第 3 实施方式的冷冻机油与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为大于 0 质量 ppm 且小于 400 质量 ppm。另外,第 3 实施方式的冷冻机用工作流体组合物含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为大于 0 质量 ppm 且小于 400 质量 ppm。此处,第 3 实施方式的冷冻机用工作流体组合物包括含有第 3 实施方式的冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂的方案。

[0049] 另外,本发明的第 4 实施方式的冷冻机油与不饱和烃系制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为 400 质量 ppm 以上。另外,第 4 实施方式的冷冻机用工作流体组合物含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为 400 质量 ppm 以上。此处,第 4 实施方式的冷冻机用工作流体组合物包括含有第 4 实施方式的冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂的方案。

[0050] 另外,本发明的第 5 实施方式的冷冻机油与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为大于 0 质量 ppm 且小于 400 质量 ppm。另外,第 5 实施方式的冷冻机用工作流体组合物含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为大于 0 质量 ppm 且小于 400 质量 ppm。此处,第 5 实施方式的冷冻机用工作流体组合物包括含有第 5 实施方式的冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂的方案。

[0051] 另外,本发明的第6实施方式的冷冻机油与不饱和氟代烃一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为400质量ppm以上。另外,第6实施方式的冷冻机用工作流体组合物含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油、酸式磷酸酯的胺盐、胺系抗氧化剂、金属减活剂及脂环式环氧化合物,酸式磷酸酯的胺盐的含量以冷冻机油总量为基准计为400质量ppm以上。此处,第6实施方式的冷冻机用工作流体组合物包括含有第6实施方式的冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂的方案。

[0052] 另外,本发明的第7实施方式的冷冻机油与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油及脂环式环氧化合物并且其含水量为300~10000质量ppm。另外,第7实施方式的冷冻机用工作流体组合物含有冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂,该冷冻机油含有含醚系化合物的基础油及脂环式环氧化合物并且其含水量为300~10000质量ppm。此处,第7实施方式的冷冻机用工作流体组合物包括含有第7实施方式的冷冻机油和不饱和氟代烃制冷剂的方案。

[0053] 以下,对第1实施方式~第7实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物中所含的成分进行详述。

[0054] 第1实施方式~第7实施方式中,作为构成基础油的醚系化合物,只要是在分子中具有一个以上醚键的化合物则没有特别限制。具体可列举出聚亚烷基二醇、聚乙烯基醚、聚苯醚、全氟醚等,其中优选使用聚亚烷基二醇及聚乙烯基醚。

[0055] 作为聚亚烷基二醇,例如可列举出由下述通式(1)表示的化合物。

[0056]
$$R^1-[(OR^2)_f-OR^3]_g \quad (1)$$

[0057] [式(1)中, R^1 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的酰基或具有2~8个羟基的化合物的残基, R^2 表示碳原子数2~4的亚烷基, R^3 表示氢原子、碳原子数1~10的烷基或者碳原子数2~10的酰基, f 表示1~80的整数, g 表示1~8的整数。]

[0058] 在上述通式(1)中,由 R^1 、 R^3 表示的烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一个。该烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~6。烷基的碳原子数大于10时,与工作介质的相容性倾向于降低。

[0059] 另外,由 R^1 、 R^3 表示的酰基的烷基部分可以为直链状、支链状、环状中的任一个。酰基的碳原子数优选为2~10,更优选为2~6。该酰基的碳原子数大于10时,与工作介质的相容性降低,有时会发生相分离。

[0060] 在由 R^1 、 R^3 表示的基团均为烷基的情况下或者均为酰基的情况下,由 R^1 、 R^3 表示的基团可以相同也可不同。进一步, g 为2以上的情况下,同一分子中的多个由 R^1 、 R^3 表示的基团可以相同也可不同。

[0061] 由 R^1 表示的基团为具有2~8个羟基的化合物的残基的情况下,此化合物可以为链状,也可以为环状。

[0062] 由上述通式(1)表示的聚亚烷基二醇之中,优选 R^1 、 R^3 之中的至少一个为烷基(更优选为碳原子数1~4的烷基),特别是从与工作介质的相容性的观点考虑优选为甲基。

[0063] 进一步,从热-化学稳定性的观点考虑,优选 R^1 与 R^3 两者为烷基(更优选为碳原

子数 1 ~ 4 的烷基), 尤其优选两者为甲基。

[0064] 另外, 从制造容易性及成本的观点考虑, 优选 R^1 或者 R^3 中的任一方为烷基 (更优选为碳原子数 1 ~ 4 的烷基) 而另一方为氢原子, 特别优选一方为甲基而另一方为氢原子。

[0065] 上述通式 (1) 中的 R^2 表示碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基, 作为这样的亚烷基, 具体可列举出亚乙基、亚丙基、亚丁基等。另外, 作为由 OR^2 表示的重复单元的氧代亚烷基, 可列举出氧代亚乙基、氧代亚丙基、氧代亚丁基。同一分子中的氧代亚烷基可以相同, 另外也可包含 2 种以上的氧代亚烷基。

[0066] 由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇之中, 从粘度 - 温度特性的观点考虑, 优选包含氧代亚乙基 (EO) 和氧代亚丙基 (PO) 的共聚物, 在这样的情况下, 从烧结负荷、粘度 - 温度特性的观点考虑, 氧代亚乙基在氧代亚乙基与氧代亚丙基的总和中所占的比例 (EO/(PO+EO)) 优选为 0.1 ~ 0.8 的范围, 更优选为 0.3 ~ 0.6 的范围。

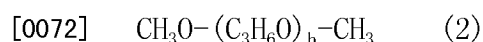
[0067] 另外, 从与工作介质的相容性、吸湿性、热稳定性和氧化稳定性的观点考虑, EO/(PO+EO) 的值优选为 0 ~ 0.5 的范围, 更优选为 0 ~ 0.2 的范围, 最优选为 0 (即环氧丙烷均聚物)。

[0068] 上述通式 (1) 中的 f 表示氧代亚烷基 OR^2 的重复数 (聚合度), 为 1 ~ 80 的整数。另外, g 为 1 ~ 8 的整数。例如 R^1 为烷基或酰基的情况下, g 为 1。 R^1 为具有 2 ~ 8 个羟基的化合物的残基的情况下, g 为该化合物所具有的羟基的数目。

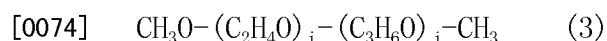
[0069] 另外, f 与 g 的乘积 ($f \times g$) 没有特别限制, 但是为了平衡良好地满足作为前述的冷冻机用润滑油的要求性能, 优选 $f \times g$ 的平均值为 6 ~ 80。

[0070] 由通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇的数均分子量优选为 500 ~ 3000, 进一步优选为 600 ~ 2000, 更优选为 600 ~ 1500, n 优选为使该聚亚烷基二醇的数均分子量满足上述条件那样的数值。聚亚烷基二醇的数均分子量过低的情况下在不饱和氟代烃制冷剂共存下的润滑性变得不充分。另一方面, 数均分子量过高的情况下, 在低温条件下对不饱和氟代烃制冷剂显示相容性的组成范围变窄, 容易引起制冷剂压缩机的润滑不良、蒸发器中的热交换的阻碍。另外, 由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇的重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 优选为 1.00 ~ 1.20 以下。 M_w/M_n 大于 1.20 时, 不饱和氟代烃制冷剂与冷冻机油的相容性倾向于变得不充分。

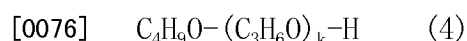
[0071] 上述聚亚烷基二醇之中, 从经济性及前述的效果的观点考虑, 优选由下述通式 (2) 表示的聚丙二醇二甲基醚及由下述通式 (3) 表示的聚乙二醇聚丙二醇二甲基醚, 另外从经济性等的观点考虑, 优选由下述通式 (4) 表示的聚丙二醇单丁醚, 进一步优选由下述通式 (5) 表示的聚丙二醇单甲醚、由下述通式 (6) 表示的聚乙二醇聚丙二醇单甲醚、由下述通式 (7) 表示的聚乙二醇聚丙二醇单丁醚及由下述通式 (8) 表示的聚丙二醇二乙酸酯。



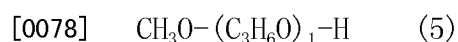
[0073] (式中, h 表示 6 ~ 80 的数值。)



[0075] (式中, i 及 j 表示分别为 1 以上且 i 与 j 的总和为 6 ~ 80 的数值。)



[0077] (式中, k 表示 6 ~ 80 的数值。)



[0079] (式中, 1 表示 6 ~ 80 的数值。)

[0080] $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{H}$ (6)

[0081] (式中, m 和 n 表示分别为 1 以上且 m 与 n 的总和为 6 ~ 80 的数值。)

[0082] $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{H}$ (7)

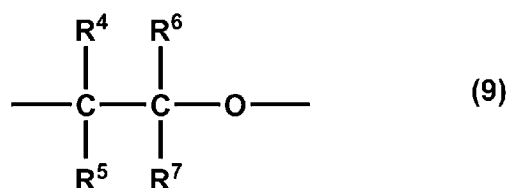
[0083] (式中, m 和 n 表示分别为 1 以上且 m 与 n 的总和为 6 ~ 80 的数值。)

[0084] $\text{CH}_3\text{COO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1-\text{COCH}_3$ (8)

[0085] (式中, 1 表示 6 ~ 80 的数值。)

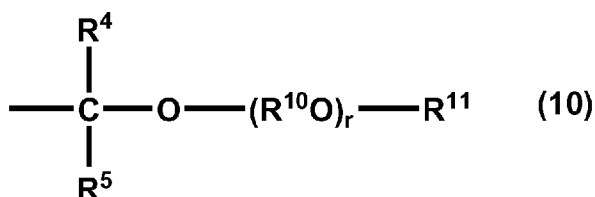
[0086] 另外, 在第 1 实施方式 ~ 第 7 实施方式中, 作为上述聚亚烷基二醇, 可使用具有至少 1 个由通式 (9) 表示的结构单元的聚亚烷基二醇衍生物。

[0087]



[0088] [式 (9) 中, $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 可以相同也可不同, 分别表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的 1 价烃基或者由下述通式 (13) 表示的基团, $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ 中的至少一个为由通式 (13) 表示的基团。]:

[0089]



[0090] [式 (10) 中, R^8 及 R^9 可以相同也可不同, 分别表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的 1 价烃基或者碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基, R^{10} 表示碳原子数 2 ~ 5 的亚烷基、具有烷基作为取代基的总碳原子数 2 ~ 5 的取代亚烷基或者具有烷氧基烷基作为取代基的总碳原子数 4 ~ 10 的取代亚烷基, r 表示 0 ~ 20 的整数, R^{13} 表示碳原子数 1 ~ 10 的 1 价烃基]。

[0091] 上述通式 (9) 中, $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 分别表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的 1 价烃基或者由上述通式 (10) 表示的基团, 但是作为碳原子数 1 ~ 10 的 1 价烃基, 具体可列举出碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷基、碳原子数 2 ~ 10 的直链状或支链状的链烯基、碳原子数 5 ~ 10 的环烷基或者烷基环烷基、碳原子数 6 ~ 10 的芳基或者烷基芳基、碳原子数 7 ~ 10 的芳基烷基等。这些 1 价烃基之中, 优选碳原子数 6 以下的 1 价烃基, 特别优选碳原子数 3 以下的烷基, 具体优选甲基、乙基、正丙基、异丙基。

[0092] 另外, 在上述通式 (10) 中, R^8 及 R^9 分别表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的 1 价烃基或者碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基, 但是它们之中优选为碳原子数 3 以下的烷基或者碳原子数 6 以下的烷氧基烷基。

[0093] 上述通式 (10) 中, R^{10} 表示碳原子数 2 ~ 5 的亚烷基、具有烷基作为取代基的总碳原子数 2 ~ 5 的取代亚烷基或者具有烷氧基烷基作为取代基的总碳原子数 4 ~ 10 的取代亚烷基, 优选为碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基及总碳原子数 6 以下的取代亚乙基。

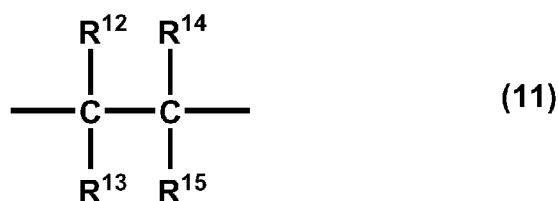
[0094] 上述通式 (10) 中, R^{11} 表示碳原子数 1 ~ 10 的 1 价烃基, 作为该烃基, 具体可列举

出碳原子数 1～10 的直链状或支链状的烷基、碳原子数 2～10 的直链状或支链状的链烯基、碳原子数 5～10 的环烷基或者烷基环烷基、碳原子数 6～10 的芳基或者烷基芳基、碳原子数 7～10 的芳基烷基等。它们之中,优选为碳原子数 6 以下的 1 价烃基,特别优选为碳原子数 3 以下的烷基。

[0095] 上述通式 (9) 中, $R^4 \sim R^7$ 之中的至少 1 个为由上述通式 (10) 表示的基团。特别优选的是, R^4 或 R^6 中的任一个为由上述通式 (10) 表示的基团,且 R^4 或 R^6 中的剩余一个及 R^5 、 R^7 分别为氢原子或者碳原子数 1～10 的 1 价烃基。

[0096] 在本发明中优选使用的具有由上述通式 (9) 表示的结构单元的聚亚烷基二醇可大致划分为如下三种物质:仅由通式 (9) 表示的结构单元形成的均聚物;由通式 (9) 表示且结构不同的 2 种以上的结构单元形成的共聚物;及由通式 (9) 表示的结构单元和其它结构单元(例如下述通式 (11) 表示的结构单元)形成的共聚物。上述均聚物的优选例可列举出:具有 1～200 个由通式 (9) 表示的结构单元 A 并且末端基分别由羟基、碳原子数 1～10 的酰氧基、碳原子数 1～10 的烷氧基或者芳氧基形成的均聚物。

[0097]



[0098] [式 (11) 中, $R^{12} \sim R^{15}$ 可以相同也可不同,分别表示氢原子或者碳原子数 1～3 的烷基。]

[0099] 另一方面,共聚物的优选例可列举出:分别具有 1～200 个由通式 (9) 表示的两种结构单元 A、B,或者具有 1～200 个由通式 (9) 表示的结构单元 A 和 1～200 个由通式 (10) 表示的结构单元 C,并且末端基分别由羟基、碳原子数 1～10 的酰氧基、碳原子数 1～10 的烷氧基或者芳氧基形成的共聚物。

[0100] 这些共聚物可以为:结构单元 A 与结构单元 B(或者结构单元 C) 的交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物或者在结构单元 A 的主链上接枝键合结构单元 B 而得到的接枝共聚物中的任一个聚合形式。

[0101] 聚亚烷基二醇的羟值没有特别限定,为 100mgKOH/g 以下,优选为 50mgKOH/g 以下,进一步优选为 30mgKOH/g 以下,最优选为 10mgKOH/g 以下。

[0102] 由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇可使用以往公知的方法而合成(“アルキレンオキシド重合体(环氧烷烃聚合物)”、柴田满太他,海文堂、平成 2 年 11 月 20 日发行)。例如,在醇 (R^1OH ; R^1 表示与上述通式 (1) 中的 R^1 相同的定义内容) 上加聚 1 种以上的规定的环氧烷,进而将末端羟基进行醚化或酯化,从而可获得由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇。予以说明,在上述的制造工序中使用不同的 2 种以上的环氧烷的情况下,所获得的聚亚烷基二醇可以为无规共聚物、嵌段共聚物中的任一个,但是考虑到倾向于氧化稳定性更优异,则优选嵌段共聚物,考虑到倾向于低温流动性更优异,则优选无规共聚物。

[0103] 由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇在 100℃ 下的运动粘度优选为 5～20mm²/s,优选为 6～18mm²/s,更优选为 7～16mm²/s,进一步优选为 8～15mm²/s,最优选为 9～13mm²/s。在 100℃ 的运动粘度小于前述下限值时在制冷剂共存下的润滑性变得不充分,另

一方面,超过前述上限值时,则对制冷剂显示相容性的组成范围变窄,容易引起制冷剂压缩机的润滑不良、蒸发器中的热交换的阻碍。另外,该聚亚烷基二醇在 40℃ 下的运动粘度优选为 $10 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$,更优选为 $20 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。40℃ 下的运动粘度小于 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 时润滑性、压缩机的密闭性倾向于降低,另外,大于 $200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 时,存在有如下倾向:在低温条件下对制冷剂显示相容性的组成范围变窄,容易引起制冷剂压缩机的润滑不良、蒸发器中的热交换的阻碍。

[0104] 另外,由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇的倾点优选为 -10°C 以下,更优选为 $-20 \sim -50^\circ\text{C}$ 。使用倾点为 -10°C 以上的聚亚烷基二醇时,在低温时在制冷剂循环系统内冷冻机油倾向于容易凝固。

[0105] 另外,由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇的制造工序中,存在有环氧丙烷等环氧烷引起副反应而在分子中形成烯丙基等不饱和基团的情况。在聚亚烷基二醇分子中形成不饱和基团时,则容易引发以下现象:聚亚烷基二醇自身的热稳定性降低、生成聚合物而生成淤渣 (sludge),或者抗氧化性 (氧化防止性) 降低而生成过氧化物。特别是,生成过氧化物时,则裂化生成具有羰基的化合物,进而具有羰基的化合物生成淤渣而容易引起毛细管堵塞。

[0106] 因此,作为第 1 实施方式~第 7 实施方式中使用的聚亚烷基二醇,优选源自不饱和基团等的不饱和度低的聚亚烷基二醇,具体优选为 0.04 meq/g 以下,更优选为 0.03 meq/g 以下,最优选为 0.02 meq/g 以下。另外,过氧化物值优选为 10.0 meq/kg 以下,更优选为 5.0 meq/kg 以下,最优选为 1.0 meq/kg 。进而,羰基值优选为 100 重量 ppm 以下,更优选为 50 重量 ppm 以下,最优选为 20 重量 ppm 以下。

[0107] 予以说明,在本发明中所说的不饱和度、过氧化物值及羰基值分别是指通过日本油化学会制定的基准油脂分析试验法测定得到的值。即,本发明的不饱和度是指:使威杰斯-氯化碘溶液 (ICl 醋酸溶液) 与试样进行反应,放置于暗处,其后将过量的 ICl 还原为碘,用硫代硫酸钠滴定碘成分而算出碘值,将此碘值换算为乙烯基当量而得到的值 (meq/g)。本发明的过氧化物值是指:在试样中加入碘化钾,用硫代硫酸钠滴定所生成的游离的碘,将此游离的碘换算为相对于试样 1kg 的毫当量数而得到的值 (meq/kg)。本发明的羰基值是指:使 2,4-二硝基苯基肼作用于试样,产生具有发色性的醌离子,测定此试样在 480nm 处的吸光度,并依据预先以肉桂醛作为标准物质而求出的标准曲线换算为羰基量而得到的值 (重量 ppm)。

[0108] 为了获得不饱和度、过氧化物值及羰基值低的聚亚烷基二醇,使环氧丙烷进行反应时的反应温度优选为 120°C 以下 (更优选为 110°C 以下)。另外,若在制造时使用碱催化剂,则在为了将其去除而使用无机系的吸附剂例如活性炭、活性白土、膨润土、白云石、铝硅酸盐等时,可减小不饱和度。另外,在制造或使用该聚亚烷基二醇时通过极力避免与氧气的接触、或者添加抗氧化剂也可防止过氧化物值或者羰基值的提高。

[0109] 在第 1 实施方式~第 7 实施方式的冷冻机油中,在使用由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇的情况下,即使在仅单独使用了该聚亚烷基二醇的情况下,也可获得以下优异特性:低温流动性、润滑性及稳定性充分高,且具有对不饱和氟代烃制冷剂足够广的相容区域。

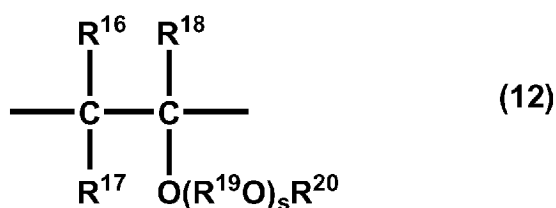
[0110] 另外,第 1 实施方式~第 7 实施方式中也可添加除了由上述通式 (1) 表示的聚亚

烷基二醇以外的基础油、添加剂。予以说明,冷冻机油中的该聚亚烷基二醇的含量只要不损害上述的优异的特性,那么没有特别限制,但是以冷冻机油总量为基准计优选为 50 质量%以上,更优选为 70 质量%以上,进一步优选为 80 质量%以上,特别优选含有 90 质量%以上。由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇的含量小于 50 质量%时,则冷冻机油的润滑性、制冷剂相容性、热-化学稳定性等各种性能中的任一个倾向于变得不充分。

[0111] 第 1 实施方式~第 7 实施方式的冷冻机油中,由上述通式 (1) 表示的聚亚烷基二醇的含量没有特别限制,但是从润滑性、制冷剂相容性、热-化学稳定性、电气绝缘性等各种性能更优异的观点考虑,以冷冻机油总量为基准计优选含有 50 质量%以上,更优选含有 70 质量%以上,进一步更优选含有 80 质量%以上,最优选含有 90 质量%以上。

[0112] 另外,作为第 1 实施方式~第 7 实施方式中使用的聚乙烯基醚,例如可列举出具有由下述通式 (12) 表示的结构单元的聚乙烯基醚系化合物。

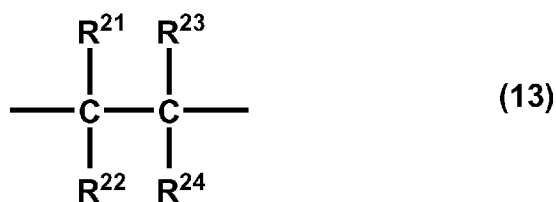
[0113]



[0114] [式 (12) 中, $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{18}$ 可以相同也可不同,分别表示氢原子或者碳原子数 1 ~ 8 的烷基, R^{19} 表示碳原子数 1 ~ 10 的 2 价烷基或者碳原子数 2 ~ 20 的 2 价的含醚键氧的烷基, R^{20} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烷基, s 表示其平均值为 0 ~ 10 的数值, $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{20}$ 的结构单元可以每个相同也可以各自不同,另外由通式 (12) 表示的结构单元具有多个 R^{19}O 时,多个 R^{19}O 可以相同也可不同。]

[0115] 另外,也可使用由具有由上述通式 (12) 表示的结构单元和由下述通式 (13) 表示的结构单元的嵌段共聚物或者无规共聚物形成的聚乙烯基醚系化合物。

[0116]



[0117] [式 (13) 中, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ 可以相同也可不同,分别表示氢原子或者碳原子数 1 ~ 20 的烷基, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ 的结构单元可以每个相同也可以不同。]

[0118] 上述通式 (12) 中的 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{18}$ 分别表示氢原子或者碳原子数 1 ~ 8 的烷基(优选为 1 ~ 4 的烷基),它们可以相互相同也可以不同。作为所述烷基,可列举出烷基、环烷基、芳基、芳基烷基等,但是作为 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ 优选氢原子。

[0119] 另一方面,上述通式 (12) 中的 R^{19} 表示碳原子数 1 ~ 10 (优选为 2 ~ 10) 的 2 价烷基或者碳原子数 2 ~ 20 的 2 价的含醚键氧的烷基。作为碳原子数 1 ~ 10 的 2 价烷基,可列举出 2 价的脂肪族链式烷基、在脂环式烃上具有 2 个结合部位的脂环式烷基、2 价的芳香族烷基、烷基芳香族烷基等。它们之中特别优选碳原子数 2 ~ 4 的脂肪族链式烷基。

[0120] 另外,作为碳原子数 2 ~ 20 的 2 价的含醚键氧的烷基的具体例子,可优选列举出甲氧基亚甲基、甲氧基亚乙基、甲氧基甲基亚乙基、1,1-双甲氧基甲基亚乙基、1,2-双甲氧

基甲基亚乙基、乙氧基甲基亚乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基亚乙基、(1-甲基-2-甲氧基)甲基亚乙基等。予以说明,上述通式(15)中的 s 表示 $R^{19}O$ 的重复数,其平均值为0~10的范围的数值,优选为0~5的范围的数值。同一结构单元内存在多个 $R^{19}O$ 的情况下,多个 $R^{19}O$ 可以相同也可不同。

[0121] 进而,上述通式(12)中的 R^{20} 表示碳原子数1~20的烃基,优选为碳原子数1~10的烃基,但是作为上述烃基,可列举出烷基、环烷基、芳基、芳基烷基等。予以说明, $R^{22} \sim R^{26}$ 的每个结构单元可以相同也可不同。

[0122] 聚乙烯基醚为仅由上述通式(12)表示的结构单元形成的均聚物的情况下,其碳/氧原子数比优选为4.2~7.0的范围。该原子数比小于4.2时吸湿性倾向于变得过高,另外,大于7.0时与工作介质的相容性倾向于降低。

[0123] 在上述通式(13)中, $R^{21} \sim R^{24}$ 可以相同也可不同,分别表示氢原子或者碳原子数1~20的烃基。

[0124] 此处,作为碳原子数1~20的烃基,可列举出上述通式(12)中的 R^{20} 的说明中所例示的烃基。

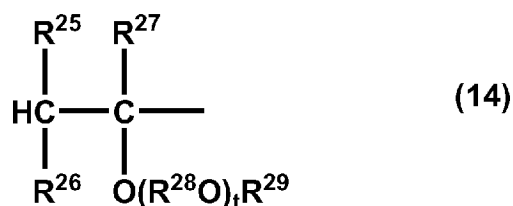
[0125] 予以说明, $R^{21} \sim R^{24}$ 的每个结构单元可以相同也可以各自不同。

[0126] 本发明的聚乙烯基醚为具有由通式(12)表示的结构单元和由通式(13)表示的结构单元的嵌段共聚物或无规共聚物的情况下,其碳/氧原子数比优选为4.2~7.0的范围。该原子数比小于4.2时吸湿性变得过高,另外,大于7.0时与工作介质的相容性倾向于降低。

[0127] 进而,本发明中也可使用:仅由上述通式(12)表示的结构单元形成的均聚物与由上述通式(12)表示的结构单元和上述通式(13)表示的结构单元形成的嵌段共聚物或者无规共聚物的混合物。这些均聚物及共聚物可通过各自对应的乙烯基醚系单体的聚合、及具有对应的烯式双键的烃单体与对应的乙烯基醚系单体的共聚来制造。

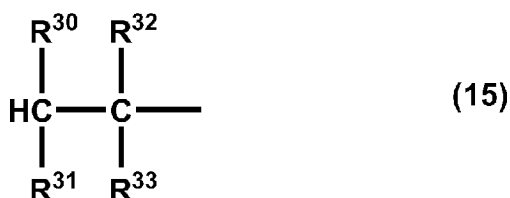
[0128] 作为本发明中使用的聚乙烯基醚,优选其末端结构之中的一端为由下述通式(14)或(15)表示的结构,且另一端具有由下述通式(16)或(17)表示的结构;及其末端的一端由上述通式(14)或(15)表示,且另一端具有由下述通式(18)表示的结构。

[0129]



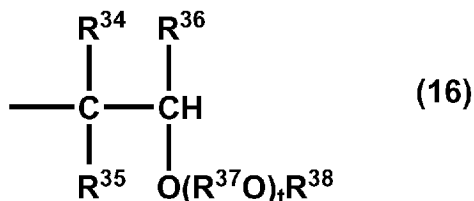
[0130] [式(14)中, $R^{25} \sim R^{27}$ 可以相同也可不同,分别表示氢原子或者碳原子数1~8的烃基, R^{28} 表示碳原子数1~10的2价烃基或者碳原子数2~20的2价的含醚键氧的烃基, R^{29} 表示碳原子数1~20的烃基, t 表示其平均值为0~10的数值,由上述通式(14)表示的末端结构具有多个 $R^{28}O$ 时,多个 $R^{28}O$ 各自可以相同也可以不同。]

[0131]



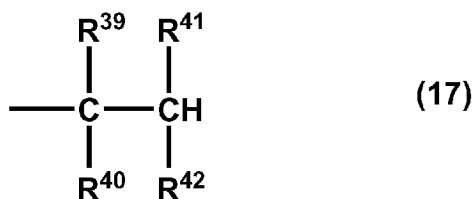
[0132] [式(15)中, $\text{R}^{30} \sim \text{R}^{33}$ 可以相同也可不同, 分别表示氢原子或者碳原子数 1 ~ 20 的烃基。]

[0133]



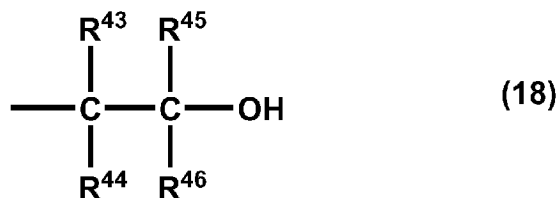
[0134] [式(16)中, $\text{R}^{34} \sim \text{R}^{36}$ 可以相同也可不同, 分别表示氢原子或者碳原子数 1 ~ 8 的烃基, R^{37} 表示碳原子数 1 ~ 10 的 2 价烃基或者碳原子数 2 ~ 20 的 2 价的含醚键氧的烃基, R^{38} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基, t 表示其平均值为 0 ~ 10 的数值, 由上述通式(16)表示的末端结构具有多个 R^{37}O 时, 多个 R^{37}O 各自可以相同也可以不同。]

[0135]



[0136] [式(17)中, $\text{R}^{39} \sim \text{R}^{42}$ 可以相同也可不同, 分别表示氢原子或者碳原子数 1 ~ 20 的烃基。]

[0137]



[0138] [式(18)中, $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{46}$ 可以相同也可不同, 分别表示氢原子或者碳原子数 1 ~ 8 的烃基。]

[0139] 这样的聚乙烯基醚之中, 特别优选以下列举的聚乙烯基醚。

[0140] (i) 一种聚乙烯基醚, 其具有末端的一端由通式(14)或(15)表示并且另一端由通式(16)或(17)表示的结构, 通式(12)中的 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{18}$ 中的任一个均为氢原子, s 为 0 ~ 4 的数值, R^{19} 为碳原子数 2 ~ 4 的 2 价烃基, 且 R^{20} 为碳原子数 1 ~ 20 的烃基;

[0141] (ii) 一种聚乙烯基醚, 其为仅具有由通式(12)表示的结构单元的聚乙烯基醚, 具有其末端的一端由通式(14)表示并且另一端由通式(15)表示的结构, 通式(12)中的 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{18}$ 中的任一个均为氢原子, s 为 0 ~ 4 的数值, R^{19} 为碳原子数 2 ~ 4 的 2 价烃基, 且 R^{20} 为碳原子数 1 ~ 20 的烃基;

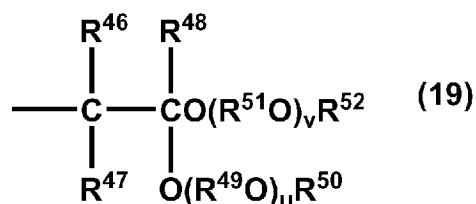
[0142] (iii) 一种聚乙烯基醚, 其具有末端的一端由通式(14)或(15)表示并且另一端

由通式 (16) 表示的结构, 通式 (12) 中的 $R^{16} \sim R^{18}$ 中的任一个均为氢原子, s 为 $0 \sim 4$ 的数值, R^{19} 为碳原子数 $2 \sim 4$ 的 2 价烃基, 且 R^{20} 为碳原子数 $1 \sim 20$ 的烃基;

[0143] (iv) 一种聚乙烯基醚, 其为仅具有由通式 (12) 表示的结构单元的聚乙烯基醚, 具有其末端的一端由通式 (14) 表示并且另一端由通式 (17) 表示的结构, 通式 (12) 中的 $R^{16} \sim R^{18}$ 中的任一个均为氢原子, s 为 $0 \sim 4$ 的数值, R^{19} 为碳原子数 $2 \sim 4$ 的 2 价烃基, 且 R^{20} 为碳原子数 $1 \sim 20$ 的烃基。

[0144] 另外, 在第 1 实施方式~第 7 实施方式中也可使用如下聚乙烯基醚系化合物, 其具有由上述通式 (15) 表示的结构单元, 且具有其末端的一端由通式 (17) 表示且另一端由下述通式 (19) 表示的结构。

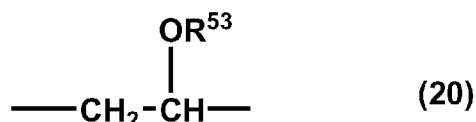
[0145]



[0146] [式 (19) 中, $R^{46} \sim R^{48}$ 可以相同也可不同, 分别表示氢原子或者碳原子数 $1 \sim 8$ 的烃基, R^{49} 及 R^{51} 可以相同也可不同, 分别表示碳原子数 $2 \sim 10$ 的 2 价烃基, R^{50} 及 R^{52} 可以相同也可不同, 分别表示碳原子数 $1 \sim 10$ 的烃基, u 及 v 可以相同也可不同, 其平均值分别表示 $0 \sim 10$ 的数值, 由上述通式 (19) 表示的末端结构具有多个 $R^{49}O$ 或者 $R^{51}O$ 时, 多个 $R^{49}O$ 或者 $R^{51}O$ 可以相同也可不同。]

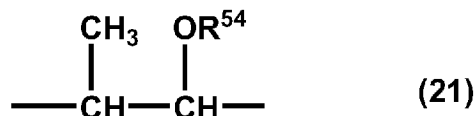
[0147] 进而, 本发明中也可使用由烷基乙烯基醚的均聚物或者共聚物形成的聚乙烯基醚系化合物, 所述烷基乙烯基醚的均聚物或共聚物由下述通式 (20) 或 (21) 表示的结构单元形成、且重均分子量为 $300 \sim 5,000$ 、并且末端的一端具有由下述通式 (22) 或 (23) 表示的结构。

[0148]



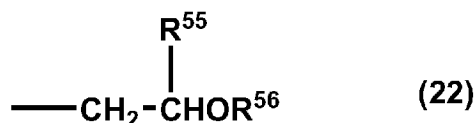
[0149] [式 (20) 中, R^{53} 表示碳原子数 $1 \sim 8$ 的烃基。]

[0150]



[0151] [式 (21) 中, R^{54} 表示碳原子数 $1 \sim 8$ 的烃基。]

[0152]



[0153] [式 (22) 中, R^{55} 表示碳原子数 $1 \sim 3$ 的烷基, R^{56} 表示碳原子数 $1 \sim 8$ 的烃基。]

[0154] $-\text{CH} = \text{CHOR}^{57}$ (23)

[0155] [式 (23) 中, R^{57} 表示碳原子数 $1 \sim 8$ 的烃基。]

[0156] 聚乙烯基醚在 100℃ 下的运动粘度优选为 $5 \sim 20\text{mm}^2/\text{s}$, 优选为 $6 \sim 18\text{mm}^2/\text{s}$, 更优选为 $7 \sim 16\text{mm}^2/\text{s}$, 进一步优选为 $8 \sim 15\text{mm}^2/\text{s}$, 最优选为 $9 \sim 13\text{mm}^2/\text{s}$ 。在 100℃ 的运动粘度小于前述下限值时在制冷剂共存下的润滑性变得不充分, 另一方面, 大于前述上限值, 则对制冷剂显示相容性的组成范围变窄, 容易引起制冷剂压缩机的润滑不良、蒸发器中的热交换的阻碍。另外, 就该聚乙烯基醚在 40℃ 下的运动粘度而言, 40℃ 下的运动粘度优选为 $10 \sim 200\text{mm}^2/\text{s}$, 更优选为 $20 \sim 150\text{mm}^2/\text{s}$ 。40℃ 下的运动粘度小于 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 时润滑性、压缩机的密闭性倾向于降低, 另外, 大于 $200\text{mm}^2/\text{s}$ 时, 在低温条件下对制冷剂显示相容性的组成范围变窄, 倾向于容易引起制冷剂压缩机的润滑不良、蒸发器中的热交换的阻碍。

[0157] 另外, 聚乙烯基醚的倾点优选为 -10°C 以下, 更优选为 $-20 \sim -50^\circ\text{C}$ 。当使用倾点为 -10°C 以上的聚乙烯基醚时, 在低温时在制冷剂循环系统内冷冻机油倾向于容易凝固。

[0158] 另外, 聚乙烯基醚的制造工序中, 存在有引起副反应而在分子中形成烯丙基等不饱和基团的情况。在聚乙烯基醚分子中形成不饱和基团时, 则容易引发以下现象: 聚乙烯基醚自身的热稳定性降低、生成聚合物而生成淤渣, 或者抗氧化性(氧化防止性)降低而生成过氧化物。特别是, 生成过氧化物时, 则裂化而生成具有羰基的化合物, 具有羰基的化合物进一步生成淤渣从而容易引起毛细管堵塞。

[0159] 因此, 作为聚乙烯基醚, 优选源自不饱和基团等的不饱和度低的聚乙烯基醚, 具体优选为 0.04meq/g 以下, 更优选为 0.03meq/g 以下, 最优选为 0.02meq/g 以下。另外, 过氧化物值优选为 10.0meq/kg 以下, 更优选为 5.0meq/kg 以下, 最优选为 1.0meq/kg 。进一步, 羰基值优选为 100 重量 ppm 以下, 更优选为 50 重量 ppm 以下, 最优选为 20 重量 ppm 以下。

[0160] 另外, 聚乙烯基醚的羟值没有特别限定, 为 10mgKOH/g , 优选为 5mgKOH/g , 进一步优选为 3mgKOH/g 。

[0161] 第 1 实施方式~第 7 实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物中的该聚乙烯基醚的含量只要不损害上述的优异的特性则没有特别限制, 以冷冻机油总量为基准计优选为 50 质量%以上, 更优选为 70 质量%以上, 进一步优选为 80 质量%以上, 特别优选含有 90 质量%以上。由上述通式 (1) 表示的聚乙烯基醚的含量小于 50 质量%时, 冷冻机油的润滑性、制冷剂相容性、热-化学稳定性等各种性能中的任一个都倾向于变得不充分。

[0162] 第 1 实施方式~第 7 实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物中, 基础油可以仅由醚系化合物形成, 也可进一步含有除了该醚系化合物以外的基础油。

[0163] 作为除了醚系化合物以外的基础油, 可一并使用矿物油、烯烃聚合物、萘系化合物、烷基苯等烃系油、及酯系基础油(单酯、二酯、多元醇酯等)、酮、有机硅(silicone)、聚硅氧烷等含氧的合成油。作为含氧的合成油, 可优选使用上述之中的多元醇酯。

[0164] 接着, 对第 1 实施方式~第 7 实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物中所含的添加剂进行说明。予以说明, 在以下的说明中, 关于添加剂的含量, 以冷冻机油总量为基准来表示, 冷冻机用流体组合物中的这些成分的含量在以冷冻机油组合物总量为基准的情况下按照成为后述的优选的范围内的方式选定是理想的。

[0165] 作为酸式磷酸酯的胺盐, 可列举出酸式磷酸酯与碳原子数 $1 \sim 24$ 、优选为 $5 \sim 18$ 的直链烷基或支链烷基的伯、仲、叔胺形成的胺盐。

[0166] 作为构成酸式磷酸酯的胺盐的酸式磷酸酯, 可列举出: 单丁基酸式磷酸酯、单戊基酸式磷酸酯、单己基酸式磷酸酯、单庚基酸式磷酸酯、单辛基酸式磷酸酯、单壬基酸式磷

酸酯、单癸基酸式磷酸酯、单十一烷基酸式磷酸酯、单十二烷基酸式磷酸酯、单十三烷基酸式磷酸酯、单十四烷基酸式磷酸酯、单十五烷基酸式磷酸酯、单十六烷基酸式磷酸酯、单十七烷基酸式磷酸酯、单十八烷基酸式磷酸酯、单油烯基酸式磷酸酯、二丁基酸式磷酸酯、二戊基酸式磷酸酯、二己基酸式磷酸酯、二庚基酸式磷酸酯、二辛基酸式磷酸酯、二壬基酸式磷酸酯、二癸基酸式磷酸酯、二（十一烷基）酸式磷酸酯、二（十二烷基）酸式磷酸酯、二（十三烷基）酸式磷酸酯、二（十四烷基）酸式磷酸酯、二（十五烷基）酸式磷酸酯、二（十六烷基）酸式磷酸酯、二（十七烷基）酸式磷酸酯、二（十八烷基）酸式磷酸酯、二油烯基酸式磷酸酯等。

[0167] 另外,作为构成酸式磷酸酯的胺盐的胺,可列举出:直链或支链的甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷基胺、十二烷基胺、十三烷基胺、十四烷基胺、十五烷基胺、十六烷基胺、十七烷基胺、十八烷基胺、油胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二（十一烷基）胺、二（十二烷基）胺、二（十三烷基）胺、二（十四烷基）胺、二（十五烷基）胺、二（十六烷基）胺、二（十七烷基）胺、二（十八烷基）胺、二油烯基胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、十三烷基胺、三（十一烷基）胺、三（十二烷基）胺、三（十三烷基）胺、三（十四烷基）胺、三（十五烷基）胺、三（十六烷基）胺、三（十七烷基）胺、三（十八烷基）胺、三油烯基胺等胺。胺可以为单独的化合物,也可以为2种以上的化合物的混合物。

[0168] 第1实施方式、第2实施方式和第7实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合合物中,酸式磷酸酯的胺盐的含量没有特别限制,但是按照冷冻机油总量基准计(基础油和全部配混添加剂的总量基准)优选为0.01~5.0质量%,更优选为0.02~3.0质量%。

[0169] 另外,第3实施方式和第5实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合合物中,酸式磷酸酯的胺盐的含量按照冷冻机油总量基准计(基础油和全部配混添加剂的总量基准)为大于0质量ppm且小于400质量ppm,优选为100~350质量ppm,更优选为200~300质量ppm。通过使酸式磷酸酯的胺盐的含量小于400质量ppm,便可平衡良好地兼顾化学稳定性和润滑性。

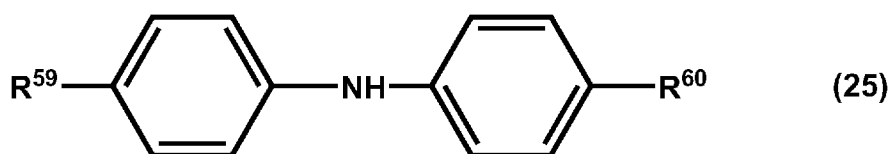
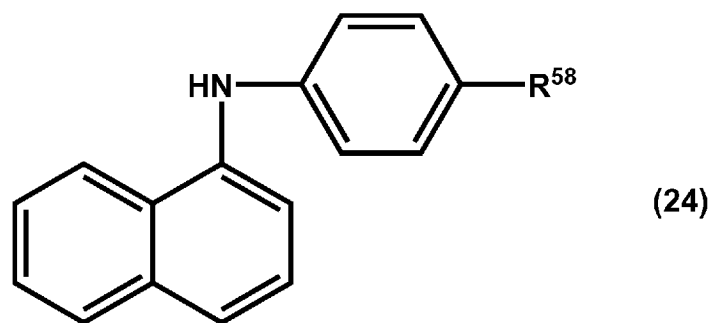
[0170] 另外,第4实施方式和第6实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合合物中,酸式磷酸酯的胺盐的含量按照冷冻机油总量基准计(基础油和全部配混添加剂的总量基准)为400质量ppm以上,优选为450~10000质量ppm,更优选为500~5000质量ppm。通过使酸式磷酸酯的胺盐的含量为400质量ppm以上,便可确保优异的润滑性。

[0171] 予以说明,第1实施方式~第7实施方式的各个实施方式中,酸式磷酸酯的胺盐可单独使用1种,也可合用2种以上。

[0172] 接着,对第1实施方式、第5实施方式和第6实施方式中使用的胺系抗氧化剂进行详述。予以说明,第2实施方式、第3实施方式、第4实施方式和第7实施方式中,也可在冷冻机油及冷冻机用工作流体组合合物中优选添加胺系抗氧化剂。

[0173] 作为胺系抗氧化剂,可列举出由以下的式(24)表示的苯基- α -萘胺类、或者由式(25)表示的p,p'-二烷基化二苯基胺等。

[0174]



[0175] 通式 (24) 中, R^{58} 表示氢原子或者碳原子数 1 ~ 16 的烷基。

[0176] 通式 (25) 中, R^{59} 及 R^{60} 各自分别表示碳原子数 1 ~ 16 的烷基。

[0177] 由通式 (24) 表示的化合物之中 R^{58} 为烷基的情况下, 可获得更优异的淤渣生成抑制效果, 因此 R^{58} 优选为碳原子数 8 ~ 16 的支链烷基, 进一步更优选为由碳原子数 3 或 4 的烯烃的低聚物衍生的碳原子数 8 ~ 16 的支链烷基。作为碳原子数 3 或 4 的烯烃, 具体可列举出丙烯、1-丁烯、2-丁烯及异丁烯, 但是为了获得更优异的淤渣生成抑制效果, 优选丙烯或者异丁烯。为了获得更优异的淤渣生成抑制效果, R^{58} 进一步优选为由异丁烯的二聚物衍生的支链辛基、由丙烯的三聚物衍生的支链壬基、由异丁烯的三聚物衍生的支链十二烷基、由丙烯的四聚物衍生的支链十二烷基或者由丙烯的五聚物衍生的支链十五烷基, 更优选为由异丁烯的二聚物衍生的支链辛基、由异丁烯的三聚物衍生的支链十二烷基或者由丙烯的四聚物衍生的支链十二烷基, 最优选为支链十二烷基。

[0178] 对于由通式 (25) 表示的 p, p'-二烷基二苯基胺的 R^{59} 及 R^{60} 而言, 为了获得更优异的淤渣生成抑制效果, 分别各自地优选为碳原子数 3 ~ 16 的支链烷基, 进一步优选为碳原子数 3 或 4 的烯烃, 或者更优选为由其低聚物衍生的碳原子数 3 ~ 16 的支链烷基。作为上述碳原子数 3 或 4 的烯烃, 具体可列举出丙烯、1-丁烯、2-丁烯及异丁烯等, 但是为了获得更优异的淤渣生成抑制效果而优选为丙烯或者异丁烯。

[0179] 进而, 为了获得更优异的抗氧化效果, R^{59} 或者 R^{60} 最优选为由异丁烯衍生的叔丁基、由异丁烯的二聚物衍生的支链辛基。

[0180] 由通式 (25) 表示的 p, p'-二烷基二苯基胺可使用市售品, 另外也可使用合成物。合成物与由通式 (24) 表示的苯基- α -萘胺同样, 可通过使用弗瑞德-克来福特催化剂 (Friedel-Crafts catalyst) 使碳原子数 1 ~ 16 的卤代烷基化合物与二苯基胺进行反应、或者使碳原子数 2 ~ 16 的烯烃或者碳原子数 2 ~ 16 的烯烃或它们的低聚物与二苯基胺进行反应, 从而容易地合成, 也可以为任意的合成方法。

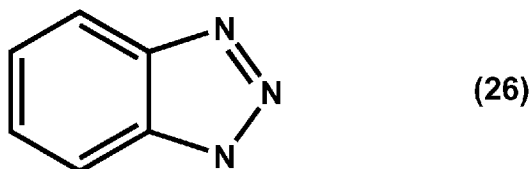
[0181] 胺系抗氧化剂的含量的上限值以组合物总量为基准计优选为 2 质量%, 更优选为 1.5 质量%, 进一步优选为 1 质量%。含量大于 2 质量%的情况下, 导致淤渣产生因而不优选。另一方面, 胺系抗氧化剂的含量的下限值以组合物总量为基准计优选为 0.001 质量%, 更优选为 0.05 质量%, 进一步优选为 0.1 质量%。抗氧化剂的含量小于 0.001 质量%的情况下, 抗氧化效果不足因而不优选。

[0182] 接着,对第2实施方式、第5实施方式和第6实施方式中使用的金属减活剂进行详述。予以说明,第1实施方式、第3实施方式、第4实施方式和第7实施方式中,也可在冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物中优选添加金属减活剂。

[0183] 作为金属减活剂,优选使用苯并三唑或者其衍生物。

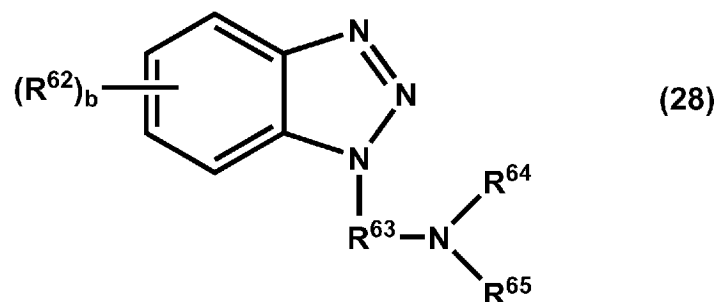
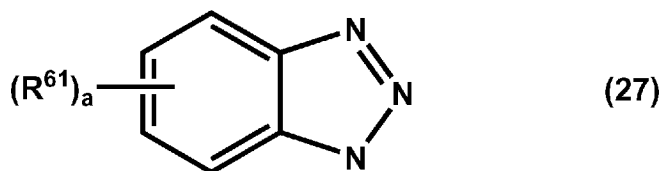
[0184] 苯并三唑为由下述式(26)表示的化合物。

[0185]



[0186] 作为苯并三唑衍生物,例如可列举出由下述通式(27)表示的烷基苯并三唑、由下述通式(28)表示的(烷基)氨基烷基苯并三唑等。

[0187]



[0188] 通式(27)中, R^{61} 表示碳原子数1~4的直链状或支链状的烷基,优选表示甲基或者乙基, a 为1~3,优选表示1或2。作为 R^{61} ,例如可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。作为由通式(27)表示的烷基苯并三唑,特别是从氧化防止性优异这样的观点考虑,优选 R^{61} 为甲基或者乙基、 a 为1或2的化合物,例如可列举出甲基苯并三唑(甲苯并三唑)、二甲基苯并三唑、乙基苯并三唑、乙基甲基苯并三唑、二乙基苯并三唑或者它们的混合物等。

[0189] 通式(28)中, R^{62} 表示碳原子数1~4的直链状或支链状的烷基,优选表示甲基或者乙基, R^{63} 表示亚甲基或者亚乙基, R^{64} 及 R^{65} 为相同或不同的基团,并且表示氢原子或者碳原子数1~18的直链状或支链状的烷基,优选表示碳原子数1~12的直链状或支链状的烷基, b 为0~3,优选表示0或1。

[0190] 作为 R^{62} ,例如可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。作为 R^{64} 及 R^{65} ,可列举出氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基等烷基。 R^{64} 及 R^{65} 可以相同也可不同。

[0191] 作为由通式(28)表示的(烷基)氨基苯并三唑,特别是从氧化防止性优异这样的观点考虑,优选使用 R^{62} 为甲基、 b 为0或者1、 R^{63} 为亚甲基或者亚乙基、 R^{64} 及 R^{65} 为碳原子

数 1 ~ 12 的直链状或支链状的烷基的二烷基氨基烷基苯并三唑或二烷基氨基烷基甲苯并三唑或者它们的混合物等。

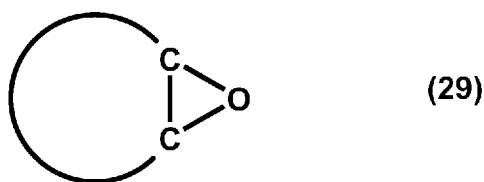
[0192] 作为这些二烷基氨基烷基苯并三唑,例如可列举出:二甲基氨基甲基苯并三唑、二乙基氨基甲基苯并三唑、二丙基氨基甲基苯并三唑、二丁基氨基甲基苯并三唑、二戊基氨基甲基苯并三唑、二己基氨基甲基苯并三唑、二庚基氨基甲基苯并三唑、二辛基氨基甲基苯并三唑、N, N-双(2-乙基己基)-甲基苯并三唑、二壬基氨基甲基苯并三唑、二癸基氨基甲基苯并三唑、二(十一烷基)氨基甲基苯并三唑、二(十二烷基)氨基甲基苯并三唑;二甲基氨基乙基苯并三唑、二乙基氨基乙基苯并三唑、二丙基氨基乙基苯并三唑、二丁基氨基乙基苯并三唑、二戊基氨基乙基苯并三唑、二己基氨基乙基苯并三唑、二庚基氨基乙基苯并三唑、二辛基氨基乙基苯并三唑、二壬基氨基乙基苯并三唑、二癸基氨基乙基苯并三唑、二(十一烷基)氨基乙基苯并三唑、二(十二烷基)氨基乙基苯并三唑;二甲基氨基甲基甲苯并三唑、二乙基氨基甲基甲苯并三唑、二丙基氨基甲基甲苯并三唑、二丁基氨基甲基甲苯并三唑、二戊基氨基甲基甲苯并三唑、二己基氨基甲基甲苯并三唑、二庚基氨基甲基甲苯并三唑、二辛基氨基甲基甲苯并三唑、二壬基氨基甲基甲苯并三唑、二癸基氨基甲基甲苯并三唑、二(十一烷基)氨基甲基甲苯并三唑、二(十二烷基)氨基甲基甲苯并三唑;二甲基氨基乙基甲苯并三唑、二乙基氨基乙基甲苯并三唑、二丙基氨基乙基甲苯并三唑、二丁基氨基乙基甲苯并三唑、二戊基氨基乙基甲苯并三唑、二己基氨基乙基甲苯并三唑、二庚基氨基乙基甲苯并三唑、二辛基氨基乙基甲苯并三唑、二壬基氨基乙基甲苯并三唑、二癸基氨基乙基甲苯并三唑、二(十一烷基)氨基乙基甲苯并三唑、二(十二烷基)氨基乙基甲苯并三唑;或者它们的混合物等。

[0193] 冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物中的金属减活剂的含量没有特别限制,但通常来说以冷冻机油总量为基准计优选为 0.001 ~ 1.0 质量%,更优选为 0.005 ~ 0.5 质量%。金属减活剂的含量小于 0.001 质量%的情况下,存在其添加效果不充分的可能,另一方面,大于 1.0 质量%的情况下,无法获得与含量相称的添加效果并且在经济性上不利,因而不优选。

[0194] 接着,对第 3 实施方式、第 4 实施方式、第 5 实施方式、第 6 实施方式和第 7 实施方式中使用的脂环式环氧化合物进行详述。予以说明,第 1 实施方式和第 2 实施方式中,也可在冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物中优选添加脂环式环氧化合物。

[0195] 作为脂环式环氧化合物,可列举出:如由下述通式 (29) 表示的化合物那样的、构成环氧基的碳原子直接构成脂环式环的化合物。

[0196]



[0197] 作为脂环式环氧化合物,例如可列举出:1,2-环氧环己烷、1,2-环氧环戊烷、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、外-2,3-环氧降莰烷、双(3,4-环氧基-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、2-(7-氧杂双环[4.1.0]庚-3-基)-螺(1,3-二噁烷-5,3'-[7]氧杂双环[4.1.0]庚烷、4-(1'-甲基环氧基乙

基)-1,2-环氧基-2-甲基环己烷、4-环氧基乙基-1,2-环氧环己烷等。

[0198] 作为环氧化脂肪酸单酯,例如可列举出环氧化的碳原子数 12 ~ 20 的脂肪酸与碳原子数 1 ~ 8 的醇或者酚、烷基酚形成的酯等。可特别优选列举出环氧硬脂酸的丁酯、己酯、辛酯、环己酯、甲氧基乙酯、辛酯、苯酯及丁基苯酯。上述的脂环式环氧化合物可单独使用 1 种,也可以 2 种以上来合用。

[0199] 冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物中的脂环式环氧化合物的含量没有特别限制,但通常来说,以冷冻机油总量为基准计优选为 0.01 ~ 6.0 质量%,更优选为 0.05 ~ 5.0 质量%,更加优选为 0.10 ~ 4.0 质量%,更进一步优选为 0.15 ~ 3.0 质量%,最优选为 0.20 ~ 2.0 质量%。脂环式环氧化合物的含量小于 0.01 质量%的情况下,存在因添加脂环式环氧化合物而导致热稳定性和水解稳定性提高效果不充分的可能,另一方面在大于 6.0 质量%的情况下,存在不溶部分析出的可能,因而不优选。

[0200] 予以说明,第 1 实施方式~第 7 实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物中,也可使用除了脂环式环氧化合物以外的环氧化合物,但是优选使用脂环式环氧化合物、或合用脂环式环氧化合物与除了脂环式环氧化合物以外的环氧化合物。作为除了脂环式环氧化合物以外的环氧化合物,优选为苯基缩水甘油醚型环氧化合物、缩水甘油酯型环氧化合物、环氧化脂肪酸单酯等,更优选为缩水甘油酯型环氧化合物。

[0201] 另外,对于第 1 实施方式~第 7 实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物而言,为了进一步提高其性能,可根据需要含有以往公知的冷冻机油用添加剂。作为所述添加剂,例如可列举出:二叔丁基-对甲酚、双酚 A 等酚系抗氧化剂,二硫代磷酸锌,本申请以外的磷化合物等抗磨剂,氯化烷烃、硫化合物等极压剂,脂肪酸等油性剂,有机硅系等消泡剂,粘度指数提高剂,倾点下降剂,清洁分散剂等。这些添加剂可单独使用 1 种,也可组合使用 2 种以上。这些添加剂的含量没有特别限制,但是以冷冻机油总量为基准计优选为 10 质量%以下,更优选为 5 质量%以下。

[0202] 第 1 实施方式~第 7 实施方式的冷冻机油的运动粘度没有特别限定,但是 40℃ 下的运动粘度可优选为 3 ~ 1000mm²/s,可更优选为 4 ~ 500mm²/s,可最优选为 5 ~ 400mm²/s。另外,在 100℃ 的运动粘度可优选为 1 ~ 100mm²/s,可更优选为 2 ~ 50mm²/s。

[0203] 另外,第 7 实施方式的冷冻机油的含水量以冷冻机油总量为基准计为 300 ~ 10000 质量 ppm,优选为 350 ~ 8000 质量 ppm,更优选为 400 ~ 6000 质量 ppm。通过使冷冻机油的含水量为上述范围内,可提高冷冻机油组合物在不饱和氟代烃制冷剂气氛下的稳定性。予以说明,其理由虽非明确,但是可认为是,脂环式环氧化合物吸入水,这使得不饱和氟代烃制冷剂的微量裂化物稳定化。

[0204] 另一方面,第 1 实施方式~第 6 实施方式的冷冻机油的含水量没有特别限定,但是以冷冻机油总量为基准计可优选为 500 质量 ppm 以下,可更优选为 300 质量 ppm 以下,可最优选为 200 质量 ppm 以下。特别是在将第 1 实施方式~第 6 实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物用于密闭型的冷冻机的情况下,从对冷冻机油的热-化学稳定性、电气绝缘性造成的影响的角度考虑,要求含水量少。

[0205] 另外,第 1 实施方式~第 7 实施方式的冷冻机油的酸值没有特别限定,但是为了防止对冷冻机或者配管中使用的金属的腐蚀,及为了防止本发明的冷冻机油中所含的酯的裂化,可优选为 0.1mgKOH/g 以下,可更优选为 0.05mgKOH/g 以下。予以说明,在本发明中,酸

值是指依照 JIS K 2501“石油制品及润滑油－中和值试验方法”测定的酸值。

[0206] 另外,第1实施方式～第7实施方式的冷冻机油的灰分没有特别限定,但为了提高本发明的冷冻机油的热－化学稳定性并且抑制淤渣等的产生,可优选为 100 质量 ppm 以下,可更优选为 50 质量 ppm 以下。予以说明,在本发明中,灰分是指依照 JIS K2272“原油及石油制品的灰分及硫酸灰分试验方法”测定的灰分的值。

[0207] 第1实施方式～第7实施方式的冷冻机油与不饱和氟代烃制冷剂一同使用,另外,第1实施方式～第7实施方式的冷冻机用工作流体组合物含有不饱和氟代烃制冷剂。

[0208] 作为不饱和氟代烃制冷剂,优选为氟数量为 3～5 的不饱和氟代烃,优选为 1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye)、1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、1,2,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ye)、及 3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)中的任1种或者2种以上的混合物。从制冷剂物性的观点考虑,优选为选自 HFO-1225ye、HFO-1234ze 及 HFO-1234yf 中的 1 种或 2 种以上。

[0209] 另外,第1实施方式～第7实施方式中使用的制冷剂可以为不饱和氟代烃制冷剂与其它的制冷剂的混合制冷剂。作为其它的制冷剂,可列举出 HFC 制冷剂、全氟醚类等含氟醚系制冷剂、二甲醚、氨及烃等自然系制冷剂。

[0210] 作为 HFC 制冷剂,可列举出碳原子数 1～3 的氢氟烃,优选为 1～2 的氢氟烃。具体可列举出例如二氟甲烷(HFC-32)、三氟甲烷(HFC-23)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、氟乙烷(HFC-161)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、及 1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc),或者它们的 2 种以上的混合物。这些制冷剂可根据用途、要求性能而适当选择,但作为优选例,例如可列举出:HFC-32 单一物质、HFC-23 单一物质、

[0211] HFC-134a 单一物质、HFC-125 单一物质、

[0212] HFC-134a/HFC-32 = 60～80 质量% / 40～20 质量%的混合物、

[0213] HFC-32/HFC-125 = 40～70 质量% / 60～30 质量%的混合物、

[0214] HFC-125/HFC-143a = 40～60 质量% / 60～40 质量%的混合物、

[0215] HFC-134a/HFC-32/HFC-125 = 60 质量% / 30 质量% / 10 质量%的混合物、

HFC-134a/HFC-32/HFC-125 = 40～70 质量% / 15～35 质量% / 5～40 质量%的混合物、

HFC-125/HFC-134a/HFC-143a = 35～55

[0216] 质量% / 1～15 质量% / 40～60 质量%的混合物等。可更具体列举出:

[0217] HFC-134a/HFC-32 = 70/30 质量%的混合物、

[0218] HFC-32/HFC-125 = 60/40 质量%的混合物、

[0219] HFC-32/HFC-125 = 50/50 质量%的混合物(R410A)、

[0220] HFC-32/HFC-125 = 45/55 质量%的混合物(R410B)、

[0221] HFC-125/HFC-143a = 50/50 质量%的混合物(R507C)、

[0222] HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 30/10/60 质量%的混合物、

[0223] HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 23/25/52 质量%的混合物(R407C)、

[0224] HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 25/15/60 质量%的混合物(R407E)、

[0225] HFC-125/HFC-134a/HFC-143a = 44/4/52 质量%的混合物 (R404A) 等。

[0226] 另外, HFC 制冷剂之中, 作为饱和氢氟烃, 优选为二氟甲烷 (HFC-32)、五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,2,2- 四氟乙烷 (HFC-134)、1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC-134a)、1,1- 二氟乙烷 (HFC-152a)、氟乙烷 (HFC-161)、1,1,1,2,3,3,3- 七氟丙烷 (HFC-227ea)、1,1,1,2,3,3- 六氟丙烷 (HFC-236ea)、1,1,1,3,3,3- 六氟丙烷 (HFC-236fa)、1,1,1,3,3- 五氟丙烷 (HFC-245fa)、1,1,1,3,3- 五氟丁烷 (HFC-365mfc) 中的任 1 种或者 2 种以上的混合物, 从制冷剂物性的观点考虑, 进一步优选为 HFC-32、HFC-125、HFC-134a、HFC-152a, 或者 HFC-32 与 HFC-134a 的混合物。

[0227] 作为烃制冷剂, 优选为碳原子数 3 ~ 5 的烃, 具体可列举出例如甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、环丙烷、正丁烷、异丁烷、环丁烷、甲基环丙烷、2- 甲基丁烷、正戊烷或者它们的 2 种以上的混合物。它们之中, 优选使用在 25℃、1 个大气压下为气体的物质, 优选丙烷、正丁烷、异丁烷、2- 甲基丁烷或者它们的混合物。

[0228] 作为含氟醚系制冷剂, 具体可列举出例如 HFE-134p、HFE-245mc、HFE-236mf、HFE-236me、HFE-338mcf、HFE-365mcf、HFE-245mf、HFE-347mmy、HFE-347mcc、HFE-125、HFE-143m、HFE-134m、HFE-227me 等, 这些制冷剂可根据用途、要求性能而适当选择。

[0229] 第 1 实施方式 ~ 第 7 实施方式中使用的制冷剂为混合制冷剂的情况下, 该混合制冷剂优选含有: 选自不饱和氟代烃制冷剂中的至少 1 种 (以下称为“制冷剂 (A)”) 与选自饱和氢氟烃、碳原子数 3 ~ 5 的烃、二甲醚、二氧化碳、双 (三氟甲基) 硫醚及三氟碘甲烷制冷剂中的至少 1 种 (以下称为“制冷剂 (B)”)。

[0230] 另外, 第 1 实施方式 ~ 第 7 实施方式中使用的制冷剂为含有制冷剂 (A) 和制冷剂 (B) 的混合制冷剂的情况下, 该混合制冷剂优选为共沸混合物, 但若具有作为制冷剂所必需的物性则无需特意为共沸混合物, 两者的混合比优选为 1 : 99 ~ 99 : 1, 更优选为 5 : 95 ~ 95 : 5。

[0231] 进而, 第 1 实施方式 ~ 第 7 实施方式中使用的制冷剂为含有制冷剂 (A) 和制冷剂 (B) 的混合制冷剂的情况下, 该混合制冷剂可进一步含有: 除了不饱和氟代烃制冷剂或饱和氢氟烃以外的 HFC 制冷剂、全氟醚类等含氟醚系制冷剂、除了碳原子数 3 ~ 5 的烃以外的烃或者氨等自然系制冷剂。

[0232] 第 1 实施方式 ~ 第 7 实施方式的冷冻机油在冷冻空调机器中通常以与上述那样的不饱和氟代烃制冷剂或者混合制冷剂混合得到的冷冻机用流体组合物的形式存在。此组合物中的冷冻机油与制冷剂的配混比例、及第 1 实施方式 ~ 第 7 实施方式的冷冻机用工作流体组合物中的冷冻机油与制冷剂的配混比例没有特别限制, 冷冻机油相对于制冷剂 100 质量份优选为 1 ~ 500 质量份, 更优选为 2 ~ 400 质量份。

[0233] 第 1 实施方式 ~ 第 7 实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物优选用于具有往复运动式、旋转式的密闭型压缩机的空调, 冰箱, 或者开放型或者密闭型的汽车空调中。另外, 第 1 实施方式 ~ 第 7 实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物优选用于除湿机、热水器、冷冻库、冷冻冷藏仓库、自动售货机、(showcase)、化学设备等冷却装置等中。进而, 第 1 实施方式 ~ 第 7 实施方式的冷冻机油及冷冻机用工作流体组合物还优选用于具有离心式的压缩机的装置中。

[0234] 实施例

[0235] 以下,基于实施例和比较例进一步具体说明本发明,但本发明不受以下实施例的任何限定。

[0236] [实施例 1-1 ~ 1-31、比较例 1-1 ~ 1-9]

[0237] 实施例 1-1 ~ 1-31 和比较例 1-1 ~ 1-9 中,分别使用以下所示的基础油及添加剂而制备出冷冻机油。将所获得的冷冻机油的各种性状示于表 1 ~ 4 中。

[0238] (基础油)

[0239] 基础油 1 :聚乙二醇丙二醇单甲醚。

[0240] 基础油 2 :聚丙二醇二甲基醚。

[0241] 基础油 3 :聚乙烯基醚。

[0242] (添加剂)

[0243] A1 :二 (2- 乙基己基) 酸式磷酸酯的油胺盐

[0244] A2 :二辛基酸式磷酸酯的 2- 乙基己基胺盐

[0245] A3 :二己基酸式磷酸酯的单 (C11 ~ C14 混合烷基) 胺盐

[0246] B1 :二辛基二苯基胺

[0247] B2 :二壬基二苯基胺

[0248] B3 :辛基苯基 α 萘胺

[0249] C1 :苯并三唑

[0250] C2 :N, N- 双 (2- 乙基己基)- 甲基苯并三唑

[0251] D1 :1,2- 环氧环己烷

[0252] D2 :3,4- 环氧环己基甲基 -3,4- 环氧环己烷羧酸酯

[0253] D3 :4-(1' - 甲基环氧基乙基)-1,2- 环氧基 -2- 甲基环己烷

[0254] a1 :磷酸三甲酚酯

[0255] b1 :2,6- 二叔丁基 - 对甲酚

[0256] d1 :对叔丁基苯基缩水甘油醚

[0257] d2 :缩水甘油基 -2,2' - 二甲基辛酸酯

[0258] d3 :1,2- 环氧基十八烷

[0259] 接着,对实施例 1-1 ~ 1-31 和比较例 1-1 ~ 1-9 的各冷冻机油实施了以下所示的评价试验。

[0260] (热 - 化学稳定性的评价)

[0261] 将水分调整为 100 质量 ppm 以下的试样油 (初始色相 L0.5) 30g、2,3,3,3- 四氟丙烯 30g、催化剂 (铁、铜、铝的各线) 封入于 200ml 的不锈钢制高压釜后,加热至 175℃ 而进行 2 周保持试验。试验后测定了冷冻机油组合物的色相、酸值、氟离子量、及催化剂外观变化。将所获得的结果示于表 1 ~ 4。

[0262] (润滑性的评价)

[0263] 依照 ASTM D2670,一边以 10L/h 将 2,3,3,3- 四氟丙烯吹入试样油中,一边在油温 80℃、载荷 250LB 的条件下进行一小时试验,测定了试验后的销 (pin) 磨耗量。将所获得的结果示于表 1 ~ 4。

[0264] 表 1

[0265]

组成 (质量%)	基础油 1	实施例 1-1	实施例 1-2	实施例 1-3	实施例 1-4	实施例 1-5	实施例 1-6	实施例 1-7	实施例 1-8	实施例 1-9	实施例 1-10
	基础油 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
组成 (质量%)	基础油 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	0.03	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-
	A2	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.05	0.1
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.05	-	-	0.1	0.1	0.1
	B2	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-
	C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
稳定性	酸值(mgKOH/g)	0.08	0.07	0.07	0.05	0.12	0.10	0.09	0.09	0.08	0.07
	F量(ppm)	21	19	18	12	19	15	14	17	16	12
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
润滑性	催化剂外观	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少
	销磨耗量 (mg)	2.8	2.1	1.9	2.5	2.3	2.1	2.4	2.4	2.2	2.1

[0266] 表 2

[0267]

		实施例 1-11	实施例 1-12	实施例 1-13	实施例 1-14	实施例 1-15	实施例 1-16	实施例 1-17	实施例 1-18	实施例 1-19	实施例 1-20
组成 (质量%)	基础油1	99.65	99.9	99.85	99.85	99.87	99.85	99.8	99.65	99.9	99.85
	基础油2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	基础油3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A2	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	0.03	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05
	B1	0.3	0.05	-	-	0.1	0.1	0.1	0.3	0.05	-
	B2	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	0.1
	B3	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
	C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	稳定性	0.06	0.11	0.09	0.08	0.10	0.08	0.08	0.06	0.09	0.08
	F量(ppm)	11	18	14	15	19	11	12	10	12	13
色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	
催化剂外观	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	
销磨耗量(mg)	2.3	2.5	2.3	2.2	2.6	2.5	2.2	2.4	2.1	2.2	
润滑性											

[0268] 表 3

[0269]

		实施例 1-21	实施例 1-22	实施例 1-23	实施例 1-24	实施例 1-25	实施例 1-26	实施例 1-27	实施例 1-28	实施例 1-29	实施例 1-30	实施例 1-31
组成 (质量%)	基础油 1	99.85	-	-	99.845	99.8	98.85	98.85	98.85	98.85	98.85	98.85
	基础油 2	-	99.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	基础油 3	-	-	99.85	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	B2	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	-	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-
	C2	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-
	D1	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
	D3	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
稳定性	酸值(mgKOH/g)	0.09	0.08	0.12	0.05	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02
	F量(ppm)	14	18	21	12	13	小于 1	小于 1	小于 1	2	4	2
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
润滑性	催化剂外观	光泽减少	光泽减少	光泽减少	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
	销磨耗量(mg)	2.2	2.5	2.4	2.1	2.5	2.3	2.3	2.5	2.1	2.5	2.4

[0270] 表 4

[0271]

组成 (质量%)	比较例 1-1	比较例 1-2	比较例 1-3	比较例 1-4	比较例 1-5	比较例 1-6	比较例 1-7	比较例 1-8	比较例 1-9
基础油 1	100	99.95	99.85	99.9	99.85	99.85	98.9	99.85	98.9
基础油 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基础油 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A1	-	0.05	0.15	-	-	-	-	0.05	-
A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	-	-	-	0.1	0.15	0.1	0.1	-	0.1
B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a1	-	-	-	-	-	0.05	1.0	-	1.0
b1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
稳定性	酸值(mgKOH/g)	0.51	0.28	0.31	0.32	0.43	1.51	0.31	0.01
	F量(ppm)	260	125	131	129	221	270	132	小于 1
	色相 (ASTM 颜色)	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L0.5
	催化剂外观	变色	变色	变色	变色	变色	变色	变色	无变化
润滑性	销磨耗量 (mg)	15.2	2.9	2.5	14.8	14.8	4.1	2.8	3.9

[0272] [实施例 2-1 ~ 2-33、比较例 2-1 ~ 2-9]

[0273] 实施例 2-1 ~ 2-33 和比较例 2-1 ~ 2-9 中, 分别使用以下所示的基础油及添加剂而制备出冷冻机油。将所获得的冷冻机油的各种性状示于表 5 ~ 8。

[0274] (基础油)

[0275] 基础油 1: 聚乙二醇丙二醇单甲醚。

[0276] 基础油 2: 聚丙二醇二甲基醚。

[0277] 基础油 3: 聚乙烯基醚。

[0278] (添加剂)

[0279] A1:二(2-乙基己基)酸式磷酸酯的油胺盐

[0280] A2:二辛基酸式磷酸酯的2-乙基己基胺盐

[0281] A3:二己基酸式磷酸酯的单(C11~C14混合烷基)胺盐

[0282] B1:二辛基二苯基胺

[0283] C1:苯并三唑

[0284] C2:N,N-双(2-乙基己基)-甲基苯并三唑

[0285] D1:1,2-环氧环己烷

[0286] D2:3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯

[0287] D3:4-(1'-甲基环氧基乙基)-1,2-环氧基-2-甲基环己烷

[0288] a1:磷酸三甲酚酯

[0289] b1:2,6-二叔丁基-对甲酚

[0290] c1:2,5-双(烷基二硫代)1,3,4-噻二唑

[0291] d1:对叔丁基苯基缩水甘油醚

[0292] d2:缩水甘油基-2,2'-二甲基辛酸酯

[0293] d3:1,2-环氧基十八烷

[0294] 接着,对实施例2-1~2-33和比较例2-1~2-9的各冷冻机油实施了以下所示的评价试验。

[0295] (热-化学稳定性的评价)

[0296] 将水分调整为100质量ppm以下的试样油(初始色相L0.5)30g、2,3,3,3-四氟丙烯30g、催化剂(铁、铜、铝的各线)封入于200ml的不锈钢制高压釜后,加热至175℃而进行了2周保持试验。试验后测定了冷冻机油组合物的色相、酸值、氟离子量、及催化剂外观变化。将所获得的结果示于表5~8。

[0297] (润滑性的评价)

[0298] 依照ASTM D2670,一边以10L/h将2,3,3,3-四氟丙烯吹入试样油,一边在油温80℃、载荷250LB的条件下进行一小时试验,测定了试验后的销磨耗量。将所获得的结果示于表5~8。

[0299] 表5

[0300]

		实施例 2-1	实施例 2-2	实施例 2-3	实施例 2-4	实施例 2-5	实施例 2-6	实施例 2-7	实施例 2-8	实施例 2-9	实施例 2-10
组成 (质量 %)	基础油 1	99.965	99.945	99.895	99.94	99.949	99.94	99.90	99.965	99.945	99.895
	基础油 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	基础油 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	0.03	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-
	A2	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.05	0.1
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	0.005	0.005	0.005	0.01	0.001	-	-	0.005	0.005	0.005
	C2	-	-	-	-	-	0.01	0.05	-	-	-
	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
稳定性	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸值(mgKOH/g)	0.12	0.13	0.15	0.13	0.15	0.11	0.12	0.12	0.11	0.13
润滑性	F量(ppm)	35	31	38	35	41	29	32	32	31	35
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
润滑性	销磨耗量(mg)	2.8	2.5	2.2	2.6	2.2	2.4	2.6	2.8	2.4	2.2

[0301] 表 6

[0302]

		实施例 2-11	实施例 2-12	实施例 2-13	实施例 2-14	实施例 2-15	实施例 2-16	实施例 2-17	实施例 2-18	实施例 2-19	实施例 2-20	实施例 2-21
组成 (质量%)	基础油 1	99.94	99.949	99.94	99.90	99.965	99.945	99.895	99.94	99.949	99.94	99.90
	基础油 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	基础油 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A2	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	0.03	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05
	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	0.01	0.001	-	-	0.005	0.005	0.005	0.01	0.001	-	-
	C2	-	-	0.01	0.05	-	-	-	-	-	0.01	0.05
	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
稳定性	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸值(mgKOH/g)	0.14	0.13	0.17	0.14	0.11	0.13	0.15	0.14	0.15	0.11	0.12
	F量(ppm)	31	37	42	36	29	36	40	37	38	29	30
润滑性	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
润滑性	销磨耗量 (mg)	2.3	2.4	2.4	2.6	2.3	2.4	2.1	2.5	2.5	2.4	2.7

[0303] 表 7

[0304]

组成 (质量%)	基础油 1	实施例 2-21	实施例 2-22	实施例 2-23	实施例 2-24	实施例 2-25	实施例 2-26	实施例 2-27	实施例 2-28	实施例 2-29	实施例 2-30	实施例 2-31	实施例 2-32
	基础油 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	基础油 3	99.945	99.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	0.005	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-
	C2	-	0.05	-	0.05	-	-	0.05	-	0.05	-	-	0.05
	D1	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
D2	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	
D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	
a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
b1	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-	
c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
稳定性	酸值(mgKOH/g)	0.12	0.14	0.05	0.04	0.11	0.12	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	1.0
	F量(ppm)	0.32	0.37	12	13	18	21	小于 1	小于 1	小于 1	2	3	0.02
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
润滑性	催化剂外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
	销磨耗量 (mg)	2.5	2.1	2.1	2.5	2.3	2.7	2.2	2.4	2.2	2.3	2.5	2.3

[0305] 表 8

[0306]

组成 (质量 %)	比较例 2-1	比较例 2-2	比较例 2-3	比较例 2-4	比较例 2-5	比较例 2-6	比较例 2-7	比较例 2-8	比较例 2-9
	基础油 1	基础油 2	基础油 3	A1	A2	A3	B1	C1	C2
基础油 1	100	99.95	99.90	99.995	99.95	99.945	98.95	99.90	98.995
基础油 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基础油 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A1	-	0.05	0.1	-	-	-	-	0.05	-
A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1	-	-	-	0.005	-	0.005	-	-	0.005
C2	-	-	-	-	0.05	-	0.05	-	-
D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a1	-	-	-	-	-	0.05	1.0	-	1.0
b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
c1	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
酸值(mgKOH/g)	0.51	0.28	0.3	0.45	0.42	0.54	1.62	2.13	0.01
F量(ppm)	260	125	129	210	215	256	311	356	小于 1
色相 (ASTM 颜色)	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L4.0	L0.5
催化剂外观	变色	变色	变色	变色	变色	变色	变色	变色	无变化
销磨耗量 (mg)	15.2	2.9	2.5	15.1	15.6	15.5	3.9	2.7	3.8
润滑性									

[0307] [实施例 3-1 ~ 3-15、比较例 3-1 ~ 3-9]

[0308] 实施例 3-1 ~ 3-15 和比较例 3-1 ~ 3-9 中, 分别使用以下所示的基础油及添加剂而制备出冷冻机油。将所获得的冷冻机油的各种性状示于表 9 ~ 10。

[0309] (基础油)

[0310] 基础油 1 : 聚乙二醇丙二醇单甲醚。

[0311] (添加剂)

[0312] A1 : 二 (2- 乙基己基) 酸式磷酸酯的油胺盐

[0313] A2 : 二辛基酸式磷酸酯的 2- 乙基己基胺盐

[0314] A3 :二己基酸式磷酸酯的单 (C11 ~ C14 混合烷基) 胺盐

[0315] D1 :1,2- 环氧环己烷

[0316] D2 :3,4- 环氧环己基甲基 -3,4- 环氧环己烷羧酸酯

[0317] D3 :4-(1' - 甲基环氧基乙基) -1,2- 环氧基 -2- 甲基环己烷

[0318] a1 :磷酸三甲酚酯

[0319] d1 :对叔丁基苯基缩水甘油醚

[0320] 接着,对实施例 3-1 ~ 3-15 和比较例 3-1 ~ 3-10 的各冷冻机油实施了以下所示的评价试验。

[0321] (热 - 化学稳定性的评价)

[0322] 将水分调整为 100 质量 ppm 以下的试样油 (初始色相 L0.5) 30g、2,3,3,3- 四氟丙烯 30g、催化剂 (铁、铜、铝的各线) 封入于 200ml 的不锈钢制高压釜后,加热至 175℃ 后进行了 2 周保持试验。试验后测定了冷冻机油组合物的色相、酸值、氟离子量、及催化剂外观变化。将所获得的结果示于表 9 ~ 10。

[0323] (润滑性的评价)

[0324] 依照 ASTM D2670,一边以 10L/h 将 2,3,3,3- 四氟丙烯吹入试样油,一边在油温 80℃、载荷 250LB 的条件下进行一小时试验,测定了试验后的销磨耗量。将所获得的结果示于表 9 ~ 10。

[0325] 表 9

[0326]

组成 (质量%)	基础油 1	实施例 3-1	实施例 3-2	实施例 3-3	实施例 3-4	实施例 3-5	实施例 3-6	实施例 3-7	实施例 3-8	实施例 3-9	实施例 3-10	实施例 3-11	实施例 3-12
	A1	98.97	98.47	99.47	98.97	98.97	98.97	98.47	99.47	98.97	98.97	98.97	98.47
	A2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D1	1.0	1.5	0.5	-	-	1.0	1.5	0.5	-	-	1.0	1.5
	D2	-	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-	-
	D3	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-
	al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸值(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
	F量(ppm)	小于 1	小于 1	2	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	2	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
稳定性	催化剂外观	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少
	销磨耗量 (mg)	2.5	2.5	2.4	2.6	2.5	2.6	2.4	2.5	2.6	2.5	2.3	2.5

[0327] 表 10

[0328]

组成 (质量%)	基础油I	实施例 3-13	实施例 3-14	实施例 3-15	比较例 3-1	比较例 3-2	比较例 3-3	比较例 3-4	比较例 3-5	比较例 3-6	比较例 3-7	比较例 3-8	比较例 3-9
	A1	--	--	--	100	99.97	99.0	99.0	99.0	98.97	98.0	98.97	98.0
	A2	--	--	--	--	0.03	--	--	--	--	--	0.03	--
	A3	0.03	0.03	0.03	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	D1	0.5	--	--	--	--	1.0	--	--	1.0	1.0	--	1.0
	D2	--	1.0	--	--	--	--	1.0	--	--	--	--	--
	D3	--	--	1.0	--	--	--	--	1.0	--	--	--	--
	a1	--	--	--	--	--	--	--	--	0.03	1.0	--	1.0
	d1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1.0	--
	酸值(mgKOH/g)	0.02	0.01	0.01	0.51	0.25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.69	0.39	0.01
	F量(ppm)	2	小于1	小于1	260	116	小于1	小于1	小于1	小于1	289	190	小于1
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L2.0	L2.0	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L2.0	L2.0	L0.5
稳定性	催化剂外观	光泽减少	光泽减少	光泽减少	变色	变色	无变化	无变化	无变化	无变化	变色	变色	无变化
	销磨耗量(mg)	2.5	2.4	2.3	15.2	2.9	14.9	15.9	15.5	15.7	4.5	2.9	4.2

[0329] [实施例 4-1 ~ 4-30、比较例 4-1 ~ 4-10]

[0330] 实施例 4-1 ~ 30 和比较例 1 ~ 10 中,分别使用以下所示的基础油及添加剂而制备出冷冻机油。将所获得的冷冻机油的各种性状示于表 11 ~ 14。

[0331] (基础油)

- [0332] 基础油 1:聚乙二醇丙二醇单甲醚。
- [0333] 基础油 2:聚丙二醇二甲基醚。
- [0334] 基础油 3:聚乙烯基醚。
- [0335] (添加剂)
- [0336] A1:二(2-乙基己基)酸式磷酸酯的油胺盐
- [0337] A2:二辛基酸式磷酸酯的 2-乙基己基胺盐
- [0338] A3:二己基酸式磷酸酯的单(C11 ~ C14 混合烷基)胺盐
- [0339] B1:二辛基二苯基胺
- [0340] C1:苯并三唑
- [0341] C2:N,N-双(2-乙基己基)-甲基苯并三唑
- [0342] D1:1,2-环氧环己烷
- [0343] D2:3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯
- [0344] D3:4-(1'-甲基环氧基乙基)-1,2-环氧基-2-甲基环己烷
- [0345] a1:磷酸三甲酚酯
- [0346] d1:对叔丁基苯基缩水甘油醚
- [0347] 接着,对实施例 4-1 ~ 4-30 和比较例 4-1 ~ 4-10 的各冷冻机油实施了以下所示的评价试验。
- [0348] (热-化学稳定性的评价)
- [0349] 将水分调整为 100 质量 ppm 以下的试样油(初始色相 L0.5)30g、2,3,3,3-四氟丙烯 30g、催化剂(铁、铜、铝的各线)封入于 200ml 的不锈钢制高压釜后,加热至 175℃后进行了 2 周保持试验。试验后测定了冷冻机油组合物的色相、酸值、氟离子量、及催化剂外观变化。将所获得的结果示于表 11 ~ 14。
- [0350] (润滑性的评价)
- [0351] 依照 ASTM D2670,一边以 10L/h 将 2,3,3,3-四氟丙烯吹入试样油,一边在油温 80℃、载荷 250LB 的条件下进行一小时试验,测定了试验后的销磨耗量。将所获得的结果示于表 11 ~ 14。
- [0352] 表 11

[0353]

组成 (质量%)	基础油 1	实施例 4-1	实施例 4-2	实施例 4-3	实施例 4-4	实施例 4-5	实施例 4-6	实施例 4-7	实施例 4-8	实施例 4-9	实施例 4-10
	基础油 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	基础油 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-
	A2	-	-	-	-	-	-	0.05	0.1	0.05	0.05
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D1	1.0	1.0	1.5	0.5	-	-	1.0	1.0	1.5	0.5
	D2	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	D3	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
稳定性	酸值 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
	F 量 (ppm)	小于 1	小于 1	小于 1	2	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	3
润滑性	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂外观	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少
	销磨耗量 (mg)	2.2	2.1	2.4	2.3	2.5	2.5	2.4	2.2	2.5	2.4

[0354] 表 12

[0355]

		实施例 4-11	实施例 4-12	实施例 4-13	实施例 4-14	实施例 4-15	实施例 4-16	实施例 4-17	实施例 4-18	实施例 4-19	实施例 4-20
组成 (质量 %)	基础油 1	98.95	98.95	98.95	98.9	98.45	99.45	98.95	98.95	-	-
	基础油 2	-	-	-	-	-	-	-	-	98.95	98.95
	基础油 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05
	A2	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-
	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D1	-	-	1.0	1.0	1.5	0.5	-	-	1.0	-
	D2	1.0	-	-	-	-	-	1.0	-	-	1.0
	D3	-	1.0	-	-	-	-	-	1.0	-	-
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
稳定性	酸值 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
	F量 (ppm)	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	2	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
润滑性	催化剂外观	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	光泽减少	无变化	无变化
	销磨耗量 (mg)	2.4	2.2	2.5	2.6	2.6	2.5	2.3	2.2	2.4	2.5

[0356] 表 13

[0357]

组成 (质量%)												
	实施例 4-21	实施例 4-22	实施例 4-23	实施例 4-24	实施例 4-25	实施例 4-26	实施例 4-27	实施例 4-28	实施例 4-29	实施例 4-30		
基础油1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
基础油2	98.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
基础油3	-	98.95	98.95	98.95	-	-	-	-	-	-		
A1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		
A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
B1	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	-	-	-		
C1	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-		
C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
D1	-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-		
D2	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0	-		
D3	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0		
a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
稳定性	酸值(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
	F量(ppm)	小于1	小于1	小于1	小于1	小于1	小于1	小于1	小于1	小于1		
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5		
	催化剂外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化		
润滑性	销磨耗量 (mg)	2.3	2.3	2.3	2.4	2.3	2.5	2.2	2.4	2.2		

[0358] 表 14

[0359]

组成 (质量%)	基础油 1	比较例 4-1	比较例 4-2	比较例 4-3	比较例 4-4	比较例 4-5	比较例 4-6	比较例 4-7	比较例 4-8	比较例 4-9	比较例 4-10
	基础油 2	100	99.95	99.9	99.0	99.0	99.0	98.95	98.0	98.95	98.0
稳定性	基础油 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	-	0.05	0.1	-	-	-	-	-	0.05	-
	A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D1	-	-	-	1.0	-	-	1.0	1.0	-	1.0
	D2	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	D3	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
润滑性	a1	-	-	-	-	-	-	0.05	1.0	-	1.0
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
	酸值(mgKOH/g)	0.51	0.28	0.30	0.01	0.01	0.01	0.01	0.69	0.42	0.01
	F量(ppm)	260	125	129	小于1	小于1	小于1	小于1	289	190	小于1
	色相 (ASTM 颜色)	L2.0	L2.0	L2.0	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L2.0	L2.0	L0.5
润滑性	催化剂外观	变色	变色	变色	无变化	无变化	无变化	无变化	变色	变色	无变化
	销磨耗量(mg)	15.2	2.9	2.5	14.9	15.9	15.5	15.1	4.5	2.7	4.2

[0360] [实施例 5-1 ~ 5-23、比较例 5-1 ~ 5-10]

[0361] 实施例 5-1 ~ 5-23 和比较例 5-1 ~ 5-10 中, 分别使用以下所示的基础油及添加剂而制备出冷冻机油。将所获得的冷冻机油的各种性状示于表 15 ~ 18。

- [0362] (基础油)
- [0363] 基础油 1:聚乙二醇丙二醇单甲醚。
- [0364] 基础油 2:聚丙二醇二甲基醚。
- [0365] 基础油 3:聚乙烯基醚。
- [0366] (添加剂)
- [0367] A-1:二(2-乙基己基)酸式磷酸酯的油胺盐
- [0368] A-2:二辛基酸式磷酸酯的 2-乙基己基胺盐
- [0369] A-3:二己基酸式磷酸酯的单(C11 ~ C14 混合烷基)胺盐
- [0370] B-1:二辛基二苯基胺
- [0371] B-2:二壬基二苯基胺
- [0372] B-3:辛基苯基 α 萘胺
- [0373] C-1:苯并三唑
- [0374] C-2:N,N-双(2-乙基己基)-甲基苯并三唑
- [0375] D-1:1,2-环氧环己烷
- [0376] D-2:3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯
- [0377] D-3:4-(1'-甲基环氧基乙基)-1,2-环氧基-2-甲基环己烷
- [0378] a-1:磷酸三甲酚酯
- [0379] b-1:2,6-二叔丁基-对甲酚
- [0380] b-2:3,5-双(1,1-二甲基-乙基)-4-羟基-苯丙烷酸 C7-C9 支链烷基酯
- [0381] c-1:2,5-双(烷基二硫代)1,3,4-噻二唑
- [0382] d-1:对叔丁基苯基缩水甘油醚
- [0383] d-2:缩水甘油基-2,2'-二甲基辛酸酯
- [0384] d-3:1,2-环氧基十八烷
- [0385] 接着,对实施例 5-1 ~ 5-23 和比较例 5-1 ~ 5-10 的各冷冻机油实施了以下所示的评价试验。
- [0386] (热-化学稳定性的评价)
- [0387] 将水分调整为 100 质量 ppm 以下的试样油(初始色相 L0.5)30g、2,3,3,3-四氟丙烯 30g、催化剂(铁、铜、铝的各线)封入于 200ml 的不锈钢制高压釜后,加热至 175℃后进行了 2 周保持试验。试验后测定了冷冻机油组合物的色相、酸值、氟离子量、及催化剂外观变化。将所获得的结果示于表 15 ~ 18。
- [0388] (润滑性的评价)
- [0389] 依照 ASTM D2670,一边以 10L/h 将 2,3,3,3-四氟丙烯吹入试样油,一边在油温 80℃、载荷 250LB 的条件下进行一小时试验,测定了试验后的销磨耗量。将所获得的结果示于表 15 ~ 18。
- [0390] 表 15

[0391]

组成 (质量%)		实施例 5-1	实施例 5-2	实施例 5-3	实施例 5-4	实施例 5-5	实施例 5-6	实施例 5-7	实施例 5-8	实施例 5-9	实施例 5-10											
		基础油 1	基础油 2	基础油 3	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	D1	D2	D3	a1	b1	b2	c1	d1	d2	d3
		98.865	98.81	98.81	98.765	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		0.005	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	0.06	0.06	-	0.06	0.06	-	0.06	-	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
		1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

[0392] 表 16

[0393]

组成 (质量%)	实施例 5-11	实施例 5-12	实施例 5-13	实施例 5-14	实施例 5-15	实施例 5-16	实施例 5-17
	基础油 1	-	-	-	-	-	-
	基础油 2	98.865	98.81	98.81	98.71	98.71	96.515
	基础油 3	-	-	-	-	-	-
	A1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	-
	A2	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	0.03
	B1	0.1	-	-	-	-	0.15
	B2	-	0.1	-	0.1	-	-
	B3	-	-	0.1	-	0.1	-
	C1	0.005	-	-	0.005	-	0.005
	C2	-	0.06	0.06	-	0.06	-
	D1	1.0	-	-	1.0	-	1.5
	D2	-	1.0	-	-	-	-
	D3	-	-	1.0	-	1.0	-
	a1	-	-	-	-	-	-
	b1	-	-	-	0.1	0.1	0.3
	b2	-	-	-	-	-	-
	c1	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	1.5
	d2	-	-	-	-	-	-
	d3	-	-	-	-	-	-
稳定性	酸值(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	F量(ppm)	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
润滑性	销磨耗量 (mg)	2.5	2.7	2.6	2.7	2.5	2.5

[0394] 表 17

[0395]

组成 (质量%)										
	实施例 5-18	实施例 5-19	实施例 5-20	实施例 5-21	实施例 5-22	实施例 5-23				
基础油1	-	-	-	-	-	-				
基础油2	96.46	96.515	96.46	-	-	-				
基础油3	-	-	-	98.765	98.71	98.71				
A1	-	-	-	0.03	0.03	0.03				
A2	-	-	-	-	-	-				
A3	0.03	0.03	0.03	-	-	-				
B1	0.15	-	-	0.1	-	-				
B2	-	0.15	-	-	0.1	-				
B3	-	-	0.15	-	-	0.1				
C1	-	0.005	-	0.005	-	-				
C2	0.06	-	0.06	-	0.06	0.06				
D1	-	-	-	1.0	-	-				
D2	-	1.5	-	-	1.0	-				
D3	1.5	-	1.5	-	-	-				
a1	-	-	-	-	-	-				
b1	-	0.3	-	0.1	-	0.1				
b2	0.3	-	0.3	-	0.1	-				
c1	-	-	-	-	-	-				
d1	1.5	-	-	-	-	-				
d2	-	1.5	-	-	-	-				
d3	-	-	1.5	-	-	-				
稳定性	酸值(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01				
	F量(ppm)	小于1	小于1	小于1	小于1	小于1				
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5				
	催化剂外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化				
润滑性	销磨耗量 (mg)	2.7	2.9	2.2	2.4	2.5				

[0396] 表 18

[0397]

组成 (质量%)	比较例 5-1	比较例 5-2	比较例 5-3	比较例 5-4	比较例 5-5	比较例 5-6	比较例 5-7	比较例 5-8	比较例 5-9	比较例 5-10											
	基础油1	基础油2	基础油3	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	D1	D2	D3	a1	b1	b2	c1	d1	d2	d3
稳定性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—																	

[0398] [实施例 6-1 ~ 6-46、比较例 6-1 ~ 6-10]

[0399] 实施例 6-1 ~ 6-46 和比较例 6-1 ~ 6-10 中, 分别使用以下所示的基础油及添加剂而制备出冷冻机油。将所获得的冷冻机油的各种性状示于表 19 ~ 24。

- [0400] (基础油)
- [0401] 基础油 1:聚乙二醇丙二醇单甲醚。
- [0402] 基础油 2:聚丙二醇二甲基醚。
- [0403] 基础油 3:聚乙烯基醚。
- [0404] (添加剂)
- [0405] A1:二(2-乙基己基)酸式磷酸酯的油胺盐
- [0406] A2:二辛基酸式磷酸酯的 2-乙基己基胺盐
- [0407] A3:二己基酸式磷酸酯的单(C11 ~ C14 混合烷基)胺盐
- [0408] B1:二辛基二苯基胺
- [0409] B2:二壬基二苯基胺
- [0410] B3:辛基苯基 α 萘胺
- [0411] C1:苯并三唑
- [0412] C2:N,N-双(2-乙基己基)-甲基苯并三唑
- [0413] D1:1,2-环氧环己烷
- [0414] D2:3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯
- [0415] D3:4-(1'-甲基环氧基乙基)-1,2-环氧基-2-甲基环己烷
- [0416] a1:磷酸三甲酚酯
- [0417] a2:二(2-乙基己基)酸式磷酸酯
- [0418] a3:二月桂基氢化亚磷酸酯
- [0419] b1:2,6-二叔丁基-对甲酚
- [0420] b2:3,5-双(1,1-二甲基-乙基)-4-羟基-苯丙烷酸 C7-C9 支链烷基酯
- [0421] c1:2,5-双(烷基二硫代)1,3,4-噻二唑
- [0422] d1:对叔丁基苯基缩水甘油醚
- [0423] d2:缩水甘油基-2,2'-二甲基辛酸酯
- [0424] d3:1,2-环氧基十八烷
- [0425] 接着,对实施例 6-1 ~ 6-46 和比较例 6-1 ~ 6-10 的各冷冻机油实施了以下所示的评价试验。
- [0426] (热-化学稳定性的评价)
- [0427] 将水分调整为 100 质量 ppm 以下的试样油(初始色相 L0.5)30g、2,3,3,3-四氟丙烯 30g 和催化剂(铁、铜、铝的各线)封入于 200ml 的不锈钢制高压釜后,加热至 175℃后进行了 2 周保持试验。试验后测定了冷冻机油组合物的色相、酸值、氟离子量、及催化剂外观变化。将所获得的结果示于表 19 ~ 24。
- [0428] (润滑性的评价)
- [0429] 依照 ASTM D2670,一边以 10L/h 将 2,3,3,3-四氟丙烯吹入试样油,一边在油温 80℃、载荷 250LB 的条件下进行一小时试验,测定了试验后的销磨耗量。将所获得的结果示于表 19 ~ 24。
- [0430] 表 19

[0433]

组成 (质量%)		实施例 6-11	实施例 6-12	实施例 6-13	实施例 6-14	实施例 6-15	实施例 6-16	实施例 6-17	实施例 6-18	实施例 6-19	实施例 6-20
	基础油 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	基础油 2	98.835	98.78	98.78	98.735	98.68	98.68	96.485	96.43	96.485	96.43
	基础油 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	-	-	-	-
	A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-	0.06	0.06	0.06	0.06
	B1	0.1	-	-	0.1	-	-	0.15	0.15	-	-
	B2	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	0.15	-
	B3	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	0.15
	C1	0.005	-	-	0.005	-	-	-	0.005	-	-
	C2	-	0.06	0.06	-	0.06	0.06	-	-	0.06	0.06
	D1	1.0	-	-	1.0	-	-	-	1.5	-	-
	D2	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	D3	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.5	1.5
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	-	-	-	0.1	-	0.1	0.3	0.3	-	-
	b2	-	-	-	-	0.1	-	-	-	0.3	0.3
c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
d1	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5	-	-	
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	
稳定性	酸值(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	F量(ppm)	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
润滑性		2.2	2.3	2.4	2.5	2.2	2.1	2.5	2.5	2.7	2.4

[0434] 表 21

[0435]

组成 (质量%)										
	实施例 6-21	实施例 6-22	实施例 6-23	实施例 6-24	实施例 6-25	实施例 6-26	实施例 6-27	实施例 6-28		
基础油 1	-	-	-	98.805	98.75	98.75	98.705	98.65		
基础油 2	-	-	-	-	-	-	-	-		
基础油 3	98.735	98.68	98.68	-	-	-	-	-		
A1	0.06	0.06	0.06	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09		
A2	-	-	-	-	-	-	-	-		
A3	-	-	-	-	-	-	-	-		
B1	0.1	-	-	0.1	-	-	0.1	-		
B2	-	0.1	-	-	0.1	-	-	0.1		
B3	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-		
C1	0.005	-	-	0.005	-	-	0.005	-		
C2	-	0.06	0.06	-	0.06	0.06	-	0.06		
D1	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0	-		
D2	-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0		
D3	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-		
a1	-	-	-	-	-	-	-	-		
b1	0.1	-	0.1	-	-	-	0.1	-		
b2	-	0.1	-	-	-	-	-	0.1		
c1	-	-	-	-	-	-	-	-		
d1	-	-	-	-	-	-	-	-		
d2	-	-	-	-	-	-	-	-		
d3	-	-	-	-	-	-	-	-		
稳定性	酸值 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
	F量 (ppm)	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1		
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5		
	催化剂外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化		
润滑性	销磨耗量 (mg)	2.5	2.4	2.8	2.2	2.1	2.5	2.4		

[0436] 表 22

[0439]

组成 (质量%)	基础油 1	实施例 6-39	实施例 6-40	实施例 6-41	实施例 6-42	实施例 6-43	实施例 6-44	实施例 6-45	实施例 6-46
	基础油 2	98.65	96.455	96.4	96.455	96.4	-	-	-
	基础油 3	-	-	-	-	-	100	100	100
	A1	0.09	-	-	-	-	0.09	0.09	0.09
	A2	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	0.09	0.09	0.09	0.09	-	-	-
	B1	-	0.15	0.15	-	-	0.1	-	-
	B2	-	-	-	0.15	-	-	0.1	-
	B3	0.1	-	-	-	0.15	-	-	0.1
	C1	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-	-
	C2	0.06	-	0.06	-	0.06	-	0.06	0.06
	D1	-	1.5	-	-	-	1.0	-	-
	D2	-	-	-	1.5	-	-	1.0	-
	D3	1.0	-	1.5	-	1.5	-	-	1.0
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	0.1	0.3	-	0.3	-	0.1	-	0.1
	b2	-	-	0.3	-	0.3	-	0.1	-
	c1	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	1.5	1.5	-	-	-	-	-
	d2	-	-	-	1.5	-	-	-	-
d3	-	-	-	-	-	1.5	-	-	
稳定性	酸值(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	F 量(ppm)	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1	小于 1
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
润滑性	催化剂外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
	销磨耗量 (mg)	2.2	2.1	2.2	2.5	2.4	2.1	2.2	2.1

[0440] 表 24

[0441]

	比较例 6-1	比较例 6-2	比较例 6-3	比较例 6-4	比较例 6-5	比较例 6-6	比较例 6-7	比较例 6-8	比较例 6-9	比较例 6-10
组成 (质量 %)										
基础油1	100	98.895	98.935	98.84	99.835	98.835	97.895	98.835	98.835	98.835
基础油2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基础油3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A1	-	-	0.06	0.06	0.06	-	-	0.06	0.06	0.06
A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	-	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1
B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1	-	0.005	0.005	-	0.005	0.005	0.005	0.005	-	0.005
C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D1	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-
D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a1	-	-	-	-	-	0.06	1	-	-	-
b1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
b2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
c1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
稳定性										
酸值(mgKOH/g)	1.56	0.43	0.42	0.45	1.21	0.21	1.87	0.45	0.62	1.01
F量(ppm)	328	36	34	91	190	65	485	33	65	148
色相 (ASTM 颜色)	L2.5	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0
催化剂外观	变色	变色	变色	变色	变色	变色	变色	变色	变色	变色
润滑油性										
销磨耗量(mg)	15.2	18.2	2.1	2.4	2.5	14.9	4.9	2.6	2.4	2.2

[0442] [实施例 7-1 ~ 7-10、比较例 7-1 ~ 7-8]

[0443] 实施例 7-1 ~ 7-10 和比较例 7-1 ~ 7-8 中, 分别使用以下所示的基础油及添加

剂而制备冷冻机油,再将含水量调整为规定的值。将所获得的冷冻机油的各种性状示于表 25 ~ 26。

[0444] (基础油)

[0445] 基础油:聚乙二醇丙二醇单甲醚。

[0446] (添加剂)

[0447] A:二(2-乙基己基)酸式磷酸酯的油胺盐

[0448] B:二辛基二苯基胺

[0449] C:苯并三唑

[0450] D:1,2-环氧环己烷

[0451] d:对叔丁基苯基缩水甘油醚

[0452] 接着,对实施例 7-1 ~ 7-10 和比较例 7-1 ~ 7-8 的各冷冻机油实施了以下所示的评价试验。

[0453] (热-化学稳定性的评价)

[0454] 将试样油(初始色相 L0.5)30g、2,3,3,3-四氟丙烯 30g、催化剂(铁、铜、铝的各线)及空气 50cc 封入于 200ml 的不锈钢制高压釜后,加热至 175℃后进行了 2 周保持试验。试验后测定了冷冻机油组合物的色相、酸值、氟离子量、及催化剂外观变化。将所获得的结果示于表 25 ~ 26。

[0455] (润滑性的评价)

[0456] 依照 ASTM D2670,一边以 10L/h 将 2,3,3,3-四氟丙烯吹入试样油,一边在油温 80℃、载荷 250LB 的条件下进行一小时试验,测定了试验后的销磨耗量。将所获得的结果示于表 25 ~ 26。

[0457] 表 25

[0458]

		实施例 7-1	实施例 7-2	实施例 7-3	实施例 7-4	实施例 7-5	实施例 7-6	实施例 7-7	实施例 7-8	实施例 7-9	实施例 7-10
组成 (质量 %)	基础油	98.895	98.965	98.87	99.965	98.865	98.895	98.965	98.87	99.865	98.865
	A	-	0.03	0.03	0.03	0.03	-	0.03	0.03	0.03	0.03
	B	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1
	C	0.005	0.005	-	0.005	0.005	0.005	0.005	-	0.005	0.005
	D	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-
稳定性	d	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0
	含水量(质量 ppm)	500	500	500	500	500	5000	5000	5000	5000	5000
	酸值(mgKOH/g)	0.12	0.11	0.13	1.87	0.78	0.14	0.14	0.11	2.79	0.97
	F 量(ppm)	13	10	13	349	143	15	14	11	509	172
	色相 (ASTM 颜色)	L0.5	L0.5	L0.5	L2.5	L2.0	L0.5	L0.5	L0.5	L4.0	L2.5
催化剂外观		无变化	无变化	无变化	变色	变色	无变色	无变色	无变色	变色	变色

[0459] 表 26

[0460]

组成 (质量%)	基础油							
	比较例 7-1	比较例 7-2	比较例 7-3	比较例 7-4	比较例 7-5	比较例 7-6	比较例 7-7	比较例 7-8
A	100	100	100	98.895	98.965	98.87	99.865	98.865
B	-	-	-	-	0.03	0.03	0.03	0.03
C	-	-	-	0.1	-	0.1	0.1	0.1
D	-	-	-	0.005	0.005	-	0.005	0.005
d	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-
含水量(质量 ppm)								
稳定性	500	5000	0	0	0	0	0	0
	2.11	3.89	1.56	0.43	0.45	0.39	1.17	0.98
	439	541	328	36	32	87	180	151
	L3.0	L4.0	L2.5	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0
催化剂外观								
变色								
变色								