



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I452131 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：098104363

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 11 日

(51)Int. Cl. : C10M107/24 (2006.01)

C10M105/18 (2006.01)

C09K5/04 (2006.01)

F25B1/00 (2006.01)

C10N20/02 (2006.01)

C10N20/04 (2006.01)

C10N30/00 (2006.01)

C10N40/30 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/15 日本

2008-035255

(71)申請人：出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：金子正人 KANEKO, MASATO (JP)；池田晴智 IKEDA, HARUTOMO (JP)；佐藤德榮 SATO, TOKUE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 385332

CN 1136822A

CN 1977023A

JP 11-12585A

WO 2006/069362A2

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

冷凍機用潤滑油組成物

(57)摘要

本發明係一種冷凍機用潤滑油組成物，其係使用地球溫暖化係數低，特別是可用於現行汽車空調系統等之冷媒，意即含有由下述分子式(A) $C_p O_q F_r R_s \dots\dots(A)$ [式中，R 表示 Cl、Br、I 或 H、p 為 1~6、q 為 0~2、r 為 1~14、s 為 0~13 之整數。惟，q 為 0 時，p 為 2~6，且分子中具有 1 以上碳-碳不飽和鍵]

所表示之化合物所選出之至少 1 種的含氟有機化合物、或前述含氟有機化合物與飽和氟化烴化合物之組合的冷媒之冷凍機用潤滑油組成物，其中，基油方面，係分子中具有烷二醇單元或具有聚氧烷二醇單元與乙烷基醚單元，且含有鹼值為 15mgKOH/g 以下之聚乙烷基醚系化合物作為主成分。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98104363

C10M 107/24 (2006.01)

※申請日：98年02月11日

※IPC分類：

C10N 105/18 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

F25B 1/00 (2006.01)

冷凍機用潤滑油組成物

C10N 20/2 (2006.01)

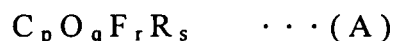
C10N 20/4 (2006.01)

二、中文發明摘要：

C10N 3/00 (2006.01)

C10N 40/30 (2006.01)

本發明係一種冷凍機用潤滑油組成物，其係使用地球溫暖化係數低，特別是可用於現行汽車空調系統等之冷媒，意即含有由下述分子式(A)



[式中，R表示Cl、Br、I或H、p為1~6、q為0~2、r為1~14、s為0~13之整數。惟，q為0時，p為2~6，且分子中具有1以上碳-碳不飽和鍵]

所表示之化合物所選出之至少1種的含氟有機化合物、或前述含氟有機化合物與飽和氟化烴化合物之組合的冷媒之冷凍機用潤滑油組成物，其中，基油方面，係分子中具有烷二醇單元或具有聚氧烷二醇單元與乙烯基醚單元，且含有鹼值為15mgKOH/g以下之聚乙烯基醚系化合物作為主成分。

I452131

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種冷凍機用潤滑油組成物，更詳細地說，其係可使用地球溫暖化係數低、特別是可用於現行汽車空調系統等之冷媒之使用不飽和氟化烴化合物等特定冷媒之冷凍機用的情況，且係使用特定的聚乙烯基醚系化合物為主成分之基油而成的安定性優異、可抑制密封管試驗中的污泥生成之冷凍機用潤滑油組成物。

【先前技術】

一般而言，壓縮型冷凍機係至少由壓縮機、凝縮器、膨脹機構(膨脹閥等)、蒸發器、或甚至是乾燥器所構成，且為冷媒與潤滑油(冷凍機油)的混合液體循環於此經密閉之系統內的構造。如此之壓縮型冷凍機中，雖視裝置之種類而有所差異，但一般而言，因壓縮機內為高溫、冷卻器內為低溫之故，冷媒與潤滑油係自低溫至高溫為止之廣域溫度範圍內無相分離，且必須循環於此系統內。一般而言，冷媒與潤滑油係在低溫側與高溫側具有相分離之區域，而且，低溫側之分離區域的最高溫度方面，係以 -10°C 以下為佳，特別是 -20°C 以下更佳。另外，高溫側之分離區域的最低溫度方面，係以 30°C 以上為佳，特別是 40°C 以上更佳。若於冷凍機運轉中發生相分離的話，對裝置的壽命或效率會有顯著的不良影響。例如，若壓縮機部分發生冷媒與潤滑油的相分離的話，則可動部會潤滑不

良，發生燒灼等而導致裝置的壽命顯著變短，另外，若蒸發器內發生相分離的話，則因黏度高的潤滑油存在而導致熱交換的效率降低。

以往，冷凍機用冷媒方面，主要係使用氯氟化碳(CFC)、氫氯氟化碳(HCFC)等，但因含有導致環境問題之含氯化合物，而有了以氫氟化碳(HFC)等之不含氯的替代冷媒的檢討。如此之氫氟化碳方面，例如以 1,1,1,2-四氟乙烷、二氟甲烷、五氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷(以下，分別稱為 R134a、R32、R125、R143a)所代表之氫氟化碳受到矚目，例如汽車空調系統中係使用 R134a。

但是，此 HFC 仍被質疑會影響地球溫室化，於是對環境保護更適合且可作為冷媒之二氧化碳等之所謂天然冷媒逐漸受到矚目，但此二氧化碳因需要高壓，而無法使用於現行的汽車空調系統中。

地球溫暖化係數低、可用於現行汽車空調系統之冷媒方面，係發現有例如不飽和氟化烴化合物(例如，參考專利文獻 1)、氟化醚化合物(例如，參考專利文獻 2)、氟化醇化合物、氟化酮化合物等之分子中具有特定的極性構造之冷媒。

對於使用如此之冷媒的冷凍機用潤滑油，則要求要對前述冷媒具有優異的相溶性，同時也要求其在安定性上優異。

[專利文獻 1]特表 2006-503961 號公報

[專利文獻 2]特表平 7-507342 號公報

{S}

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

如此之狀況下，本發明係以提供一種冷凍機用潤滑油組成物為目的，其係可使用地球溫暖化係數低、特別是可用於現行汽車空調系統等之冷媒之使用具有不飽和氟化烴化合物等特定構造之冷媒作為冷凍機用者，且為對前述冷媒具有優異的相溶性，同時在安定性上亦優異之冷凍機用潤滑油組成物。

[解決課題之方法]

本發明者們，為了達成前述目的而專致於研究的結果發現，在基油方面，係使用羥值在某個值以下之特定的聚乙炔基醚系化合物為主成分者，較佳係藉由在冷凍機的滑動部分使用特定之材料來達成其目的。本發明係基於該發現遂得以完成者。

意即，本發明係提供：

(1)一種冷凍機用潤滑油組成物，其係使用含有由下述分子式(A)



[式中，R係表示Cl、Br、I或H；p為1~6、q為0~2、r為1~14、s為0~13之整數；惟，q為0時，p為2~6；分子中具有1個以上之碳-碳不飽和鍵]

所示之化合物所選出之至少一種含氟有機化合物，或者前述含氟有機化合物與飽和氟化烴化合物之組合的冷媒之冷凍機用潤滑油組成物，其特徵為，基油方面，係含有分子中具烷二醇單元或聚氧烷二醇單元與乙烯醚單元之羥值為 15mgKOH/g 以下之聚乙烯醚系化合物為主成分、

(2)如上述(1)之冷凍機用潤滑油組成物，其中，冷媒係由碳數 2~3 之不飽和氟化烴化合物、或碳數 1~3 之飽和氟化烴化合物與碳數 2~3 之不飽和氟化烴化合物之組合所構成、

(3)如上述(1)之冷凍機用潤滑油組成物，其中，聚乙烯醚系化合物之分子量係 300~3,000、

(4)如上述(1)之冷凍機用潤滑油組成物，其中，基油之 100℃之動力黏度係 2~50mm²/s、

(5)如上述(1)之冷凍機用潤滑油組成物，其係含有由極壓劑、油性劑、抗氧化劑、酸捕捉劑、金屬惰性化劑及消泡劑中所選出之至少一種添加劑、

(6)如上述(1)之冷凍機用潤滑油組成物，其中，冷凍機的滑動部分係由工程塑膠所構成者，或是具有有機塗膜或無機塗膜者、

(7)如上述(6)之冷凍機用潤滑油組成物，其中，有機塗膜係聚四氟乙烯塗膜、聚醯亞胺塗膜、聚醯胺醯亞胺塗膜、或使用由聚羥基醚樹脂與聚矽系樹脂所成的樹脂基材及含有交聯劑之樹脂塗料所形成的熱硬化型絕緣膜、

(8)如上述(6)之冷凍機用潤滑油組成物，其中，無機

[5]

塗膜係石墨膜、類鑽石碳膜、錫膜、鉻膜、鎳膜或鉬膜、

(9)如上述(1)之冷凍機用潤滑油組成物，其係用於汽車空調、電動車空調、氣燃式熱泵、空調、冷藏庫、自動販賣機或是展示櫃之各種熱水系統或冷凍·暖房系統、

(10)如上述(9)之冷凍機用潤滑油組成物，其中，系統內之含水量為 300 質量 ppm 以下，而殘存空氣量為 10kPa 以下。

[發明之效果]

根據本發明，係可提供使用地球溫暖化係數低、特別是可用於現行汽車空調系統等之冷媒之使用具有不飽和氟化烴化合物等特定構造之冷媒作為冷凍機用者，且為對前述冷媒具有優異的相溶性，同時在安定性上優異、可抑制密封管試驗中的污泥生成之冷凍機用潤滑油組成物。

[實施發明之最佳形態]

本發明之冷凍機用潤滑油組成物，係使用含有由下述分子式(A)



[式中，R 係表示 Cl、Br、I 或 H；p 為 1~6、q 為 0~2、r 為 1~14、s 為 0~13 之整數；惟，q 為 0 時，p 為 2~6；分子中具有 1 個以上之碳-碳不飽和鍵]

所示之化合物所選出之至少一種含氟有機化合物，或

者前述含氟有機化合物與飽和氟化烴化合物之組合的冷媒之冷凍機用潤滑油組成物。

<冷媒>

前述分子式(A)係表示分子中元素的種類與數目，式(A)係表示碳原子的C數p為1~6之含氟有機化合物。若為碳數1~6的含氟有機化合物，則可具有作為冷媒所要求的沸點、凝固點、蒸發潛熱等之物理的、化學的性質。

該分子式(A)中， C_p 所示之p個碳原子的鍵結形態，係含有碳-碳單鍵、碳-碳雙鍵等之不飽和鍵結、碳-氧雙鍵等。碳-碳的不飽和鍵結，由安定性之觀點，以碳-碳雙鍵為佳，其數雖為1以上，但以1為佳。

又，分子式(A)中， O_q 所示之q個氧原子的鍵結形態，係以來自醚基、羥基或羰基之氧為佳。此氧原子之數q亦可為2，亦包含具有2個之醚基或羥基等之狀況。

又， O_q 中的q為0且分子中不含氧原子時，p為2~6，且分子中具有1以上之碳-碳雙鍵等的不飽和鍵結。意即， C_p 所示之p個碳原子的鍵結形態中必須有至少一個碳-碳不飽和鍵結。

又，分子式(A)中，R表示Cl、Br、I或H，雖可為此等中之任一者，但若從破壞臭氧層的疑慮小者來看，R以H為佳。

如上所述，分子式(A)所示之含氟有機化合物方面，係可舉出不飽和氟化烴化合物、氟化醚化合物、氟化醇化

合物及氟化酮化合物等較適。

以下，就此等之化合物進行說明。

[不飽和氟化烴化合物]

本發明中，用為冷凍機的冷媒之不飽和氟化烴化合物方面，可舉例如分子式(A)中，R 為 H、p 為 2~6、q 為 0、r 為 1~12、s 為 0~11 之不飽和氟化烴化合物。

如此之不飽和氟化烴化合物方面，較佳的可舉例如碳數 2~6 之直鏈狀或分支狀的鏈狀烯烴或碳數 4~6 之環狀烯烴的氟化物。

具體的而言，可舉出導入 1~3 個氟原子之乙烯、導入 1~5 個氟原子之丙烯、導入 1~7 個氟原子之丁烯類、導入 1~9 個氟原子之戊烯類、導入 1~11 個氟原子之己烯類、導入 1~5 個氟原子之環丁烯、導入 1~7 個氟原子之環戊烯、導入 1~9 個氟原子之環己烯等。

此等之不飽和氟化烴化合物中，碳數 2~3 之不飽和氟化烴化合物為佳，雖可舉出三氟乙烯等之乙烯的氟化物及各種丙烯的氟化物，但以丙烯的氟化物為佳。此丙烯的氟化物方面，例如可舉出有五氟丙烯之各種異構物、3,3,3-三氟丙烯及 2,3,3,3-四氟丙烯等，特別是以 1,2,3,3,3-五氟丙烯 (HFC1225ye) 及 2,3,3,3-四氟丙烯 (HFC1234yf) 為適。

本發明中，此不飽和氟化烴化合物，係可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用之。

又，碳數 1~3 之飽和氟化烴化合物與碳數 2~3 之不飽和氟化烴化合物之組合亦適用。

碳數 1~3 之飽和氟化烴化合物方面，可舉例如 R32、R125、R134a、R143b、R152a、R245fa 等，但此等之中以 R32、R134a、R152a 為適。本發明中，此飽和氟化烴化合物，係可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用之。

前述碳數 1~3 之飽和氟化烴化合物與碳數 2~3 之不飽和氟化烴化合物之組合方面，可舉例如 CH_2F_2 (HFC32) 與前述 HFC1225ye 之組合、 CHF_2CH_3 (HFC152a) 與 HFC1225ye 之組合、及 CF_3I 與前述 HFC1234yf 之組合等。

[氟化醚化合物]

本發明中，冷凍機之冷媒所用之氟化醚化合物方面，係可舉例如分子式(A)中 R 為 H、p 為 2~6、q 為 1~2、r 為 1~14、s 是 0~13 之氟化醚化合物。

如此之氟化醚化合物方面較佳的可舉例如碳數為 2~6，且具有 1~2 個的醚鍵、烷基為直鏈狀或分支狀的鏈狀脂肪族醚之氟化物；或碳數為 3~6，且具有 1~2 個的醚鍵之環狀脂肪族醚之氟化物。

具體而言，可舉出導入 1~6 個氟原子之二甲基醚、導入 1~8 個氟原子之甲基乙基醚、導入 1~8 個氟原子之二甲氧基甲烷、導入 1~10 個氟原子之甲基丙基醚類、導

入 1~12 個氟原子之甲基丁基醚類、導入 1~12 個氟原子之乙基丙基醚類、導入 1~6 個氟原子之氧雜環丁烷、導入 1~6 個氟原子之 1,3-二噁戊烷、導入 1~8 個氟原子之四氫呋喃等。

此等之氟化醚化合物方面，係可舉例如六氟二甲基醚、五氟二甲基醚、雙(二氟甲基)醚、氟化甲基三氟甲基醚、三氟甲基甲基醚、全氟二甲氧基甲烷、1-三氟甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷、二氟甲氧基五氟乙烷、1-三氟甲氧基-1,2,2,2-四氟乙烷、1-二氟甲氧基-1,1,2,2-四氟乙烷、1-二氟甲氧基-1,2,2,2-四氟乙烷、1-三氟甲氧基-2,2,2-三氟乙烷、1-二氟甲氧基-2,2,2-三氟乙烷、全氟氧雜環丁烷、全氟-1,3-二噁戊烷、五氟氧雜環丁烷的各種異構物、四氟氧雜環丁烷的各種異構物等。

本發明中，此氟化醚化合物，係可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用之。

[氟化醇化合物]

本發明中，用為冷凍機之冷媒的一般式(A)所示之氟化醇化合物方面，可舉例如，分子式(A)中，R 為 H、p 為 1~6、q 為 1~2、r 為 1~13、s 為 1~13 之氟化醇化合物。

如此之氟化醇化合物方面，較佳者可舉例如，碳數為 1~6 且具有 1~2 個羥基之直鏈狀或分支狀的脂肪族醇之氟化物。

具體而言，可舉出導入 1~3 個氟原子之甲醇、導入 1~5 個氟原子之乙醇、導入 1~7 個氟原子之丙醇類、導入 1~9 個氟原子之丁醇類、導入 1~11 個氟原子之戊醇類、導入 1~4 個氟原子之乙二醇、導入 1~6 個氟原子之丙二醇等。

此等之氟化醇化合物，可舉例如單氟甲醇、二氟甲醇、三氟甲醇、二氟乙醇之各種異構物、三氟乙醇的各種異構物、四氟乙醇的各種異構物、五氟乙醇、二氟丙醇的各種異構物、三氟丙醇的各種異構物、四氟丙醇的各種異構物、五氟丙醇的各種異構物、六氟丙醇的各種異構物、七氟丙醇、二氟丁醇的各種異構物、三氟丁醇的各種異構物、四氟丁醇的各種異構物、五氟丁醇的各種異構物、六氟丁醇的各種異構物、七氟丁醇的各種異構物、八氟丁醇的各種異構物、九氟丁醇、二氟乙二醇的各種異構物、三氟乙二醇、四氟乙二醇、更有二氟丙二醇的各種異構物、三氟丙二醇的各種異構物、四氟丙二醇的各種異構物、五氟丙二醇的各種異構物、六氟丙二醇等之氟化丙二醇、及對應此氟化丙二醇之氟化三甲撐二醇等。

本發明中，此等之氟化醇化合物，係可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用之。

[氟化酮化合物]

本發明中，用為冷凍機之冷媒的氟化酮化合物方面，可舉例如，分子式(A)中，R 為 H、p 為 2~6、q 為 1~

[S]

2、r 爲 1~12、s 爲 0~11 之氟化酮化合物。

如此之氟化酮化合物方面，較佳可舉例如碳數爲 3~6 且烷基爲直鏈狀或分支狀的脂肪族酮之氟化物。

具體而言，可舉出導入 1~6 個氟原子之丙酮、導入 1~8 個氟原子之甲基乙基酮、導入 1~10 個氟原子之二乙基酮、導入 1~10 個氟原子之甲基丙基酮類等。

此等之氟化酮化合物方面，可舉例如六氟二甲基酮、五氟二甲基酮、雙(二氟甲基)酮、氟化甲基三氟甲基酮、三氟甲基甲基酮、全氟甲基乙基酮、三氟甲基-1,1,2,2-四氟乙基酮、二氟甲基五氟乙基酮、三氟甲基-1,1,2,2-四氟乙基酮、二氟甲基-1,1,2,2-四氟乙基酮、二氟甲基-1,1,2,2,2-四氟乙基酮、三氟甲基-2,2,2-三氟乙基酮、二氟甲基-2,2,2-三氟乙基酮等。

本發明中，此等之氟化酮化合物，係可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用之。

[飽和氟化烴化合物]

此飽和氟化烴化合物，係於選自前述一般式(A)所示之化合物之至少 1 種的含氟有機化合物中，視其必要而可混合之冷媒。

此飽和氟化烴化合物方面，係以碳數 1~4 之烷類的氟化物爲佳，特別是碳數 1~2 之甲烷或乙烷的氟化物之三氟甲烷、二氟甲烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,2-三氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,2,2-四氟乙烷、

1,1,1,2,2-五氟乙烷為適。又，飽和氟化烴化合物方面，亦可為使上述烴屬烴的氟化物進一步以氟以外之鹵素原子鹵化者，可例示如三氟碘甲烷(CF_3I)等。此等之飽和氟化烴化合物，係可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用之。

又，該當飽和氟化烴化合物的搭配量，基於冷媒全量而言，通常為 30 質量%以下，較佳為 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。

本發明之冷凍機用潤滑油組成物(以下亦稱為冷凍機油組成物)，係使用前述之冷媒的冷凍機用潤滑油組成物，其中，基油方面，係使用分子中具有烷二醇單元或聚氧烷二醇單元與乙烯基醚單元之羥值為 15mgKOH/g 以下的聚乙烯基醚系化合物作為主成分者。

[基油]

用為基油之主成分的前述聚乙烯基醚系化合物之羥值若為 15mgKOH/g 以下，則所得之冷凍機油組成物的安定性會向上提升，而密封管試驗中可抑制污泥的生成。該聚乙烯基醚系化合物之較佳的羥值係 12mgKOH/g 以下，更佳的羥值係 10mgKOH/g 以下。

該聚乙烯基醚系化合物，雖可藉由例如聚合起始劑的存在下使乙烯基醚系化合物聚合而得，但此情況下，係使用前述聚合起始劑及乙烯基醚系化合物的至少一方為含有烷二醇殘基或聚氧烷二醇殘基者。

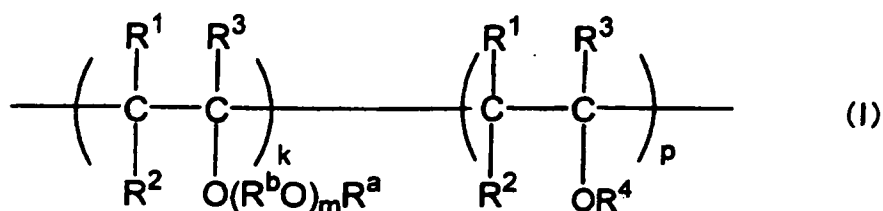
該聚乙炔基醚系化合物方面，可舉例如以下所示之聚乙炔基醚系化合物 1~5。

此外，有關於該聚乙炔基醚系化合物的製造方法及使用此製造方法的各原材料等，係詳細記載於 WO2007/046196 號小冊中。

(聚乙炔基醚系化合物 1)

聚乙炔基醚系化合物 1 係具有一般式 (I)

[化1]



所示之構成單元之醚系化合物。

式中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別為氫原子或碳數 1~8 之烴基，此等可互為相同或相異、 R^b 係碳數 2~4 之二價烴基、 R^a 係氫原子、碳數 1~20 之脂肪族或脂環式烴基、可具有碳數 1~20 之取代基的芳香族基、碳數 2~20 之醯基或碳數 2~50 之含氧烴基、 R^4 係碳數 1~10 之烴基； R^a 、 R^b 、 R^4 該等有複數個時，可分別相同或相異、 m 之平均值為 1~50、 k 為 1~50、 p 為 0~50 之數， k 及 p 該等為複數時，可分別為嵌段或無規。又，有複數個 R^bO 時，複數個 R^bO 可為相同或相異。

在此、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 之中的碳數 1~8 之烴基，具體而言係

表示甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基之烷基、環戊基、環己基、各種甲基環己基、各種乙基環己基、各種二甲基環己基等之環烷基、苯基、各種甲基苯基、各種乙苯基、各種二甲基苯基之芳基、苄基、各種苯基乙基、各種甲基苄基之芳基烷基。此外，此等之 R^1 、 R^2 及 R^3 之各方面，特別是以氫原子為佳。

另外、 R^b 所示之碳數 2~4 之二價烴基方面，具體而言係有伸甲基、伸乙基、伸丙基、環丙烷、各種伸丁基等之二價伸烷基。

此外，一般式 (I) 中之 m 係表示 R^bO 的重複數目，其平均值為 1~50、較佳為 2~20、更佳為 2~10、特別佳為 2~5 範圍之數。 R^bO 有複數個時，複數個 R^bO 可相同或相異。

又， k 係 1~50、較佳為 1~10、更佳為 1~2、特別佳為 1； p 為 0~50、較佳為 2~25、更佳為 5~15 之數， k 及 p 該等為複數時可分別為嵌段或無規。

R^a 之中碳數 1~20 之脂肪族或脂環式烴基方面，較佳可舉出碳數 1~10 之烷基或碳數 5~10 之環烷基，具體而言係有甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基、各種壬基、各種癸基、環戊基、環己基、各種甲基環己基、各種乙基環己基、各種丙基環己基、各種二甲基環己基等。

R^a 之中可具有碳數 1~20 之取代基的芳香族基方面，具體而言，係可舉出苯基、各種甲苯基、各種乙苯基、各種二甲苯基、各種三甲基苯基、各種丁苯基、各種萘基等之芳基、苯甲基、各種苯乙基，各種甲基苯甲基、各種苯丙基、各種苯丁基之芳烷基等。

又， R^a 之中碳數 2~20 之醯基方面，可舉出乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基、三甲基乙醯基、苯醯基、甲苯醯基等。

再者， R^a 之中碳數 2~50 之含氧烴基之具體例方面，較佳係可舉出甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、1,1-雙甲氧基丙基、1,2-雙甲氧基丙基、乙氧基丙基、(2-甲氧基乙氧基)丙基、(1-甲基-2-甲氧基)丙基等。

R^a 方面，係以碳數 1~4 之烷基為佳。

一般式 (I) 中， R^4 所示之碳數 1~10 之烴基，具體而言係甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基、各種壬基、各種癸基之烷基；環戊基、環己基、各種甲基環己基、各種乙基環己基、各種丙基環己基、各種二甲基環己基等之環烷基；苯基、各種甲基苯基、各種乙基苯基、各種二甲基苯基、各種丙基苯基、各種三甲基苯基、各種丁基苯基、各種萘基等之芳基；苯甲基、各種苯基乙基、各種甲基苄基、各種苯基丙基、各種苯基丁基之芳基烷基等。

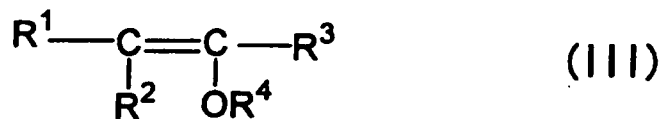
此外， $R^1 \sim R^3$ 、 R^a 、 R^b 及 m ，還有 $R^1 \sim R^4$ 各自之每一個構成單元可相同或相異。

該聚乙炔基醚系化合物 1 係例如，可藉由使一般式

(II)
[化2]



所示之烷二醇化合物或聚氧烷二醇化合物作為起始劑，使一般式 (III)
[化3]



所示之乙炔基醚化合物聚合而得。

上述式中， R^a 、 R^b 及 m 及 $R^1 \sim R^4$ 係如前述所說明。

(聚乙炔基醚系化合物 2)

聚乙炔基醚系化合物 2 係具有一般式 (IV)



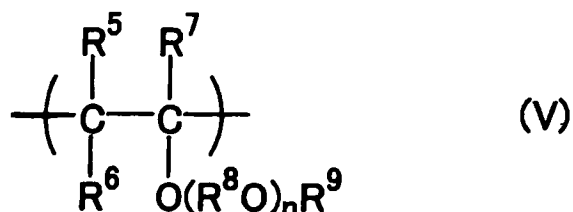
所示之構造的醚系化合物。

前述一般式 (IV) 中， R^c 係氫原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 2~10 之醯基或具有 2~6 個鍵結部位之碳數 1~10 之烴基； R^d 及 R^f 係碳數 2~4 之伸烷基； a 及 e 係平均值為 0~50、 c 為 1~20 之整數； R^e 係以氫原子、碳數

1~10 之烷基、碳數 1~10 之烷氧基、碳數 2~10 之醯基所示；當 a 及 / 或 e 為 2 以上時，(OR^d) 及 / 或 (OR^f) 與 (A) 可為無規或嵌段。

(A) 係一般式 (V)

[化4]



(式中，R⁵、R⁶ 及 R⁷ 分別表示氫原子或碳數 1~8 之烴基，該等係可互為相同或相異；R⁸ 係碳數 1~10 之二價烴基或碳數 2~20 之二價的醚鍵含氧烴基；R⁹ 係氫原子、碳數 1~20 之烴基、n 係表示其平均值為 0~10 之數，n 為複數時，每個構成單元可分別相同或相異；R⁵~R⁹ 其每個構成單元可分別相同或相異，又 R⁸O 有複數個時，複數個 R⁸O 可相同或相異。) 所示之 b 為 3 以上、d 為 1~6 之整數、當 a 與 e 同時為 0 時，構成單元 A 之中，任一個 n 係表示 1 以上之整數。

前述 R^c 及 R^e 之中碳數 1~10 之烷基方面，可舉例如甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基、各種壬基、各種癸基之烷基、環戊基、環己基、各種甲基環己基、各種乙基環己基、各種丙基環己基、各種二甲基環己基等；碳數 2~10 之醯基方面，例如可舉出乙醯基、丙醯基、丁醯

基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基、三甲基乙醯基、苯醯基、甲苯醯基等。

R^e 之中碳數 1~10 之烷氧基方面，可舉例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基等。

又， R^e 之中具有 2~6 個鍵結部位之碳數 1~10 的烴基方面，可舉例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、丙三醇、雙三羥甲基丙烷、二丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇等之多元醇去除羥基後之殘基。

R^d 所示之碳數 2~4 之伸烷基方面，可舉例如伸乙基、伸丙基、環丙烷、各種伸丁基等。

一般式(V)中， $R^5 \sim R^7$ 之中碳數 1~8 之烴基方面，係可例示如甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基等之烷基；環戊基、環己基、各種甲基環己基、各種乙基環己基、各種二甲基環己基等環烷基；苯基、各種甲基苯基、各種乙苯基、各種二甲基苯基等之芳基；苯甲基、各種苯乙基、各種甲基苯甲基等之芳烷基等。此外，此等之 R^5 、 R^6 及 R^7 之各方面，特別是以氫原子為佳。

R^8 之中的碳數 1~10 之二價烴基方面，具體而言係有伸甲基、伸乙基、苯伸乙基、1,2-伸丙基、2-苯基-1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、各種伸丁基、各種伸戊基、各種伸己基、各種伸庚基、各種伸辛基、各種伸壬基、各種伸

癸基等之二價的脂肪族基；於環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、二甲基環己烷、丙基環己烷等之脂環式烴上具有 2 個鍵結部位之脂環式基；各種伸苯基、各種甲基伸苯基、各種乙基伸苯基、各種二甲基伸苯基、各種伸萘基等之二價的芳香族烴基；於甲苯、二甲苯、乙苯等之烷基芳香族烴之烷基部分與芳香族部分上分別具有一價之鍵結部位的烷基芳香族基；於二甲苯、二乙苯等之聚烷基芳香族烴之烷基部分上具有鍵結部位之烷基芳香族基等。此等之中，係以碳數 2~4 之脂肪族基特別佳。

又， R^8 之中碳數 2~20 之二價的醚鍵含氧烴基之具體例方面，較佳係可舉出甲氧基伸甲基、甲氧基伸乙基、甲氧基甲基伸乙基、1,1-雙甲氧基甲基伸乙基、1,2-雙甲氧基甲基伸乙基、乙氧基甲基伸乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基伸乙基、(1-甲基-2-甲氧基)甲基伸乙基等。

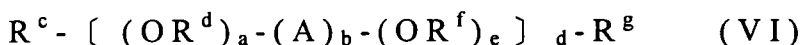
再者、 R^9 之中的碳數 1~20 之烴基方面，具體而言係甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基、各種壬基、各種癸基等之烷基；環戊基、環己基、各種甲基環己基、各種乙基環己基、各種丙基環己基、各種二甲基環己基等之環烷基；苯基、各種甲基苯基、各種乙苯基、各種二甲基苯基、各種丙基苯基、各種三甲基苯基、各種丁苯基、各種萘基等之芳基；苯甲基、各種苯乙基、各種甲基苯甲基、各種苯丙基、各種苯丁基等之芳烷基等。

前述一般式(IV)所示之聚乙烯基系化合物 2 方面，用為潤滑油的情況下，由其性能之觀點來看，係以 R^c 為氫原子，且 $a=0$ 、 $c=1$ 、 $d=1$ 者、或 R^c 為氫原子，且 $e=0$ 、 $c=1$ 者、或滿足此等之雙方者為佳。

又，以(A)中之 $R^5 \sim R^7$ 同時為氫原子、 n 係其平均值為 $0 \sim 4$ 且任一個為 1 以上、及 R^8 為碳數 $2 \sim 4$ 之烴基者為佳。

(聚乙烯基醚系化合物)

聚乙烯基醚系化合物 3 係具有一般式(VI)



所示之構造的醚系化合物。

一般式(VI)中， R^c 、 R^d 、 A 、 a 、 b 、 d 及 e 係與一般式(IV)相同， R^g 係氫原子、碳數 $1 \sim 10$ 之烷基、碳數 $1 \sim 10$ 之烷氧基、碳數 $2 \sim 10$ 之醯基或具有 $2 \sim 6$ 個鍵結部位之碳數 $1 \sim 10$ 的烴基。 a 及 / 或 e 為 2 以上時， OR^d 及 / 或 OR^f 與 A 可為無規或嵌段。 a 及 e 同時為 0 時，構成單元 A 之中，任一個 n 係表示 1 以上之整數。

R^f 所示之碳數 $2 \sim 4$ 之伸烷基方面，可舉例如伸乙基、伸丙基、環丙烷、各種伸丁基等。

R^g 之中碳數 $1 \sim 10$ 之烷基、碳數 $2 \sim 10$ 之醯基及具有 $2 \sim 6$ 個鍵結部位之碳數 $1 \sim 10$ 的烴基方面，係可舉出與前述一般式(IV)中之 R^c 的說明中所例示之基同樣的

基。

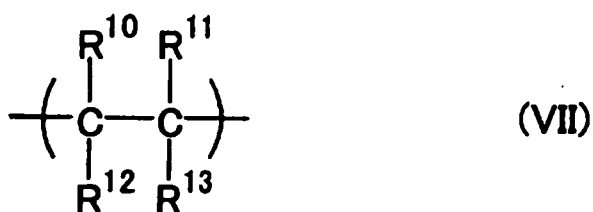
又， R^8 之中碳數 1~10 之烷氧基方面，係可舉出與前述一般式 (IV) 中之 R^e 的說明中所例示之基同樣的基。

前述一般式 (VI) 所示之聚乙烯基醚系化合物 3 方面，用為潤滑油的情況下，從其性能之觀點來看，係以 R^e 為氫原子，且 $a=0$ 者、 R^8 為氫原子，且 $d=1$ 、 $e=0$ 者、或滿足此等之雙方者為佳。

又，以 (A) 中之 $R^5 \sim R^7$ 同時為氫原子、 n 係其平均值為 0~4 且任一個為 1 以上、及 R^8 為碳數 2~4 之烴基者為佳。

(聚乙烯基醚系化合物 4)

聚乙烯基醚系化合物 4 係具有 (a) 前述一般式 (V) 所示之構成單元、與 (b) 一般式 (VII) [化5]



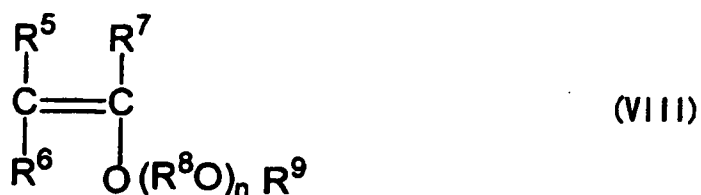
[式中， $R^{10} \sim R^{13}$ 係分別表示氫原子或碳數 1~20 之烴基，該等係可互為相同或相異，又 $R^{10} \sim R^{13}$ 係每個構成單元可為相同或可分別相異。]

所示之構成單元的嵌段或無規共聚物。

一般式 (VII) 中， $R^{10} \sim R^{13}$ 之中碳數 1~20 之烴基方

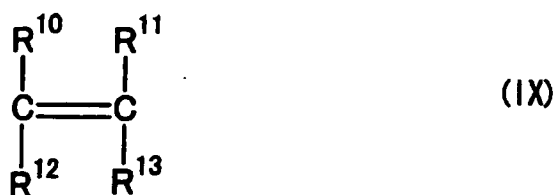
面，前述一般式(V)中之 R^9 的說明中所例示之基同樣的基。

該聚乙炔基醚系化合物 4 係藉由例如使一般式(VIII)
[化6]



(式中， $R^5 \sim R^9$ 及 n 係與前述相同。)

所示之乙炔基醚系單體、與一般式(IX)
[化7]



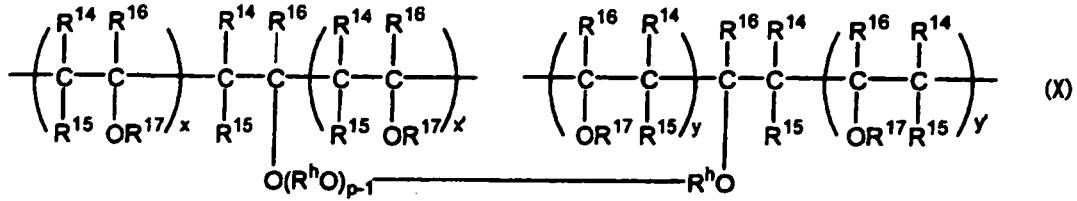
(式中， $R^{10} \sim R^{13}$ 係與前述相同。)

所示之具有烯烴性雙鍵之碳化氫單體進行共聚合而製造。

(聚乙炔基醚系化合物 5)

聚乙炔基醚系化合物 5 係具有一般式(X)

[化8]

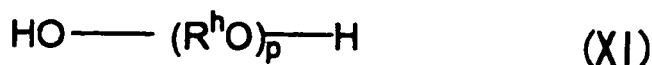


所示之構造的醚系化合物。

一般式(X)中， R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} 分別表示氫原子或碳數1~8之烴基，該等係可互為相同或相異； R^h 係碳數2~4之二價烴基； R^{17} 係表示碳數1~10之烴基； R^h 、 R^{17} 該等為複數時，可分別相同或相異； p 為1~50之數； $x+x'$ 及 $y+y'$ 係分別為1~50之數； x 、 x' 、 y 及 y' 該等為複數時，可分別為嵌段或無規。

R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} 之中，碳數1~8之烴基方面，可舉出與前述一般式(I)中之 $R^1 \sim R^3$ 之說明中所例示之基相同的基； R^{17} 所示之碳數1~10之烴基方面，可舉出與前述一般式(I)中之 R^4 的說明中所例示之基同樣的基。又 R^h 所示之碳數2~4之二價烴基方面，具體而言係可舉出伸甲基、伸乙基、伸丙基、環丙烷、各種伸丁基等之二價伸烷基。

該聚乙烯基系化合物5係例如可藉由使一般式(XI)
[化9]

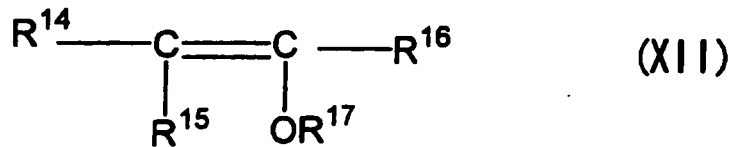


(式中， R^h 及 p 與前述相同。)

所示之烷二醇或聚氧烷二醇作為起始劑、使一般式

(XII)

[化10]



(式中， $R^{14} \sim R^{17}$ 係與前述相同。)

所示之乙烯基醚化合物聚合而得。

前述一般式 (XI) 所示之烷二醇及聚氧烷二醇方面，可舉例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、四甲二醇、新戊二醇等。

該聚乙烯基醚系化合物，若由動力黏度、引火點、與冷媒之相溶性等之觀點來看，係以分子量 300~3,000 者為佳、500~2000 者更佳。又，亦可為前述之聚乙烯基醚系化合物 (1)~(5) 之中所選出的 1 種化合物，或 2 種以上之混合物亦可。

本發明之冷凍機油組成物中，基油方面，係可使用含有由前述聚乙烯基醚系化合物之中所選出的至少 1 種化合物作為主成分者。在此含其作為主成分係指以 50 質量% 以上之比例含有該聚乙烯基醚系化合物。基油中之該聚乙烯基醚系化合物，較佳含量係 70 質量% 以上、更佳含量為 90 質量% 以上、而以含量 100 質量% 又更佳。

本發明中，基油之 100°C 的動力黏度較佳為 $2 \sim 50 \text{mm}^2/\text{s}$ 、更佳為 $3 \sim 40 \text{mm}^2/\text{s}$ 、又更佳為 $4 \sim 30 \text{mm}^2/\text{s}$ 。該動力黏度若為 $2 \text{mm}^2/\text{s}$ 以上，除了可發揮良好的潤滑性能(耐荷重性)之外，其密封性亦佳，又若為 $50 \text{mm}^2/\text{s}$ 以下，則其省能源性亦佳。又，基油之引火點係以 150°C 以上為佳。

本發明中，基油方面，若具有前述之性狀，係可與該聚乙烯基醚系化合物一起，以 50 質量%以下、較佳為 30 質量%以下、更佳為 10 質量%以下之比例使用含有其他之基油者，但以不含其他基油者更佳。

可與該聚乙烯基醚系化合物併用之基油方面，可舉例如聚氧烷二醇類、聚乙烯基醚類、聚酯類、多元醇酯系化合物、聚碳酸酯類、 α -烯烴寡聚物之氫化物，更可舉出有礦油、脂環式烴化合物、烷基化芳香族烴化合物等。

本發明中之基油，雖特別適用為前述之不飽和氟化烴冷媒用，該冷媒因具有烯烴構造之故，安定性不佳，而本發明之冷凍機油組成物為使上述安定性向上提升，如前所述，基油方面，係以使用鹼值為 15mgKOH/g 以下之聚乙烯基醚系化合物為主成分者。

[任意添加劑]

本發明之冷凍機油組成物中，可含有選自極壓劑、油性劑、抗氧化劑、酸捕捉劑、金屬惰性化劑及消泡劑等之中至少 1 種的添加劑。

(極壓劑)

極壓劑方面，係可舉出磷酸酯、酸性磷酸酯、亞磷酸酯、酸性亞磷酸酯及此等之胺鹽等之磷系極壓劑。

在此等之磷系極壓劑之中，從極壓性、摩擦特性等之點來看，係以三甲苯基磷酸酯、三硫代苯基磷酸酯、三(壬基苯基)亞磷酸酯、二油基氫化亞磷酸酯、2-乙基己基二苯基亞磷酸酯等特別佳。

又，極壓劑方面，係可舉出羧酸的金屬鹽。在此，所謂羧酸之金屬鹽較佳為碳數 3~60 之羧酸，更佳為碳數 3~30，特別佳是 12~30 之脂肪酸的金屬鹽。又，可舉出前述脂肪酸之二聚酸或三聚酸還有碳數 3~30 之二羧酸的金屬鹽。此等之中，以碳數 12~30 之脂肪酸及碳數 3~30 之二羧酸的金屬鹽特別佳。

另外，構成金屬鹽之金屬方面，係以鹼金屬或鹼土類金屬為佳，特別是鹼金屬最適。

又，極壓劑方面，再者，除上述以外的極壓劑方面，可舉例如硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化酯、硫化烯烴、二烴甲基聚硫化物、硫代胺基甲酸酯類、硫代萘烷類、二烷基硫代二丙酸酯類等之硫系極壓劑。

上述極壓劑之搭配量，從潤滑性及安定性之觀點來看，基於組成物全量，通常為 0.001~5 質量%，特別是以 0.005~3 質量%之範圍為佳。

前述之極壓劑，係可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以

[5]

上使用之。

(油性劑)

油性劑的例子方面，係可舉出硬脂酸、油酸等之脂肪族飽和及不飽和單羧酸、二聚酸、氫化二聚酸等之聚合脂肪酸、蓖麻醇酸、12-羥基硬脂酸等之羥基脂肪酸、十二烷醇、油醇等之脂肪族飽和及不飽和單元醇、硬脂胺、油胺等之脂肪族飽和及不飽和單元胺、月桂酸醯胺、油酸醯胺等之脂肪族飽和及不飽和單羧酸醯胺、丙三醇、山梨糖醇等之多元醇與脂肪族飽和或不飽和單羧酸之部分酯等。

此等可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。又，基於組成物全量，其搭配量通常選定 0.01~10 質量%，較佳為 0.1~5 質量%之範圍。

(抗氧化劑)

抗氧化劑方面，係以搭配 2,6-二-tert-丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-tert-丁基-4-乙基苯酚、2,2'-甲撐雙(4-甲基-6-tert-丁基苯酚)等之苯酚系、苯基- α -萘胺、N,N'-二-苯基-p-苯撐二胺等之胺系之抗氧化劑為佳。抗氧化劑方面，若從效果及經濟性之觀點來看，組成物中通常搭配 0.01~5 質量%，而其中以搭配 0.05~3 質量%為佳。

(酸捕捉劑)

酸捕捉劑方面，可舉例如苯基縮水甘油醚、烷基縮水

甘油醚、烷二醇縮水甘油醚、環氧己烯、 α -環氧烯烴、環氧化大豆油等之環氧化合物。其中，由相溶性之觀點來看，又以苯基縮水甘油醚、烷基縮水甘油醚、烷二醇縮水甘油醚、環氧己烯、 α -環氧烯烴為佳。

此烷基縮水甘油醚的烷基及烷二醇縮水甘油醚的伸烷基，亦可具有分支，碳數通常為 3~30，較佳為 4~24，特別佳為 6~16 者。此外， α -環氧烯烴一般為全碳數 4~50 者，其中以使用 4~24、特別是 6~16 者為佳。本發明中，上述酸捕捉劑係可使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用之。又，其搭配量係根據效果以及抑制污泥發生之觀點來看，對組成物而言，通常為 0.005~5 質量%，特別是以 0.05~3 質量%之範圍為佳。

本發明中，藉由此酸捕捉劑之搭配，可使冷凍機油組成物的安定性向上提昇。藉由併用前述極壓劑以及抗氧化劑，更具有發揮其安定性提昇之效果。

(金屬脲性化劑、消泡劑)

金屬脲性化劑方面，可舉例如 N-[N,N'-二烷基(碳數 3~12 之烷基)胺基甲基]三唑等之銅脲性化劑等；消泡劑方面，可舉例如矽酮油或氟化矽酮油等。

[使用冷凍機油組成物之冷凍機的潤滑方法]

本發明之冷凍機油組成物，係適用於使用一種含有由前述分子式(A)所示之化合物所選出之至少 1 種含氟有機

化合物、或前述含氟有機化合物與飽和氟化烴化合物之組合的冷媒之冷凍機。特別適用於使用含有不飽和氟化烴化合物之冷媒的冷凍機用。

使用本發明之冷凍機油組成物之冷凍機的潤滑之方法中，就前述各種冷媒與冷凍機油組成物之使用量，以冷媒/冷凍機油組成物之質量比為 99/1~10/90，其中更以 95/5~30/70 之範圍為佳。當冷媒的量較上述範圍為少時，可發現冷凍能力降低，又當其較上述範圍為多時，則潤滑性能降低而不佳。本發明之冷凍機油組成物，雖可使用於各種冷凍機，但其中以壓縮型冷凍機之壓縮式冷凍循環最為適用。

[冷凍機]

適用本發明之冷凍機油組成物的冷凍機，係具備有壓縮機、冷凝器、膨脹機構(膨脹閥等)以及蒸發器、或壓縮機、冷凝器、膨脹機構、乾燥器以及蒸發器等必要構成所成之冷凍循環，同時冷凍機油方面，係以使用前述本發明之冷凍機油組成物，且冷媒方面係使用前述之各種冷媒。

此處之乾燥器中，係以填充有細孔徑 0.33nm 以下之沸石所成之乾燥劑為佳。又，此沸石方面，可舉出天然沸石或合成沸石，而此沸石係在 25℃、CO₂ 氣體分壓 33kPa 中之 CO₂ 氣體吸收容量為 1%以下者更為合適。如此之合成沸石方面，係可舉出例如 Union 昭和(股)公司製之商品名 XH-9、XH-600 等。

本發明中，若使用此等乾燥劑，則不吸收冷凍循環中之冷媒，而可於高效率地除去水分的同時，更可抑制因乾燥劑本身的劣化所導致的粉末化，因此，將無虞於因粉末化所引起的管線阻塞或是因粉末進入壓縮機滑動部位所致之異常磨損，而可使冷凍機更耐長時間而安定的運轉。

適用本發明冷凍機油組成物之冷凍機中，在壓縮機內具有各式各樣的滑動部位(例如軸承等)。本發明中，此滑動部位方面，特別是由密封性之觀點來看，係使用工程塑膠所成者，或具有有機塗膜或無機塗膜者。

前述工程塑膠方面，以密封性、滑動性、耐磨損性等之點為考量，可舉出有例如聚醯胺樹脂、聚苯撐硫醚樹脂、聚縮醛樹脂等為佳。

又，有機塗膜方面，由密封性、滑動性、耐磨損性等之觀點來看，可舉例如含氟樹脂塗膜(聚四氟乙烯塗膜等)、聚醯亞胺塗膜、聚醯胺醯亞胺塗膜，更有使用由聚羥基醚樹脂與聚矽系樹脂所成之樹脂基材及含有交聯劑的樹脂塗料而形成之熱硬化型絕緣膜等。

另外，無機塗膜方面，由密封性、滑動性、耐磨損性等之觀點來看，可舉出有石墨膜、類鑽石碳膜、鎳膜、鉬膜、錫膜、鉻膜等。此無機塗膜係可以鍍敷處理形成，亦可以 PVD 法(物理性氣相蒸鍍法)形成。

此外，該滑動部分方面，係可使用以往之合金系，例如 Fe 基合金、Al 基合金、Cu 基合金等所成者。

[使用冷凍機油組成物之系統]

本發明之冷凍機油組成物係可用於例如汽車空調、電動汽車空調、氣燃式熱泵、空調、冷藏庫、自動販賣機或展示櫃等之各種熱水供給系統、或冷凍、暖房系統。

本發明中，前述系統內之水分含量係以 300 質量 ppm 以下為佳，而 200 質量 ppm 以下更佳。而該系統內之殘存空氣量，以 10kPa 以下為佳，5kPa 以下更佳。

本發明之冷凍機油組成物，其基油方面，係含有特定的含氧化合物為主成分，可達到黏度低、提昇省能源性之目的，且在密封性上優異。

【實施方式】

[實施例]

接著，本發明將藉由實施例更詳細地說明，但本發明並非僅受限於此等之例示。

而且，基油之性狀及冷凍機油組成物的各種特性，係根據以下所示之要領求得。

<基油之性狀>

(1)100℃動力黏度

根據 JIS K2283-1983 之基準，使用玻璃製毛細管式黏度計進行測定。

(2)羥值

根據 JIS K 0070 之基準進行測定。

(3) 分子量

基於構成基油之化合物的化學構造所得之計算值。

(4) 引火點

根據 JIS K 2265(COC 法)之基準進行測定。

<冷凍機油組成物的各種特性>

(5) 二層分離溫度

於二層分離溫度測定管(內容積 10mL)中填充油/冷媒(0.6g/2.4g)，保持於恆溫槽。使恆溫槽的溫度以 1°C/min 之速率從室溫(25°C)向上提高溫度，測定二層分離溫度。

(6) 安定性(密封管試驗)

於玻璃管中，填充油/冷媒(HFC1234yf)4mL/1g(含水量 200ppm)、及鐵、銅、鋁之金屬觸媒之後封管，於空氣壓 26.6kPa、溫度 175°C之條件下保持 30 日後，目視觀察油外觀、觸媒外觀、污泥有無，同時測定酸價。

用於調製冷凍機油組成物之各成分的種類如下所示。

基油方面，係使用 A1~A7、B1~B7 及 C1~C7。各基油的種類及性狀係列示於第 1 表。

[第 1 表]

基油種類	羥值 (mgKOH/g)	100°C動力黏度 (mm ² /s)	分子量	引火點 (°C)
A1	1	10.5	870	215
A2	2	10.4	865	218
A3	4	10.2	860	220
A4	7	10.7	870	217
A5	10	11.2	850	210
A6	18	10.5	780	207
A7	27	9.8	720	203
B1	1	20.3	1040	232
B2	2	18.6	1010	234
B3	5	20.2	1030	230
B4	8	20.8	1020	229
B5	12	20.5	1000	225
B6	17	18.5	940	221
B7	22	16.7	910	217
C1	1	10.4	1020	216
C2	2	20.1	1570	234
C3	4	19.8	1430	228
C4	8	10.9	1010	208
C5	11	10.2	970	205
C6	20	12.5	1000	202
C7	34	9.6	880	198

[注]

A1~A7:聚乙基乙烯基醚(PEV)/聚丙二醇(PPG)之嵌段聚合物(PEV/PPG莫耳比 5/5),合成時之純化度相異者

B1~B7:聚乙基乙烯基醚(PEV)/聚乙二醇(PEG)之嵌段聚合物(PEV/PEG莫耳比 9/1),合成時之純化度相異者

C1~C7:聚乙基乙烯基醚(PEV)/聚丙二醇(PPG)之嵌段聚合物(PEV/PPG莫耳比 1/9),合成時之純化度相異者

又，添加劑方面，係使用下述之 D1~D4。

D1:極壓劑；三甲苯基磷酸酯

D2:酸捕捉劑；碳數 14 α -環氧烯烴

D3:抗氧化劑；2,6-二-t-丁基-4-甲基苯酚

D4:消泡劑；矽酮系消泡劑

實施例 1~15 及比較例 1~6

調製第 2 表中所示之組成的冷凍機油組成物，冷媒方面係使用 HFC1234yf(2,3,3,3-四氟丙烯)，來評價前述組成物的特性。其結果列示於第 2 表。

[表 2]

[第 2 表 -1]

			實施例				
			1	2	3	4	5
搭配組成 (質量%)	基油	種類	A1	A2	A3	A4	A5
		含有量	殘餘份	殘餘份	殘餘份	殘餘份	殘餘份
	極壓劑	D1	1	1	1	1	1
	酸捕捉劑	D2	1	1	1	1	1
	抗氧化劑	D3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	消泡劑	D4	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
HFC1234yf 二層分離溫度 [油分 20 質量%](°C)			40<	40<	40<	40<	40<
性能評價	密封管 試驗	油外觀	良好	良好	良好	良好	良好
		觸媒外觀	良好	良好	良好	良好	良好
		污泥有無	無	無	無	無	無
		酸價 (mgKOH/g)	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>

[表 3]

[第 2 表 -2]

			實施例				
			6	7	8	9	10
搭配組成 (質量%)	基油	種類	B1	B2	B3	B4	B5
		含有量	殘餘份	殘餘份	殘餘份	殘餘份	殘餘份
	極壓劑	D1	1	1	1	1	1
	酸捕捉劑	D2	1	1	1	1	1
	抗氧化劑	D3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	消泡劑	D4	-	-	-	-	-
HFC1234yf 二層分離溫度 [油分 20 質量%](°C)			40<	40<	40<	40<	40<
性能評價	密封管 試驗	油外觀	良好	良好	良好	良好	良好
		觸媒外觀	良好	良好	良好	良好	良好
		污泥有無	無	無	無	無	無
		酸價 (mgKOH/g)	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>

[表 4]

[第 2 表 -3]

			實施例				
			11	12	13	14	15
搭配組成 (質量%)	基油	種類	C1	C2	C3	C4	C5
		含有量	殘餘份	殘餘份	殘餘份	殘餘份	殘餘份
	極壓劑	D1	1	1	1	1	1
	酸捕捉劑	D2	1	1	1	1	1
	抗氧化劑	D3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	消泡劑	D4	-	-	-	-	-
HFC1234yf 二層分離溫度 [油分 20 質量%](°C)			40<	40<	40<	40<	40<
性能評價	密封管 試驗	油外觀	良好	良好	良好	良好	良好
		觸媒外觀	良好	良好	良好	良好	良好
		污泥有無	無	無	無	無	無
		酸價 (mgKOH/g)	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>

[表 5]

[第 2 表 - 4]

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
搭配組成 (質量%)	基油	種類	A6	A7	B6	B7	C6	C7
		含有量	殘餘份	殘餘份	殘餘份	殘餘份	殘餘份	殘餘份
	極壓劑	D1	1	1	1	1	1	1
	酸捕捉劑	D2	1	1	1	1	1	1
	抗氧化劑	D3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	消泡劑	D4	0.001	0.001	-	-	-	-
HFC1234yf 二層分離溫度 [油分 20 質量%](°C)			40<	40<	40<	40<	40<	40<
性能 評價	密封管 試驗	油外觀	黃色	黃褐色	黃色	黃褐色	黃色	黃褐色
		觸媒外觀	Cu 微 變色	Cu 微 變色	Cu 微 變色	Cu 微 變色	Cu 微 變色	Cu 微 變色
		污泥有無	微有	微有	微有	微有	微有	微有
		酸價 (mgKOH/g)	0.5	1.3	0.7	1.1	1.2	2.4

以下所示係由第 2 表所知。

本發明之冷凍機油組成物(實施例 1~15)，其任一者之二層分離溫度均超過 40°C，且密封芯管(sealed core tube)試驗中，除了油外觀、觸媒外觀良好之外，酸價極低，未達 0.01mgKOH/g。

相對於此，基油中使用銜值超過 15mgKOH/g 之聚乙炔基醚系化合物的比較例 1~6，其任一者之二層分離溫度均超過 40°C者，除了密封管試驗中，油外觀為黃色或黃褐色，觸媒外觀為 Cu 微變色，且稍有污泥產生之外，酸價高為 0.5~2.4mgKOH/g。

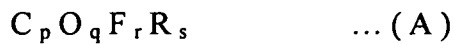
[產業上之可利用性]

本發明之冷凍機油組成物係使用地球溫暖化係數低，特別是可用於現行汽車空調系統等之冷媒之具有不飽和氟化烴化合物等特定構造之冷媒，其係使用作為冷凍機用，且除了對前述冷媒具有優異之相溶性外，亦在安定性上優異，而密封管試驗中未有污泥生成。

空白頁

七、申請專利範圍

1. 一種冷凍機用潤滑油組成物，其係使用含有由下述分子式(A)



(式中，R 係表示 Cl、Br、I 或 H；p 為 1~6、q 為 0~2、r 為 1~14、s 為 0~13 之整數；惟，q 為 0 時，p 為 2~6；分子中具有 1 個以上之碳-碳不飽和鍵)

所示之化合物所選出之至少一種含氟有機化合物，或者前述含氟有機化合物與飽和氟化烴化合物之組合的冷媒之冷凍機用潤滑油組成物，其特徵為，基油方面，係含有分子中具烷二醇單元或聚氧烷二醇單元與乙烯醚單元之羥值為 15mgKOH/g 以下之聚乙炔醚系化合物為主成分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之冷凍機用潤滑油組成物，其中，冷媒係由碳數 2~3 之不飽和氟化烴化合物、或碳數 1~3 之飽和氟化烴化合物與碳數 2~3 之不飽和氟化烴化合物之組合所構成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之冷凍機用潤滑油組成物，其中，聚乙炔醚系化合物之分子量係 300~3,000。

4. 如申請專利範圍第 1 項之冷凍機用潤滑油組成物，其中，基油之 100°C 之動力黏度係 2~50mm²/s。

5. 如申請專利範圍第 1 項之冷凍機用潤滑油組成物，其係含有由極壓劑、油性劑、抗氧化劑、酸捕捉劑、金屬惰性化劑及消泡劑中所選出之至少一種添加劑。

6. 一種冷凍機，其係具有壓縮機、凝縮器、膨脹機

構以及蒸發器之冷凍機，其特徵係

如申請專利範圍第 1~5 項中任一項之冷凍機用潤滑油組成物係使用於前述壓縮機之滑動部分，且前述滑動部分係由工程塑膠所構成者，或是具有有機塗膜或無機塗膜者。

7. 如申請專利範圍第 6 項之冷凍機，其中，有機塗膜係聚四氟乙烯塗膜、聚醯亞胺塗膜、聚醯胺醯亞胺塗膜、或使用由聚羥基醚樹脂與聚矽系樹脂所成的樹脂基材及含有交聯劑之樹脂塗料所形成的熱硬化型絕緣膜。

8. 如申請專利範圍第 6 項之冷凍機，其中，無機塗膜係石墨膜、類鑽石碳膜、錫膜、鉻膜、鎳膜或鉛膜。

9. 如申請專利範圍第 1 項之冷凍機用潤滑油組成物，其係用於汽車空調、電動車空調、氣燃式熱泵、空調、冷藏庫、自動販賣機或是展示櫃之各種熱水系統或冷凍、暖房系統。

10. 如申請專利範圍第 9 項之冷凍機用潤滑油組成物，其中，系統內之含水量為 300 質量 ppm 以下，而殘存空氣量為 10 kPa 以下。