



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103108944 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201180043871. 6

C10M 127/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 28

C10M 127/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

C10N 20/02(2006. 01)

2010-217917 2010. 09. 28 JP

C10N 20/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C10N 30/08(2006. 01)

2013. 03. 12

C10N 30/10(2006. 01)

C10N 40/30(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2011/072162 2011. 09. 28

JP 特开 2008-208261 A, 2008. 09. 11, 权利要求 1-3.

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101522870 A, 2009. 09. 02, 权利要求 1-6.

W02012/043617 JA 2012. 04. 05

(73) 专利权人 出光兴产株式会社

W0 2009/066722 A1, 2009. 05. 28, 权利要求 6 以及说明书第 11、15-58、60、61、65-73、79-81、83 段.

地址 日本国东京都千代田区丸之内 3 丁目 1 番 1 号

(72) 发明人 松本知也

审查员 刘文军

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

代理人 徐申民 李晓

(51) Int. Cl.

C10M 169/04(2006. 01)

C10M 105/38(2006. 01)

C10M 107/24(2006. 01)

C10M 107/34(2006. 01)

权利要求书4页 说明书27页

(54) 发明名称

压缩型冷冻机用润滑油组合物

(57) 摘要

本发明通过使基础油中含有一种分子内具有双键的有机化合物,即使将其用于使用了全球变暖潜力小的低碳原子数饱和氟化烃制冷剂的压缩型冷冻机的情况下,也能提供热、化学稳定性优异的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述分子内具有双键的有机化合物是选自分子内具有 2 个以上非共轭双键的有机化合物、分子内具有双键的萜烯化合物及分子内具有 1 个双键的碳原子数 12 ~ 30 的脂肪族不饱和烃之中的至少 1 种。

1. 一种压缩型冷冻机用润滑油组合物, 含有基础油、分子内具有双键的有机化合物, 使用仅由碳原子数 1~3 的饱和氟化烃构成的制冷剂, 其中, 所述分子内具有双键的有机化合物是选自具有 1,4-二烯结构的化合物、具有桥环式结构的化合物及蒾烯化合物之中的至少 1 种,

所述具有 1,4-二烯结构的化合物是 1,4-环己二烯、2-乙烯基-1-甲基环丙烷、1,3-二甲烯基环丁烷、4-甲烯基环戊烯、2-甲基-1,4-戊二烯、1,4-己二烯、3-甲基-1,4-戊二烯、3-甲基-1,4-环己二烯、1,4-环庚二烯、3-乙烯基-1,4-戊二烯、2,5-庚二烯、4-甲烯基环己烯、5-甲基-1,4-己二烯、2,4-二甲基-1,4-戊二烯、1,4-环辛二烯、2,3-二甲基-1,4-己二烯、3-甲基-1,4-庚二烯、1,4,7-环壬三烯、1,3,5-三甲基-1,4-环己二烯, (Z)-1,4-壬二烯、1,3,5-三(甲烯基)环庚烷、3,4-二乙烯基-1,5-己二烯、3-乙基-1,4-辛二烯、1,4-癸二烯、1,4-十一碳二烯、2,4,5,6-五甲基-1,4-环辛二烯、7-乙烯基-5-十一碳烯、2-壬基-1,4-戊二烯、4-戊基-1,4-癸二烯、2-癸基-1,4-戊二烯、6,9-十五碳二烯、1,7,10-十六碳三烯、二氢单紫杉烯、1,8,11-十七碳三烯、3,6,9-十七碳三烯、6,9-十七碳二烯、3,6,9-十八碳三烯、6,9,12-十八碳三烯、6,9-十八碳二烯、3,6,9-十九碳三烯、2,6-二甲基-2,6,9-十七碳三烯、2,2-二甲基-6-戊基-3,6-十二碳二烯、2,4,6,8,10,12-六甲基-1,12-十三碳二烯、7,11,15-三甲基-1,4-十七碳二烯、1,4-对孟二烯,

所述具有桥环式结构的化合物是 2,5-降冰片二烯、5-次乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、7-甲基-2,5-降冰片二烯、7-乙基-2,5-降冰片二烯、7-丙基-2,5-降冰片二烯、7-丁基-2,5-降冰片二烯、7-戊基-2,5-降冰片二烯、7-己基-2,5-降冰片二烯、7,7-二甲基-2,5-降冰片二烯、7-甲基-7-乙基-2,5-降冰片二烯、1-甲基-2,5-降冰片二烯、1-乙基-2,5-降冰片二烯、1-丙基-2,5-降冰片二烯、1-丁基-2,5-降冰片二烯、双环[3.2.0]-2,6-庚二烯、双环辛二烯、5-甲烯基双环[2.2.1]-2-庚烯、双环[2.2.2]-2,5-辛二烯、双环[3.2.1]-2,6-辛二烯,

所述蒾烯化合物是 β -蒾烯,

以组合物的总量为基准, 所述分子内具有双键的有机化合物的混合量为 0.1 质量%以上、10 质量%以下。

2. 根据权利要求 1 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述具有 1,4-二烯结构的化合物是 1,4-对孟二烯、1,4-环己二烯、1,4-己二烯。

3. 根据权利要求 1 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述具有桥环式结构的化合物是 2,5-降冰片二烯。

4. 根据权利要求 1 记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 以组合物的总量为基准, 所述分子内具有双键的有机化合物的混合量为 0.1 质量%以上、5 质量%以下。

5. 根据权利要求 1 记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 以组合物的总量为基准, 所述分子内具有双键的有机化合物的混合量为 0.1 质量%以上、3 质量%以下。

6. 根据权利要求 1 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述碳原子数 1~3 的饱和氟化烃化合物是选自三氟甲烷、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和 1,1,1,3,3-五氟丙烷中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述碳原子数 1 ~ 3 的饱和氟化烃是二氟甲烷、即 R32。

8. 根据权利要求 1 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述制冷剂是二氟甲烷即 R32 与 1, 1, 1, 2, 2- 五氟乙烷即 R125 的混合物、或者二氟甲烷即 R32 与 1, 1, 1, 2, 2- 五氟乙烷即 R125 和 1, 1, 1, 2- 四氟乙烷即 R134a 的混合物。

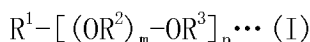
9. 根据权利要求 8 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述制冷剂是含有占制冷剂总体的 20 质量%以上的二氟甲烷即 R32 的制冷剂。

10. 根据权利要求 8 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述制冷剂是含有占制冷剂总体的 40 质量%以上的二氟甲烷即 R32 的制冷剂。

11. 根据权利要求 8 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述制冷剂是含有占制冷剂总体的 70 质量%以上的二氟甲烷即 R32 的制冷剂。

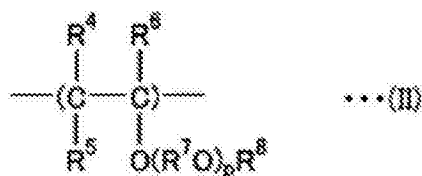
12. 根据权利要求 1 记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述基础油含有选自聚氧亚烷基二醇类、聚乙烯醚类、聚(氧)亚烷基二醇或其单醚与聚乙烯醚的共聚物、多元醇酯类及聚碳酸酯类之中的至少 1 种作为主成分。

13. 根据权利要求 12 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述聚氧亚烷基二醇类是下述通式 (I) 所表示的化合物,



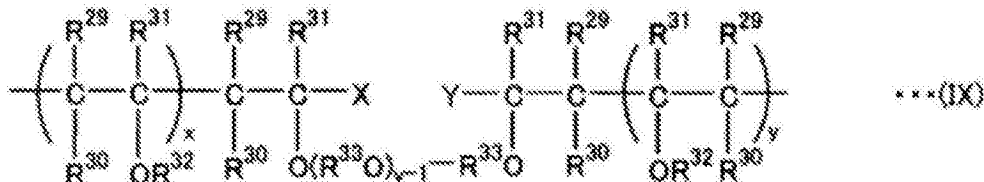
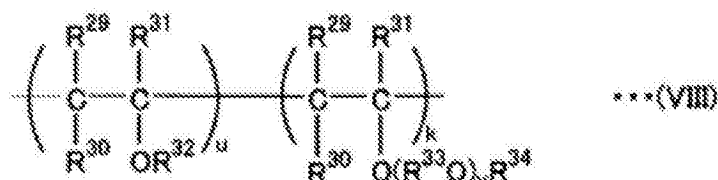
式中, R^1 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的 1 价烃基、碳原子数 2 ~ 10 的酰基、具有 2 ~ 6 个键合部的碳原子数 1 ~ 10 的烃基或碳原子数 1 ~ 10 的含氧烃基, R^2 表示碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基, R^3 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的烃基或碳原子数 2 ~ 10 的酰基或碳原子数 1 ~ 10 的含氧烃基, n 表示 1 ~ 6 的整数, m 表示使 $m \times n$ 的平均值为 6 ~ 80 的数值。

14. 根据权利要求 12 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述聚乙烯醚类是具有下述通式 (II) 所表示的结构单元的聚乙烯系化合物,



式中, R^4 、 R^5 及 R^6 分别表示氢原子或碳原子数 1 ~ 8 的烃基, 它们互相相同或不同。

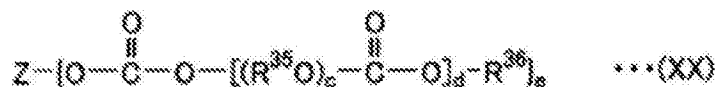
15. 根据权利要求 12 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述聚(氧)亚烷基二醇或其单醚与聚乙烯醚的共聚物是下述通式 (VIII) 及通式 (IX) 所表示的共聚物,



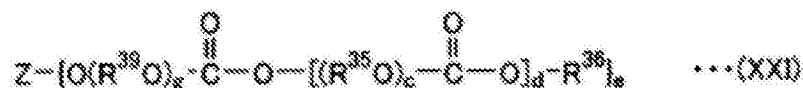
式中, R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 分别表示氢原子或碳原子数 1~8 的烃基, 它们互相相同或不同, R^{33} 表示碳原子数 2~4 的二价烃基, R^{34} 表示碳原子数 1~20 的脂肪族或脂环式烃基、具有或不具有碳原子数 1~20 的取代基的芳香族基团、碳原子数 2~20 的酰基或碳原子数 2~50 的含氧烃基, R^{32} 表示碳原子数 1~10 的烃基, 当有多个 R^{34} 、 R^{33} 、 R^{32} 时它们分别相同或不同, 另外, v 表示 $R^{33}O$ 的重复数, 其平均值为 1~50 的范围内的整数, 当有多个 $R^{33}O$ 时, 多个 $R^{33}O$ 相同或不同, 另外, k 表示 1~50 的整数, u 表示 0~50 的整数, 有多种 k 及 u 时, 它们的共聚物分别为嵌段结构或无规结构。

16. 根据权利要求 12 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述多元醇酯类是二醇或具有 3~20 个羟基的多元醇与碳原子数 1~24 的脂肪酸的酯。

17. 根据权利要求 12 中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述聚碳酸酯类是选自通式 (XX) 所表示的化合物及通式 (XXI) 所表示化合物中的至少一种,



式中, Z 表示从碳原子数 1~12 的 e 元醇除去羟基后的残基, R^{35} 表示碳原子数 2~10 的直链状或支链状亚烷基, R^{36} 表示碳原子数 1~12 的一价烃基或含有以 $R^{38}(O-R^{37})_f-$ 所表示的醚键的基团, 其中, R^{38} 表示氢原子或碳原子数 1~12 的一价烃基, R^{37} 表示碳原子数 2~10 的直链状或支链状亚烷基, f 表示 1~20 的整数, c 表示 1~30 的整数, d 表示 1~50 的整数, e 表示 1~6 的整数,



式中, R^{39} 表示碳原子数 2~10 的直链状或支链状亚烷基, g 表示 1~20 的整数, Z 、 R^{35} 、 R^{36} 、 c 、 d 及 e 与上述相同。

18. 根据权利要求 1 记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述基础油在 100℃ 中的运动粘度为 1mm²/s 以上、50mm²/s 以下。

19. 根据权利要求 1 记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述基础油的数均分子量为 300 以上、3000 以下。

20. 根据权利要求 1 记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 其中, 所述基础油的粘度指数为 60 以上、300 以下。

21. 根据权利要求 12 记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物, 所述基础油中, 以 50 质

量%以下的比例含有选自所述聚氧亚烷基二醇类、聚乙烯醚类、聚(氧)亚烷基二醇或其单醚与聚乙烯醚的共聚物、多元醇酯类及聚碳酸酯类中的至少1种之外的基础油。

22. 根据权利要求1记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其进一步含有选自极压添加剂、油性剂、抗氧化剂、酸捕捉剂、金属钝化剂及消泡剂之中的至少1种添加剂。

23. 根据权利要求1记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,压缩式冷冻机的滑动部分是由工程塑料构成的滑动部分、或者是具有有机镀膜或无机镀膜的滑动部分。

24. 根据权利要求23记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述有机镀膜为聚四氟乙烯镀膜、聚酰亚胺镀膜、聚酰胺酰亚胺镀膜及使用含有由聚羟基醚树脂和聚砜系树脂构成的树脂基材以及交联剂的树脂涂料所形成的热固化型绝缘膜的任意一种。

25. 根据权利要求23记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述无机镀膜为石墨膜、类金刚石碳膜、锡膜、铬膜、镍膜及钼膜的任意一种。

26. 根据权利要求1~25的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其可用于汽车空调、燃气热泵、空调机、冰箱、自动售货机、展示柜、热水供给系统及冷冻供暖系统中的任意一个。

27. 根据权利要求26记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,其所适用的系统内的水分含量为300质量ppm以下,残留空气分压为10kPa以下。

28. 一种冷冻机的润滑方法,其使用权利要求1~27的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物。

29. 根据权利要求28记载的冷冻机的润滑方法,其中,关于所述制冷剂相对于所述压缩型冷冻机用润滑油组合物的量,即制冷剂/冷冻机用润滑油组合物的质量比在99/1~10/90的范围。

压缩型冷冻机用润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种压缩型冷冻机用润滑油组合物,详细地说,本发明涉及一种将低碳原子数的饱和氟化烃用作制冷剂时,热、氧化稳定性良好的压缩型冷冻机用润滑油组合物。

背景技术

[0002] 近年,在空调机或汽车空调等的压缩型冷冻机中,作为不破坏臭氧层的制冷剂的碳原子数 1 或 2 的饱和氟化烃(HFC)被使用着。然而最近,这些压缩型冷冻机被长时间用在过于严酷的条件下的情况变得越来越多。

[0003] 因此,作为这样的在压缩型冷冻机中使用的润滑油组合物,要求其热、氧化稳定性优异。

[0004] 另外,在以往配设了空调机的各种压缩型冷冻机中,作为不破坏臭氧层的 HFC 制冷剂,使用了含有二氟甲烷(R32)的混合制冷剂,如 R410A、R407C 等。

[0005] 然而,除了保护臭氧层以外,进一步,需要防止温室效应,因此期望使用含有更多的变暖潜力小的 R32 的制冷剂。

[0006] R32 的理论 COP、传热系数相对较高,并且制冷剂的压力损失也低,故其用于空气调节装置时具有能量效率高的特性。

[0007] 然而,R32 与以往的 R410A、R407C 相比,具有压缩机的排气温度为 20℃ 左右较高的特性。

[0008] 基于这样的状况,例如,如专利文献 1 中公开的那样,正在进行着改良冷冻装置的结构的研究。

[0009] 另外,作为使用这些制冷剂的压缩型冷冻机用润滑油,要求其在这些制冷剂的存在下,为热、氧化稳定性高的润滑油组合物。

[0010] 基于这样的需求,例如,如专利文献 2 ~ 4 中记载的,大家认为与不饱和 HFC 或碘化物不同,饱和 HFC 稳定性高,通过混合在 R134a 等中使用着的已有的抗氧化剂或酸捕捉剂,从而可应对这样的要求。然而,仅混合已有的抗氧化剂、酸捕捉剂,或增加它们的混合量的情况下其效果也差。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1 :日本专利特开 2001-183020 号公报

[0014] 专利文献 2 :日本专利特开平 02-258896 号公报

[0015] 专利文献 3 :日本专利特开平 02-281098 号公报

[0016] 专利文献 4 :日本专利特开平 02-305893 号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 本发明的目的在于,在这样的状况下,即使用于使用了全球变暖潜力小的低碳原子数的饱和氟化烃制冷剂的压缩型冷冻机的情况下,也提供热、氧化稳定性优异的压缩型冷冻机用润滑油组合物。

[0019] 解决问题的手段

[0020] 本发明者们,为了完成所述目的而潜心研究,结果,发现通过使基础油中含有作为稳定剂的特定的分子内具有双键的有机化合物,得以完成此目的。本发明是基于这样的见解而完成的。

[0021] 即,本发明提供:

[0022] (1) 一种压缩型冷冻机用润滑油组合物,含有基础油、分子内具有双键的有机化合物,使用含有碳原子数 1 ~ 3 的饱和氟化烃的制冷剂,其中,所述具有双键的有机化合物是选自分子内具有 2 个以上非共轭双键的有机化合物、分子内具有双键的萜烯化合物及分子内具有 1 个双键的碳原子数 12 ~ 30 的脂肪族不饱和烃之中的至少 1 种。

[0023] (2) 根据(1)中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述分子内具有 2 个以上非共轭双键的有机化合物是具有 1,4-二烯结构的化合物。

[0024] (3) 根据(1)中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述分子内具有 2 个以上非共轭双键的有机化合物是具有桥环式结构的化合物。

[0025] (4) 根据(1)中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述分子内具有双键的萜烯化合物是蒎烯化合物。

[0026] (5) 根据(1)~(4)的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,以组合物的总量为基准,所述分子内具有双键的有机化合物的混合量为 0.1 质量%以上、10 质量%以下。

[0027] (6) 根据(1)中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述碳原子数 1 ~ 3 的饱和氟化烃为二氟甲烷(R32)。

[0028] (7) 根据(1)中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述制冷剂为二氟甲烷(R32)与五氟乙烷(R125)的混合物、或者二氟甲烷(R32)与五氟乙烷(R125)和 1,1,1,2-四氟乙烷(R134a)的混合物。

[0029] (8) 根据(7)中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述制冷剂为含有 20 质量%以上的二氟甲烷(R32)的制冷剂。

[0030] (9) 根据(1)~(8)的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述基础油含有选自聚氧亚烷基二醇类、聚乙烯醚类、聚(氧)亚烷基二醇或其单醚与聚乙烯醚的共聚物、多元醇酯类及聚碳酸酯类之中的至少 1 种作为主成分。

[0031] (10) 根据(1)~(9)的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述基础油在 100℃中的运动粘度为 1mm²/s 以上、50mm²/s 以下。

[0032] (11) 根据(1)~(10)的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述基础油的数均分子量为 300 以上、3000 以下。

[0033] (12) 根据(1)~(11)的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述基础油的粘度指数为 60 以上。

[0034] (13) 根据(1)~(12)的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其进一步含有选自极压添加剂、油性剂、抗氧化剂、酸捕捉剂、金属钝化剂及消泡剂之中的至少 1

种添加剂。

[0035] (14) 根据(1)～(13)的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,压缩式冷冻机的滑动部分是由工程塑料构成的滑动部分、或是具有有机镀膜或无机镀膜的滑动部分。

[0036] (15) 根据(14)中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述有机镀膜是聚四氟乙烯镀膜、聚酰亚胺镀膜、聚酰胺酰亚胺镀膜,及使用含有由聚羟基醚树脂和聚砜系树脂构成的树脂基材以及交联剂的树脂涂料所形成的任意的热固化型绝缘膜。

[0037] (16) 根据(14)中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,所述无机镀膜是石墨膜、类金刚石碳膜、锡膜、铬膜、镍膜及钼膜的任意一种。

[0038] (17) 根据(1)～(16)的任意一项中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其可用于汽车空调、电动汽车空调、燃气热泵、空调机、冰箱、自动售货机、展示柜、热水供给系统或冷冻・供暖系统中的任意一个,以及

[0039] (18) 根据(17)中记载的压缩型冷冻机用润滑油组合物,其中,其所适用的系统内的水分含量为 300 质量 ppm 以下,残留空气分压为 10kPa 以下。

[0040] 发明效果

[0041] 依据本发明,即使在用于使用了全球变暖潜力小的低碳原子数的饱和氟化烃制冷剂的压缩型冷冻机中的情况下,也可提供热、化学稳定性优异的压缩型冷冻机用润滑油组合物。

具体实施方式

[0042] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物,含有基础油和分子内具有双键的有机化合物,其中,所述分子内具有双键的有机化合物是选自分子内具有 2 个以上非共轭双键的有机化合物、分子内具有双键的萜烯化合物及分子内具有 1 个双键的碳原子数 12～30 的脂肪族不饱和烃之中的至少 1 种。

[0043] 〈分子内具有双键的有机化合物〉

[0044] (分子内具有 2 个以上非共轭双键的有机化合物)

[0045] 非共轭双键是指双键通过 2 个以上的单键被隔开的关系。另外,所述双键可包含在芳香环中也可不包含在芳香环中。并且,非共轭二烯的情况下,非共轭双键从 2 个计数。

[0046] 优选所述分子内包含的非共轭双键的个数为 2 个以上、4 个以下,更优选为 3 个以下,特别优选为 2 个。另外,所述非共轭双键的上限约为 10。

[0047] 像这样的分子内含有 2 个以上非共轭双键的有机化合物,优选具有 1,4-二烯结构或桥环式结构。

[0048] 此处的所述 1,4-二烯结构是指 1 位及 4 位的位置上具有双键的结构,另外,桥环式结构是指在至少 1 个环内存在将所述环分割的键(含有或不含有双键)的结构。

[0049] 作为具有所述 1,4-二烯结构的有机化合物,可列举出 1,4-环己二烯、2-乙烯基-1-甲烯基环丙烷、1,3-二甲烯基环丁烷、4-甲烯基环戊烯、2-甲基-1,4-戊二烯、1,4-己二烯、3-甲基-1,4-戊二烯、3-甲基-1,4-环己二烯、1,4-环庚二烯、3-乙烯基-1,4-戊二烯、2,5-庚二烯、4-甲烯基环己烯、5-甲基-1,4-己二烯、2,4-二甲基-1,4-戊二烯、1,4-环辛二烯、2,3-二甲基-1,4-己二烯、3-甲基-1,4-庚二烯、

1, 4, 7- 环壬三烯、1, 3, 5- 三甲基 -1, 4- 环己二烯, (Z) -1, 4- 壬二烯、1, 3, 5- 三(甲烯基) 环庚烷、3, 4- 二乙烯基 -1, 5- 己二烯、3- 乙基 -1, 4- 辛二烯、1, 4- 癸二烯、1, 4- 十一碳二烯、2, 4, 5, 6- 五甲基 -1, 4- 环辛二烯、7- 乙基 -5- 十一碳烯、2- 壬基 -1, 4- 戊二烯、4- 戊基 -1, 4- 癸二烯、2- 癸基 -1, 4- 戊二烯、6, 9- 十五碳二烯、1, 7, 10- 十六碳三烯、二氢单紫杉烯、1, 8, 11- 十七碳三烯、3, 6, 9- 十七碳三烯、6, 9- 十七碳二烯、3, 6, 9- 十八碳三烯、6, 9, 12- 十八碳三烯、6, 9- 十八碳二烯、3, 6, 9- 十九碳三烯、2, 6- 二甲基 -2, 6, 9- 十七碳三烯、2, 2- 二甲基 -6- 戊基 -3, 6- 十二碳二烯、2, 4, 6, 8, 10, 12- 六甲基 -1, 12- 十三碳二烯、7, 11, 15- 三甲基 -1, 4- 十七碳二烯、1, 4- 对孟二烯等。其中, 更优选使用与氧反应性高的 1, 4- 对孟二烯、1, 4- 环己二烯、1, 4- 己二烯。

[0050] 另外, 作为具有所述桥环状结构的有机化合物, 可列举出 2, 5- 降冰片二烯、5- 次乙基 -2- 降冰片烯、5- 乙基 -2- 降冰片烯、7- 甲基 -2, 5- 降冰片二烯、7- 乙基 -2, 5- 降冰片二烯、7- 丙基 -2, 5- 降冰片二烯、7- 丁基 -2, 5- 降冰片二烯、7- 戊基 -2, 5- 降冰片二烯、7- 己基 -2, 5- 降冰片二烯、7, 7- 二甲基 -2, 5- 降冰片二烯、7- 甲基 -7- 乙基 -2, 5- 降冰片二烯、1- 甲基 -2, 5- 降冰片二烯、1- 乙基 -2, 5- 降冰片二烯、1- 丙基 -2, 5- 降冰片二烯、1- 丁基 -2, 5- 降冰片二烯、双环 [3. 2. 0] -2, 6- 庚二烯、双环辛二烯、5- 甲烯基双环 [2. 2. 1] -2- 庚烯、双环 [2. 2. 2] -2, 5- 辛二烯、双环 [3. 2. 1] -2, 6- 辛二烯等。

[0051] 这些之中, 更优选使用与氧反应性高的 2, 5- 降冰片二烯。

[0052] 作为其他分子内具有 2 个以上非共轭双键的有机化合物, 可列举出: 1, 5- 己二烯、1- 甲基 -1, 5- 环己二烯、3- 亚甲基 -1, 5- 己二烯、2- 甲基 -1, 5- 己二烯、4- 甲基 -1, 5- 己二烯、2- 甲基 -1, 5- 己二烯、3- 甲基 -1, 5- 己二烯、1, 6- 庚二烯、1, 5- 庚二烯、4- 乙基 -1- 环己烯、1, 5- 环辛二烯、1, 4- 二甲烯基环己烷、1, 7- 辛二烯、2, 5- 二甲基 -1, 5- 己二烯、3- 乙基 -1, 5- 己二烯、2, 6- 辛二烯、1, 6- 辛二烯、1- 甲基 -2, 3- 二乙基环丁烷、1- (1- 甲基乙烯基) -3- 环己烯、1- 甲基 -5- 乙基 -1- 环己烯、1- 甲基 -1- 乙基 -3- 环己烯、3, 5- 二甲基 -1, 6- 庚二烯、3, 3- 二甲基 -1, 6- 庚二烯、4- 甲基 -2, 6- 辛二烯、2, 5- 二甲基 -1, 6- 庚二烯、3, 6- 二甲基 -1, 5- 庚二烯、月桂烯、1, 6- 环癸二烯、1, 5- 环癸二烯、2, 7- 二甲基 -2, 6- 辛二烯、1, 5, 9- 环十二碳三烯、1, 1' - 二 [2- 环己烯]、3- 环己基 -1, 5- 己二烯、6- 亚甲基 -1, 10- 十一碳二烯、1, 5- 环十二碳二烯、6, 10- 二甲基 -1, 5, 9- 十一碳三烯、1, 12- 十三碳二烯、2, 6- 二甲基 -1, 6- 十一碳二烯、1, 8- 环十四碳二烯、8- 环己基 -1, 5- 辛二烯、7, 11- 二甲基 -1, 6, 10- 十二碳二烯、1, 13- 十四碳二烯、3- 异丙基 -2, 5, 7- 三甲基 -1, 5- 辛二烯、4, 5- 二丙基 -1, 7- 辛二烯、1, 9- 环十六碳二烯、1, 7- 十六碳二烯、2, 4, 6, 8, 10- 五甲基 -1, 10- 十一碳二烯、8, 14- 十七碳二烯、1, 11- 十八碳二烯、9- 次乙基 -1, 16- 十七碳二烯、1, 11- 环二十碳二烯、1, 9- 二十碳二烯、7, 13- 二十碳二烯、4, 9- 二丁基 -1, 11- 十二碳二烯等。

[0053] (分子内具有双键的萜烯化合物)

[0054] 作为分子内具有双键的萜烯化合物, 优选异戊二烯的 2 ~ 8 聚物, 特别优选脂肪族不饱和烃、尤其优选 α - 蒎烯、 β - 蒎烯等。

[0055] (分子内具有 1 个双键的碳原子数 12 ~ 30 的脂肪族不饱和烃)

[0056] 作为分子内具有 1 个双键的碳原子数 12 ~ 30 的脂肪族不饱和烃, 优选碳原子数 12 ~ 30 的 α - 烯烃, 可列举如: 1- 十四烯、1- 十六烯、1- 十八烯、1- 二十烯等。

[0057] 像这样的本发明中的 3 种在分子内具有双键的有机化合物之中,优选分子内具有双键的萜烯化合物,优选蒎烯,尤其是 β -蒎烯。

[0058] 以组合物的总量为基准,优选所述分子内具有双键的有机化合物的混合量在 0.1 质量%以上、10 质量%以下。若混合量在所述范围内,则维持与制冷剂的相溶性的同时还可充分发挥作为酸捕捉剂的功能。

[0059] 更优选所述混合量为 0.1 质量%以上、5 质量%以下,进一步优选为 0.1 质量%以上、3 质量%以下。

[0060] 并且,本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物中,可以含有所述分子内具有双键的有机化合物,根据需要可以含有其他酸捕捉剂。

[0061] 〈基础油〉

[0062] 作为本发明中的基础油,优选含有选自聚氧亚烷基二醇类、聚乙烯醚类、聚(氧)亚烷基二醇或其单醚与聚乙烯醚的共聚物、多元醇酯类及聚碳酸酯类之中的至少 1 种作为主成分。

[0063] [聚氧亚烷基二醇类]

[0064] 作为可用作所述基础油的聚氧亚烷基二醇类,可列举如通式(I)所表示的化合物。

[0065] $R^1-[(OR^2)_m-OR^3]_n \cdot \cdot \cdot (I)$

[0066] (式中, R^1 表示氢原子、碳原子数 1~10 的 1 价烃基、碳原子数 2~10 的酰基、具有 2~6 个键合部的碳原子数 1~10 的烃基或碳原子数 1~10 的含氧烃基, 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 的烃基或碳原子数 2~10 的酰基或碳原子数 1~10 的含氧烃基, n 表示 1~6 的整数, m 表示使 $m \times n$ 的平均值为 6~80 的数值。)

[0067] 在所述通式(I)中, R^1 及 R^3 各自的碳原子数 1~10 的 1 价烃基可以为直链状、支链状、环状的任意一种。优选所述烃基为烷基,作为其具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基,各种壬基、各种癸基、环戊基、环己基等。若该烷基的碳原子数超过 10,则与制冷剂的相溶性降低,有发生相分离的情况。优选烷基的碳原子数为 1~6。

[0068] 此外, R^1 及 R^3 各自的碳原子数 2~10 的酰基的烃基部分可以是直链状、支链状、环状的任意一种。优选所述酰基的烃基部分为烷基,作为其具体例,可同样地列举出作为所述烃基的具体例而列举过的碳原子数 1~9 的各种基团。若所述酰基的碳原子数超过 10,则与制冷剂的相溶性降低,有发生相分离的情况。优选酰基的碳原子数为 2~6。

[0069] R^1 及 R^3 均为烃基或酰基时, R^1 与 R^3 可以相同,也可以互相不同。

[0070] 进一步, n 为 2 以上时,1 分子中的多个 R^3 可以相同,也可不同。

[0071] R^1 为具有 2~6 个键合部的碳原子数 1~10 的烃基时,该烃基可以为链状,也可环状。作为具有 2 个键合部的烃基,优选脂肪族烃基,可列举如:亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、环亚戊基、环亚己基等。作为其他烃基,可列举出从联苯酚、双酚 F,双酚 A 等双酚类中除去羟基后的残基。此外,作为具有 3~6 个键合部的烃基,优选脂肪族烃基,可列举如:从三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇、1,2,3-三羟基环己烷、1,3,5-三羟基环己烷等多元醇中除去羟基后的残基。

[0072] 若该脂肪族烃基的碳原子数超过 10,则与制冷剂的相溶性降低,有发生相分离的

情况。优选碳原子数为 2 ~ 6。

[0073] 进一步,作为 R¹及 R³各自的碳原子数 1 ~ 10 的含氧烃基,虽可列举出具有醚键的链状脂肪族基团或环状脂肪族基团等,但特别优选为四氢糠基。

[0074] 本发明中,优选所述 R¹及 R³的至少一个为烷基,特别是碳原子数 1 ~ 3 的烷基,从粘度特性方面考虑尤其优选为甲基。进一步,基于与上述相同的理由,优选 R¹及 R³两者皆为烷基,特别是甲基。

[0075] 所述通式(I)中的 R²为碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基,作为重复单元的氧化亚烷基,可列举出氧化亚乙基、氧化亚丙基、氧化亚丁基。1 分子中的氧化亚烷基可以相同,也可含有 2 种以上的氧化亚烷基,但优选 1 分子中至少含有氧化亚丙基单元,特别优选在氧化亚烷基单元中含有 50 摩尔%以上的氧化亚丙基单元。

[0076] 所述通式(I)中的 n 为 1 ~ 6 的整数,其根据 R¹的键合部的个数而确定。例如,R¹为烷基或酰基时,n 为 1,R¹分别为具有 2 个、3 个、4 个、5 个及 6 个键合部的脂肪族烃基时,n 分别为 2、3、4、5 及 6。此外,m 为使 m×n 的平均值为 6 ~ 80 的数,若所述平均值超过 80,则相溶性降低、回油性(油戻り性)变差等,若 m×n 的平均值低于所述范围,则有不能充分达到本发明的目的的情况。

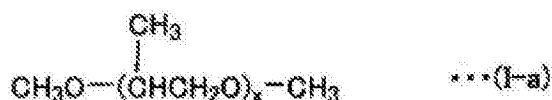
[0077] 所述通式(I)所表示的聚氧亚烷基二醇类为包含末端具有羟基的聚氧亚烷基二醇的物质,若所述羟基的含量相对于全部末端基团为 50 摩尔%以下的比例,则即使含有也可适宜使用。若该羟基的含量超过 50 摩尔%,则吸湿性增大,粘度指数降低,故不优选。并且,与下述不饱和氟化烃制冷剂组合使用时,因所述制冷剂具有烯烃结构,故稳定性差,优选羟值为 5mgKOH/g 以下的基础油,更优选为 3mgKOH/g 以下,特别优选为 1mgKOH/g 以下。

[0078] 此外,从基础油的稳定性方面考虑,优选 ASTM 色度为 1 以下、灰分为 0.1 质量%以下。

[0079] 从经济性及效果方面考虑,作为这样的聚氧亚烷基二醇类,优选通式(I-a)

[0080] [化 1]

[0081]



[0082] (式中, x 表示 6 ~ 80 的整数。)

[0083] 所表示的聚氧丙二醇二甲基醚、通式(I-b)

[0084] [化 2]

[0085]

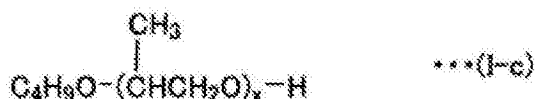


[0086] (式中, a 及 b 分别表示 1 以上、且它们的合计为 6 ~ 80 的整数。)

[0087] 所表示的聚氧化亚乙基聚氧丙二醇二甲基醚及通式(I-c)

[0088] [化 3]

[0089]



[0090] (式中, x 表示 6 ~ 80 的整数。)

[0091] 所表示的聚氧丙二醇单丁基醚、以及聚氧丙二醇二乙酸酯等。

[0092] 另外,对于所述通式(I)所表示的聚氧亚烷基二醇类,可使用日本专利特开平 2-305893 号公报中详细记载的物质中的任意一种。

[0093] 本发明中,可单独使用 1 种该聚氧亚烷基二醇类,也可组合使用 2 种以上。

[0094] 例如,将水或碱金属氢氧化物用作引发剂使环氧乙烷或氧化丙烯等碳原子数 2 ~ 4 的烯化氧聚合,制得两末端具有羟基的聚氧亚烷基二醇后,将该两末端的羟基通过卤代烷或酰卤进行醚化或酯化,从而可制得所述聚氧亚烷基二醇衍生物。

[0095] 另外,也可将碳原子数 1 ~ 10 的一元醇或其碱金属盐用作引发剂使碳原子数 2 ~ 4 的烯化氧聚合,制得一侧的末端具有醚键、另一侧的末端为羟基的聚氧亚烷基二醇单烷基醚后,通过将此羟基醚化或酯化而制得所述聚氧亚烷基二醇衍生物。另外,制备通式(I)中 n 为 2 以上的化合物时,可以使用 2 ~ 6 元的多元醇代替一元醇作为引发剂。

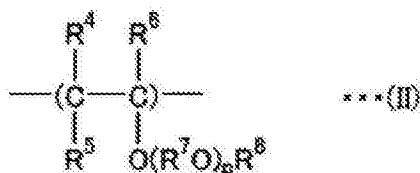
[0096] 通过这样的方法制备聚氧亚烷基二醇衍生物时,对于醚化或酯化反应中聚氧亚烷基二醇等与卤代烷或酰卤的比例,若卤代烷或酰卤的量比化学计量的量少,则羟基残留、羟值变大。因此,期望最佳化聚氧亚烷基二醇等与卤代烷或酰卤的摩尔比。另外,通过在非活性气体气氛中进行聚合、醚化、酯化反应,可以抑制着色。

[0097] [聚乙烯醚类]

[0098] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物中,作为可用作基础油的聚乙烯醚类,以具有通式(II)所表示的结构单元的聚乙烯系化合物为主要成分。

[0099] [化 4]

[0100]



[0101] 所述通式(II)中, R^4 、 R^5 及 R^6 分别表示氢原子或碳原子数 1 ~ 8 的烃基,它们可以互相相同也可不同。此处的烃基具体地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基等烷基;环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种二甲基环己基等环烷基;苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲基苯基等的芳香族基团;苄基、各种苯乙基、各种甲基苄基等芳烷基。另外,特别优选这些 R^4 、 R^5 和 R^6 为氢原子或碳原子数 3 以下的烃基。

[0102] 另一方面,通式(II)中的 R^7 表示碳原子数 2 ~ 10 的二价烃基,此处碳原子数 2 ~ 10 的二价烃基具体有亚乙基、苯亚乙基、1,2-亚丙基、2-苯基-1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、各种亚丁基、各种亚戊基、各种亚己基、各种亚庚基、各种亚辛基、各种亚壬基、各种亚癸基等二价脂肪族基团;在环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、二甲基环己烷、丙基环己烷等脂环式烃上具有 2 个键合部的脂环式基团;各种亚苯基、各种甲基亚苯基、各种乙基亚苯基、各种二甲基亚苯基、各种亚萘基等二价的芳香族烃基;在甲苯、乙基苯等烷基芳香族烃的烷基

部分和芳香族部分上分别具有一价的键合部的烷基芳香族基团；在二甲苯、二乙基苯等多烷基芳香族烃的烷基部分上具有键合部的烷基芳香族基团等。其中特别优选碳原子数 2～4 的脂肪族基团。而且多个 R^7O 可以相同也可不同。

[0103] 另外，通式(II)中的 p 表示重复数，其平均值为 0～10，优选为 0～5 的范围内的整数。

[0104] 进一步，通式(II)中的 R^8 表示碳原子数 1～10 的烃基，该烃基具体表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基等烷基；环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种丙基环己基、各种二甲基环己基等环烷基；苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲基苯基、各种丙基苯基、各种三甲基苯基、各种丁基苯基、各种萘基等芳基；苄基、各种苯乙基、各种甲基苄基、各种苯基丙基、各种苯基丁基等芳烷基。其中优选碳原子数 8 以下的烃基， p 为 0 时特别优选碳原子数 1～6 的烷基， p 为 1 以上时特别优选碳原子数 1～4 的烷基。

[0105] 本发明的聚乙烯醚系化合物可通过对应的乙烯基醚系单体的聚合而制得。此处可使用的乙烯基醚系单体为通式(III)所表示的单体。

[0106] [化 5]

[0107]



[0108] (式中， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及 p 与上述相同。)

[0109] 作为该乙烯基醚系单体，虽有着对应于所述聚乙烯醚系化合物的各种单体，但可列举如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基正丙基醚、乙烯基异丙基醚、乙烯基正丁基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基仲丁基醚、乙烯基叔丁基醚、乙烯基正戊基醚、乙烯基正己基醚、乙烯基-2-甲氧基乙基醚、乙烯基-2-乙氧基乙基醚、乙烯基-2-甲氧基-1-甲基乙基醚、乙烯基-2-甲氧基-丙基醚、乙烯基-3,6-二氧杂庚基醚、乙烯基-3,6,9-三氧杂癸基醚、乙烯基-1,4-二甲基-3,6-二氧杂庚基醚、乙烯基-1,4,7-三甲基-3,6,9-三氧杂癸基醚、乙烯基-2,6-二氧杂-4-庚基醚、乙烯基-2,6,9-三氧杂-4-癸基醚、1-甲氧基丙烯、1-乙氧基丙烯、1-正丙氧基丙烯、1-异丙氧基丙烯、1-正丁氧基丙烯、1-异丁氧基丙烯、1-仲丁氧基丙烯、1-叔丁氧基丙烯、2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯、2-正丙氧基丙烯、2-异丙氧基丙烯、2-正丁氧基丙烯、2-异丁氧基丙烯、2-仲丁氧基丙烯、2-叔丁氧基丙烯、1-甲氧基-1-丁烯、1-乙氧基-1-丁烯、1-正丙氧基-1-丁烯、1-异丙氧基-1-丁烯、1-正丁氧基-1-丁烯、1-异丁氧基-1-丁烯、1-仲丁氧基-1-丁烯、1-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-1-丁烯、2-乙氧基-1-丁烯、2-正丙氧基-1-丁烯、2-异丙氧基-1-丁烯、2-正丁氧基-1-丁烯、2-异丁氧基-1-丁烯、2-仲丁氧基-1-丁烯、2-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-2-丁烯、2-乙氧基-2-丁烯、2-正丙氧基-2-丁烯、2-异丙氧基-2-丁烯、2-正丁氧基-2-丁烯、2-异丁氧基-2-丁烯、2-仲丁氧基-2-丁烯、2-叔丁氧基-2-丁烯等。这些乙烯基醚系单体可以通过公知的方法制备。

[0110] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物中作为主成分使用的、具有所述通式(II)所表示的结构单元的聚乙烯醚系化合物，可以通过本公开例中显示的方法及公知的方法将

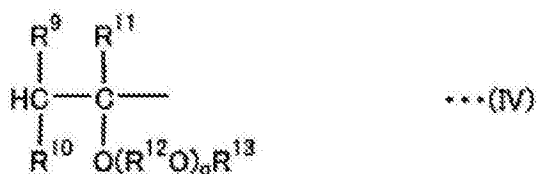
其末端改变成所希望的结构。作为改变的基团,可列举出饱和烃基、醚基、醇基、酮基、酰胺基、腈基等。

[0111] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物中,作为用于基础油的聚乙烯醚系化合物,优选具有以下的末端结构。

[0112] 即,(1)一个末端具有通式(IV)所表示的结构,并且剩余末端具有通式(V)所表示的结构的化合物,

[0113] [化 6]

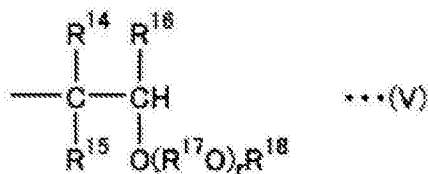
[0114]



[0115] (式中, R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分别表示氢原子或碳原子数 1~8 的烃基,它们可以互相相同也可不同, R^{12} 表示碳原子数 2~10 的二价烃基, R^{13} 表示碳原子数 1~10 的烃基,q 表示平均值为 0~10 的整数,当有多个 R^{12}O 时多个 R^{12}O 可以相同也可不同。),

[0116] [化 7]

[0117]

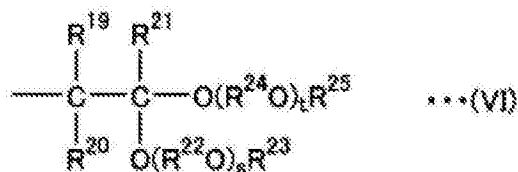


[0118] (式中, R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} 分别表示氢原子或碳原子数 1~8 的烃基,它们可以互相相同也可不同, R^{17} 表示碳原子数 2~10 的二价烃基, R^{18} 表示碳原子数 1~10 的烃基,r 表示平均值为 0~10 的整数,当有多个 R^{17}O 时多个 R^{17}O 可以相同也可不同。),

[0119] (2)一个末端具有所述通式(IV)所表示的结构,并且剩余末端具有通式(VI)所表示结构的化合物,

[0120] [化 8]

[0121]



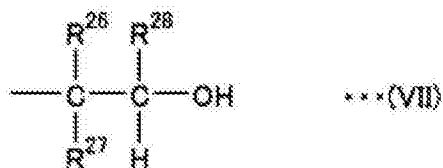
[0122] (式中, R^{19} 、 R^{20} 及 R^{21} 分别表示氢原子或碳原子数 1~8 的烃基,它们可以互相相同也可不同, R^{22} 及 R^{24} 分别表示碳原子数 2~10 的二价烃基,它们可以互相相同也可不同, R^{23} 及 R^{25} 分别表示碳原子数 1~10 的烃基,它们可以互相相同也可不同,s 及 t 分别表示平均值为 0~10 的整数,它们可以互相相同也可不同,而且当有多个 R^{22}O 时多个 R^{22}O 可以相同也可不同,当有多个 R^{24}O 时多个 R^{24}O 可以相同也可不同。),

[0123] (3)一个末端具有所述通式(IV)所表示的结构,并且剩余末端具有烯烃性不饱和键的化合物,

[0124] (4) 一个末端为所述通式(IV)所表示的结构,并且剩余末端为通式(VII)所表示的结构的化合物。

[0125] [化 9]

[0126]



[0127] (式中, R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 分别表示氢原子或碳原子数 1 ~ 8 的烃基,它们可以互相相同也可不同。)

[0128] 所述聚乙烯醚系混合物可以是选自具有所述(1)~(4)的末端结构的物质中的二种以上的混合物。作为这样的混合物,可优选地列举如所述(1)的化合物与(4)的化合物的混合物,及所述(2)的化合物与(3)的化合物的混合物。

[0129] 此外,组合使用下述不饱和氟化烃制冷剂时,因所述制冷剂具有烯烃结构,故其稳定性差,优选羟值为 17mgKOH/g 以下的基础油,更优选为 15mgKOH/g 以下,特别优选 10mgKOH/g 以下。

[0130] 作为所述聚乙烯醚系化合物,为了生成优选的粘度范围内的聚乙烯醚系化合物,优选选定上述原料、引发剂及反应条件。此外,即使是在所述运动粘度范围外的聚合物,也可以通过与其他运动粘度的聚合物混合,来将粘度调整至所述运动粘度范围内。

[0131] 本发明中,可以单独使用 1 种该聚乙烯醚系化合物,也可组合使用 2 种以上。

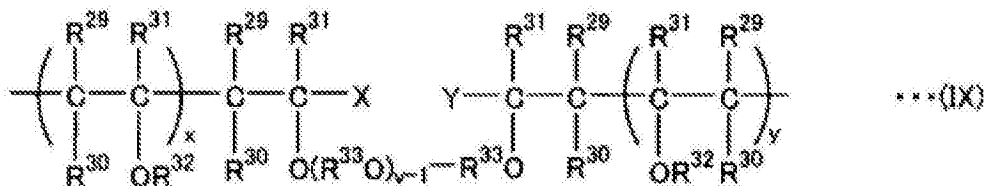
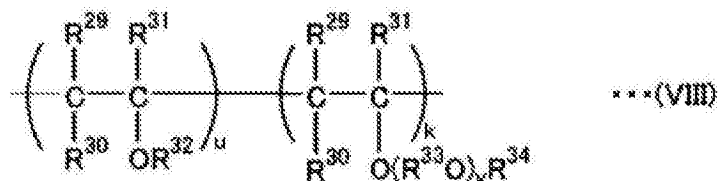
[0132] [聚(氧)亚烷基二醇或其单醚与聚乙烯醚的共聚物]

[0133] 需要说明的是,聚(氧)亚烷基二醇是指聚亚烷基二醇及聚氧亚烷基二醇两者。

[0134] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物中,作为可用作基础油的聚(氧)亚烷基二醇或其单醚与聚乙烯醚的共聚物,可列举出通式(VIII)及通式(IX)所表示的共聚物(以下分别称为聚乙烯醚系共聚物 I 及聚乙烯醚系共聚物 II。)

[0135] [化 10]

[0136]



[0137] 所述通式(VIII)中, R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 分别表示氢原子或碳原子数 1 ~ 8 的烃基,它们可以互相相同也可不同, R^{33} 表示碳原子数 2 ~ 4 的二价烃基, R^{34} 表示碳原子数 1 ~ 20 的脂肪族或脂环式烃基、具有或不具有碳原子数 1 ~ 20 的取代基的芳香族基团、碳原子数 2 ~

20 的酰基或碳原子数 2 ~ 50 的含氧烃基, R^{32} 表示碳原子数 1 ~ 10 的烃基, 当有多个 R^{34} 、 R^{33} 、 R^{32} 时它们分别可以相同也可不同。

[0138] 此处 $R^{29} \sim R^{31}$ 中的碳原子数 1 ~ 8 的烃基具体表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基等烷基; 环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种二甲基环己基、各种二甲基苯基等芳基; 苄基、各种苯乙基、各种甲基苄基等芳烷基。另外, 这些 R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 各自特别优选为氢原子。

[0139] 另一方面, 作为 R^{33} 所表示的碳原子数 2 ~ 4 的二价烃基, 具体有亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、各种亚丁基等二价亚烷基。

[0140] 另外, 通式(VIII)中的 v 表示 $R^{33}O$ 的重复数, 其平均值为 1 ~ 50, 优选为 1 ~ 20, 进一步优选为 1 ~ 10, 特别优选为 1 ~ 5 的范围内的整数。当有多个 $R^{33}O$ 时, 多个 $R^{33}O$ 可以相同也可不同。

[0141] 另外, k 表示 1 ~ 50, 优选表示 1 ~ 10, 进一步优选表示 1 ~ 2 的整数, 特别优选表示 1, u 为 0 ~ 50, 优选表示 2 ~ 25, 进一步优选表示 5 ~ 15 的整数, 有多种 k 及 u 时, 它们的共聚物可分别为嵌段结构也可为无规结构。

[0142] 进一步, 通式(VIII)中的, R^{34} 优选地表示碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 2 ~ 10 的酰基或碳原子数 2 ~ 50 的含氧烃基。

[0143] 该碳原子数 1 ~ 10 的烷基具体表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基、环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种丙基环己基、各种二甲基环己基等。

[0144] 另外, 作为碳原子数 2 ~ 10 的酰基, 可列举出乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、新戊酰基、苯甲酰基、甲苯酰基等。

[0145] 进一步, 作为碳原子数 2 ~ 50 的含氧烃基的具体例, 可优选地列举出甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、1, 1-二甲氧基丙基、1, 2-二甲氧基丙基、乙氧基丙基、(2-甲氧基乙氧基)丙基、(1-甲基-2-甲氧基)丙基等。

[0146] 通式(VIII)中, R^{32} 所表示的碳原子数 1 ~ 10 的烃基具体地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基等烷基; 环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种丙基环己基、各种二甲基环己基等环烷基; 苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲基苯基、各种丙基苯基、各种三甲基苯基、各种丁基苯基、各种萘基等芳基; 苄基、各种苯乙基、各种甲基苄基、各种苯基丙基、各种苯基丁基等芳烷基等。

[0147] 此外, $R^{29} \sim R^{31}$ 、 R^{34} 、 R^{33} 、 v 以及 $R^{29} \sim R^{32}$ 在各个结构单元中可以分别相同也可不同。

[0148] 通过使具有所述通式(VIII)所表示的结构单元的聚乙烯醚系共聚物 I 形成共聚物, 可以在满足相溶性的同时具有提高润滑性、绝缘性、吸湿性等的效果。此时, 通过选择原料单体的种类、引发剂的种类以及共聚物的配比, 可使油剂的所述性能达到目标水平。因此, 具有能自如地获得满足各种要求的油剂的效果, 所述各种要求为根据制冷系统或空调系统中的压缩机的型式、润滑部的材质及制冷能力或制冷剂的种类等不同而不同的润滑性、相溶性等。

[0149] 另一方面, 所述通式(IX)所表示的聚乙烯醚系共聚物 II 中, $R^{29} \sim R^{32}$ 、 R^{33} 及 v 与

上述相同。当有多个 R^{33} 、 R^{32} 时其分别可以相同也可不同。 x 及 y 分别表示 1 ~ 50 的整数，当有多个 x 及 y 时，共聚物分别可以是嵌段结构也可无规结构。 X 、 Y 分别独立地表示氢原子、羟基或 1 ~ 20 的烃基。

[0150] 对于所述通式(VIII)所表示的聚乙烯醚系共聚物 I 的制备方法，只要是可以制得该共聚物的方法即可，虽无特别限制，但可通过如以下显示的制备方法 1 ~ 3 进行制备。

[0151] (聚乙烯醚系共聚物 I 的制备方法 1)

[0152] 该制备方法 1 中，以通式(X)所表示的聚(氧)亚烷基二醇化合物作为引发剂，使通式(XI)所表示的乙烯基醚系化合物聚合，可制得聚乙烯醚系共聚物 I。

[0153] 所述通式(X)为，

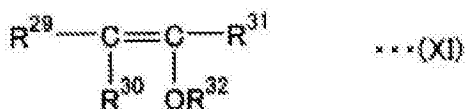
[0154] $R^{34}-(OR^{33})_v-OH \cdots (X)$

[0155] (式中， R^{33} 、 R^{34} 及 v 与上述相同。)

[0156] 所述通式(XI)为，

[0157] [化 11]

[0158]



[0159] (式中， $R^{29} \sim R^{32}$ 与上述相同。)

[0160] 作为所述通式(X)所表示的聚(氧)亚烷基二醇化合物，可列举如：乙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、三乙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、三丙二醇单甲基醚等(氧)亚烷基二醇单醚等。

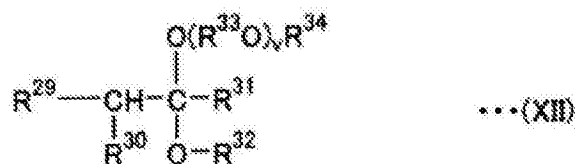
[0161] 另外，作为所述通式(XI)所表示的乙烯基醚系化合物，可列举如：乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基正丙基醚、乙烯基异丙基醚、乙烯基正丁基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基仲丁基醚、乙烯基叔丁基醚、乙烯基正戊基醚、乙烯基正己基醚等乙烯基醚类；1-甲氧基丙烯、1-乙氧基丙烯、1-正丙氧基丙烯、1-异丙氧基丙烯、1-正丁氧基丙烯、1-异丁氧基丙烯、1-仲丁氧基丙烯、1-叔丁氧基丙烯、2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯、2-正丙氧基丙烯、2-异丙氧基丙烯、2-正丁氧基丙烯、2-异丁氧基丙烯、2-仲丁氧基丙烯、2-叔丁氧基丙烯等丙烯类；1-甲氧基-1-丁烯、1-乙氧基-1-丁烯、1-正丙氧基-1-丁烯、1-异丙氧基-1-丁烯、1-正丁氧基-1-丁烯、1-异丁氧基-1-丁烯、1-仲丁氧基-1-丁烯、1-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-1-丁烯、2-乙氧基-1-丁烯、2-正丙氧基-1-丁烯、2-异丙氧基-1-丁烯、2-正丁氧基-1-丁烯、2-异丁氧基-1-丁烯、2-仲丁氧基-1-丁烯、2-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-2-丁烯、2-乙氧基-2-丁烯、2-正丙氧基-2-丁烯、2-异丙氧基-2-丁烯、2-正丁氧基-2-丁烯、2-叔丁氧基-2-丁烯等丁烯类。这些乙烯基醚系单体可以通过公知的方法制备。

[0162] (聚乙烯醚系共聚物 I 的制备方法 2)

[0163] 该制备方法 2 中，以通式(XII)所表示的缩醛(acetal)化合物作为引发剂，通过使所述通式(XI)所表示的乙烯基醚系化合物聚合，可以制得聚乙烯醚系共聚物 I。所述通式(XII)为，

[0164] [化 12]

[0165]



[0166] (式中, $\text{R}^{29} \sim \text{R}^{34}$ 及 v 与上述相同。)

[0167] 作为所述通式(XII)所表示的缩醛化合物,可列举如:乙醛甲基(2-甲氧基乙基)缩醛、乙醛乙基(2-甲氧基乙基)缩醛、乙醛甲基(2-甲氧基-1-甲基乙基)缩醛、乙醛乙基(2-甲氧基-1-甲基乙基)缩醛、乙醛甲基[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]缩醛、乙醛乙基[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]缩醛、乙醛甲基[2-(2-甲氧基乙氧基)-1-甲基乙基]缩醛、乙醛乙基[2-(2-甲氧基乙氧基)-1-甲基乙基]缩醛等。

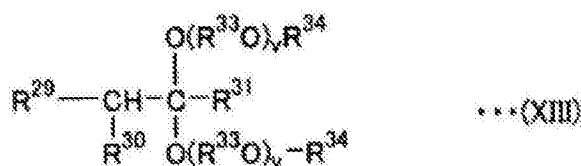
[0168] 另外,所述通式(XII)所表示的缩醛化合物,例如可通过使1分子所述通式(X)所表示的聚(氧)亚烷基二醇化合物与1分子所述通式(XI)所表示的乙烯基醚系化合物进行反应制备。制得的缩醛化合物,可以分离、或者直接用作引发剂。

[0169] (聚乙烯醚系共聚物 I 的制备方法 3)

[0170] 该制备方法 3 中,以通式(XIII)所表示的缩醛化合物作为引发剂,通过使所述通式(XI)所表示的乙烯基醚系化合物聚合,可制得聚乙烯醚系共聚物 I,所述通式(XIII)为,

[0171] [化 13]

[0172]



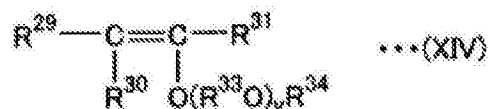
[0173] (式中, $\text{R}^{29} \sim \text{R}^{31}$, R^{33} 、 R^{34} 及 v 与上述相同。)

[0174] 作为所述通式(XIII)所表示的缩醛化合物,可列举如:乙醛二(2-甲氧基乙基)缩醛、乙醛二(2-甲氧基-1-甲基乙基)缩醛、乙醛二[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]缩醛、乙醛二[2-(2-甲氧基乙氧基)-1-甲基乙基]缩醛等。

[0175] 另外,所述通式(XIII)所表示的缩醛化合物,例如可通过使1分子所述通式(X)所表示的聚(氧)亚烷基二醇化合物与1分子通式(XIV)所表示的乙烯基醚系化合物进行反应而制备。制得的缩醛化合物,可以分离、或者直接用作引发剂。所述通式(XIV)为,

[0176] [化 14]

[0177]

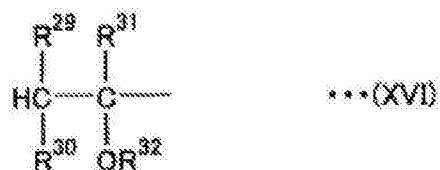
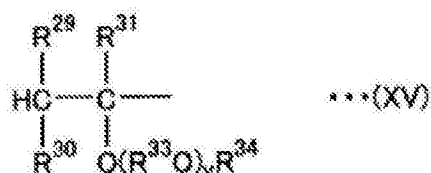


[0178] (式中, $\text{R}^{29} \sim \text{R}^{31}$, R^{33} 、 R^{34} 及 v 与上述相同。)

[0179] 通式(VIII)所表示的乙烯基醚系共聚物 I 可以是:其一个末端具有以通式(XV)、(XVI)表示的结构,

[0180] [化 15]

[0181]

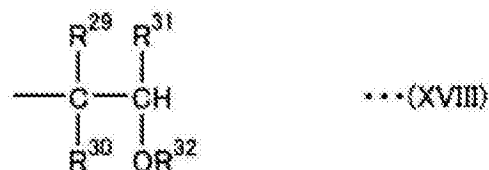
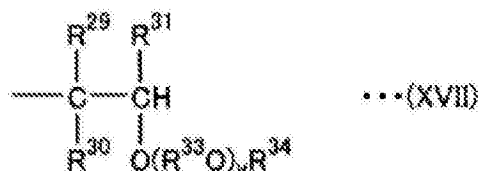


[0182] (式中, $\text{R}^{29} \sim \text{R}^{34}$ 及 v 与上述相同。)

[0183] 而且剩余末端具有以通式(XVII)或通式(XVIII)表示的结构的聚乙烯醚系共聚物 I,

[0184] [化 16]

[0185]



[0186] (式中, $\text{R}^{29} \sim \text{R}^{34}$ 及 v 与上述相同。)

[0187] 像这样的聚乙烯醚系共聚物 I 中, 特别优选列举以下物质作为本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物的基础油。

[0188] (1) 一种物质, 其一个末端具有以通式(XV)或(XVI)所表示的结构, 并且剩余末端具有以通式(XVII)或(XVIII)所表示的结构, 在通式(VIII)中, R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 均为氢原子, v 为 1 ~ 4 的整数, R^{33} 为碳原子数 2 ~ 4 的二价烃基, R^{34} 为碳原子数 1 ~ 10 的烷基以及 R^{32} 为碳原子数 1 ~ 10 的烃基。

[0189] (2) 一种物质, 其一个末端具有以通式(XV)所表示的结构, 并且剩余末端具有以通式(XVIII)所表示的结构, 在通式(VIII)中, R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 均为氢原子, v 为 1 ~ 4 的整数, R^{33} 为碳原子数 2 ~ 4 的二价烃基, R^{34} 为碳原子数 1 ~ 10 的烷基以及 R^{32} 为碳原子数 1 ~ 10 的烃基。

[0190] (3) 一种物质, 其一个末端具有以通式(XVI)所表示的结构, 并且剩余末端具有以通式(XVII)所表示的结构, 在通式(VIII)中, R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 均为氢原子, v 为 1 ~ 4 的整数, R^{33} 为碳原子数 2 ~ 4 的二价烃基, R^{34} 为碳原子数 1 ~ 10 的烷基以及 R^{32} 为碳原子数 1 ~ 10 的烃基。

[0191] 另一方面, 对于所述通式(IX)所表示的聚乙烯醚系共聚物 II 的制备方法, 只要是可以制得该共聚物的方法即可, 虽然没有特别限制, 但通过以下所示方法, 可高效率地进行制备。

[0192] (聚乙烯醚系共聚物 II 的制备方法)

[0193] 所述通式 (IX) 所表示的聚乙烯醚系共聚物 II, 可以以通式 (XIX) 所表示的聚(氧)亚烷基二醇作为引发剂, 通过使所述通式 (XI) 所表示的乙烯基醚化合物聚合而制得, 所述通式 (XIX) 为,

[0194] $\text{HO}-(\text{R}^{33}\text{O})_v-\text{H} \cdots (\text{XIX})$

[0195] (式中, R^{33} 及 v 与上述相同。)

[0196] 作为所述通式 (XIX) 所表示的聚(氧)亚烷基二醇, 可列举如: 乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇等。

[0197] 另外, 组合使用下述不饱和氟化烃制冷剂时, 因所述制冷剂具有烯烃结构, 故稳定性差, 优选羟值为 15mgKOH/g 以下的基础油。

[0198] 本发明中, 可以单独使用 1 种该聚(氧)亚烷基二醇或其单醚与聚乙烯醚的共聚物, 也可组合使用 2 种以上。

[0199] [多元醇酯类]

[0200] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物中, 作为可用作基础油的多元醇酯类, 优选使用二醇或具有约 3 ~ 20 个羟基的多元醇与碳原子数约 1 ~ 24 的脂肪酸的酯。

[0201] 此处, 作为二醇, 可列举如: 乙二醇、1, 3- 丙二醇、丙二醇、1, 4- 丁二醇、1, 2- 丁二醇、2- 甲基 -1, 3- 丙二醇、1, 5- 戊二醇、新戊二醇、1, 6- 己二醇、2- 乙基 -2- 甲基 -1, 3- 丙二醇、1, 7- 庚二醇、2- 甲基 -2- 丙基 -1, 3- 丙二醇、2, 2- 二乙基 -1, 3- 丙二醇、1, 8- 辛二醇、1, 9- 壬二醇、1, 10- 癸二醇、11- 十一碳二醇、1, 12- 十二碳二醇等。

[0202] 作为所述多元醇, 可列举如: 三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二(三羟甲基丙烷)、三(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二(季戊四醇)、三(季戊四醇)、甘油、聚甘油(甘油的 2 ~ 20 聚物)、1, 3, 5- 戊三醇、山梨糖醇、脱水山梨糖醇、山梨糖醇甘油缩合物、核糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、甘露醇等多元醇; 木糖、阿拉伯糖、核糖、鼠李糖、葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖、山梨糖、纤维二糖、麦芽糖、异麦芽糖、海藻糖、蔗糖、棉籽糖、龙胆三糖、松三糖等糖类; 及它们的部分醚化物, 以及甲基葡萄糖苷(配糖体)等。其中, 作为多元醇, 优选新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二(三羟甲基丙烷)、三(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二(季戊四醇)、三(季戊四醇)等受阻醇(hindered alcohol)。

[0203] 作为脂肪酸, 虽然碳原子数没有特别限制, 但通常使用碳原子数 1 ~ 24 的脂肪酸。在碳原子数 1 ~ 24 的脂肪酸中, 从润滑性方面考虑, 优选碳原子数为 3 以上的脂肪酸, 更优选碳原子数为 4 以上的脂肪酸, 进一步优选碳原子数为 5 以上的脂肪酸, 最优选碳原子数为 10 以上的物质。另外, 从与制冷剂的相溶性方面考虑, 优选碳原子数为 18 以下的脂肪酸, 更优选碳原子数为 12 以下的脂肪酸, 进一步优选碳原子数为 9 以下的脂肪酸。

[0204] 此外, 可以是直链状脂肪酸、支链状脂肪酸中的任意一种, 从润滑性方面考虑优选直链状脂肪酸, 从水解稳定性方面考虑优选支链状脂肪酸。进一步, 还可以是饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸中的任意一种。

[0205] 作为所述脂肪酸, 可具体地列举如: 戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸、油酸等直链或支链的脂肪酸; 或者 α 碳原子为叔碳原子的所谓的新羧酸(Neoacid)等。更具体地优选戊酸(正戊酸)、己酸(正己酸)、庚酸(正庚酸)、辛酸(正辛酸)、壬酸(正壬

酸)、癸酸(正癸酸)、油酸(顺-9-十八烯酸)、异戊酸(3-甲基丁酸)、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸等。

[0206] 此外,作为多元醇酯,可以是未将多元醇的全部羟基酯化而保留部分羟基的偏酯,也可以是全部羟基被酯化的全酯,另外还可以是偏酯和全酯的混合物,其中优选全酯。

[0207] 该多元醇酯中,从水解稳定性更加优异的方面考虑,更优选新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二(三羟甲基丙烷)、三(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二(季戊四醇)、三(季戊四醇)等受阻醇的酯,进一步优选新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷及季戊四醇的酯,从与制冷剂的相溶性及水解稳定性特别优异的观点考虑,最优选季戊四醇的酯。

[0208] 作为优选的多元醇酯的具体例,可列举出新戊二醇与选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸中的一种或二种以上的脂肪酸的二酯;三羟甲基乙烷与选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸中的一种或二种以上的脂肪酸的三酯;三羟甲基丙烷与选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸之中选出的一种或二种以上的脂肪酸的三酯;三羟甲基丁烷与选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸中的一种或二种以上的脂肪酸的三酯;季戊四醇与选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸中的一种或二种以上的脂肪酸的四酯。

[0209] 另外,与二种以上的脂肪酸的酯,可以是将二种以上的由一种脂肪酸与多元醇所成的酯混合而得的酯,也可以是二种以上的混合脂肪酸与多元醇的酯,特别是混合脂肪酸与多元醇的酯,低温特性以及与制冷剂的相溶性优异。

[0210] 组合使用下述不饱和氟化烃制冷剂时,因所述制冷剂具有烯烃结构,故稳定性差,优选酸价为0.02mgKOH/g以下并且羟值为5mgKOH/g以下的基础油。更优选酸价为0.01mgKOH/g以下,更优选羟值为3mgKOH/g以下。

[0211] 另外,作为此基础油,优选其ASTM色度为1以下、表面张力为20mN/m以上、抽出水的pH为5.5以上、灰分为0.1质量%以下、体积电阻率为 $10^9 \Omega \cdot m$ 以上。具有这样的性状的基础油稳定性良好、具有优异的电气绝缘性,故而优选。

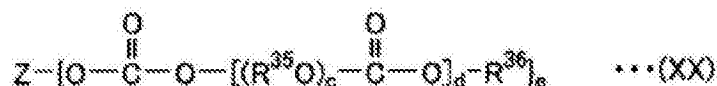
[0212] 制备所述多元醇酯系化合物时,通过在非活性气体气氛下进行酯化反应,可抑制着色。另外,对于使发生反应的多元醇与脂肪族一元羧酸的比例,脂肪族一元羧酸的量比化学计量的量少时,羟基残留,羟值上升,另一方面,比化学计量的量多时,羧酸残留,酸价上升,同时抽出水的pH降低。因此,优选最适化多元醇与脂肪族一元羧酸的摩尔比,此外,优选实施使残留的酯化催化剂(灰分)的量尽可能少的处理。

[0213] [聚碳酸酯类]

[0214] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物中,作为可用作基础油的聚碳酸酯类,可优选列举1分子中具有2个以上的碳酸酯键的聚碳酸酯,即选自通式(XX)所表示的化合物及(口)通式(XXI)所表示化合物中的至少一种,所述通式(XX)为,

[0215] [化17]

[0216]

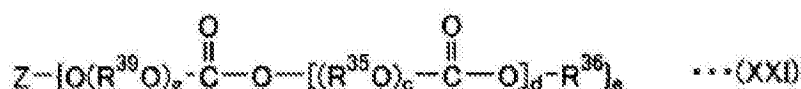


[0217] (式中, Z 表示从碳原子数 1 ~ 12 的 e 元醇除去羟基后的残基, R³⁵ 表示碳原子数 2 ~ 10 的直链状或支链状亚烷基, R³⁶ 表示碳原子数 1 ~ 12 的一价烃基或含有以 R³⁸(O-R³⁷) f (其中, R³⁸ 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的一价烃基, R³⁷ 表示碳原子数 2 ~ 10 的直链状或支链状亚烷基, f 表示 1 ~ 20 的整数。)所表示的醚键的基团, c 表示 1 ~ 30 的整数, d 表示 1 ~ 50 的整数, e 表示 1 ~ 6 的整数。),

[0218] 通式(XXI)为,

[0219] [化 18]

[0220]



[0221] (式中, R³⁹ 表示碳原子数 2 ~ 10 的直链状或支链状亚烷基, g 表示 1 ~ 20 的整数, Z、R³⁵、R³⁶、c、d 及 e 与上述相同。)

[0222] 所述通式(XX)及通式(XXI)中,虽然 Z 为从碳原子数 1 ~ 12 的一元~六元醇除去羟基后的残基,但特别优选从碳原子数 1 ~ 12 的一元醇除去羟基后的残基。

[0223] 作为形成 Z 残基的碳原子数 1 ~ 12 的一元~六元醇,作为一元醇,可列举如:甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇、各种丁醇、各种戊醇、各种己醇、各种辛醇、各种癸醇、各种十二烷醇等脂肪族一元醇;环戊醇、环己醇等脂环式一元醇;苯酚、甲苯酚、二甲苯酚、丁基苯酚、萘酚等芳香族醇;苯甲醇、苯乙醇等芳香脂肪族醇等,作为二元醇,可列举如:乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇等脂肪族醇;环己烷二醇、环己烷二甲醇等脂环式醇;邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、二羟基二苯等芳香族醇等,作为三元醇,可列举如:甘油,三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丁烷、1,3,5-戊三醇等脂肪族醇;环己烷三醇、环己烷三甲醇等脂环式醇;焦棓酚、甲基焦棓酚等芳香族醇等,作为四元~六元醇、可列举如:季戊四醇、双甘油、三甘油、山梨糖醇、二季戊四醇等脂肪族醇等。

[0224] 作为这样的聚碳酸酯化合物,其中,作为所述通式(XX)所表示的化合物可列举出通式(XX-a)所表示的化合物,及/或通式(XXI)所表示的化合物可列举出通式(XXI-a)所表示的化合物,所述通式(XX-a)为,

[0225] [化 19]

[0226]

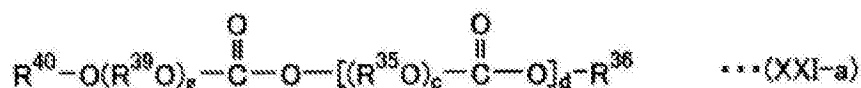


[0227] (式中, R⁴⁰ 为从碳原子数 1 ~ 12 的一元醇除去羟基后残基, R³⁵、R³⁶、c 及 d 与上述相同。),

[0228] 所述通式(XXI-a)为,

[0229] [化 20]

[0230]



[0231] (式中, R^{35} 、 R^{36} 、 R^{39} 、 R^{40} 、c、d 及 g 与上述相同。)

[0232] 所述通式(XX-a)及通式(XXI-a)中,作为 R^{40} 所表示的从碳原子数 1 ~ 12 的一元醇除去羟基后的残基,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种辛基、各种癸基、各种十二烷基等脂肪族烷基;环戊基、环己基、甲基环己基、二甲基环己基、十氢萘基等脂环式烷基;苯基、各种甲基苯基、各种二甲基苯基、1,3,5-三甲基苯基、各种萘基等芳香族烷基;苄基、甲基苄基、苯乙基、各种萘甲基等芳香脂肪族烷基等。其中,优选碳原子数 1 ~ 6 的直链状或支链状烷基。

[0233] 虽然 R^{35} 为碳原子数 2 ~ 10 的直链状或支链状亚烷基,但其中优选碳原子数 2 ~ 6 的直链状或支链状亚烷基,从性能及制备的难易度等方面考虑,特别优选亚乙基及亚丙基。进一步, R^{36} 表示碳原子数 1 ~ 12 的一价烷基或含有以 $R^{38} (O-R^{37})_f-$ (其中, R^{38} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12、优选碳原子数 1 ~ 6 的一价烷基, R^{37} 表示碳原子数 2 ~ 10 的直链状或支链状亚烷基, f 表示 1 ~ 20 的整数。)所表示的醚键的基团,作为所述碳原子数 1 ~ 12 的一价烷基,可列举出与在所述 R^{40} 的说明中举例说明的基团相同的基团。另外,作为 R^{37} 所表示的碳原子数 2 ~ 10 的直链状或支链状亚烷基,基于与所述 R^{35} 的情况相同的理由,优选碳原子数 2 ~ 6 的直链状或支链状亚烷基,特别优选亚乙基及亚丙基。

[0234] 作为该 R^{36} ,特别优选碳原子数 1 ~ 6 的直链状或支链状烷基。

[0235] 通式(XXI-a)中,作为 R^{39} 所表示的碳原子数 2 ~ 10 的直链状或支链状亚烷基,基于与所述 R^{35} 的情况相同的理由,优选碳原子数 2 ~ 6 的直链状或支链状亚烷基,特别优选为亚乙基及亚丙基。

[0236] 虽然这样的聚碳酸酯化合物可以通过各种方法制备,但通常可通过使碳酸二酯或碳酰氯等可形成碳酸酯的衍生物(炭酸エステル形成性誘導体)与亚烷基二醇或聚氧亚烷基二醇根据公知的方法反应从而制备目标聚碳酸酯化合物。

[0237] 本发明中,可单独使用 1 种此聚碳酸酯类,也可组合使用 2 种以上。

[0238] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物中,作为基础油,可适宜使用含有选自所述聚氧亚烷基二醇类、聚乙烯醚类、聚(氧)亚烷基二醇或其单醚与聚乙烯醚的共聚物、多元醇酯类及聚碳酸酯类中的至少 1 种含氧化合物作为主成分的基础油。此处,作为主成分含有是指,以 50 质量%以上的比例含有所述含氧化合物。基础油中所述含氧化合物的含量优选为 70 质量%以上,更优选为 90 质量%以上,进一步优选为 100 质量%。

[0239] 本发明中,基础油在 100℃的运动粘度优选为 $1\text{mm}^2/\text{s}$ 以上、 $50\text{mm}^2/\text{s}$ 以下,更优选为 $3\text{mm}^2/\text{s}$ 以上、 $40\text{mm}^2/\text{s}$ 以下,进一步优选为 $4\text{mm}^2/\text{s}$ 以上、 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 以下。若所述运动粘度为 $1\text{mm}^2/\text{s}$ 以上,则可发挥良好的润滑性能(耐荷重性),同时密封性良好,另外,若在 $50\text{mm}^2/\text{s}$ 以下,则节能性也良好。

[0240] 此外,优选基础油的数均分子量为 300 以上、3000 以下,更优选为 500 以上、3000 以下,进一步优选为 700 以上、2500 以下。优选基础油的闪点为 150℃以上,若基础油的数均分子量为 300 以上、3000 以下,则可发挥作为冷冻机油所希望的性能,同时可使基础油的闪点在所述范围内。

[0241] 此外,优选本发明中的基础油的粘度指数为 60 以上,更优选为 80 以上。但从制备上的限制等考虑粘度指数的上限为约 300。

[0242] 通过使所述粘度指数为 60 以上,可抑制高温下运动粘度的降低。

[0243] 并且,可根据 JISK2283 测定所述基础油的粘度指数。

[0244] 本发明中,作为基础油,若具有所述性状,虽然可以使用含有所述含氧化合物的同时,还以 50 质量%以下,优选 30 质量%以下,更优选 10 质量%以下的比例含有其他基础油的物质,,但进一步优选不含有其他基础油的物质。

[0245] 作为可与所述含氧化合物并用的基础油,可列举如:其他聚酯类、 α -烯烃低聚物的氢化物,进一步可列举出矿物油、脂环式烃化合物、烷基化芳香族烃化合物等。

[0246] 〈制冷剂〉

[0247] 作为本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物所适用的制冷剂,可使用含有碳原子数 1~3、优选为碳原子数 1~2 的饱和氟化烃化合物(HFC)的制冷剂。

[0248] 作为碳原子数 1~3 的饱和氟化烃化合物,优选如三氟甲烷、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、1,1,1,3,3-五氟丙烷。

[0249] 可以单独使用这些制冷剂,也可混合使用 2 种以上。

[0250] 例如,作为饱和氟化烃化合物,使用二氟甲烷(R32)时,虽然优选单独使用 R32,但也可混合使用 R32 与 1,1,1,2,2-五氟乙烷(R125),此外,也可混合 R32、R125 与 1,1,1,2-四氟乙烷(R134a)。作为前者的代表例,可列举出 R410A,作为后者的代表例,可列举出 R407C。

[0251] 使用 R32 与其他碳原子数 1~3 的饱和氟化烃化合物的混合物时,优选制冷剂总体中 R32 的比例为 20 质量%以上,更优选为 40 质量%以上,进一步优选为 70 质量%以上。

[0252] 进一步,所述碳原子数 1~3 的饱和氟化烃化合物可与碳原子数 1~3 的饱和氟化烃化合物以外的制冷剂混合使用。此时,碳原子数 1~3 的饱和氟化烃化合物以外的制冷剂的混合比例优选占制冷剂全部的 30 质量%以下,更优选占 20 质量%以下。

[0253] 作为碳原子数 1~3 的饱和氟化烃化合物以外的制冷剂,可列举出二氧化碳(CO₂)、低沸点烃(HC)、氨或选自下述分子式(A)所表示的化合物的至少 1 种含氟有机化合物。

[0254] $C_pO_qF_rR_s \cdots (A)$

[0255] (式中, R 表示 Cl、Br、I 或 H, p 为 1~6, q 为 0~2, r 为 1~14, s 为 0~13 的各整数。但是, q 为 0 时, p 为 2~6, 且分子中具有 1 个以上碳碳不饱和键。)

[0256] 以下,对所述分子式(A)所表示的制冷剂进行详细说明。

[0257] 所述分子式(A)为显示分子中的元素的种类和个数的式子,式(A)表示碳原子 C 的个数 p 为 1~6 的含氟有机化合物。若为碳原子数 1~6 的含氟有机化合物,则可具有作为制冷剂被要求的沸点、凝固点、蒸发潜热等物理的、化学的性质。

[0258] 所述分子式(A)中, C_p所表示的 p 个碳原子的键合方式包含碳碳单键、碳碳双键等不饱和键、碳氧双键等。从稳定性方面考虑,优选碳碳不饱和键为碳碳双键,其个数虽为 1 以上,但优选为 1。

[0259] 另外,分子式(A)中, O_q所表示的 q 个氧原子的键合方式优选为来源于醚基、羟基或羰基的氧。此氧原子的个数 q 可以为 2,也包含了具有 2 个醚基或羟基等的情况。

[0260] 另外, O_q中的 q 为 0、分子中不含氧原子的情况下, p 为 2~6、分子中具有 1 个以上碳碳双键等不饱和键。即, C_p所表示的 p 个碳原子的键合方式的至少 1 个需为碳碳不饱和键。

[0261] 另外,分子式(A)中,R表示Cl、Br、I或H,虽然可为这之中的任意一种,但从破坏臭氧层的担心小的方面考虑,优选R为H。

[0262] 与上述相同,作为分子式(A)所表示的含氟有机化合物,作为适宜的物质可列举出不饱和氟化烃化合物、氟化醚化合物、氟化醇化合物及氟化酮化合物等。

[0263] 以下,对这些化合物进行说明。

[0264] [不饱和氟化烃化合物]

[0265] 本发明中,作为可用作冷冻机的制冷剂的不饱和氟化烃化合物,可列举如:分子式(A)中,R为H,p为2~6,q为0,r为1~12,s为0~11的各整数的不饱和氟化烃化合物。

[0266] 作为优选的这样的不饱和氟化烃化合物,可列举如:碳原子数2~6的直链状或支链状的链状烯烃或碳原子数4~6的环状烯烃的氟化物。

[0267] 可具体地列举出引入了1~3个氟原子的乙烯、引入了1~5个氟原子的丙烯、引入了1~7个氟原子的丁烯类、引入了1~9个氟原子的戊烯类、引入了1~11个氟原子的己烯类、引入了1~5个氟原子的环丁烯、引入了1~7个氟原子的环戊烯、引入了1~9个氟原子的环己烯等。

[0268] 在这些不饱和氟化烃化合物中,优选碳原子数2~3的不饱和氟化烃化合物,虽可列举出三氟乙烯等乙烯的氟化物及各种丙烯的氟化物,但更优选丙烯的氟化物。作为该丙烯的氟化物,虽可列举如:3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯及2,3,3,3-四氟丙烯等,但在全球变暖潜力低的方面特别优选1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF01225ye)、1,3,3,3-四氟丙烯(HF01234ze)及2,3,3,3-四氟丙烯(HF01234yf)。

[0269] 本发明中,可单独使用1种该不饱和氟化烃化合物,也可组合使用2种以上。

[0270] [氟化醚化合物]

[0271] 本发明中,作为可用作冷冻机的制冷剂的氟化醚化合物,可列举如:分子式(A)中,R为H,p为2~6,q为1~2,r为1~14,s为0~13的各整数的氟化醚化合物。

[0272] 作为优选的这样的氟化醚化合物,可列举如:碳原子数为2~6、具有1~2个醚键、烷基为直链状或支链状的链状脂肪族醚的氟化物,或碳原子数为3~6、具有1~2个醚键的环状脂肪族醚的氟化物。

[0273] 可具体地列举出引入了1~6个氟原子的氟化二甲基醚、引入了1~8个氟原子的氟化甲基乙基醚、引入了1~8个氟原子的氟化二甲氧基甲烷、引入了1~10个氟原子的氟化甲基丙基醚类、引入了1~12个氟原子的氟化甲基丁基醚类、引入了1~12个氟原子的氟化乙基丙基醚类、引入了1~6个氟原子的氟化氧杂环丁烷、引入了1~6个氟原子的氟化1,3-二氧戊环、引入了1~8个氟原子的氟化四氢呋喃等。

[0274] 作为这些氟化醚化合物,可列举如:六氟二甲基醚、五氟二甲基醚、二(二氟甲基)醚、氟甲基三氟甲基醚、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、全氟氧杂环丁烷、全氟-1,3-二氧戊环、五氟氧杂环丁烷的各种异构体、四氟氧杂环丁烷的各种异构体等。

[0275] 本发明中,可以单独使用1种此氟化醚化合物,也可组合使用2种以上。

[0276] [氟化醇化合物]

[0277] 本发明中,作为可用作冷冻机的制冷剂的氟化醇化合物,可列举如:分子式(A)中,R为H,p为1~6,q为1~2,r为1~13,s为1~13的各整数的氟化醚化合物。

[0278] 作为优选的这样的氟化醇化合物,可列举如:碳原子数为1~6,具有1~2个羟基的直链状或支链状脂肪族醇的氟化物。

[0279] 可具体地列举出引入了1~3个氟原子的氟化甲醇、引入了1~5个氟原子的氟化乙醇、引入了1~7个氟原子的氟化丙醇类、引入了1~9个氟原子的氟化丁醇类、引入了1~11个氟原子的氟化戊醇类、引入了1~4个氟原子的氟化乙二醇、引入了1~6个氟原子的氟化丙二醇等。

[0280] 作为这些氟化醇化合物,可列举如:单氟甲醇、二氟甲醇、三氟甲醇、二氟乙醇的各种异构体、三氟乙醇的各种异构体、四氟乙醇的各种异构体、五氟乙醇、二氟丙醇的各种异构体、三氟丙醇的各种异构体、四氟丙醇的各种异构体、五氟丙醇的各种异构体、六氟丙醇的各种异构体、七氟丙醇、二氟丁醇的各种异构体、三氟丁醇的各种异构体、四氟丁醇的各种异构体、五氟丁醇的各种异构体、六氟丁醇的各种异构体、七氟丁醇的各种异构体、八氟丁醇的各种异构体等氟化醇;九氟丁醇、二氟乙二醇的各种异构体、三氟乙二醇、四氟乙二醇、进一步的二氟丙二醇的各种异构体、三氟丙二醇的各种异构体、四氟丙二醇的各种异构体、五氟丙二醇的各种异构体、六氟丙二醇等的氟化丙二醇;及与此氟化丙二醇相对的氟化-1,3-丙二醇等。

[0281] 本发明中,可以单独使用1种这些氟化醇化合物,也可组合使用2种以上。

[0282] [氟化酮化合物]

[0283] 本发明中,作为可用作冷冻机的制冷剂的氟化酮化合物,可列举如:分子式(A)中,R为H,p为2~6,q为1~2,r为1~12,s为0~11的各整数的氟化酮化合物。

[0284] 作为优选的这样的氟化酮化合物,可列举如:碳原子数为3~6,烷基为直链状或支链状的脂肪族酮的氟化物。

[0285] 可具体地列举出引入了1~6个氟原子的氟化丙酮、引入了1~8个氟原子的氟化甲基乙基酮、引入了1~10个氟原子的氟化二乙基酮、引入了1~10个氟原子的氟化甲基丙基酮类等。

[0286] 作为这些氟化酮化合物,可列举如:六氟二甲基酮、五氟二甲基酮、二(二氟甲基)酮、氟甲基三氟甲基酮、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-1,2,2,2-四氟乙基酮、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。

[0287] 本发明中,可以单独使用1种这些氟化酮化合物,也可组合使用2种以上。

[0288] [其他添加剂]

[0289] 在本发明的冷冻机油组合物中,可以含有选自极压添加剂、油性剂、抗氧化剂、酸捕捉剂、金属钝化剂及消泡剂等的至少1种添加剂。

[0290] (极压添加剂)

[0291] 作为极压添加剂,可列举出磷酸酯、酸性磷酸酯、亚磷酸酯、酸性亚磷酸酯及它们的铵盐等磷系极压添加剂。

[0292] 在这些磷系极压添加剂中,从极压性、摩擦特性等方面考虑特别优选磷酸三甲苯酯、三硫代磷酸苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸氢二油烯基酯、亚磷酸 2-乙基己基二苯基酯等。

[0293] 另外,作为极压添加剂,可列举出羧酸的金属盐。此处所说的羧酸的金属盐,优选碳原子数 3 ~ 60 的羧酸,进一步优选碳原子数 3 ~ 30、特别优选 12 ~ 30 的脂肪酸的金属盐。此外,可列举出所述脂肪酸的二聚酸或三聚酸以及碳原子数 3 ~ 30 的二羧酸的金属盐。其中特别优选碳原子数 12 ~ 30 的脂肪酸及碳原子数 3 ~ 30 的二羧酸的金属盐。

[0294] 另一方面,作为构成金属盐的金属,优选碱金属或碱土金属,最优选碱金属。

[0295] 另外,作为极压添加剂,进一步,作为上述以外的极压添加剂,可列举如:硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化酯、硫化烯烃、二羟基多硫化物、硫代氨基甲酸酯(盐)类,硫代萜烯类,二烷基硫代二丙酸酯(盐)类等硫系极压添加剂。

[0296] 从润滑性及稳定性方面考虑,以组合物的总量为基准,优选所述极压添加剂的混合量为 0.001 ~ 5 质量%,更优选 0.005 ~ 3 质量%的范围。可以单独使用 1 种所述极压添加剂,也可组合使用 2 种以上。

[0297] (油性剂)

[0298] 作为油性剂的例子,可列举出硬脂酸、油酸等脂肪族饱和及不饱和一元羧酸,二聚酸、氢化二聚酸等聚合脂肪酸,蓖麻油酸、12-羟基硬脂酸等羟基脂肪酸,月桂醇、油醇等脂肪族饱和及不饱和单醇,硬脂胺、油胺等脂肪族饱和及不饱和单酰胺,月桂酰胺、油酸酰胺等脂肪族饱和及不饱和一元羧酸酰胺,甘油、山梨糖醇等多元醇与脂肪族饱和或不饱和一元羧酸的偏酯等。

[0299] 可单独使用这些的 1 种,也可组合使用 2 种以上。另外,以组合物的总量为基准,优选其混合量为 0.01 ~ 10 质量%,更优选选定为 0.1 ~ 5 质量%的范围内。

[0300] (抗氧化剂)

[0301] 作为抗氧化剂,优选混合 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚,2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等苯酚系,苯基- α -萘胺、N,N'-二苯基-对苯二胺等胺系抗氧化剂。从效果及经济性等方面考虑,在组合物中优选混合抗氧化剂为 0.01 ~ 5 质量%,更优选混合 0.05 ~ 3 质量%。

[0302] (酸捕捉剂)

[0303] 作为酸捕捉剂,可列举如:苯基缩水甘油醚、烷基缩水甘油醚、亚烷基二醇缩水甘油醚、氧化环己烯、氧化 α -烯烃、环氧化大豆油等环氧化合物,但作为酸捕捉剂,特别优选选自缩水甘油酯、缩水甘油醚及氧化 α -烯烃的至少 1 种。

[0304] 作为缩水甘油酯,碳原子数通常为 3 ~ 30、优选为 4 ~ 24、更优选为 6 ~ 16 的直链状、支链状或环状的饱和或不饱和脂肪族羧酸或芳香族羧酸的缩水甘油酯。所述脂肪族羧酸或芳香族羧酸可以为一元羧酸,也可多元羧酸。多元羧酸时,为了润滑油组合物的稳定性,从抑制酸价的上升的观点考虑优选全部的羧酸基被缩水甘油基酯化。

[0305] 其中,特别优选碳原子数 6 ~ 16 的直链状、支链状,环状饱和脂肪族一元羧酸的缩水甘油酯。作为优选的这样的缩水甘油酯,可列举如:2-乙基己酸缩水甘油酯、3,5,5-三甲基己酸缩水甘油酯、癸酸缩水甘油酯、月桂酸缩水甘油酯、叔碳酸缩水甘油酯、十四酸缩水甘油酯等。

[0306] 作为缩水甘油醚,可列举出来源于碳原子数通常为 3 ~ 30,优选为 4 ~ 24,更优选为 6 ~ 16 的直链状、支链状、环状的饱和或不饱和脂肪族一或多元醇,或含有 1 个以上羟基的芳香族化合物的缩水甘油醚。脂肪族多元醇或含有 2 个以上羟基的芳香族化合物的情况下,为了润滑油组合物的稳定性,从抑制羟值的上升的观点考虑,优选全部羟基被缩水甘油基醚化。

[0307] 其中,特别优选来源于碳原子数 6 ~ 16 的直链状、支链状、环状饱和脂肪族单醇的缩水甘油醚。作为这样的缩水甘油醚,可列举如:2-乙基乙基缩水甘油醚、异壬基缩水甘油醚、癸酰基缩水甘油醚、月桂基缩水甘油醚、十四烷基缩水甘油醚等。

[0308] 另一方面,作为氧化 α -烯烃,可以使用碳原子数通常为 4 ~ 50、优选为 4 ~ 24、更优选为 6 ~ 16 的氧化 α -烯烃。

[0309] 本发明中,可使用 1 种所述酸捕捉剂,也可组合使用 2 种以上。另外,从其混合量、效果及抑制产生淤渣方面考虑,以组合物的总量为基准,通常其为 0.005 ~ 10 质量%,特别优选为 0.05 ~ 6 质量%的范围。

[0310] (金属钝化剂、消泡剂)

[0311] 作为金属钝化剂,可列举如:N-[N,N'-二烷基(碳原子数 3 ~ 12 的烷基)氨基甲基]三唑等铜钝化剂等,作为消泡剂,可列举如:硅酮油或氟化硅酮油等。

[0312] [使用压缩型冷冻机用润滑油组合物的冷冻机的润滑方法]

[0313] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物,适宜用于使用了含有所述碳原子数 1 ~ 3 的饱和氟化烃的制冷剂的冷冻机中。

[0314] 使用本发明的冷冻机用润滑油组合物的冷冻机的润滑方法中,关于所述各种制冷剂与冷冻机用润滑油组合物的使用量,优选制冷剂/冷冻机用润滑油组合物的质量比在 99/1 ~ 10/90、进一步在 95/5 ~ 30/70 的范围内。制冷剂的量比所述范围更少时,发现制冷能力的降低,另外,比所述范围更多时,润滑性能降低,故不优选。虽然本发明的冷冻机用润滑油组合物可用于各种冷冻机中,但可特别优选适用于压缩型冷冻机的压缩式冷冻循环中。

[0315] [冷冻机]

[0316] 本发明的冷冻机用润滑油组合物所适用的冷冻机具有由压缩机、冷凝器、膨胀结构(膨胀阀等)及蒸发器,或压缩机、冷凝器、膨胀结构、干燥器及蒸发器为必要结构构成的冷冻循环,同时使用所述本发明的冷冻机用润滑油组合物作为冷冻机油,而且使用所述各种制冷剂作为制冷剂。

[0317] 此处,在干燥器中,优选填充由细孔径为 0.33nm 以下的沸石构成的干燥剂。另外,作为该沸石,可列举出天然沸石或合成沸石,进一步该沸石更优选在 25℃、CO₂气体分压为 33kPa 的条件下,CO₂气体吸收容量为 1% 以下的沸石。作为这样的合成沸石,可列举如:ユニオン昭和(株)制的商品名 XH-9、XH-600 等。

[0318] 本发明中,若使用这样的干燥剂,则不会吸收冷冻循环中的制冷剂,可有效除去水分,同时抑制由干燥剂自身的劣化引起的粉末化,因此不用担心产生由粉末化引起的配管的闭塞或由于粉末进入压缩机滑动部而引起的异常摩耗等,从而可以使冷冻机长时间稳定运转。

[0319] 本发明的冷冻机用润滑油组合物所适用的冷冻机中,压缩机内具有各种滑动部分

(例如轴承等)。本发明中,作为该滑动部分,特别是从密封性方面考虑,优选由工程塑料构成的滑动部,或者具有有机镀膜或无机镀膜的滑动部。

[0320] 作为所述工程塑料,从密封性、滑动性、耐摩耗性等方面考虑,可优选列举如:聚酰胺树脂、聚苯硫醚树脂、聚缩醛树脂等。

[0321] 另外,作为有机镀膜,从密封性、滑动性、耐摩耗性等方面考虑,可列举如:含氟树脂镀膜(聚四氟乙烯镀膜等)、聚酰亚胺镀膜、聚酰胺酰亚胺镀膜,进一步,可列举出使用含有由聚羟基醚树脂和聚砜系树脂构成的树脂基材及交联剂的树脂涂料所形成的热固化型绝缘膜等。

[0322] 另一方面,作为无机镀膜,从密封性、滑动性、耐摩耗性等方面考虑,可列举出石墨膜、类金刚石碳膜、镍膜、钼膜、锡膜、铬膜等。该无机镀膜可通过镀金处理形成,也可由 PVD 法(物理气相沉积)形成。

[0323] 并且,作为所述滑动部分,也可使用以往的合金系,例如包括 Fe 基合金、Al 基合金、Cu 基合金等的构成的合金系。

[0324] [冷冻机用润滑油组合物的使用体系]

[0325] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物,可用于如:汽车空调、电动汽车空调、燃气热泵、空调、冰箱、自动售货机、橱窗、各种热水供给系统、冷冻・供暖系统等中。

[0326] 本发明中,冷冻机用润滑油组合物所适用的所述各体系内的水分含量优选在 300 质量 ppm 以下,更优选在 200 质量 ppm 以下。另外,所述体系内的残留空气分压优选在 10kPa 以下,更优选在 5kPa 以下。

[0327] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物,作为基础油使用含有特定的含氧化合物作为主成分的基础油,可达到降低粘度、提高节能性的目的,而且密封性也优异。

[0328] 实施例

[0329] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明并不受这些例子的限定。

[0330] 另外,根据以下所示的要点对基础油的性状及冷冻机用润滑油组合物的各种特性进行评价。

[0331] 〈基础油的性状〉

[0332] (1) 100℃ 的运动粘度

[0333] 基于 JISK2283-1983,用玻璃制毛细管式粘度计进行测定。

[0334] (2) 数均分子量

[0335] 使用凝胶渗透色谱(GPC)测定数均分子量。使用 HLC-8120GPC、SC-8020(东曹(株)社制),以 THF(四氢呋喃)作为洗提液,使用 IR 检测器进行 GPC 测定。根据其结果,从聚苯乙烯(polystyrene)标准试样的标准曲线求出数均分子量。

[0336] (3) 闪点

[0337] 基于 JISK2265(COC 法)进行测定。

[0338] (4) 粘度指数

[0339] 基于 JISK2283 进行测定。

[0340] 〈冷冻机用润滑油组合物的热稳定性实验〉

[0341] 在内容量 200mL 的高压灭菌器中,填充油 / 制冷剂(30g/30g 的配比,油中的水分含量为 500 质量 ppm),以及由铁、铜、铝构成的金属催化剂,然后封管,在空气压 18.7kPa、温

度 200℃的条件下保存 240 小时后,目视观察油外观,同时测定酸价。并且,根据 JISK2501 中规定的“润滑油中和试验方法”,通过指示剂法进行测定。

[0342] 〈混合成分〉

[0343] 在冷冻机用润滑油组合物的调制中使用的各成分的种类显示在以下。

[0344] (1) 基础油

[0345] • A1:聚乙基乙烯基醚(100℃运动粘度:15.97mm²/s,闪点:222℃,数均分子量:1250,粘度指数:85)

[0346] • A2:聚丙二醇二甲基醚(100℃运动粘度:9.25mm²/s,闪点:212℃,数均分子量:1139,粘度指数:207)

[0347] • A3:聚丙二醇(PPG)/聚乙基乙烯基醚(PEV)共聚物(PPG/PEV 摩尔比 7/11)(100℃运动粘度:9.56mm²/s,闪点:218℃,数均分子量:1200,粘度指数:140)

[0348] • A4:季戊四醇辛酸(C8 酸)壬酸(C9 酸)酯(C8 酸/C9 酸摩尔比:1/1.1)(100℃运动粘度:9.64mm²/s,闪点:268℃,数均分子量:670,粘度指数:126)

[0349] (2) 稳定剂(分子内具有双键的有机化合物)

[0350] • B1:β-蒎烯

[0351] • B2:1,4-对孟二烯

[0352] • B3:1,4-环己二烯

[0353] • B4:1,4-己二烯

[0354] • B5:2,5-降冰片二烯

[0355] • B6:1-十六烯

[0356] (3) 添加剂

[0357] 使用以下各成分,按照()内所示的量(质量%)添加组合物总量中各自的混合量以使极压添加剂及消泡剂(其他添加剂)总量为 1.10 质量%。

[0358] • 酸捕捉剂:2-乙基己基缩水甘油醚(0.3 质量%)

[0359] • 抗氧化剂:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(0.3 质量%)

[0360] • 极压添加剂:磷酸三甲苯酯(1.0 质量%)

[0361] • 消泡剂:硅酮系消泡剂(0.1 质量%)

[0362] 〈实施例 1~9 及比较例 1~7〉

[0363] 调制第 1 表及第 2 表中所示组成的冷冻机用润滑油组合物,将 R32(二氯甲烷)或 R410A(R32 与 R125(五氟乙烷)的质量比为 50:50 的混合物)用作制冷剂,评价所述组合物的热稳定特性。其结果显示于第 1 表及第 2 表中。

[0364] [表 1]

[0365] 第 1 表-1

[0366]

			实施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
混合组成 (质量%)	基础油	A1	97.3	97.3	97.3	97.3	97.3	97.3	—	—	—
		A2	—	—	—	—	—	—	97.3	—	—
		A3	—	—	—	—	—	—	—	97.3	—
		A4	—	—	—	—	—	—	—	—	97.3
	稳定剂	B1	1.0	—	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0
		B2	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—
		B3	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—
		B4	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—
		B5	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—
		B6	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—
	抗氧化剂		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	酸捕捉剂		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	其他添加剂		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
热稳定性 实验	制冷剂		R32								
	酸价 (mgKOH/g)		0.71	0.81	0.82	0.86	0.79	1.02	0.78	0.75	0.82
	油外观		淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色

[0367] [表2]

[0368] 第1表-2

			比较例						
			1	2	3	4	5	6	7
混合组成 (质量%)	基础油	A1	98.3	98.3	98.1	97.6	—	—	—
		A2	—	—	—	—	98.3	—	—
		A3	—	—	—	—	—	98.3	—
		A4	—	—	—	—	—	—	98.3
	抗氧化剂		0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3
	酸捕捉剂		0.3	0.3	0.3	1.0	0.3	0.3	0.3
	其他添加剂		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
热稳定性实验		制冷剂	R32	R410A	R32	R32	R32	R32	R32
		酸价 (mgKOH/g)	1.54	1.20	1.55	1.51	1.40	1.55	1.56
		油外观	橙色	黄色	橙色	橙色	橙色	橙色	橙色

[0370] 从第1表及第2表可得知以下内容。

[0371] 在实施例1～9中,将本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物用于使用R32(二氟甲烷)作为制冷剂的体系中,在热、氧化稳定性实验中,油外观皆良好、酸价皆低。

[0372] 相对于此,因比较例1～7中没有使用本发明中的分子内具有双键的有机化合物(稳定剂),故不仅酸价高,而且油外观也呈现黄色或橙色。

[0373] 另外,得到了如下结果:使用了没有使用本发明中的稳定剂的相同的压缩型冷冻机用润滑油组合物的、且作为制冷剂使用了R32(100%二氟甲烷)的比较例1,其与使用了

R410A(R32 与 R125 的质量比为 50 :50 的混合制冷剂)作为制冷剂的比较例 2 相比,酸价高、油外观也呈橙色,与呈黄色的比较例 2 相比变差。

[0374] 产业上的可利用性

[0375] 本发明的压缩型冷冻机用润滑油组合物的全球变暖潜力小,尤其是用于使用了制冷剂的压缩型冷冻机时,显示出优异的热、氧化稳定性,其中,所述制冷剂使用了可用于空调机或汽车空调等中的碳原子数 1 ~ 3 的饱和氟化烃制冷剂。