



(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 I853881 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：109102475

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 22 日

(51) Int. Cl. :

*C10M169/04 (2006.01)**C10M105/38 (2006.01)**C10M105/46 (2006.01)**C10M133/06 (2006.01)**C10M137/04 (2006.01)**C10N20/00 (2006.01)**C10N20/02 (2006.01)**C10N30/00 (2006.01)**C10N30/06 (2006.01)**C10N40/30 (2006.01)*

(30) 優先權：2019/01/23 日本

2019-009183

(71) 申請人：日商 J X T G 能源股份有限公司 (日本) JXTG NIPPON OIL &amp; ENERGY CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：庄野洋平 SHONO, YOHEI (JP)；中島達貴 NAKAJIMA, TATSUKI (JP)；橋本章吾 HASHIMOTO, SHOGO (JP)；水谷祐也 MIZUTANI, YUYA (JP)；尾形英俊 OGATA, HIDETOSHI (JP)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

EP 0523561A1

JP H09-25492A

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 35 頁

(54) 名稱

冷凍機油及冷凍機油之製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種含有潤滑油基油及選自由磷酸之胺鹽及磷酸單酯之胺鹽所組成之群中之至少 1 種之冷凍機油、及其製造方法。



I853881

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

冷凍機油及冷凍機油之製造方法

### 【中文】

本發明提供一種含有潤滑油基油及選自由磷酸之胺鹽及磷酸單酯之胺鹽所組成之群中之至少1種之冷凍機油、及其製造方法。

### 【指定代表圖】

無

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

冷凍機油及冷凍機油之製造方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種冷凍機油及冷凍機油之製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 冰箱、汽車空調、室內空調、自動售貨機等之冷凍機具備用以使冷媒於冷凍循環內循環之壓縮機。並且，於壓縮機中填充用以使滑動構件潤滑之冷凍機油。一般而言，冷凍機油含有對應於所需特性而調配之基油及添加劑。

【0003】 例如，作為用以提高冷凍機油之耐磨耗性之添加劑，已知有磷系抗磨耗劑、硫系抗磨耗劑等抗磨耗劑。於專利文獻1中揭示有含有包含磷酸三酯及/或亞磷酸三酯之磷系添加劑之冷凍機油。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本專利特開2008-266423號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 然而，根據本發明者等人之研究判明，於使用如上述之磷系添加劑之冷凍機油之情形時，即便初期顯示出優異之耐磨耗性，而長期保管後耐磨耗性亦可能會降低。

【0006】 本發明係鑒於此種實際情況而完成者，目的在於提供一種可長期維持優異之耐磨耗性之冷凍機油及其製造方法。

## [解決問題之技術手段]

【0007】 為了解決上述課題，本發明者等人首先對藉由向冷凍機油中添加膦酸二酯所帶來之耐磨耗性提高效果進行了研究。結果發現，膦酸二酯之一部分變化成膦酸或膦酸單酯、以及所生成之膦酸及膦酸單酯有助於提高耐磨耗性。然而，判明膦酸及膦酸單酯係化學上不穩定之化合物，即便直接使用該等化合物，亦無法長期維持耐磨耗性。

【0008】 因此，本發明者等人基於上述見解進一步反覆進行研究，結果發現，藉由使膦酸或膦酸單酯以胺鹽之形態存在於冷凍機油中，可賦予冷凍機油優異之耐磨耗性，且可長期維持其耐磨耗性，從而完成本發明。

【0009】 即，本發明提供一種冷凍機油，其含有潤滑油基油及選自由膦酸之胺鹽及膦酸單酯之胺鹽所組成之群中之至少1種。

【0010】 又，本發明提供一種冷凍機油之製造方法，其包括向潤滑油基油或包含潤滑油基油之油類組合物中添加選自由膦酸之胺鹽及膦酸單酯之胺鹽所組成之群中之至少1種之步驟。

【0011】 本發明進而提供一種包括向潤滑油基油或包含潤滑油基油之油類組合物中添加膦酸二酯及胺化合物之步驟之冷凍機油之製造方法。

## [發明之效果]

【0012】 根據本發明，可提供一種可長期維持優異之耐磨耗性之冷凍機油及此種冷凍機油之製造方法。

## 【圖式簡單說明】

## 【0013】

圖1係表示胺鹽化之前之膦酸及膦酸單酯之<sup>31</sup>P-NMR圖。

圖2係表示藉由添加胺化合物生成磷酸及磷酸單酯之胺鹽之<sup>31</sup>P-NMR圖。

**【實施方式】**

**【0014】** 以下，對本發明之實施形態詳細地進行說明。

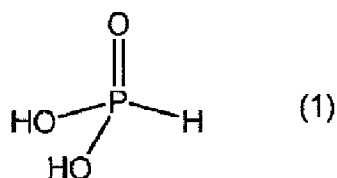
**【0015】** 本實施形態之冷凍機油含有潤滑油基油及選自由磷酸之胺鹽及磷酸單酯之胺鹽所組成之群中之至少1種(以下，有時稱為「本實施形態中之胺鹽」)。

**【0016】** 根據此種冷凍機油，可長期維持耐磨耗性。關於實現此種效果之原因，本發明者等人推測如以下所述。

即，認為首先於冷凍機油之儲藏時，磷酸或磷酸單酯係以胺鹽之形態存在，故而可將該等成分穩定地保持於冷凍機油中。並且認為，於冷凍機油之使用時，一部分或全部胺化合物自胺鹽脫離而成為磷酸或磷酸單酯之形態，可有效地表現出該等成分所帶來之耐磨耗性提高效果。

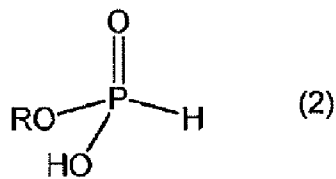
**【0017】** 磷酸係下述式(1)所表示之化合物。磷酸之胺鹽可為下述式(1)所表示之化合物中之羥基之至少1個與胺化合物形成胺鹽者。再者，磷酸亦可以作為其互變異構物之三羥基型亞磷酸之形式存在。

**【0018】** [化1]



**【0019】** 磷酸單酯例如可為下述式(2)所表示之化合物之至少1種。所謂磷酸單酯之胺鹽，可為下述式(2)所表示之化合物中之羥基之至少1個與胺化合物形成胺鹽者。再者，磷酸單酯亦被稱為氫亞磷酸單烷基酯，亦可以作為其互變異構物之二羥基型亞磷酸單酯之形式存在。

【0020】 [化2]



[式(2)中，R表示烴基(hydrocarbyl)]

【0021】 R所表示之烴基較佳為碳數1~20之烴基。作為該烴基，可列舉：烷基、烯基、(烷基)環烷基、(烷基)芳基等。該等之中，R較佳為碳數2~18之烷基、烯基或碳數6~10之(烷基)芳基，更佳為碳數2~18之烷基或烯基。又，作為烷基、烯基，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

【0022】 作為此種磷酸單酯，例如可列舉：氫亞磷酸單辛酯、氫亞磷酸單(2-乙基己基)酯、氫亞磷酸單月桂酯、氫亞磷酸單油酯、氫亞磷酸單乙酯、氫亞磷酸單苯酯等。其中，就耐磨耗性之觀點而言，較佳為選自由氫亞磷酸單辛酯、氫亞磷酸單(2-乙基己基)酯、氫亞磷酸單月桂酯及氫亞磷酸單油酯所組成之群中之至少1種。

【0023】 作為胺化合物，只要為分子內具有胺基之化合物，則並無特別限制，例如可列舉：具有1或2個碳數1~20之烷基或烯基之烷基或烯基胺、具有乙醇或丙醇等烷醇基之烷醇胺或其衍生物、具有碳數2~4之伸烷基之多胺或其衍生物等。作為烷基或烯基胺，例如可列舉：二(2-乙基己基)胺、油基胺、2-乙基己基胺等；尤佳為二(2-乙基己基)胺。又，作為烷醇胺，例如可列舉：單、二或三-二乙醇胺、單、二或三(異)丙醇胺、單、二或三(異)丁醇胺等。該等之中，單或二烷醇胺例如只要為如2-乙基己基二乙醇胺、十二烷基二(異)丙醇胺、月桂基二乙醇胺、油基二乙醇胺般具有碳數1~20之烷基或烯基者即可。又，作為多胺，例如可列舉：乙二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基六胺或其衍生物等。該等

之中，多胺衍生物可為上述多胺與油酸、硬脂酸等碳數1~40之脂肪酸或草酸、順丁烯二酸、琥珀酸、烷基或烯基琥珀酸等二元酸之反應物。

【0024】 本實施形態中之胺鹽之含量以冷凍機油總量基準計，較佳為0.0001~1質量%，更佳為0.001~0.5質量%，進而較佳為0.001~0.1質量%。

【0025】 本實施形態之冷凍機油之製造方法例如包括向潤滑油基油或包含潤滑油基油之油類組合物中添加選自由磷酸之胺鹽及磷酸單酯之胺鹽所組成之群中之至少1種之步驟。於該製造方法中，本實施形態中之胺鹽可為使磷酸或磷酸單酯與胺化合物反應而經胺鹽化所得者，亦可為使磷酸二酯之一部分變化成磷酸或磷酸單酯而成者、或因精製度之關係作為雜質混合存在於磷酸二酯中之磷酸或磷酸單酯與胺化合物反應而經胺鹽化所得者。於使磷酸二酯之一部分變化成磷酸或磷酸單酯時，可使用燈油、礦物油、正己烷、甲苯、輕質溶劑、苯、二甲苯、醇類、醚類、酯類等溶劑。進而，於該情形時，可單獨添加本實施形態中之胺鹽，又，亦可將本實施形態中之胺鹽與磷酸二酯一併添加。

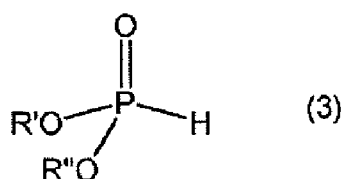
【0026】 又，本實施形態之冷凍機油之另一製造方法包括向潤滑油基油或包含潤滑油基油之油類組合物中添加磷酸二酯與胺化合物之步驟。於該製造方法中，於潤滑油基油或包含潤滑油基油之油類組合物中，磷酸二酯之一部分變化後形成之磷酸或磷酸單酯或因精製度之關係作為雜質混合存在於磷酸二酯中之磷酸或磷酸單酯與胺化合物反應，藉此可生成本實施形態中之胺鹽。

【0027】 再者，於本說明書中，所謂包含潤滑油基油之油類組合物，係潤滑油基油中包含下述其他添加劑者。於該情形時，油類組合物中

之潤滑油基油之含量以油類組合物總量為基準，可為50質量%以上，亦可為70質量%以上，亦可為90質量%以上。

【0028】 磷酸二酯例如可為下述式(3)所表示之化合物。再者，磷酸二酯亦被稱為氫亞磷酸二烷基酯，亦可以作為其互變異構物之單烷基型亞磷酸二酯之形式存在。

【0029】 [化3]



[式(3)中，R'及R''可相同，亦可不同，分別表示烴基(hydrocarbyl)]

【0030】 R'及R''所表示之烴基較佳為碳數1~20之烴基。作為該烴基，可列舉：烷基、烯基、(烷基)環烷基、苯基、甲苯基等(烷基)芳基等。該等之中，R較佳為碳數2~18之烷基、烯基或碳數6~10之(烷基)芳基，更佳為碳數2~18之烷基或烯基。又，作為烷基、烯基，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

【0031】 作為此種磷酸二酯，例如可列舉：氫亞磷酸二辛酯、氫亞磷酸二(2-乙基己基)酯、氫亞磷酸二月桂酯、氫亞磷酸二油酯、氫亞磷酸二乙酯、氫亞磷酸二苯酯等。其中，就耐磨耗性之觀點而言，較佳為選自由氫亞磷酸二辛酯、氫亞磷酸二(2-乙基己基)酯、氫亞磷酸二月桂酯及氫亞磷酸二油酯所組成之群中之至少1種。

【0032】 磷酸二酯與胺化合物之混合比率例如可考慮到磷酸二酯之酸值與胺化合物之鹼值之平衡性而適當設定。磷酸二酯與胺化合物之混合比率(磷酸二酯/胺化合物)以莫耳比計，例如可為1/5~10/1，亦可為2/3~5/1，亦可為1/1~4/1。又，於磷酸二酯為包含其一部分藉由水解等變化

成磷酸或磷酸單酯者之混合物之情形時，胺化合物相對於該混合物與胺化合物之總和，較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，尤佳為20質量%以上，較佳為80質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為50質量%以下。

【0033】於本實施形態之冷凍機油及其製造方法中，作為潤滑油基油，可使用烴油、含氧油等。作為烴油，可例示：礦物油系烴油、合成系烴油。作為含氧油，可例示：酯、醚、碳酸酯、酮、聚矽氧、聚矽氧烷。

【0034】礦物油系烴油可藉由利用脫溶劑、溶劑精製、氫化精製、氫化分解、溶劑脫蠟、氫化脫蠟、白土處理、硫酸洗淨等方法對將烷烴系、環烷系等原油進行常壓蒸餾及減壓蒸餾而獲得之潤滑油餾分進行精製而獲得。該等精製方法可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。

【0035】作為合成系烴油，可列舉：烷基苯、烷基萘、聚 $\alpha$ -烯烴(PAO)、聚丁烯、乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物等。

【0036】作為烷基苯，可使用下述烷基苯(A)及/或烷基苯(B)。

烷基苯(A)：具有1~4個碳數1~19之烷基且其烷基之合計碳數為9~19之烷基苯(較佳為具有1~4個碳數1~15之烷基且烷基之合計碳數為9~15之烷基苯)

烷基苯(B)：具有1~4個碳數1~40之烷基且其烷基之合計碳數為20~40之烷基苯(較佳為具有1~4個碳數1~30之烷基且烷基之合計碳數為20~30之烷基苯)

【0037】作為烷基苯(A)所具有之碳數1~19之烷基，具體而言，例如可列舉：甲基、乙基、丙基(包含所有之異構物，以下相同)、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、十九烷基、二十烷基。該等烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，就穩定性、黏度特性等方面而言，較佳為支鏈狀。尤其是就可獲取性之方面而言，更佳為可自丙烯、丁烯、異丁烯等烯烴之低聚物衍生之支鏈狀烷基。

**【0038】** 烷基苯(A)中之烷基之個數為1~4個，就穩定性、可獲取性之方面而言，較佳為1個或2個(即單烷基苯、二烷基苯或該等之混合物)。

**【0039】** 烷基苯(A)可僅含有單一結構之烷基苯，只要為滿足具有1~4個碳數1~19之烷基且烷基之合計碳數為9~19之條件之烷基苯，則亦可含有具有不同結構之烷基苯之混合物。

**【0040】** 作為烷基苯(B)所具有之碳數1~40之烷基，具體而言，例如可列舉：甲基、乙基、丙基(包含所有之異構物，以下相同)、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、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基、三十一烷基、三十二烷基、三十三烷基、三十四烷基、三十五烷基、三十六烷基、三十七烷基、三十八烷基、三十九烷基、四十烷基。該等烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，就穩定性、黏度特性等方面而言，較佳為支鏈狀。尤其是就可獲取性之方面而言，更佳為自丙烯、丁烯、異丁烯等烯烴之低聚物衍生之支鏈狀烷基。

**【0041】** 烷基苯(B)中之烷基之個數為1~4個，就穩定性、可獲取性之方面而言，較佳為1個或2個(即單烷基苯、二烷基苯或該等之混合

物)。

【0042】 烷基苯(B)可僅含有單一結構之烷基苯，只要為滿足具有1~4個碳數1~40之烷基且烷基之合計碳數為20~40之條件之烷基苯，則亦可含有具有不同結構之烷基苯之混合物。

【0043】 聚 $\alpha$ -烯烴(PAO)例如係使僅一末端具有雙鍵之碳數6~18之直鏈烯烴之分子聚合，繼而氫化而獲得之化合物。聚 $\alpha$ -烯烴例如亦可為具有將碳數10之 $\alpha$ -癸烯或碳數12之 $\alpha$ -十二烯之三聚物或者四聚物作為中心之分子量分佈之異烷烴。

【0044】 作為酯，可例示：芳香族酯、二元酸酯、多元醇酯、複合酯、碳酸酯及該等之混合物等。作為酯，較佳為多元醇酯或複合酯。

【0045】 多元醇酯係多元醇與脂肪酸之酯。作為脂肪酸，可較佳地使用飽和脂肪酸。脂肪酸之碳數較佳為4~20，更佳為4~18，進而較佳為4~9。多元醇酯可為多元醇之羥基之一部分未酯化而直接以羥基殘留之偏酯，亦可為所有羥基經酯化之全酯，又，亦可為偏酯與全酯之混合物。多元醇酯之羥值較佳為10 mgKOH/g以下，更佳為5 mgKOH/g以下，進而較佳為3 mgKOH/g以下。

【0046】 構成多元醇酯之脂肪酸中，碳數4~20之脂肪酸之比率較佳為20~100莫耳%，更佳為50~100莫耳%，進而較佳為70~100莫耳%，尤佳為90~100莫耳%。

【0047】 作為碳數4~20之脂肪酸，具體而言，可列舉：丁酸、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。該等脂肪酸可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。更具體而言，較佳為於 $\alpha$

位及/或 $\beta$ 位具有分支之脂肪酸，更佳為2-甲基丙酸、2-甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-甲基庚酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸、2-乙基十六烷酸等，其中，進而較佳為2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸。

**【0048】** 脂肪酸亦可包含碳數4~20之脂肪酸以外之脂肪酸。作為碳數4~20之脂肪酸以外之脂肪酸，例如亦可為碳數21~24之脂肪酸。具體而言，可列舉：二十一烷酸、二十二烷酸、二十三烷酸、二十四烷酸等。該等脂肪酸可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

**【0049】** 作為構成多元醇酯之多元醇，可較佳地使用具有2~6個羥基之多元醇。作為多元醇之碳數，較佳為4~12，更佳為5~10。具體而言，較佳為新戊二醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基丁烷、二(三羥甲基丙烷)、三(三羥甲基丙烷)、季戊四醇、二季戊四醇等受阻醇。就與冷媒之相溶性及水解穩定性尤其優異之方面而言，更佳為季戊四醇或季戊四醇與二季戊四醇之混合酯。

**【0050】** 複合酯例如係利用以下之(a)或(b)之方法合成之酯。

(a)調整多元醇與多元酸之莫耳比，合成多元酸之羧基之一部分未經酯化而殘存之酯中間物，繼而，利用一元醇使該殘存之羧基酯化之方法。

(b)調整多元醇與多元酸之莫耳比，合成多元醇之羥基之一部分未經酯化而殘存之酯中間物，繼而，利用一元脂肪酸使該殘存之羥基酯化之方法。

**【0051】** 藉由上述(a)之方法獲得之複合酯於用作冷凍機油時即便水解而亦不會生成相對較強之酸(可能性較低)，故而與藉由上述(b)之方法獲得之複合酯相比，具有穩定性優異之傾向。作為本實施形態中之複合酯，

較佳為穩定性相對較高之藉由上述(a)之方法獲得之複合酯。

【0052】 複合酯較佳為由選自具有2~4個羥基之多元醇中之至少1種、選自碳數6~12之多元酸中之至少1種、及選自碳數4~18之一元醇及碳數2~12之一元脂肪酸中之至少1種所合成之酯。

【0053】 作為具有2~4個羥基之多元醇，可列舉：新戊二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇等。作為具有2~4個羥基之多元醇，就將複合酯用作基油時確保適當之黏度而獲得良好之低溫特性之觀點而言，較佳為新戊二醇、三羥甲基丙烷，就可廣泛地調整黏度之觀點而言，更佳為新戊二醇。

【0054】 就潤滑性優異之觀點而言，較佳為構成複合酯之多元醇除含有具有2~4個羥基之多元醇以外，亦進而含有新戊二醇以外之碳數2~10之二元醇。作為新戊二醇以外之碳數2~10之二元醇，可列舉：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-戊二醇等。該等之中，就潤滑油基油之特性優異之觀點而言，較佳為丁二醇。作為丁二醇，可列舉：1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇等。該等之中，就獲得良好之特性之觀點而言，更佳為1,3-丁二醇、1,4-丁二醇。新戊二醇以外之碳數2~10之二元醇之量相對於具有2~4個羥基之多元醇1莫耳，較佳為1.2莫耳以下，更佳為0.8莫耳以下，進而較佳為0.4莫耳以下。

【0055】 作為碳數6~12之多元酸，可列舉：己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、偏苯三甲酸等。該等之中，就所合成之酯之特性之平衡性優異、容易獲取之觀點而言，較佳為己二酸、癸二酸，更佳為己二酸。碳數6~12之多元酸之量相對於具有2~4個羥基之多元醇1莫耳，較佳為0.4莫耳~4莫耳，更佳為0.5莫耳~3莫耳，進而較佳

為0.6莫耳～2.5莫耳。

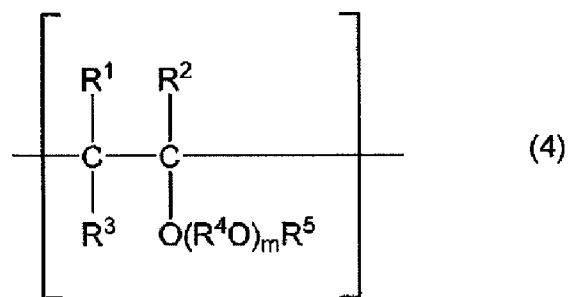
【0056】 作為碳數4～18之一元醇，可列舉：丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、油醇等脂肪族醇。該等一元醇可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。就特性之平衡性之方面而言，碳數4～18之一元醇較佳為碳數6～10之一元醇，更佳為碳數8～10之一元醇。該等之中，就所合成之複合酯之低溫特性變得良好之觀點而言，進而較佳為2-乙基己醇、3,5,5-三甲基己醇。

【0057】 作為碳數2～12之一元脂肪酸，可列舉：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十二烷酸等。該等一元脂肪酸可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。碳數2～12之一元脂肪酸較佳為碳數8～10之一元脂肪酸，該等之中，就低溫特性之觀點而言，更佳為2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸。

【0058】 作為醚，可例示：聚乙烯醚、聚伸烷基二醇、聚苯醚、全氟醚及該等之混合物等。作為醚，較佳為聚乙烯醚或聚伸烷基二醇，更佳為聚乙炔醚。

【0059】 聚乙烯醚具有下述式(4)所表示之結構單元。

【0060】 [化4]



[式(4)中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 可相互相同，亦可不同，分別表示氫原子或烴基， $\text{R}^4$ 表示二價烴基或二價之含醚鍵氧之烴基， $\text{R}^5$ 表示烴基， $m$ 表示0以

上之整數；於 $m$ 為2以上之情形時，複數個 $R^4$ 可相互相同，亦可不同]

【0061】  $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 所表示之烴基之碳數較佳為1以上，更佳為2以上，進而較佳為3以上，又，較佳為8以下，更佳為7以下，進而較佳為6以下。較佳為 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 之至少1個為氫原子，更佳為 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 全部為氫原子。

【0062】  $R^4$ 所表示之二價烴基及含醚鍵氧之烴基之碳數較佳為1以上，更佳為2以上，進而較佳為3以上，又，較佳為10以下，更佳為8以下，進而較佳為6以下。 $R^4$ 所表示之二價含醚鍵氧之烴基例如亦可為側鏈具有形成醚鍵之氧之烴基。

【0063】  $R^5$ 較佳為碳數1~20之烴基。作為該烴基，可列舉：烷基、環烷基、苯基、芳基、芳烷基等。該等之中，較佳為烷基，更佳為碳數1~5之烷基。

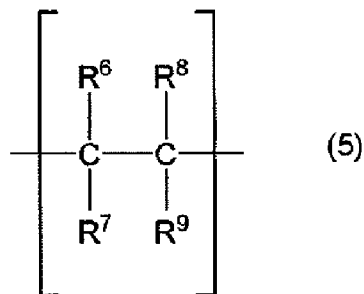
【0064】  $m$ 較佳為0以上，更佳為1以上，進而較佳為2以上，又，較佳為20以下，更佳為18以下，進而較佳為16以下。構成聚乙烯醚之全部結構單元中之 $m$ 之平均值較佳為0~10。

【0065】 聚乙烯醚可為由選自式(4)所表示之結構單元中之1種所構成之均聚物，亦可為由選自式(4)所表示之結構單元中之2種以上所構成之共聚物，亦可為由式(4)所表示之結構單元與其他結構單元所構成之共聚物。藉由使聚乙烯醚為共聚物，可滿足冷凍機油與冷媒之相溶性，並且可進一步提高潤滑性、絕緣性、吸濕性等。此時，藉由適當選擇成為原料之單體之種類、起始劑之種類、共聚物中之結構單元之比率等，可使上述冷凍機油之各特性成為所需特性。共聚物可為嵌段共聚物或無規共聚物之任一者。

【0066】於聚乙烯醚為共聚物之情形時，該共聚物較佳為具有上述式(4)所表示且 $R^5$ 為碳數1~3之烷基之結構單元(4-1)及上述式(4)所表示且 $R^5$ 為碳數3~20、較佳為3~10、進而較佳為3~8之烷基之結構單元(4-2)。作為結構單元(4-1)中之 $R^5$ ，尤佳為乙基，作為結構單元(4-2)中之 $R^5$ ，尤佳為異丁基。於聚乙烯醚為具有上述結構單元(4-1)及(4-2)之共聚物之情形時，結構單元(4-1)與結構單元(4-2)之莫耳比較佳為5：95~95：5，更佳為20：80~90：10，進而較佳為70：30~90：10。若該莫耳比為上述範圍內，則有可進一步提高與冷媒之相溶性，可降低吸濕性之傾向。

【0067】聚乙烯醚可為僅由上述式(4)所表示之結構單元構成者，亦可為進而具有下述式(5)所表示之結構單元之共聚物。於該情形時，共聚物可為嵌段共聚物或無規共聚物之任一者。

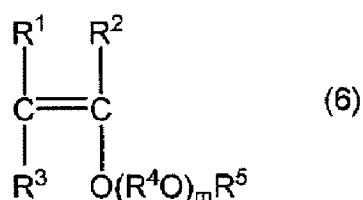
【0068】 [化5]



[式(5)中， $R^6 \sim R^9$ 可相互相同，亦可不同，分別表示氫原子或碳數1~20之烴基]

【0069】聚乙烯醚可藉由對應式(4)所表示之結構單元之乙烯醚系單體之情形或對應式(4)所表示之結構單元之乙烯醚系單體和對應式(5)所表示之結構單元之具有烯烴性雙鍵之烴單體之共聚而製造。作為與式(4)所表示之結構單元對應之乙烯醚系單體，較佳為下述式(6)所表示之單體。

【0070】 [化6]

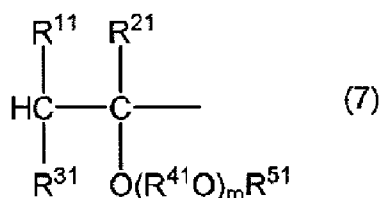


[式(6)中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及 $m$ 分別表示與式(4)中之 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及 $m$ 相同之定義內容]

【0071】 聚乙烯醚較佳為具有以下之末端結構(A)或(B)。

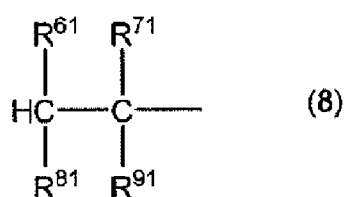
【0072】 (A)一末端係由式(7)或(8)所表示且另一末端係由式(9)或(10)所表示之結構。

【0073】 [化7]



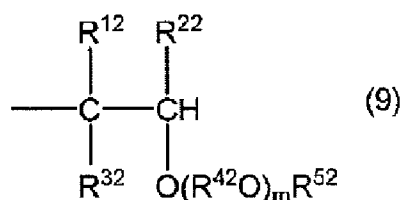
[式(7)中， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{21}$ 及 $\text{R}^{31}$ 可相互相同，亦可不同，分別表示氫原子或碳數1~8之烴基， $\text{R}^{41}$ 表示碳數1~10之二價烴基或二價含醚鍵氧之烴基， $\text{R}^{51}$ 表示碳數1~20之烴基， $m$ 表示與式(4)中之 $m$ 相同之定義內容；於 $m$ 為2以上之情形時，複數個 $\text{R}^{41}$ 可相互相同，亦可不同]

【0074】 [化8]



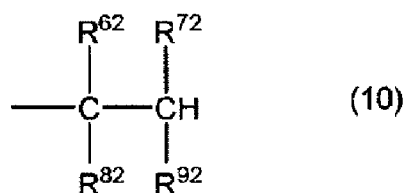
[式(8)中， $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{71}$ 、 $\text{R}^{81}$ 及 $\text{R}^{91}$ 可相互相同，亦可不同，分別表示氫原子或碳數1~20之烴基]

【0075】 [化9]



[式(9)中， $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{22}$ 及 $\text{R}^{32}$ 可相互相同，亦可不同，分別表示氫原子或碳數1~8之烴基， $\text{R}^{42}$ 表示碳數1~10之二價烴基或二價含醚鍵氧之烴基， $\text{R}^{52}$ 表示碳數1~20之烴基， $m$ 表示與式(4)中之 $m$ 相同之定義內容；於 $m$ 為2以上之情形時，複數個 $\text{R}^{41}$ 可相同，亦可不同]

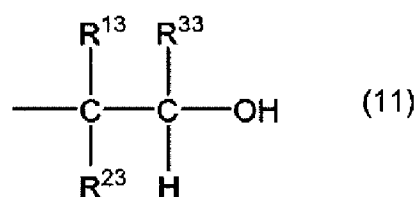
【0076】 [化10]



[式(10)中， $\text{R}^{62}$ 、 $\text{R}^{72}$ 、 $\text{R}^{82}$ 及 $\text{R}^{92}$ 可相互相同，亦可不同，分別表示氫原子或碳數1~20之烴基]

【0077】 (B)一末端係由上述式(7)或(8)所表示且另一末端係由下述式(11)所表示之結構。

【0078】 [化11]



[式(11)中， $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{23}$ 及 $\text{R}^{33}$ 可相互相同，亦可不同，分別表示氫原子或碳數1~8之烴基]

【0079】 此種聚乙炔醚之中，以下列舉之(a)、(b)、(c)、(d)及(e)之聚乙炔醚尤其適合作為基油。

(a)具有一末端係由式(7)或(8)所表示且另一末端係由式(9)或(10)所

表示之結構，式(4)中之 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 均為氫原子， $m$ 為0~4之整數， $R^4$ 為碳數2~4之二價烴基， $R^5$ 為碳數1~20之烴基的聚乙烯醚。

(b)僅具有式(4)所表示之結構單元並且具有一末端係由式(7)所表示且另一末端係由式(9)所表示之結構，式(4)中之 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 均為氫原子， $m$ 為0~4之整數， $R^4$ 為碳數2~4之二價烴基， $R^5$ 為碳數1~20之烴基的聚乙烯醚。

(c)具有一末端係由式(7)或(8)所表示且另一末端係由式(11)所表示之結構，式(4)中之 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 均為氫原子， $m$ 為0~4之整數， $R^4$ 為碳數2~4之二價烴基， $R^5$ 為碳數1~20之烴基的聚乙烯醚。

(d)僅具有式(4)所表示之結構單元並且具有一末端係由式(8)所表示且另一末端係由式(11)所表示之結構，式(4)中之 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 均為氫原子， $m$ 為0~4之整數， $R^4$ 為碳數2~4之二價烴基， $R^5$ 為碳數1~20之烴基的聚乙烯醚。

(e)上述(a)、(b)、(c)及(d)之任一者並且具有式(4)中之 $R^5$ 為碳數1~3之烴基之結構單元及該 $R^5$ 為碳數3~20之烴基之結構單元的聚乙烯醚。

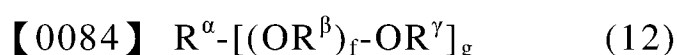
**【0080】** 聚乙烯醚之不飽和度較佳為0.04 meq/g以下，更佳為0.03 meq/g以下，進而較佳為0.02 meq/g以下。聚乙烯醚之過氧化物值較佳為10.0 meq/kg以下，更佳為5.0 meq/kg以下，進而較佳為1.0 meq/kg。聚乙烯醚之羰值較佳為100重量ppm以下，更佳為50重量ppm以下，進而較佳為20重量ppm以下。聚乙烯醚之脛值較佳為10 mgKOH/g以下，更佳為5 mgKOH/g以下，進而較佳為3 mgKOH/g以下。

**【0081】** 本發明中之不飽和度、過氧化物值及羰值分別係指藉由日本油化學會製定之基準油脂分析試驗法所測得之值。即，本發明中之不飽

和度係指使韋氏液(ICI-乙酸溶液)與試樣反應，並放置於暗處，其後，將過量之ICI還原成碘，利用硫代硫酸鈉滴定碘成分而算出碘值，並將該碘值換算成乙烯基當量所得之值(meq/g)。本發明中之過氧化物值係指向試樣中添加碘化鉀，利用硫代硫酸鈉滴定所產生之游離之碘，並將該游離之碘換算成相對於試樣1 kg之毫當量數所得之值(meq/kg)。本發明中之羰值係指使2,4-二硝基苯基肼作用於試樣，產生具有顯色性之類醌離子，測定該試樣於480 nm下之吸光度，基於預先以桂皮醛為標準物質而求出之校準曲線換算成羰基量所得之值(重量ppm)。本發明中之羥值意指依據JIS K0070：1992所測得之羥值。

【0082】 作為聚伸烷基二醇，可例示：聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等。聚伸烷基二醇具有氧乙烯、氧丙烯、氧丁烯等作為結構單元。具有該等結構單元之聚伸烷基二醇可以分別作為單體之環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷作為原料並藉由開環聚合而獲得。

【0083】 作為聚伸烷基二醇，例如可列舉下述式(12)所表示之化合物。



[式(12)中， $R^{\alpha}$ 表示氫原子、碳數1~10之烷基、碳數2~10之醯基或具有2~8個羥基之化合物之殘基， $R^{\beta}$ 表示碳數2~4之伸烷基， $R^{\gamma}$ 表示氫原子、碳數1~10之烷基或碳數2~10之醯基，f表示1~80之整數，g表示1~8之整數]

【0085】  $R^{\alpha}$ 、 $R^{\gamma}$ 所表示之烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。該烷基之碳數較佳為1~10，更佳為1~6。若烷基之碳數為10以下，則有良好地保持與冷媒之相溶性之傾向。

【0086】  $R^\alpha$ 、 $R^\gamma$ 所表示之醯基之烷基部分可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。醯基之碳數較佳為2~10，更佳為2~6。若該醯基之碳數為10以下，則與冷媒之相溶性得到保持，產生相分離之擔憂較低。

【0087】 於 $R^\alpha$ 、 $R^\gamma$ 所表示之基均為烷基之情形時或者均為醯基之情形時， $R^\alpha$ 、 $R^\gamma$ 所表示之基可相同，亦可不同。於 $g$ 為2以上之情形時，同一分子中之複數個 $R^\alpha$ 、 $R^\gamma$ 所表示之基可相同，亦可不同。

【0088】 於 $R^\alpha$ 所表示之基為具有2~8個羥基之化合物之殘基之情形時，該化合物可為鏈狀，亦可為環狀。

【0089】 就相溶性優異之觀點而言， $R^\alpha$ 、 $R^\gamma$ 中之至少1個較佳為烷基，更佳為碳數1~4之烷基，進而較佳為甲基。就熱-化學穩定性優異之觀點而言， $R^\alpha$ 與 $R^\gamma$ 之兩者較佳為烷基，更佳為碳數1~4之烷基，進而較佳為甲基。就製造容易性及成本之觀點而言，較佳為 $R^\alpha$ 及 $R^\gamma$ 之任一者為烷基(更佳為碳數1~4之烷基)，另一者為氫原子，更佳為一者為甲基，另一者為氫原子。就潤滑性及油泥溶解性優異之觀點而言，較佳為 $R^\alpha$ 及 $R^\gamma$ 之兩者均為氫原子。

【0090】  $R^\beta$ 表示碳數2~4之伸烷基，作為此種伸烷基，具體而言，可列舉：伸乙基、伸丙基、伸丁基等。又，作為 $OR^\beta$ 所表示之重複單元之氧伸烷基，可列舉：氧伸乙基、氧伸丙基、氧伸丁基。 $(OR^\beta)_f$ 所表示之氧伸烷基可由1種氧伸烷基構成，亦可由2種以上之氧伸烷基構成。

【0091】 式(12)所表示之聚伸烷基二醇之中，就與冷媒之相溶性及黏度-溫度特性優異之觀點而言，較佳為包含氧伸乙基(EO)與氧伸丙基(PO)之共聚物。於該情形時，就焙燒負荷、黏度-溫度特性優異之觀點而言，氧伸乙基占氧伸乙基與氧伸丙基之總和之比率( $EO/(PO+EO)$ )較佳為

0.1~0.8，更佳為0.3~0.6。就吸濕性或熱-氧化穩定性優異之觀點而言，EO/(PO+EO)較佳為0~0.5，更佳為0~0.2，最佳為0(即環氧丙烷均聚物)。

【0092】 f表示氧伸烷基OR<sup>b</sup>之重複數目(聚合度)，且為1~80之整數。g為1~8之整數。例如於R<sup>a</sup>為烷基或醯基之情形時，g為1。於R<sup>a</sup>為具有2~8個羥基之化合物之殘基之情形時，g成為該化合物所具有之羥基之個數。

【0093】 於式(12)所表示之聚伸烷基二醇中，就平衡性良好地滿足作為冷凍機油之要求性能之觀點而言，f與g之乘積(f×g)之平均值較佳為6~80。

【0094】 式(12)所表示之聚伸烷基二醇之數量平均分子量較佳為500以上，更佳為600以上，又，較佳為3000以下，更佳為2000以下，進而較佳為1500以下。f及g較佳為該聚伸烷基二醇之數量平均分子量滿足上述條件般之個數。若聚伸烷基二醇之數量平均分子量為500以上，則冷媒共存下之潤滑性變得充分。若數量平均分子量為3000以下，則於低溫條件下亦對冷媒顯示出相溶性之組成範圍較廣，而不易產生冷媒壓縮機之潤滑不良或蒸發器中熱交換之阻礙。

【0095】 聚伸烷基二醇之羥值較佳為100 mgKOH/g以下，更佳為50 mgKOH/g以下，進而較佳為30 mgKOH/g以下，最佳為10 mgKOH/g以下。

【0096】 聚伸烷基二醇可使用公知之方法合成(「環氧烷聚合物」、柴田滿太等人、海文堂、1990年11月20日發行)。例如，使特定之1種以上之環氧烷與醇(R<sup>a</sup>OH；R<sup>a</sup>表示與式(12)中之R<sup>a</sup>相同之定義內容)加成聚

合，進而使末端羥基醚化或者酯化，藉此獲得式(12)所表示之聚伸烷基二醇。於上述製造步驟中使用2種以上之環氧烷之情形時，所獲得之聚伸烷基二醇可為無規共聚物、嵌段共聚物之任一者，但就具有氧化穩定性及潤滑性更優異之傾向之方面而言，較佳為嵌段共聚物，就具有低溫流動性更優異之傾向之方面而言，較佳為無規共聚物。

**【0097】** 聚伸烷基二醇之不飽和度較佳為0.04 meq/g以下，更佳為0.03 meq/g以下，最佳為0.02 meq/g以下。過氧化物值較佳為10.0 meq/kg以下，更佳為5.0 meq/kg以下，最佳為1.0 meq/kg。羰值較佳為100重量ppm以下，更佳為50重量ppm以下，最佳為20重量ppm以下。

**【0098】** 潤滑油基油於40°C下之動黏度可較佳為3 mm<sup>2</sup>/s以上，更佳為4 mm<sup>2</sup>/s以上，進而較佳為5 mm<sup>2</sup>/s以上。潤滑油基油於40°C下之動黏度可較佳為1000 mm<sup>2</sup>/s以下，更佳為500 mm<sup>2</sup>/s以下，進而較佳為400 mm<sup>2</sup>/s以下。潤滑油基油於100°C下之動黏度可較佳為1 mm<sup>2</sup>/s以上，更佳為2 mm<sup>2</sup>/s以上。潤滑油基油於100°C下之動黏度可較佳為100 mm<sup>2</sup>/s以下，更佳為50 mm<sup>2</sup>/s以下。本發明中之動黏度意指依據JIS K2283：2000所測得之動黏度。

**【0099】** 潤滑油基油之含量以冷凍機油總量基準計，可為50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上或90質量%以上。

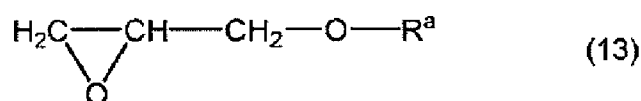
**【0100】** 冷凍機油除含有上述本實施形態中之胺鹽以外，亦可進而含有其他添加劑。作為其他添加劑，例如可列舉：酸捕捉劑、抗氧化劑、極壓添加劑、油性劑、消泡劑、金屬惰性劑、黏度指數改善劑、流動點下降劑、淨化分散劑、膦酸及膦酸單酯以外之抗磨耗劑等。該等添加劑之含量分別以冷凍機油總量基準計，可較佳為10質量%以下，更佳為5質量%

以下。再者，於本實施形態中之冷凍機油之製造方法中，該等添加劑可於在潤滑油基油中調配上述本實施形態中之胺鹽或本實施形態中之膦酸二酯及胺化合物之前添加，亦可於調配之後添加，亦可同時調配。

【0101】 作為酸捕捉劑，例如可列舉環氧化合物(環氧系酸捕捉劑)。作為環氧化合物，可列舉：縮水甘油醚型環氧化合物、縮水甘油酯型環氧化合物、環氧乙烷化合物、烷基環氧乙烷化合物、脂環式環氧化合物、環氧化脂肪酸單酯、環氧化植物油等。該等環氧化合物可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0102】 作為縮水甘油醚型環氧化合物，例如可使用下述式(13)所表示之芳基縮水甘油醚型環氧化合物或烷基縮水甘油醚型環氧化合物。

【0103】 [化12]



[式(13)中，R<sup>a</sup>表示芳基或碳數5~18之烷基]

【0104】 作為式(13)所表示之縮水甘油醚型環氧化合物，較佳為正丁基苯基縮水甘油醚、異丁基苯基縮水甘油醚、第二丁基苯基縮水甘油醚、第三丁基苯基縮水甘油醚、戊基苯基縮水甘油醚、己基苯基縮水甘油醚、庚基苯基縮水甘油醚、辛基苯基縮水甘油醚、壬基苯基縮水甘油醚、癸基苯基縮水甘油醚、癸基縮水甘油醚、十一烷基縮水甘油醚、十二烷基縮水甘油醚、十三烷基縮水甘油醚、十四烷基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚。

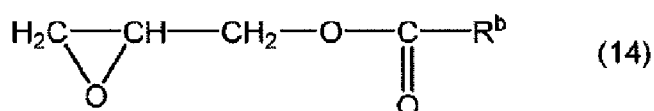
【0105】 若R<sup>a</sup>所表示之烷基之碳數為5以上，則確保環氧化合物之穩定性，可抑制與水分、脂肪酸、氧化劣化物反應之前分解或產生環氧化合物彼此聚合之自聚合，而容易獲得目標功能。另一方面，若R<sup>a</sup>所表示之

烷基之碳數為18以下，則可良好地保持與冷媒之溶解性，不易於冷凍裝置內析出而導致產生冷卻不良等不良情況。

【0106】 作為縮水甘油醚型環氧化合物，除式(13)所表示之環氧化合物以外，亦可使用新戊二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、季戊四醇四縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、山梨糖醇聚縮水甘油醚、聚伸烷基二醇單縮水甘油醚、聚伸烷基二醇二縮水甘油醚等。

【0107】 作為縮水甘油酯型環氧化合物，例如可使用下述式(14)所表示者。

【0108】 [化13]



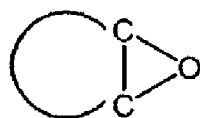
[式(14)中，R<sup>b</sup>表示芳基、碳數5~18之烷基或烯基]

【0109】 作為式(14)所表示之縮水甘油酯型環氧化合物，較佳為苯甲酸縮水甘油酯、新癸酸縮水甘油酯、辛酸縮水甘油基-2,2-二甲酯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯

【0110】 若R<sup>b</sup>所表示之烷基之碳數為5以上，則確保環氧化合物之穩定性，可抑制與水分、脂肪酸、氧化劣化物反應之前分解或產生環氧化合物彼此聚合之自聚合，而容易獲得目標功能。另一方面，若R<sup>b</sup>所表示之烷基或烯基之碳數為18以下，則可良好地保持與冷媒之溶解性，不易於冷凍機內析出而導致產生冷卻不良等不良情況。

【0111】 所謂脂環式環氧化合物，係具有下述通式(15)所表示之構成環氧基之碳原子直接構成脂環式環之部分結構之化合物。

【0112】 [化14]



(15)

【0113】 作為脂環式環氧化合物，例如較佳為1,2-環氧環己烷、1,2-環氧環戊烷、3,4-環氧環己烷羧酸3',4'-環氧環己基甲酯、己二酸雙(3,4-環氧環己基甲基)酯、外-2,3-環氧降萜烷、己二酸雙(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)酯、2-(7-氧雜雙環[4.1.0]庚-3-基)-螺環(1,3-二噁烷-5,3'-[7]氧雜雙環[4.1.0]庚烷、4-(1'-甲基環氧乙基)-1,2-環氧-2-甲基環己烷、4-環氧乙基-1,2-環氧環己烷。

【0114】 作為烯丙基環氧乙烷化合物，可例示：1,2-環氧基苯乙烯、烷基-1,2-環氧基苯乙烯等。

【0115】 作為烷基環氧乙烷化合物，可例示：1,2-環氧丁烷、1,2-環氧戊烷、1,2-環氧己烷、1,2-環氧庚烷、1,2-環氧辛烷、1,2-環氧壬烷、1,2-環氧癸烷、1,2-環氧十一烷、1,2-環氧十二烷、1,2-環氧十三烷、1,2-環氧十四烷、1,2-環氧十五烷、1,2-環氧十六烷、1,2-環氧十七烷、1,1,2-環氧十八烷、2-環氧十九烷、1,2-環氧二十烷等。

【0116】 作為環氧化脂肪酸單酯，可例示經環氧化之碳數12~20之脂肪酸與碳數1~8之醇或酚或者烷酚之酯等。作為環氧化脂肪酸單酯，可較佳地使用環氧硬脂酸之丁酯、己酯、苜酯、環己酯、甲氧基乙酯、辛酯、苯酯及丁基苯酯。

【0117】 作為環氧化植物油，可例示：大豆油、亞麻籽油、棉籽油等植物油之環氧化合物等。

【0118】 環氧化合物較佳為選自縮水甘油酯型環氧化合物及縮水甘油醚型環氧化合物中之至少1種，就與冷凍機內之構件所使用之樹脂材料(例如尼龍)之適應性優異之觀點而言，較佳為選自縮水甘油酯型環氧化合

物中之至少1種。

【0119】 作為抗氧化劑，例如可為二第三丁基對甲酚等酚系抗氧化劑。

【0120】 作為抗磨耗劑，可列舉磷系抗磨耗劑。該磷系抗磨耗劑例如可為：氫亞磷酸烷基酯；磷酸三苯酯(TPP)、磷酸三甲苯酯(TCP)等磷酸酯；硫代磷酸三苯酯(TPPT)等硫代磷酸酯等。

【0121】 冷凍機油於40℃下之動黏度可較佳為3 mm<sup>2</sup>/s以上，更佳為4 mm<sup>2</sup>/s以上，進而較佳為5 mm<sup>2</sup>/s以上。冷凍機油於40℃下之動黏度可較佳為500 mm<sup>2</sup>/s以下，更佳為400 mm<sup>2</sup>/s以下，進而較佳為300 mm<sup>2</sup>/s以下。冷凍機油於100℃下之動黏度可較佳為1 mm<sup>2</sup>/s以上，更佳為2 mm<sup>2</sup>/s以上。冷凍機油於100℃下之動黏度可較佳為100 mm<sup>2</sup>/s以下，更佳為50 mm<sup>2</sup>/s以下。

【0122】 冷凍機油之流動點可較佳為-10℃以下，更佳為-20℃以下。本發明中之流動點意指依據JIS K2269：1987所測得之流動點。

【0123】 冷凍機油之體積電阻率可較佳為1.0×10<sup>9</sup> Ω·m以上，更佳為1.0×10<sup>10</sup> Ω·m以上，進而較佳為1.0×10<sup>11</sup> Ω·m以上。本發明中之體積電阻率意指依據JIS C2101：1999所測得之25℃下之體積電阻率。

【0124】 冷凍機油之水分含量以冷凍機油總量基準計，可較佳為200 ppm以下，更佳為100 ppm以下，進而較佳為50 ppm以下。本發明中之水分含量意指依據JIS K2275所測得之水分含量。

【0125】 冷凍機油之酸值可較佳為1.0 mgKOH/g以下，更佳為0.1 mgKOH/g以下。本發明中之酸值意指依據JIS K2501：2003所測得之酸值。

【0126】 冷凍機油之灰分可較佳為100 ppm以下，更佳為50 ppm以下。本發明中之灰分意指依據JIS K2272：1998所測得之灰分。

【0127】 本實施形態之冷凍機油通常於冷凍機中係以與冷媒混合之冷凍機用作動流體組合物之形式存在。即，本實施形態之冷凍機油與冷媒一起使用，本實施形態之冷凍機用作動流體組合物含有本實施形態之冷凍機油與冷媒。

【0128】 作為該冷媒，可例示：飽和氟化烴冷媒、不飽和氟化烴冷媒、烴冷媒、全氟醚類等含氟醚系冷媒、雙(三氟甲基)硫醚冷媒、三氟碘化甲烷冷媒、及氨、二氧化碳等自然系冷媒、以及選自該等冷媒中之2種以上之混合冷媒。

【0129】 作為飽和氟化烴冷媒，可列舉較佳為碳數1~3、更佳為1~2之飽和氟化烴。具體而言，可列舉：二氟甲烷(R32)、三氟甲烷(R23)、五氟乙烷(R125)、1,1,2,2-四氟乙烷(R134)、1,1,1,2-四氟乙烷(R134a)、1,1,1-三氟乙烷(R143a)、1,1-二氟乙烷(R152a)、氟乙烷(R161)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(R227ea)、1,1,1,2,3,3,3-六氟丙烷(R236ea)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(R236fa)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(R245fa)、及1,1,1,3,3-五氟丁烷(R365mfc)、或該等之2種以上之混合物。

【0130】 作為飽和氟化烴冷媒，根據用途及要求性能自上述之中適當選擇，例如作為較佳之例，可列舉：R32單獨；R23單獨；R134a單獨；R125單獨；R134a/R32=60~80質量%/40~20質量%之混合物；R32/R125=40~70質量%/60~30質量%之混合物；R125/R143a=40~60質量%/60~40質量%之混合物；R134a/R32/R125=60質量%/30質量%/10質量%之混合物；R134a/R32/R125=40~70質量%/15~35質量%/5~40質

量%之混合物；R125/R134a/R143a=35~55質量%/1~15質量%/40~60質量%之混合物等。更具體而言，可使用：R134a/R32=70/30質量%之混合物；R32/R125=60/40質量%之混合物；R32/R125=50/50質量%之混合物(R410A)；R32/R125=45/55質量%之混合物(R410B)；R125/R143a=50/50質量%之混合物(R507C)；R32/R125/R134a=30/10/60質量%之混合物；R32/R125/R134a=23/25/52質量%之混合物(R407C)；R32/R125/R134a=25/15/60質量%之混合物(R407E)；R125/R134a/R143a=44/4/52質量%之混合物(R404A)等。

**【0131】** 不飽和氟化烴(HFO)冷媒較佳為氟丙烯，更佳為氟數為3~5之氟丙烯。作為不飽和氟化烴冷媒，具體而言，較佳為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)之任1種或2種以上之混合物。就冷媒物性之觀點而言，較佳為選自HFO-1225ye、HFO-1234ze及HFO-1234yf中之1種或2種以上。

**【0132】** 烴冷媒較佳為碳數1~5之烴，更佳為碳數2~4之烴。作為烴，具體而言，例如可列舉：甲烷、乙炔、乙烷、丙烯、丙烷(R290)、環丙烷、正丁烷、異丁烷、環丁烷、甲基環丙烷、2-甲基丁烷、正戊烷或該等2種以上之混合物。該等之中，可較佳地使用於25℃、1氣壓下為氣體者，較佳為丙烷、正丁烷、異丁烷、2-甲基丁烷或該等之混合物。

**【0133】** 冷凍機用作動流體組合物中之冷凍機油之含量相對於冷媒100質量份，可較佳為1~500質量份，更佳為2~400質量份。

**【0134】** 本實施形態之冷凍機油及冷凍機用作動流體組合物可較佳地用於具有往返移動式或旋轉式密閉型壓縮機之空調、冰箱、開放型或密

閉型之汽車空調、除濕機、熱水器、冷凍庫、冷凍冷藏倉庫、自動售貨機、展示櫃、化學設備等之冷凍機、具有離心式壓縮機之冷凍機等。

[實施例]

【0135】 以下，基於實施例對本發明更具體地進行說明，但本發明並不限定於實施例。

【0136】 調配以下所示之基油及以成為表1所示之組成(以冷凍機油總量基準計之質量%)之方式調配下述各種添加劑，製備冷凍機油。再者，冷凍機油係向將上述各種添加劑進行混合而獲得之添加劑之混合物中添加基油而製備。

【0137】 (基油)

A1：下述(a1)及(a2)之混合基油(混合比(質量比)： $(a1)/(a2)=70/30$ )

(a1)季戊四醇與2-甲基丙酸/3,5,5-三甲基己酸之混合脂肪酸(混合比(質量比)： $60/40$ )之多元醇酯(40℃動黏度： $46 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、100℃動黏度： $6.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ )

(a2)使己二酸(1.5莫耳)與新戊二醇(1莫耳)及1,4-丁二醇(0.2莫耳)反應所得之酯中間物進而與3,5,5-三甲基己醇(1.1莫耳)反應，並利用蒸餾將殘存之未反應物去除而獲得之複合酯(40℃動黏度： $146 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、黏度指數：140)

【0138】 (磷酸二酯)

B1：氫亞磷酸二月桂酯

B2：氫亞磷酸二(2-乙基己基)酯

B3：氫亞磷酸二油酯

【0139】 (胺化合物)

C1：二(2-乙基己基)胺

C2：油胺

【0140】 (其他添加劑)

包含酚系抗氧化劑、磷系抗磨耗劑、環氧系酸捕捉劑之套裝添加劑

【0141】 再者，於實施例1中，向基油A1中添加磷酸二酯B1及胺化合物C1以及其他添加劑，於60°C下混合60分鐘而獲得冷凍機油。又，藉由NMR(nuclear magnetic resonance，核磁共振)分析，確認到該冷凍機油中生成磷酸之胺鹽及/或磷酸單酯之胺鹽。將表示冷凍機油中生成磷酸之胺鹽及/或磷酸單酯之胺鹽之<sup>31</sup>P-NMR圖示於圖1及圖2。

【0142】 圖1係將磷酸二酯B1添加至溶劑(氘苯)中所測得之<sup>31</sup>P-NMR圖，得知存在磷酸二酯、磷酸單酯及磷酸。又，如圖2所示，藉由胺化合物C1推測出生成上述磷酸單酯及磷酸之胺鹽。同樣地，關於實施例1之冷凍機油，於<sup>31</sup>P-NMR圖上亦確認到該等胺鹽之波峰。

【0143】 關於實施例1~5及比較例1~3之各冷凍機油，按以下順序對冷凍機油之製備日當天及自製備日起於60°C之恆溫槽中經過7天後之耐磨耗性進行評價。將結果示於表1。再者，關於比較例2之冷凍機油，由於在調整日當天之時點未能獲得耐磨耗效果，故而未對經過7天後之耐磨耗性進行評價。

【0144】 (耐磨耗性之評價)

於密閉容器之內部安裝上側試片使用葉片(SKH-51)、下側試片使用圓盤(SNCM220 HRC50)之摩擦試驗裝置。於摩擦試驗部位導入各冷凍機油600 g，將體系內進行真空脫氣後，導入R32冷媒100 g並進行加熱。將密閉容器內之溫度設為110°C後，於負荷荷載1000 N、轉數750 rpm下進

行磨耗試驗，測定試驗60分鐘後之葉片磨耗量及圓盤磨耗量。磨耗量之值越小，意味著耐磨耗性越優異。

【0145】 [表1]

		實施例 1	比較例 1	比較例 2	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 3
組成 (質量%)	A1	剩餘部 分	剩餘部 分	剩餘部 分	剩餘部 分	剩餘部 分	剩餘部 分	剩餘部 分	剩餘部 分
	B1	0.1	0.1	-	-	-	0.1	-	-
	B2	-	-	-	0.1	0.1	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	0.3	0.5
	C1	0.04	-	0.04	0.01	-	-	0.004	-
	C2	-	-	-	-	0.015	0.04	-	-
	其他添加劑	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
製備日當天	葉片磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )	0.9	0.8	2.7	1	0.6	0.8	0.9	0.9
	圓盤磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )	0.35	0.3	1.84	0.19	0.49	0.38	0.25	0.35
經過7天後	葉片磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )	0.8	3.5	未實施	1.04	0.63	0.86	0.95	4
	圓盤磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )	0.25	2.26	未實施	0.21	0.51	0.41	0.26	3.1

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

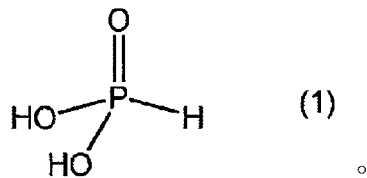
一種冷凍機油，其含有：

潤滑油基油；及

磷酸二酯、磷酸之胺鹽與磷酸單酯之胺鹽。

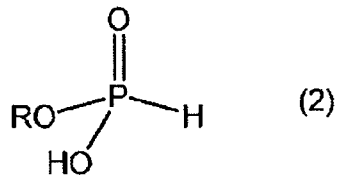
### 【請求項2】

如請求項1之冷凍機油，其中上述磷酸之胺鹽為下述式(1)所表示之化合物與具有1或2個碳數1~20之烷基或烯基之烷基或烯基胺之鹽，



### 【請求項3】

如請求項1之冷凍機油，其中上述磷酸單酯之胺鹽為下述式(2)所表示之化合物與具有1或2個碳數1~20之烷基或烯基之烷基或烯基胺之鹽，



式(2)中，R表示碳數2~18之烷基或烯基。

### 【請求項4】

如請求項1之冷凍機油，其中上述磷酸之胺鹽及磷酸單酯之胺鹽之含量以冷凍機油總量基準計，為0.0001~1質量%。

### 【請求項5】

如請求項1之冷凍機油，其中上述潤滑油基油包含酯。

### 【請求項6】

如請求項1之冷凍機油，其中上述潤滑油基油包含選自由多元醇酯及

複合酯所組成之群中之至少1種。

**【請求項7】**

如請求項1之冷凍機油，其中上述潤滑油基油包含多元醇酯及複合酯。

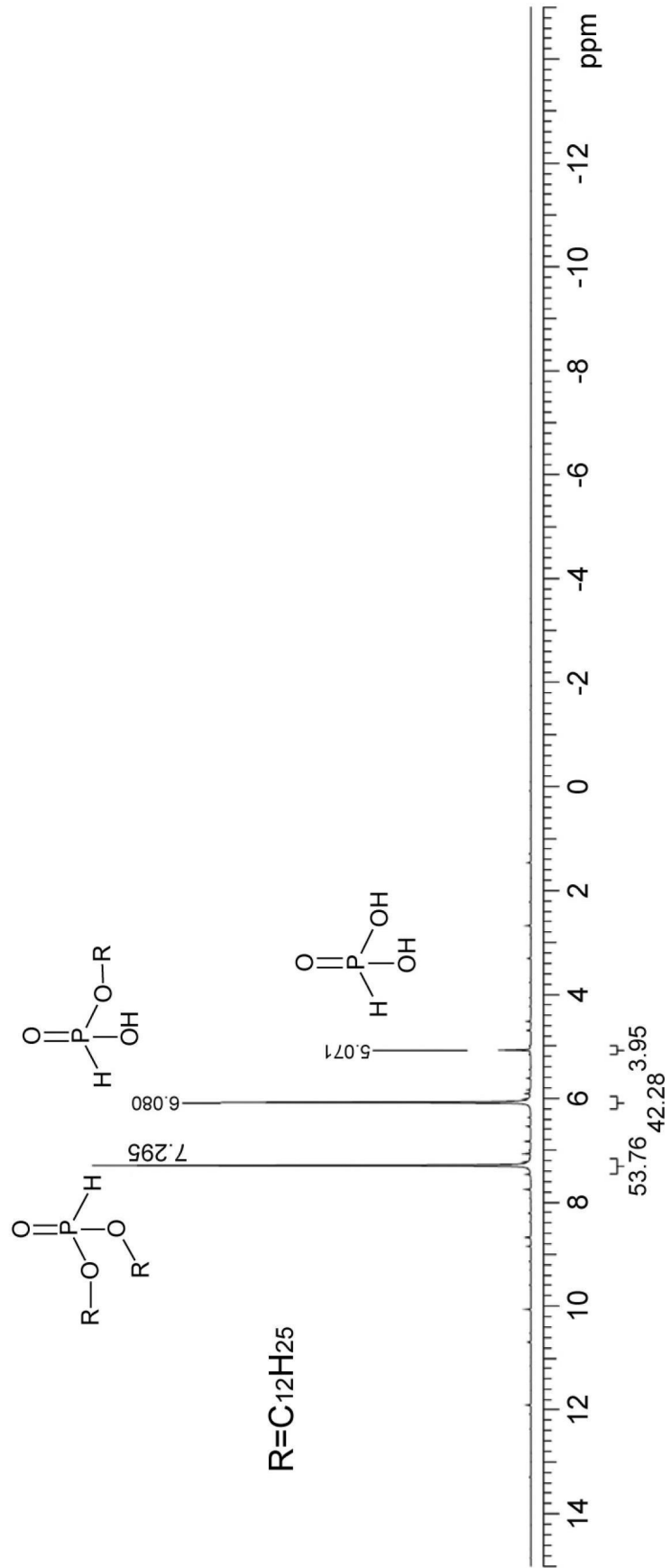
**【請求項8】**

一種冷凍機油之製造方法，其包括向潤滑油基油或包含潤滑油基油之油類組合物中添加磷酸二酯、磷酸之胺鹽與磷酸單酯之胺鹽之步驟。

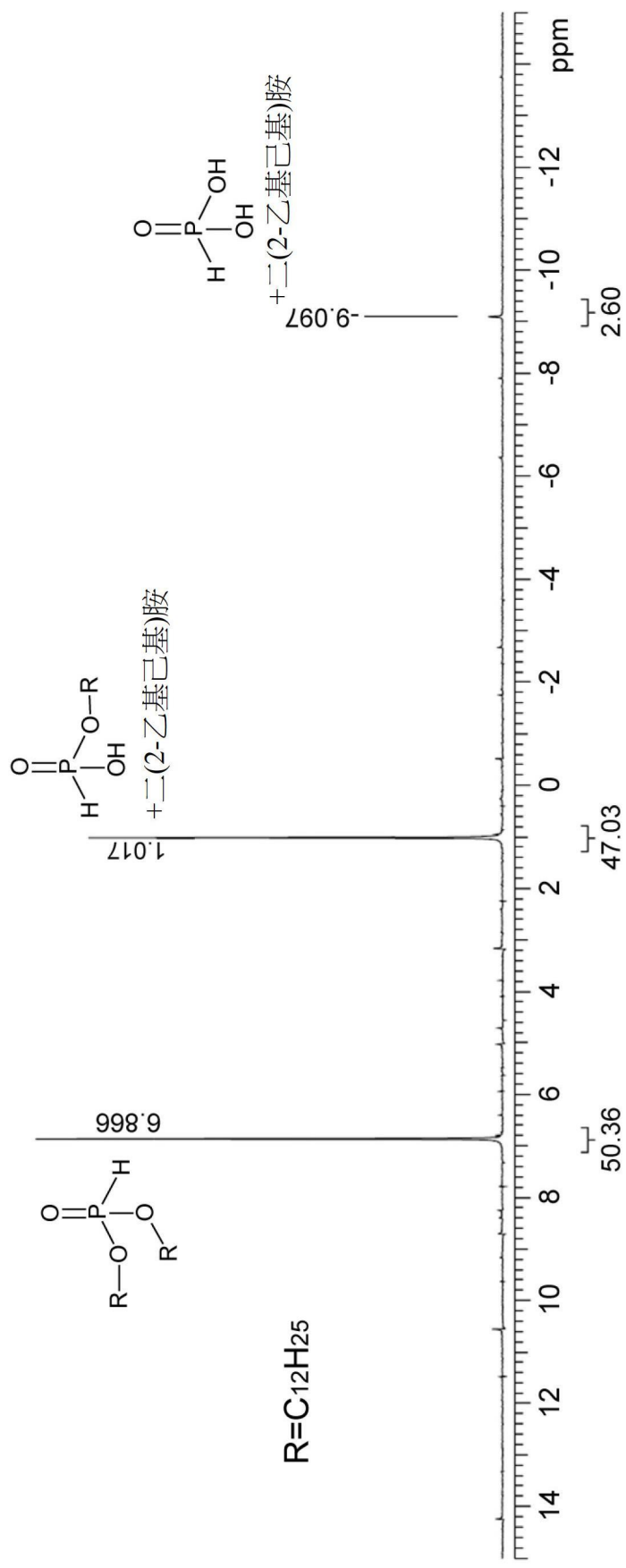
**【請求項9】**

一種冷凍機油之製造方法，其包括向潤滑油基油或包含潤滑油基油之油類組合物中添加磷酸二酯、磷酸、磷酸單酯與胺化合物之步驟。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】