

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

767828

**發明專利說明書**

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96136405

※申請日期：96年09月28日

※IPC分類：

C10M 169/04 (2006.01)

F25B 1/00 (2006.01)

C10M 107/24 (2006.01)

C10M 107/34 (2006.01)

C10M 129/38 (2006.01)

C10N 10/02 (2006.01)

C10N 20/02 (2006.01)

C10N 20/04 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 30/08 (2006.01)

C10N 40/30 (2006.01)

**一、發明名稱：**(中) 壓縮型冷凍機用潤滑油、及使用其之冷凍裝置  
(英)**二、申請人：(共 1 人)**1. 姓名：(中) 出光興產股份有限公司  
(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.代表人：(中) 1. 天坊昭彥  
(英) 1. TEMBO, AKIHIKO

地址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內三丁目一番一號

(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8321 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

**三、發明人：(共 2 人)**1. 姓名：(中) 金子正人  
(英) KANEKO, MASATO國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 池田晴智  
(英) IKEDA, HARUTOMO國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN**四、聲明事項：**◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/09/29 ; 2006-269257  有主張優先權

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：壓縮型冷凍機用潤滑油、及使用其之冷凍裝置

本發明為有關含有分子中具烷二醇單位或聚氧烷二醇單位與乙烯基醚單位，且分子量為300~3,000之範圍的聚乙烯基醚系化合物，與有機羧酸鹼金屬鹽為特徵之壓縮型冷凍機用潤滑油，其為提供一種於二氧化碳氛圍下，具有良好相溶性，且具有高黏度係數、耐磨耗性，更具有優良儲存安定性之壓縮型冷凍機用潤滑油。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明為有關壓縮型冷凍機用潤滑油，更詳細言之，為有關使用自然系冷媒之壓縮型冷凍機用潤滑油，及使用其之冷凍裝置。

### 【先前技術】

以往，冷凍機，例如，由壓縮機、冷凝器、膨脹閥及蒸發器所構成之壓縮式冷凍循環中，冷媒為使用 CFC（氟氯化碳）或 HCFC（氫氟氯化碳），又，亦有許多可與其合併使用之多數的潤滑油被製造使用。

因此，以往可作為冷媒使用之該氟化合物，因釋出於大氣中時，會破壞臭氧層，而會有引起環境污染等問題之疑慮。

近年來，就環境污染對策之面而言，已逐漸開發出替代之 HFC（氫氟化碳），目前，已由 1,1,1,2-四氟乙烷（R-134a）開始，市面上已開始使用對環境污染疑慮較少之各種所謂替代性氟。

但是，該 HFC 也會有造成提高地球暖化能量等問題，近年來亦考慮使用不具有前述問題之自然系冷媒。

又，幾乎不會破壞臭氧層，或影響地球暖化之自然系冷媒，已開始研究使用碳酸氣體（二氧化碳）、氨、碳化氫氣體等未來之冷媒。

例如，碳酸氣體（二氧化碳）對環境為無害，且對人

具有安全性等觀點而言為極優良之物質，此外，其具有 i) 最趨近於最適當經濟水準之壓力、ii) 與以往之冷媒相比較時，具有非常小的壓力比、iii) 對於一般之機油與機械構造材料具有優良之合適性、iv) 任何地方皆可容易地取得、v) 無須回收、價格極為低廉等優點，以往被部份之冷凍機等作為冷媒使用，但近年來，已對於其是否適用於汽車空調或熱水供應用熱幫浦用之冷媒進行研究。

一般而言，壓縮型冷凍機至少為由壓縮機、冷凝器、膨脹機構（膨脹閥等）、蒸發器等所構成，前述壓縮型冷凍機潤滑油中，作為冷凍裝置潤滑油之冷凍機油與冷媒之混合液體，則形成於該密閉系統內循環之構造。

該壓縮型冷凍機中，依裝置之種類亦有所不同，但一般而言，壓縮機內為高溫、冷卻器內則為低溫，故冷媒與潤滑油不得於低溫至高溫為止寬廣之溫度範圍內產生相分離，而必需於此系統內進行循環。

一般而言，冷媒不會與潤滑油產生相分離而可相溶之溫度區域，以由  $-20^{\circ}\text{C}$  以下至  $0^{\circ}\text{C}$  以上之範圍為佳，特別是高溫側以  $10^{\circ}\text{C}$  以上為佳。

若，冷凍機於運轉中產生相分離時，將會對裝置之壽命或效率產生極為不良之影響。

例如，壓縮機部份若冷媒與潤滑油產生相分離時，可動部將形成潤滑不良，而會引起燒附（熱附著）等，進而使裝置之壽命顯著縮短，另一方面，若蒸發器內產生相分離，將因存在有黏度過高之潤滑油，而會引起熱交換效率

降低。

又，壓縮型冷凍機用潤滑油，因係以作為潤滑冷凍機之可動部份等目的使用，故潤滑性能亦極為重要。

特別是，因壓縮機內為高溫環境，故需具有可保持潤滑所必要之油膜的黏度。

必要黏度依所使用之壓縮機的種類、使用條件等而有所不同，一般而言，與冷媒混合前之潤滑油的黏度（動黏度），以  $100^{\circ}\text{C}$  下為  $1\sim 50\text{ mm}^2/\text{s}$  為佳，特別是以  $5\sim 20\text{ mm}^2/\text{s}$  為佳。

低於該黏度時，油膜將過薄而容易引起潤滑不良，過高時將會使熱交換效率降低。

又，若設定如汽車空調等需於寒地等使用之情形，為確保低溫之起動性，故低溫下之潤滑油黏度必須不能過高，而尋求其具有低流動點與，高黏度係數。

通常，流動點為  $-20^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $-30^{\circ}\text{C}$  以下，更佳為  $-40^{\circ}\text{C}$  以下，黏度係數至少需為 80 以上、較佳為 100 以上、更佳為 120 以上。

又，冷凍機油除冷媒相溶性、低溫流動性以外，亦被要求需具有潤滑性或水解安定性等各種特性。

但是，該些冷凍機油之特性容易受冷媒之種類所影響，以往一般所使用之氟系冷媒用冷凍機油與自然系冷媒，例如，二氧化碳冷媒同時使用時，將極不容易滿足所要求之許多特性。

因此，目前已進行可與自然系冷媒，例如適合與二氧

化碳冷媒共同使用之新穎冷凍機油之開發，聚伸烷二醇（PAG）因對二氧化碳冷媒具有較低之相溶性，但卻具有優良之低溫流動性、水解安定性等，而以作為二氧化碳冷媒用冷凍機油之基材之一受到注目（例如，專利文獻1）。

但是，上述以往之 PAG 系冷凍機油，於二氧化碳冷媒之比例較低之組成中雖可顯示出相溶性，但其相溶區域仍不能稱極為充分。

因此，於該冷凍機油中雖有為得到充分之冷媒相溶性而有使 PAG 低黏度化之方法，但該情形中將會引起潤滑性或安定性不足而容易引起循環不良現象。

專利文獻 1：特開平 10-46169 號公報

#### 【發明內容】

本發明，即是於此狀況下所完成之發明，而以提供一種於自然系冷媒、即二氧化碳氛圍下，具有良好相溶性、與高黏度係數、耐磨耗性，更具有優良儲存安定性之壓縮型冷凍機用潤滑油，及使用該潤滑油之冷凍裝置為目的。

本發明者們，對於開發具有前述良好性質之壓縮型冷凍機用潤滑油經過重複深入研究結果，得出使用具有特定構造之醚系化合物及特定之有機羧酸鹼金屬鹽作為主成份所得之潤滑油時，即可解決上述之問題。

即，本發明為提供，

1. 一種壓縮型冷凍機用潤滑油，其特徵為，含有分子

中具烷二醇單位或聚氧烷二醇單位與乙烯基醚單位，且分子量為 300 至 3,000 之範圍的聚乙烯基醚系化合物，與有機羧酸鹼金屬鹽；

2. 一種壓縮型冷凍機用潤滑油，其為含有於聚合起始劑之存在下，使乙烯基醚系化合物聚合所得之分子量為 300 至 3,000 之範圍的聚乙烯基醚系化合物，與有機羧酸鹼金屬鹽的潤滑油，其特徵為，前述聚合起始劑與乙烯基醚系化合物中至少任何一者為含有烷二醇殘基或聚氧烷二醇殘基者；及

3. 一種至少由壓縮機、冷凝器、膨脹機構及蒸發器所構成之自然系冷媒用壓縮型冷媒循環系統構成的同時，且使用自然系冷媒與前述 1 或 2 之壓縮型冷凍機用潤滑油為特徵之冷凍裝置。

本發明之潤滑油，其與作為冷媒之自然系冷媒具有優良之相溶性以外，亦具有潤滑性能、特別是具有耐磨耗性與優良之儲存安定性，故可作為自然系冷媒用壓縮型冷凍機之潤滑油使用。

又，本發明之潤滑油，可作為二氧化碳冷媒等自然系冷媒之混合冷媒用壓縮型冷凍機之潤滑油使用。

此外，就改善與冷媒之相溶性等目的，可再與其他壓縮型冷凍機用潤滑油，例如，酯化合物、聚碳酸酯化合物、礦油、烷基苯、聚 $\alpha$ 烯烴等混合後予以利用。

本發明之壓縮型冷凍機用潤滑油（以下，亦有僅稱為潤滑油之情形），具有 2 個態樣，即，

1. 一種含有分子中具聚烷二醇單位或聚氧烷二醇單位與乙烯基醚單位，且分子量為 300 至 3,000 之範圍的聚乙烯基醚系化合物，與有機羧酸鹼金屬鹽為特徵之潤滑油 I，與

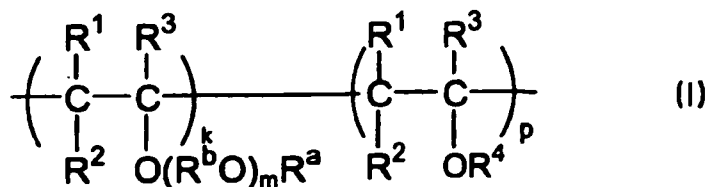
2. 一種含有於聚合起始劑之存在下，使乙烯基醚系化合物聚合所得之分子量為 300 至 3,000 之範圍的聚乙烯基醚系化合物，與有機羧酸鹼金屬鹽，且，前述聚合起始劑與乙烯基醚系化合物中至少一者為含有烷二醇殘基或聚氧烷二醇殘基為特徵之潤滑油 II。

本發明中，滿足前述潤滑油 I 或 II 之潤滑油，例如含有下述聚乙烯基醚化合物 1 至 4 之潤滑油。

[聚乙烯基醚系化合物 1]

聚乙烯基醚系化合物 1 為具有通式 ( I ) 所示結構單位之醚系化合物，

[化 1]



式中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  分別表示氫原子或碳數 1 至 8 之烴基，其可相互為相同或相異， $R^b$  為碳數 2 至 4 之二價烴基， $R^a$  為氫原子、碳數 1 至 20 之脂肪族或脂環式烴基、碳數 1 至 20 之可具有取代基之芳香族基、碳數 2 至 20 之

醯基或碳數 2 至 50 之含氧烴基， $R^4$  為碳數 1 至 10 之烴基， $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^4$  於其為複數之情形時，其可分別為相同或相異， $m$  之平均值為 1 至 50、 $k$  為 1 至 50、 $p$  為 0 至 50 之數， $k$  與  $p$  於其為複數之情形時，其可分別為嵌段或無規，

又，具有複數  $R^bO$  之情形時，該複數之  $R^bO$  可為相同或相異。

其中， $R^1 \sim R^3$  中之碳數 1~8 之烴基，具體而言，例如甲基、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、各種乙基苯基、各種二甲基苯基之芳基，苄基、各種苯基乙基、各種甲基苄基之芳烷基等。

又，該些  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各取代基中，特別是以氫原子為佳。

又， $R^b$  所示之碳數 2~4 之二價烴基，具體而言，例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸三甲基、各種伸丁基等二價之伸烷基。

又，通式 ( I ) 中之  $m$ ，為  $R^bO$  之重複數目，其平均值為 1~50，較佳為 2~20、更佳為 2~10、最佳為 2~5 之範圍之數。

$R^bO$  為複數之情形時，複數之  $R^bO$  可為相同或相異。

又， $k$  為 1~50，較佳為 1~10，更佳為 1~2，最佳

爲 1， $p$  爲 0~50，較佳爲 2~25，更佳爲 5~15 之數， $k$  與  $p$  於其爲複數之情形時，其可分別爲嵌段或無規。

$R^a$  之中，碳數 1~20 之脂肪族或脂環式烴基，較佳爲碳數 1~10 之烷基或碳數 5~10 之環烷基等，具體而言，例如，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，碳數 1~20 之可具有取代基之芳香族基，具體而言，例如，苯基、各種甲苯基、各種乙基苯基、各種二甲苯基、各種三甲基苯基、各種丁基苯基、各種萘基等之芳基，苄基、各種苯基乙基、各種甲基苄基、各種苯基丙基、各種苯基丁基之芳烷基等。

又， $R^a$  之中，碳數 2~20 之醯基，例如乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基、己醯基、苯醯基、甲苯醯基等。

此外， $R^a$  之中，碳數 2~50 之含氧烴基之具體例如，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)丙基等爲較佳之例示。

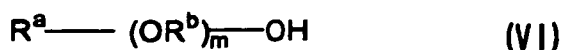
通式 ( I ) 中， $R^4$  所示之碳數 1~10 之烴基，具體而言，例如，甲基、乙基、 $n$ -丙基、異丙基、 $n$ -丁基、異丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基、各種壬

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，苄基、各種苯基乙基、各種甲基苄基、各種苯基丙基、各種苯基丁基之芳烷基等。

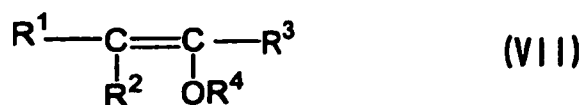
又， $R^1 \sim R^3$ 、 $R^a$ 、 $R^b$  及  $m$  與  $R^1 \sim R^4$ ，於各個結構單位中可各自為相同或相異。

該聚乙烯基醚系化合物 1，例如可使用通式 (VI) 表示之烷二醇化合物或聚氧烷二醇單位化合物作為起始劑，與通式 (VII) 表示之乙烯基醚化合物經聚合而可製得。

[化 2]



[化 3]



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

具體之烷二醇化合物及聚氧烷二醇單位化合物，例如乙二醇、乙二醇單甲基醚、二乙二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇、三乙二醇單甲基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇、三丙二醇單甲基醚等烷二醇或，聚氧烷二醇單位及其之單醚化合

物等。

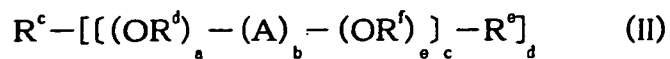
又，通式 (VII) 表示之乙烯基醚系化合物，例如，  
 乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基-n-丙基醚、乙烯  
 基-異丙基醚、乙烯基-n-丁基醚、乙烯基-異丁基醚、乙烯  
 基-sec-丁基醚、乙烯基-tert-丁基醚、乙烯基-n-戊基醚、  
 乙烯基-n-己基醚等乙烯基醚類；1-甲氧基丙烯、1-乙氧基  
 丙烯、1-n-丙氧基丙烯、1-異丙氧基丙烯、1-n-丁氧基丙  
 烯、1-異丁氧基丙烯、1-sec-丁氧基丙烯、1-tert-丁氧基  
 丙烯、2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯、2-n-丙氧基丙烯、  
 2-異丙氧基丙烯、2-n-丁氧基丙烯、2-異丁氧基丙烯、2-  
 sec-丁氧基丙烯、2-tert-丁氧基丙烯等丙烯類；1-甲氧基-  
 1-丁烯、1-乙氧基-1-丁烯、1-n-丙氧基-1-丁烯、1-異丙氧  
 基-1-丁烯、1-n-丁氧基-1-丁烯、1-異丁氧基-1-丁烯、1-  
 sec-丁氧基-1-丁烯、1-tert-丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-1-丁  
 烯、2-乙氧基-1-丁烯、2-n-丙氧基-1-丁烯、2-異丙氧基-  
 1-丁烯、2-n-丁氧基-1-丁烯、2-異丁氧基-1-丁烯、2-sec-  
 丁氧基-1-丁烯、2-tert-丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-2-丁  
 烯、2-乙氧基-2-丁烯、2-n-丙氧基-2-丁烯、2-異丙氧基-  
 2-丁烯、2-n-丁氧基-2-丁烯、2-異丁氧基-2-丁烯、2-sec-  
 丁氧基-2-丁烯、2-tert-丁氧基-2-丁烯等之丁烯類。

該些乙烯基醚系單體可依公知之方法製造。

#### [聚乙烯基醚系化合物 2]

聚乙烯基醚系化合物 2 為具有通式 (II) 所示構造之

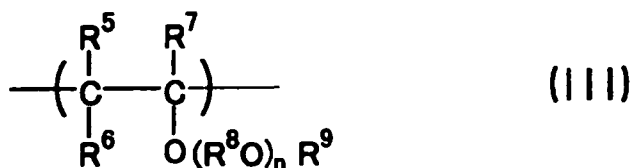
醚系化合物。



前述通式 (II) 中， $R^c$  為氫原子、碳數 1 至 10 之烷基、碳數 2 至 10 之醯基或具有 2 至 6 個鍵結部之碳數 1 至 10 之烴基， $R^d$  及  $R^f$  為碳數 2 至 4 之伸烷基， $a$  及  $e$  之平均值為 0 至 50， $c$  為 1 至 20 之整數， $R^e$  為氫原子、碳數 1 至 10 之烷基、碳數 1 至 10 之烷氧基、碳數 2 至 10 之醯基， $a$  及 / 或  $e$  為 2 以上之情形時， $(OR^d)$  及 / 或  $(OR^f)$  與  $(A)$  可為嵌段或無規。

$(A)$  為通式 (III) 所示， $b$  為 3 以上， $d$  為 1 至 6 之整數， $a$  為 0 之情形時，結構單位  $A$  中，任意一個  $n$  為 1 以上之整數。

[化 4]



(式中， $R^5$ 、 $R^6$  及  $R^7$  分別表示氫原子或碳數 1 至 8 之烴基，其可相互為相同或相異， $R^8$  為碳數 1 至 10 之二價烴基或碳數 2 至 20 之二價醚鍵結的含氧烴基， $R^9$  為氫原子、碳數 1 至 20 之烴基， $n$  為其平均值為 0 至 10 之數， $n$  為複數之情形時，每一結構單位可相互為相同或相異， $R^5$

至  $R^9$  之每一結構單位可相互為相同或相異，又， $R^8O$  為複數之情形時，複數之  $R^8O$  可為相同或相異）。

前述  $R^c$  及  $R^e$  之中，碳數 1~10 之烷基，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，例如乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基、己醯基、苯醯基、甲苯醯基等。

$R^e$  中，碳數 1~10 之烷氧基，例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己基氧基、庚基氧基、辛基氧基、壬基氧基、癸基氧基等。

又， $R^e$  中，具有 2 至 6 個鍵結部之碳數 1 至 10 之烴基，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、二三羥甲基丙烷、二丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇等多元醇之去除羥基後之殘基等。

$R^d$  表示之碳數 2~4 之伸烷基，例如，伸乙基、伸丙基、伸三甲基、各種伸丁基等。

通式 (III) 之  $R^5 \sim R^7$  之中，碳數 1~8 之烴基，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、各種乙基苯基、

各種二甲基苯基等之芳基，苄基、各種苯基乙基、各種甲基苄基等之芳烷基等。

又，該些  $R^5$ 、 $R^6$  及  $R^7$  各個取代基，特別是以氫原子為佳。

$R^8$  之中，碳數 1~10 之二價烴基，具體而言，例如，伸甲基、伸乙基、苯基伸乙基、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、各種伸癸基等二價之脂肪族基；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中具有 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之芳香族烴基；甲苯、二甲苯、乙基苯等烷基芳香族烴之烷基部份與芳香族部份分別具有一價之鍵結部位之烷基芳香族基；二甲苯、二乙基苯等多烷基芳香族烴之烷基部份具有鍵結部位之烷基芳香族基等。

其中，又以碳數 2 至 4 之脂肪族基為最佳。

又， $R^8$  中，碳數 2~20 之二價醚鍵結的含氧烴基的具體例如，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)甲基伸乙基等為較佳之例示。

此外， $R^9$  中，碳數 1~20 之烴基，具體而言，例如，甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁

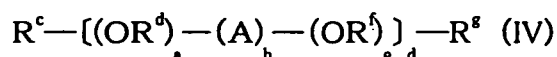
基、tert-丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基、各種壬基、各種癸基等之烷基，環戊基、環己基、各種甲基環己基、各種乙基環己基、各種丙基環己基、各種二甲基環己基等之環烷基，苯基、各種甲基苯基、各種乙基苯基、各種二甲基苯基、各種丙基苯基、各種三甲基苯基、各種丁基苯基、各種萘基等之芳基，苄基、各種苯基乙基、各種甲基苄基、各種苯基丙基、各種苯基丁基等之芳烷基等。

前述通式 (II) 表示之聚乙烯基系化合物 2，就潤滑油性能之觀點而言，為  $R^c$  為氫原子， $a=0$ 、 $c=1$ 、 $d=1$  之化合物，或  $R^c$  為氫原子， $e=0$ 、 $c=1$  之化合物，或以同時滿足該二者者為佳。

又，(A) 中， $R^5 \sim R^7$  同時為氫原子， $n$  為其平均值為  $0 \sim 4$  之數且任一個為 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 3]

聚乙烯基醚系化合物 3，為具有通式 (IV) 所示構造之醚系化合物。



通式 (IV) 中， $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^f$ 、 $A$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $d$  及  $e$ ，與通式 (II) 為相同之內容， $R^e$  為氫原子、碳數  $1 \sim 10$  之烷

基、碳數 1~10 之烷氧基、碳數 2~10 之醯基或具有 2 至 6 個鍵結部之碳數 1 至 10 之烴基。a 及 / 或 e 為 2 以上之情形、OR<sup>d</sup> 及 / 或 OR<sup>f</sup> 與 A，可為可為無規或嵌段。

a 及 e 同時為 0 時，結構單位 A 之中，任一個 n 表示 1 以上之整數。

R<sup>f</sup> 表示碳數 2~4 之伸烷基，例如，伸乙基、伸丙基、伸三甲基、各種伸丁基等。

R<sup>g</sup> 之中，碳數 1~10 之烷基、碳數 2~10 之醯基及具有 2 至 6 個鍵結部之碳數 1 至 10 之烴基，例如可為與前述通式 (II) 中，R<sup>c</sup> 說明所例示之基為相同之基。

又，R<sup>g</sup> 之中，碳數 1~10 之烷氧基，例如可與前述通式 (II) 中，R<sup>c</sup> 說明所例示之基為相同之基等。

前述通式 (IV) 表示之聚乙烯基醚系化合物 3，其為 R<sup>c</sup> 為氫原子，a=0 之化合物，R<sup>g</sup> 為氫原子，d=1、e=0 之化合物，或以同時滿足該二者者為佳。

又，(A) 中，R<sup>5</sup>~R<sup>7</sup> 同時為氫原子，n 為其平均值為 0~4 之數且其中任一個為 1 以上，及 R<sup>8</sup> 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 為，具有 (a) 前述通式 (III) 表示之結構單位，與 (b) 通式 (V) 表示之結構單位之嵌段或無規共聚物。

[化 5]

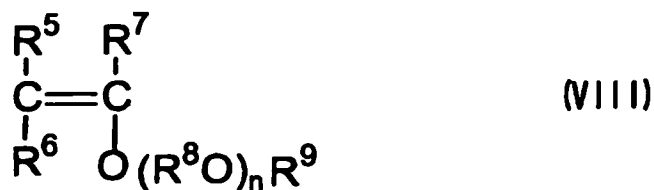


[式中， $R^{10}$  至  $R^{13}$  分別表示氫原子或碳數 1 至 20 之烴基，其可相互為相同或相異，又， $R^{10}$  至  $R^{13}$  之每一結構單位可相互為相同或相異]。

通式 (V) 中， $R^{10} \sim R^{13}$  之中，碳數 1~20 之烴基係與前述通式 (III) 中， $R^9$  之說明中所例示之基為相同之基。

該聚乙炔基醚系化合物 4，例如可使通式 (VIII) 表示之乙炔基醚系單體，與通式 (IX) 表示之具有烯烴性雙重鍵結之烴單體共聚合而可製造。

[化 6]



(式中， $R^5 \sim R^9$  及  $n$  係與前述為相同之內容)。

[化 7]



(式中， $R^{10} \sim R^{13}$  係與前述為相同之內容)。

前述通式 (VIII) 表示之乙烯基醚系單體，例如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基-n-丙基醚、乙烯基-異丙基醚、乙烯基-n-丁基醚、乙烯基-異丁基醚、乙烯基-sec-丁基醚、乙烯基-tert-丁基醚、乙烯基-n-戊基醚、乙烯基-n-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-2-甲基醚、乙烯基-3,6-二氧代庚基醚、乙烯基-3,6,9-三氧代癸基醚、乙烯基-1,4-二甲基-3,6-二氧代庚基醚、乙烯基-1,4,7-三甲基-3,6,9-三氧代癸基醚、乙烯基-2,6-二氧代-4-庚基醚、乙烯基-2,6,9-三氧代-4-癸基醚等之乙烯基醚類；1-甲氧基丙烯、1-乙氧基丙烯、1-n-丙氧基丙烯、1-異丙氧基丙烯、1-n-丁氧基丙烯、1-異丁氧基丙烯、1-sec-丁氧基丙烯、1-tert-丁氧基丙烯、2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯、2-n-丙氧基丙烯、2-異丙氧基丙烯、2-n-丁氧基丙烯、2-異丁氧基丙烯、2-sec-丁氧基丙烯、2-tert-丁氧基丙烯等之丙烯類；1-甲氧基-1-丁烯、1-乙氧基-1-丁烯、1-n-丙氧基-1-丁烯、1-異丙氧基-1-丁烯、1-n-丁氧基-1-丁烯、1-異丁氧基-1-丁烯、1-sec-丁氧基-1-丁烯、1-tert-丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-1-丁烯、2-乙氧基-1-丁烯、2-n-丙氧基-1-丁烯、2-異丙氧基-1-丁烯、2-n-丁氧基-1-丁烯、2-異丁氧基-1-丁烯、2-sec-丁氧基-1-丁烯、2-tert-丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-2-丁烯、2-乙氧基-

2-丁烯、2-n-丙氧基-2-丁烯、2-異丙氧基-2-丁烯、2-n-丁氧基-2-丁烯、2-異丁氧基-2-丁烯、2-sec-丁氧基-2-丁烯、2-tert-丁氧基-2-丁烯等之丁烯類等。

該些乙烯基醚系單體，可使用公知之方法予以製造。

又，以前述通式（IX）表示之具有烯烴性雙重鍵結之烴單體，例如，乙烯、丙烯、各種丁烯、各種戊烯、各種己烯、各種庚烯、各種辛烯、二異丁烯、三異丁烯、苯乙烯、各種烷基取代之苯乙烯等。

本發明中，前述乙烯基醚系化合物 1~4，可使用對應之乙烯基醚系化合物及配合所期待而使用之具有烯烴性雙重鍵結之烴單體以自由基聚合、陽離子聚合、放射線聚合等方式而可製造。

例如，乙烯基醚系單體，可使用以下所示方法進行聚合結果，即可得到所期待之黏度的聚合物。

開始聚合時，對布朗斯台德酸類、路易士酸類或有機金屬化合物類，可使用水、醇類、酚類、縮醛類或乙烯基醚類與羧酸之加成物組合所得之物。

布朗斯台德酸類，例如，氟化氫酸、氯化氫酸、溴化氫酸、碘化氫酸、硝酸、硫酸、三氯乙酸、三氟乙酸等。

路易士酸類，例如，三氟化硼、三氯化鋁、三溴化鋁、四氯化錫、二氯化鋅、氯化鐵等，該些路易士酸類之中，特別是以三氟化硼為佳。

又，有機金屬化合物，例如，二乙基氯化鋁、乙基氯化鋁、二乙基鋅等。

與其組合之水、醇類、酚類、縮醛類或乙烯基醚類與羧酸之加成物則為可選擇任意之物。

其中，醇類例如，甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、*sec*-丁醇、*tert*-丁醇、各種戊醇、各種己醇、各種庚醇、各種辛醇等碳數 1~20 之飽和脂肪族醇、烯丙基醇等之碳數 3~10 之不飽和脂肪族醇，乙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇單甲基醚等之烷二醇之單醚等。

使用乙烯基醚類與羧酸之加成物時，其中之羧酸，例如，酢酸、丙酸、*n*-丁酸、異丁酸、*n*-戊酸、異戊酸、2-甲基丁酸、三甲基乙酸、*n*-己酸、2,2-二甲基丁酸、2-甲基戊酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、庚酸、2-甲基己酸、辛酸、2-乙基己酸、2-*n*-丙基戊酸、*n*-壬酸、3,5,5-三甲基己酸、辛酸、十一酸等。

又，使用乙烯基醚類與羧酸之加成物時，乙烯基醚類可使用與聚合時所使用為相同之物，或不同之物亦可。

該乙烯基醚類與該羧酸之加成物，可將兩者混合後，於 0~100℃ 左右之溫度下進行反應而製得，並可將其以蒸餾進行分離，再使用於反應液可，或可於未分離狀況下進行反應亦可。

聚合物之聚合開始末端，於使用水、醇類、酚類時則為氫鍵結者，使用縮醛類時則由氫或所使用之縮醛類中任一之烷氧基解離所得者。

又，使用乙烯基醚類與羧酸之加成物時，其為乙烯基醚類與羧酸之加成物中由羧酸部份產生之烷基羰基氧基解離所得者。

又，停止末端為使用水、醇類、酚類、縮醛類之情形中，為形成縮醛、烯烴或醛。

又，乙烯基醚類與羧酸之加成物之情形中，為形成半縮醛之羧酸酯。

依該方式所得之聚合物之末端，可使用公知之方法變換為所期待之基。

該所期待之基，例如，飽和之烴、醚、醇、酮、腓、鹽胺等殘基，又以飽和之烴、醚及醇之殘基為佳。

通式（VIII）表示之乙烯基醚系單體之聚合，依原料或起始劑之種類而有所不同，一般可於 $-80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之間開始，通常則可於 $-80\sim 50^{\circ}\text{C}$ 之範圍的溫度下進行。

又，聚合反應係於反應開始後 10 秒至 10 小時左右結束。

該聚合反應中之分子量之調節，相對於上述通式（VIII）表示之乙烯基醚系單體，添加大量之水、醇類、酚類、縮醛類及乙烯基醚類與羧酸之加成物時，可得到低平均分子量之聚合物。

此外，上述布朗斯台德酸類或路易士酸類的量過多時，可得到低平均分子量之聚合物。

該聚合反應可於一般溶劑之存在下進行。

該溶劑，只要可溶解必要量之反應原料，且對反應為

惰性者即可，而未有特別限制，例如，可適當使用己烷、苯、甲苯等烴系，及乙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃等之醚系溶劑。

又，該聚合反應可以添加鹼之方式使反應停止。

聚合反應結束後，必要時，可進行一般之分離、精製方法，而得到標的之聚乙烯基醚系化合物。

本發明之潤滑油 I 及 II，其各自所含有之聚乙烯基醚系化合物，其碳/氧莫耳比以 4 以下為佳，該莫耳比超過 4 時，將會降低其與二氧化碳等自然系冷媒之相溶性。

有關該莫耳比之調整，可以經由調整原料單體之碳/氧莫耳比之方式，以製造該莫耳比為前述範圍之聚合物。

即，碳/氧莫耳比較大之單體的比例越大時，可得到碳/氧莫耳比較大之聚合物，碳/氧莫耳比較小之單體的比例越大時，可得到碳/氧莫耳比較小之聚合物。

又，碳/氧莫耳比之調整，可如上述乙烯基醚系單體之聚合方法所示般，將作為起始劑使用之水、醇類、酚類、縮醛類及乙烯基醚類與羧酸之加成物，與單體類組合亦可。

將碳/氧莫耳比較聚合之單體為大之醇類、酚類等作為起始劑使用時，可得到碳/氧莫耳比較原料單體為大之聚合物，又，使用甲醇或甲氧基乙醇等碳/氧莫耳比較小之醇類時，可得到碳/氧莫耳比較原料單體為小之聚合物。

此外，使乙烯基醚系單體與具有烯烴性雙重鍵結之烴

單體共聚之情形時，可得到碳/氧莫耳比較乙烯基醚系單體之碳/氧莫耳比為大之聚合物，該比例，可依所使用之具有烯烴性雙重鍵結之烴單體的比例或其碳數予以調節。

本發明之壓縮型冷凍機用潤滑油中，前述聚乙烯基醚系化合物較佳為含有 70 質量%以上，更佳 80 質量%以上，最佳為 90 質量%以上，特佳為含有 100 質量%。

該乙烯基醚化合物可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

除可合併使用 30 質量%以下之比例的聚乙烯基醚系化合物以外的潤滑油基油之種類，並未有特別之限定。

本發明之潤滑油中，與冷媒混合之前的動黏度，一般於 100℃ 下以 1~50 mm<sup>2</sup>/s 為佳，又以 5~25 mm<sup>2</sup>/s 為最佳。

又，黏度係數較佳為 80 以上，更佳為 90 以上，最佳為 100 以上。

此外，本發明之潤滑油，其碳/氧莫耳比以 4 以下為佳，該莫耳比超過 4 時，則與二氧化碳之相溶性會降低。

本發明之壓縮型冷凍機用潤滑油為含有有機羧酸鹼金屬鹽之潤滑油。

前述有機羧酸，例如碳數 8~20 之脂肪族飽和單羧酸、脂肪族不飽和羧酸、脂肪族二羧酸、芳香族羧酸等。

較佳為碳數 12~18 之羧酸，更佳為碳數 12~18 之不飽和羧酸。

有機羧酸之具體例中，更佳之具體例如，

脂肪族飽和單羧酸，例如，辛酸（Caprylic acid）、癸酸（Capric acid）、月桂酸、肉荳蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、花生酸（Icosanoic acid）等直鏈飽和酸，或 2,2-二甲基庚酸、2-乙基己酸、二甲基己酸、2-n-丙基-戊酸、3,5,5-三甲基己酸、二甲基辛酸、異十三烷酸、異肉荳蔻酸、異硬脂酸、異花生酸、異己酸等分支脂肪酸。

又，不飽和羧酸例如，棕櫚酸（Palmitoleic acid）、油酸、反油酸（Elaidic acid）、亞麻油酸（Linoleic acid）、次亞麻油酸（Linolenic acid）等。

脂肪族二羧酸，例如壬二酸、癸二酸等。芳香族羧酸例如苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸等。

前述鹼金屬，例如鋰、鈉、鉀等。

有機羧酸鹼金屬鹽之具體例，如月桂酸鋰、油酸鈉、油酸鉀等。

前述之有機羧酸鹼金屬鹽可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

有機羧酸鹼金屬鹽之添加量，於本發明之壓縮型冷凍機用潤滑油中，通常為 0.001~5 質量%，較佳為 0.001~1 質量%，更佳為 0.001~0.1 質量%。

有機羧酸鹼金屬鹽之添加量於上述範圍內時，特別是可提高耐磨耗性，且具有良好之儲存安定性。

又，本發明中，可使用前述有機羧酸鹼金屬鹽之溶解輔助劑。

溶解輔助劑之具體例，如乙二醇、二乙二醇、三乙二

醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、己二醇、辛二醇、丙三醇二醇類及多元醇類等。

溶解輔助劑之添加量，以有機羧酸鹼金屬鹽為基準時，通常為 5~100 質量倍左右。

又，本發明之壓縮型冷凍機用潤滑油中，可適當添加一般所使用之各種添加劑，例如，本發明之酸捕捉劑以外，可配合需要適當地添加下述例示之耐荷重添加劑、極壓劑、油性劑等之潤滑性提昇劑，酸捕捉劑、抗氧化劑、金屬鈍化劑、潔淨分散劑、黏度係數提昇劑、抗鏽劑、抗腐蝕劑、流動點降低劑、消泡劑等。

前述潤滑性提昇劑，例如可使用單硫醚類、多硫醚類、亞砷類、砷類、硫代亞磺酸酯類、硫化油脂、硫代碳酸酯類、噻吩類、噻唑類、甲烷磺酸酯類等之有機硫化合物系之物質；高級脂肪酸、羥基芳基脂肪酸、多元醇酯、含羧酸多元醇酯、丙烯酸酯等之脂肪酸酯系之物質；氯化烴類、氯化羧酸衍生物等之有機氯系之物質；氟化脂肪族羧酸類、氟化乙烯樹脂、氟化烷基聚矽氧烷類、氟化石墨等之有機氟化系之物質；高級醇等之醇系之物質；脂肪酸的金屬鹽、環烷酸金屬鹽（環烷酸鹼金屬鹽、環烷酸鉛、環烷酸鐵）、硫代胺基甲酸鹽類、有機鉬化合物、有機錫化合物、有機鋇化合物、硼酸酸酯等之金屬化合物系之物質。

酸捕捉劑，例如含縮水甘油醚基之化合物、 $\alpha$ -氧化烯烴、環氧化脂肪酸單酯類、環氧化油脂、含環氧環烷基

之化合物等。

抗氧化劑例如可使用酚類（2,6-二-t-丁基-p-甲酚）、芳香族胺類（ $\alpha$ -萘基胺）等。

金屬鈍化劑例如苯併三唑衍生物等。

消泡劑例如聚矽氧油（二甲基聚矽氧烷）、聚甲基丙烯酸酯類等。

潔淨分散劑例如可使用磺酸酯類、苯酯類、琥珀酸醯亞胺類等。

黏度係數提昇劑例如可使用聚甲基丙烯酸酯、聚異丁烯、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-二烯氫化共聚物等。

該些添加劑之添加量，於本發明之壓縮型冷凍機用潤滑油中，通常為 0.001~5 質量%左右。

又，本發明之潤滑油，為適用於自然系冷媒用者。

自然系冷媒，例如二氧化碳（碳酸氣體）冷媒、氨冷媒、烴系冷媒等。

烴系冷媒，例如異丁烷、正丁烷、丙烷或其混合所得之物。

本發明之潤滑油，除與二氧化碳冷媒具有優良之相溶性的同時，亦具有優良之潤滑性，故特別適合作為二氧化碳壓縮型冷媒循環系統之潤滑油。

又，本發明中，亦可使用上述各自然系冷媒之混合冷媒、各種 HFC 冷媒與上述自然系冷媒單獨或其混合物，上述自然系冷媒與 HFC 冷媒、含氟醚系冷媒、二甲基醚等非含氟有醚系冷媒之混合冷媒。

其中，HFC 冷媒例如 R134a、R410A、R404A、R407C 等。

其次，本發明之冷凍裝置為至少由壓縮機、冷凝器、膨脹機構（膨脹閥等）及蒸發器、或壓縮機、冷凝器、膨脹機構、乾燥器及蒸發器為必要之構成所構成之壓縮型冷媒循環系統所構成的同時，較佳為二氧化碳等自然系冷媒與潤滑油（冷凍機油）亦為使用前述本發明之潤滑油。

其中，乾燥器中，以填充細孔徑 3.5 Å 以下之沸石所構成之乾燥劑為佳。

又，該沸石，例如有天然沸石或合成沸石等。

本發明中，使用該些乾燥劑時，於冷凍循環中並不會吸收冷媒，而可有效率地去除水份的同時，亦可抑制因乾燥劑本身之劣化所形成之粉末化，因此，可避免因粉末化所發生之配管阻塞或侵入壓縮機摺動部所造成之異常磨損等，而可使冷凍裝置長期間安定地運轉。

此外，本發明之冷凍裝置，為由上述冷凍裝置之冷凍循環的循環系統所構成者，其中壓縮機與電動機為包覆於一個外殼中所形成之內部高壓型或內部低壓型之密閉式壓縮機、或壓縮機之驅動部位於外部之開放型壓縮機、半密閉型壓縮機、罐式馬達（canned motor）式壓縮機。

無論上述任一形式中，電動機（馬達）之固定子的捲線為芯線（漆包線；magnet wire 等）被玻璃移轉溫度 130℃ 以上之珐瑯（enamel）所包覆者，或珐瑯線被玻璃移轉溫度 50℃ 以上之清漆（varnish）所固定者為佳。

又，該珐瑯包覆，可為聚酯醯亞胺、聚醯亞胺、聚醯胺或聚醯胺醯亞胺等單一層或複合層為佳。

特別是玻璃移轉溫度較低之物作為下層，玻璃移轉溫度較高之物作為上層層合所得之珐瑯包覆，可具有優良耐水性、耐軟化性、耐膨潤性，或具有高機械強度、剛性、絕緣性，而於實用上亦具有高利用價值。

又，本發明之冷凍裝置中，有關馬達部份之電氣絕緣材料的絕緣薄膜，以由玻璃移轉溫度  $60^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性塑膠薄膜所構成者為佳。

特別是該結晶性塑膠薄膜中，低聚物含量為 5 質量% 以下者為佳。

該些玻璃移轉溫度  $60^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性塑膠，例如，聚醚腈、聚乙烯對苯二甲酸酯、聚丁烯對苯二甲酸酯、聚苯烯硫化物、聚醚醚酮、聚乙烯萘酯、聚醯胺醯亞胺或聚醯亞胺為較佳者。

又，上述馬達之絕緣薄膜，可為前述之結晶性塑膠薄膜單一層所構成者亦可，或可由於玻璃移轉溫度較低之薄膜上，被覆玻璃移轉溫度較高之塑膠層所得之複合薄膜亦可。

本發明之冷凍裝置中，可於壓縮機內部設置抗振用橡膠材料，該情形中，抗振用橡膠材料可使用由丙烯腈-丁二烯橡膠 (NBR)、乙烯-丙烯-二烯系橡膠 (EPDM、EPM)、氫化丙烯腈-丁二烯橡膠 (HNBR)、聚矽氧橡膠及氟橡膠 (FKM) 所選出者為佳，特別是以橡膠膨潤率為

10 質量%以下者為佳。

此外，本發明之冷凍裝置中，壓縮機內部可設置各種有機材料（例如，導線被覆材、結束絲、琺瑯線、絕緣薄膜等），該情形中，該有機材料以使用拉伸強度降低率為20%以下者較佳。

此外，本發明之冷凍裝置中，壓縮機內之墊片的膨潤率以20%以下者為佳。

其次，本發明之冷凍裝置的具體例，例如密閉型螺旋式壓縮機、密閉型擺動式壓縮機、密閉型往復式壓縮機、密閉型迴轉式壓縮機等。

其中，將密閉型迴轉式壓縮機之一例示依所附圖式進行說明。

圖1為，本發明之冷凍裝置之一種的密閉型雙迴轉式壓縮機之一例示的主要部份縱截面圖，其為於兼具儲存油之密閉容器的機殼1內，於上段放置馬達部（電動機部），下段放置壓縮機部所得者。馬達部為由定子（固定子）2與馬達旋轉棒（迴轉子）3所構成，馬達旋轉棒3上嵌附有迴轉軸4。

又，定子2之捲線部5於其芯線上通常被覆有琺瑯線，又，該定子2之芯部與捲線部之間則插有電絕緣薄膜。

又，壓縮機部則由上部壓縮室6與下部壓縮室7等二個壓縮室所構成。

該壓縮機中，壓縮之冷媒氣體由上下之壓縮室6、7

以 180 度之相位差交互吐出。

壓縮室，則由圓筒狀之迴轉活塞以向內部伸入之曲軸所驅動，其與汽缸（cylinder）壁面之一點連接進行偏心迴轉。

又，扇葉（blade）受到簧片按壓，其前端將依一般連接於迴轉活塞之方式進行往復運動。

其中，迴轉活塞形成偏心迴轉時，扇葉所分格之 2 個空間中的一個之容積會減少，而使冷媒氣體受到壓縮。壓力到達所定值時，設置於放置軸之凸緣（flange）面之閥開啓，使冷媒氣體向外部吐出。

開放型壓縮機例如汽車空調、半密閉型壓縮機例如高速多氣筒壓縮機、密閉型馬達（Canned Motor）式壓縮機例如氨壓縮機。

## 【實施方式】

### 實施例

其次，本發明將以實施例作更詳細之說明，但本發明並不受以下之實施例所限制。

### 觸媒製造例 1

於 SUS316L 製之 2L 容積高壓釜中，加入鎳矽藻土觸媒（日揮化學公司製，商品名 N113）6g 及異辛烷 300g。高壓釜內以氮氣取代，其次以氫取代後，將氫氣壓設定為 3.0 MPaG 下進行昇溫，於 140℃ 下保持 30 分鐘後，冷卻

至室溫。

高壓釜內以氮氣取代後，於高壓釜中加入乙醛二乙基縮醛 10g，再以氮氣取代，隨後以氫取代後，將氫氣壓設定為 3.0 MPaG 後進行昇溫。

於 130℃ 下保持 30 分鐘後，冷卻至室溫。

昇溫可使高壓釜內之壓力上昇的同時，亦發現乙醛二乙基縮醛經由反應時，會降低氫氣之壓力。

若壓力降低至 3.0 MPaG 以下時，可補足氫氣以使其達 3.0 MPaG。於冷卻至室溫為止後進行解壓，其次，將高壓釜內以氮氣取代後進行解壓。

#### 製造例 1

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、乙二醇單甲基醚 30.0g ( $2.50 \times 10^{-1}$  mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.296g。

隨後，將乙基乙烯基醚 216.3g (3.00 mol) 以 3 小時 35 分鐘時間加入其中。

因反應會產生熱，故將燒瓶放置於冰水浴中，使反應液保持 25℃。

其後，將反應液移至 1L 分液漏斗，並使用 5 質量% 氫氧化鈉水溶液 50 mL、其次使蒸餾水 100 mL 洗淨 6 次後，使用迴轉蒸發器於減壓下將溶劑及輕質成份去除，得粗製物 235.1g。

該粗製品之動黏度於 40℃ 為  $79.97 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，於 100℃

為  $9.380 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

其次，將放置有觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法 (decantation) 去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，使氫氣壓為 3.0 MPaG 下進行昇溫。

於  $160^\circ\text{C}$  下保持 3 小時後，冷卻至室溫。

昇溫除可使高壓釜內之壓力提昇以外，亦發現隨著反應之進行會使氫氣壓力降低。

氫氣壓力降低之情形時，可適當添加氫氣使高壓釜內維持 3.0 MPaG。

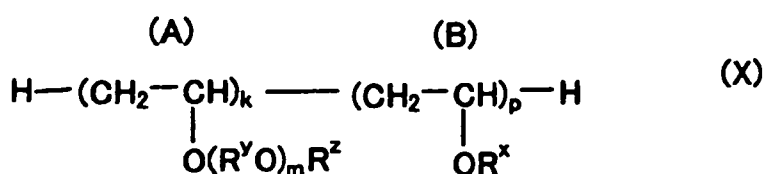
高壓釜內以氮氣取代後隨即解壓，將反應液回收，過濾以去除觸媒。

濾液使用迴轉蒸發器於減壓下以去除處理後之溶劑及輕質成份，得基油 1。產量為 88.5g。

由組合所推測之基油 1 的理論構造，為下述式 (X) 中，(A) $R^y = \text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $m=2$ 、 $R^z = \text{CH}_3$ 、(B) $R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、(A)/(B)莫耳比 ( $k/p$ ) = 1/11、 $k+p=12$  (平均值)、分子量之計算值為 940。

又，碳/氧莫耳比為 3.64。

[化 8]



## 製造例 2

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、二丙二醇單甲基醚 25.0g ( $1.69 \times 10^{-1}$  mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.200g。

隨後，將乙基乙烯基醚 133.8g (1.86 mol) 以 3 小時時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 151.8g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為 86.24 mm<sup>2</sup>/s、於 100°C 為 9.620 mm<sup>2</sup>/s。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法 (decantation) 去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 2。產量為 92.4g。

由組合所推測之基油 2 的理論構造，為式 (X) 中，(A)  $R^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $m=2$ 、 $R^z = \text{CH}_3$ 、(B)  $R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、(A)/(B) 莫耳比 ( $k/p$ ) = 1/10、 $k+p=11$  (平均值)、分子量之計算值為 896。

又，碳/氧莫耳比為 3.77。

## 製造例 3

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入甲苯 60.5g、三乙二醇單甲基醚 25.0g ( $1.52 \times 10^{-1}$  mol) 及三氟化硼二乙基

醚錯合物 0.180 g。

隨後，將乙基乙烯基醚 158.0 g (2.19 mol) 以 2 小時 25 分鐘時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 174.7 g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為 81.98 mm<sup>2</sup>/s、於 100°C 為 9.679 mm<sup>2</sup>/s。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法 (decantation) 去除後，放入異辛烷 300 g 及上述粗製物 100 g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 3。產量為 93.0 g。

由組合所推測之基油 3 的理論構造，為式 (X) 中，  
(A)R<sup>y</sup>=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、m=3、R<sup>z</sup>=CH<sub>3</sub>、(B)R<sup>x</sup>=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、(A)/(B)  
莫耳比 (k/p)=1/13.4、k+p=14.4 (平均值)、分子量之計算  
值為 1,157。

又，碳/氧莫耳比為 3.60。

#### 製造例 4

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5 g、三丙二醇單甲基醚 51.6 g (2.50×10<sup>-1</sup> mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.296 g。

隨後，將乙基乙烯基醚 198.4 g (2.75 mol) 以 3 小時 10 分鐘時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 241.7 g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為 83.13 mm<sup>2</sup>/s、於 100°C 為 9.755 mm<sup>2</sup>/s。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 4。產量為 92.6g。

由組合所推測之基油 4 的理論構造，為式 (X) 中，(A)R<sup>y</sup>=CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>、m=3、R<sup>z</sup>=CH<sub>3</sub>、(B)R<sup>x</sup>=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、(A)/(B)莫耳比 (k/p)=1/10、k+p=11 (平均值)、分子量之計算值為 954。

又，碳/氧莫耳比為 3.71。

#### 製造例 5

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入甲苯 43g、2-甲氧基乙醇 6.09g (8.00×10<sup>-2</sup> mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.095g。

隨後，將甲氧基乙基乙烯基醚 102.1g (1.00 mol) 以 3 小時 35 分鐘時間加入其中。

因反應會產生熱，故將燒瓶放置於冰水浴中，使反應液保持 25°C。反應結束後，將反應液移至 1L 分液漏斗，並加入 10 質量%氫氧化鈉水溶液至反應容易形成鹼性為止。

其後，將反應液移至 1L 茄型燒瓶中，加入離子交換

樹脂後進行攪拌，使其達中性。

將該液體使用迴轉蒸發器於減壓下將溶劑及輕質成份去除，得粗製物 106.4g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為 78.53 mm<sup>2</sup>/s，於 100°C 為 12.34 mm<sup>2</sup>/s。

其次，將放置有觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法（decantation）去除後，放入異辛烷 300g，2-甲氧基乙醇 50g 及上述粗製物 68g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，使氫氣壓為 3.0 MPaG 下進行昇溫。

於 160°C 下保持 3 小時後，冷卻至室溫。

昇溫除可使高壓釜內之壓力提昇以外，亦發現隨著反應之進行會使氫氣壓力降低。

氫氣壓力降低之情形時，可適當添加氫氣使高壓釜內維持 3.0 MPaG。

高壓釜內以氮氣取代後隨即解壓，將反應液回收，過濾以去除觸媒。

濾液使用迴轉蒸發器於減壓下以去除處理後之溶劑及輕質成份，得基油 5。產量為 57.3g。

由組合所推測之基油 5 的理論構造，為式（X）中，(A)R<sup>y</sup>=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、m=1、R<sup>z</sup>=CH<sub>3</sub>、(B)p=0、k=12.5（平均值）、分子量之計算值為 1,277。

又，碳/氧莫耳比為 2.50。

## 製造例 6

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、聚丙二醇單甲基醚（平均分子量約 270）50.0g（ $1.85 \times 10^{-1}$  mol）及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.224g。

隨後，將乙基乙烯基醚 122.8g（1.70 mol）以 1 小時 50 分鐘時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 167.7g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為  $67.23 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、於 100°C 為  $8.991 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 6。產量為 92.9g。

由組合所推測之基油 6 的理論構造，為式 (X) 中，  
(A) $R^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $m = 4.1$  (平均值)、 $R^z = \text{CH}_3$ 、(B) $R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、(A)/(B) 莫耳比 ( $k/p$ ) =  $1/8.2$ 、 $k+p = 9.2$  (平均值)、分子量之計算值為 888。

又，碳/氧莫耳比為 3.62。

## 製造例 7

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、聚丙二醇單甲基醚（平均分子量約 320）55.0g（ $1.72 \times 10^{-1}$  mol）及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.202g。

隨後，將乙基乙烯基醚 123.0g (1.71 mol) 以 1 小時 50 分鐘時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 172.6g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為 81.59 mm<sup>2</sup>/s、於 100°C 為 10.50 mm<sup>2</sup>/s。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 7。產量為 93.3g。

由組合所推測之基油 7 的理論構造，為式 (X) 中，  
(A)R<sup>y</sup>=CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>、m=5.0(平均值)、R<sup>z</sup>=CH<sub>3</sub>、(B)R<sup>x</sup>=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、(A)/(B) 莫耳比 (k/p)=1/8.9、k+p=9.9 (平均值)、分子量之計算值為 991。

又，碳/氧莫耳比為 3.60。

#### 製造例 8

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、聚丙二醇單甲基醚 (平均分子量約 390) 70.0g (1.79×10<sup>-1</sup> mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.218g。

隨後，將乙基乙烯基醚 106.2g (1.47 mol) 以 1 小時 35 分鐘時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 168.8g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為 59.08 mm<sup>2</sup>/s、於 100°C

為  $8.930 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 8。產量為 92.9g。

由組合所推測之基油 8 的理論構造，為式 (X) 中，  
 (A) $R^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $m = 6.2$  (平均值)、 $R^z = \text{CH}_3$ 、(B) $R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、(A)/(B) 莫耳比 ( $k/p$ ) =  $1/7.2$ 、 $k+p = 8.2$  (平均值)、分子量之計算值為 938。

又，碳/氧莫耳比為 3.50。

#### 製造例 9

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、聚丙二醇單甲基醚 (平均分子量約 440) 70.0g ( $1.59 \times 10^{-1} \text{ mol}$ ) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.189g。

隨後，將乙基乙烯基醚 103.6g ( $1.47 \text{ mol}$ ) 以 1 小時 30 分鐘時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 167.2g。

該粗製品之動黏度於  $40^\circ\text{C}$  為  $75.63 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、於  $100^\circ\text{C}$  為  $10.75 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 9。產量為 93.0g。

由組合所推測之基油 9 的理論構造，為式 (X) 中，  
 (A) $R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 7.0$  (平均值)、 $R^z = CH_3$ 、(B) $R^x = CH_2CH_3$ 、(A)/(B) 莫耳比 ( $k/p$ ) =  $1/8.2$ 、 $k+p = 9.2$  (平均值)、分子量之計算值為 1,056。

又，碳/氧莫耳比為 3.51。

#### 製造例 10

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.6g、三丙二醇單甲基醚 30.9g ( $1.50 \times 10^{-1}$  mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.178g。

隨後，將乙基乙烯基醚 162.3g (2.25 mol) 以 1 小時 44 分鐘時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 189.4g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為  $257.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、於 100°C 為  $20.03 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 10。產量為 93.1g。

由組合所推測之基油 10 的理論構造，為式 (X) 中，  
 (A) $R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 3$ 、 $R^z = CH_3$ 、

(B) $R^x = CH_2CH_3$ 、(A)/(B)莫耳比 ( $k/p$ ) = 1/14、 $k+p=15$  (平均值)、分子量之計算值為 1,242。

又，碳/氧莫耳比為 3.78。

#### 製造例 11

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、聚丙二醇單甲基醚 (平均分子量約 450) 60.6g ( $1.35 \times 10^{-1}$  mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.166g。

隨後，將乙基乙烯基醚 121.2g (1.68 mol) 以 1 小時 20 分鐘時間加入其中。其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 177.6g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為  $138.2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、於 100°C 為  $15.61 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 11。產量為 93.7g。

由組合所推測之基油 11 的理論構造，為式 (X) 中，(A) $R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m=7.2$ (平均值)、 $R^z = CH_3$ 、(B) $R^x = CH_2CH_3$ 、(A)/(B)莫耳比 ( $k/p$ ) = 1/11.4、 $k+p=12.4$  (平均值)、分子量之計算值為 1,298。

又，碳/氧莫耳比為 3.58。

## 製造例 12

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、聚丙二醇單甲基醚（平均分子量約 640）76.6g ( $1.20 \times 10^{-1}$  mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.148g。

隨後，將乙基乙烯基醚 108.2g (1.50 mol) 以 1 小時 10 分鐘時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 180.7g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為  $152.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、於 100°C 為  $18.36 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 12。產量為 94.9g。

由組合所推測之基油 12 的理論構造，為式 (X) 中， $(A)R^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $m = 10.5$  (平均值)、 $R^z = \text{CH}_3$ 、 $(B)R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $(A)/(B)$  莫耳比  $(k/p) = 1/11.5$ 、 $k+p = 12.5$  (平均值)、分子量之計算值為 1,497。

又，碳/氧莫耳比為 3.50。

## 製造例 13

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、聚丙二醇單甲基醚（平均分子量約 915）112.9g ( $1.23 \times 10^{-1}$  mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.148g。

隨後，將乙基乙烯基醚 72.1g (1.00 mol) 以 50 分鐘時間加入其中。其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 178.6g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為 121.8 mm<sup>2</sup>/s、於 100°C 為 18.54 mm<sup>2</sup>/s。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 13。產量為 95.4g。

由組合所推測之基油 13 的理論構造，為式 (X) 中，(A)R<sup>y</sup>=CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>、m=15.0(平均值)、R<sup>z</sup>=CH<sub>3</sub>、(B)R<sup>x</sup>=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、(A)/(B)莫耳比(k/p)=1/7.1、k+p=8.1(平均值)、分子量之計算值為 1,441。

又，碳/氧莫耳比為 3.31。

#### 製造例 14

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 60.5g、聚丙二醇單甲基醚(平均分子量約 1250) 149.2g (1.19×10<sup>-1</sup> mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.148g。

隨後，將反應液溫度保持 25°C 下，將乙基乙烯基醚 36.1g (0.50 mol) 以 50 分鐘時間加入其中。

其後，與製造例 1 相同方法，得粗製物 179.4g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為 121.5 mm<sup>2</sup>/s、於 100°C

為  $20.88 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

其次，將觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後，以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 14。產量為 96.2g。

由組合所推測之基油 14 的理論構造，為式 (X) 中， $(A)R^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $m = 21.0$  (平均值)、 $R^z = \text{CH}_3$ 、 $(B)R^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $(A)/(B)$  莫耳比  $(k/p) = 1/3.2$ 、 $k+p = 4.2$  (平均值)、分子量之計算值為 1,508。

又，碳/氧莫耳比為 3.13。

#### 製造例 15

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入四氫呋喃 60.5g、新戊二醇 25.5g ( $2.45 \times 10^{-1} \text{ mol}$ ) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.579g。

隨後，將乙基乙烯基醚 176.7g ( $2.45 \text{ mol}$ ) 以 2 小時 35 分鐘時間加入其中。

因反應會產生熱，故將燒瓶放置於冰水浴中，使反應液保持  $25^\circ\text{C}$ 。

其後，於反應液中加入 5 質量% 氫氧化鈉水溶液 50 mL 使反應停止後，加入異辛烷 100g，使用迴轉蒸發器於減壓下去除反應溶劑之四氫呋喃。

其次，將反應液移至 1L 分液漏斗，去除下層，再使

用蒸餾水 100 mL 洗淨 4 次後，使用迴轉蒸發器於減壓下去除溶劑及輕質成份，得粗製物 155.8 g。

該粗製品之動黏度於 40°C 為 95.17 mm<sup>2</sup>/s，於 100°C 為 9.868 mm<sup>2</sup>/s。

其次，將放置有觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300 g 及上述粗製物 100 g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後以氫氣取代後，依製造例 1 相同方法製得基油 15。產量為 88.9 g。

由組合所推測之基油 15 的理論構造，為式 (II)、式 (III) 中， $R^c = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ 、 $R^d = \text{CHCH}_2$ 、 $R^e = R^5 = R^6 = R^7 = \text{H}$ 、 $n=0$ 、 $R^9 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、1 分子中之 b 的合計為 8 (平均值)， $a=1$ 、 $c=1$ 、 $d=2$ ，分子量之計算值為 737。

又，碳/氧莫耳比為 4.10。

#### 製造例 16

於 1L 玻璃製可隔離之燒瓶中，加入異辛烷 50.6 g、乙醇 13.8 g ( $3.00 \times 10^{-1}$  mol) 及三氟化硼二乙基醚錯合物 0.355 g。

隨後，將乙基乙烯基醚 216.3 g (3.00 mol) 以 3 小時時間加入其中。

因反應會產生熱，故將燒瓶放置於冰水浴中，使反應液保持 25°C。

於全部聚合物加入結束後，再持續攪拌 20 分鐘後，

加入乙二醇 19.6g ( $3.16 \times 10^{-1}$  mol)，再攪拌 5 分鐘。

使用迴轉蒸發器將溶劑與解離之乙醇餾除後，反應液加入異辛烷 50g 後，移至 2L 洗淨槽，隨後使用 3 質量% 氫氧化鈉水溶液 200 mL，其次再使用蒸餾水 200 mL 洗淨 6 次。

將該洗淨液使用迴轉蒸發器於減壓下去除溶劑及輕質成份，得粗製物 207.8g。

其次，將放置有觸媒製造例 1 所製得之放置有觸媒的高壓釜開放，將液層使用傾析法去除後，放入異辛烷 300g 及上述粗製物 100g。

高壓釜內以氮氣取代，隨後以氫氣取代後，使氫氣壓為 3.0 MPaG 下進行昇溫。

於 160°C 下保持 6 小時後，冷卻至室溫。

昇溫除可使高壓釜內之壓力提昇以外，亦發現隨著反應之進行會使氫氣壓力降低。

氫氣壓力降低之情形時，可適當添加氫氣使高壓釜內維持 3.0 MPaG。

高壓釜內以氮氣取代後隨即解壓，將反應液回收，過濾以去除觸媒。

濾液使用迴轉蒸發器於減壓下處理以去除溶劑及輕質成份，得末端具有羥基之聚乙炔基醚粗製物 92.3g。

於 30 mL 茄型燒瓶中，加入氫化鈉（油性，60~72%）0.80g，使用己烷洗淨後以去除油份，加入上述末端具有羥基之聚乙炔基醚粗製物 73.8g。

於添加之同時發現發泡現象，得知氫化鈉溶解。

將該溶液移至 200 mL 高壓釜中，加入三乙二醇二甲基醚 30 mL 與環氧丙烷 23.2g ( $4.00 \times 10^{-1}$  mol)，進行昇溫。

於 110°C 下保持 8 小時後，冷卻至室溫。

昇溫除可使高壓釜內之壓力提昇以外，亦發現隨著反應之進行會使氫氣壓力降低。

於 300 mL 茄型燒瓶中，加入氫化鈉（油性，60~72%）5.20g，使用己烷洗淨以去除油份，加入三乙二醇二甲基醚 40 mL 與上述聚合液。

添加聚合液的同時發現發泡現象。

其次，將碘化甲酯 28.4g ( $2.00 \times 10^{-1}$  mol) 以 2 小時 30 分鐘時間加入其中。

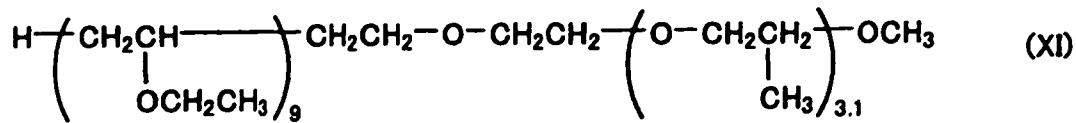
全部之碘化甲酯添加結束後，再持續攪拌 3 小時後，加入少量乙醇於確認未有發泡現象後，加入異辛烷 60 mL，移至 500 mL 之分液漏斗中。

使用純水 60 mL 洗淨 10 次後，再使用迴轉蒸發器於減壓下去除溶劑，得基油 16。產量為 93.2g。

由組合之內容與最終產物之產量推測之基油 16 的平均理論構造式係如式 (XI) 所示，其分子量之計算值為 932。

又，碳/氧莫耳比為 3.57。

[化 9]



又，各性能係依下述方法測定、評估。

### 1. 動黏度

依 JIS K2283 為基準，測定各潤滑油於 100℃ 下之動黏度與 40℃ 下之動黏度。

### 2. 黏度係數

依 JIS K2283 為基準，由所得之上述動黏度求得黏度係數。

### 3. 流動點

依 JIS K2269 為基準測定。

### 4. 與冷媒之相溶性試驗

冷媒使用二氧化碳，依 JIS K2211「冷凍機油」之「與冷媒之相溶性試驗方法」為基準，對各潤滑油脂冷媒相溶性進行評估。

更具體而言，例如，對冷媒而言，將各潤滑油以達 10、20、30 質量%之方式添加，並由 -50℃ 至 20℃ 為止，將溫度徐徐提昇，測定達到分離或白濁之溫度。

表 1 中，「20<」係指於 20℃ 下未發現分離或白濁之情形。

#### 5. 磨耗試驗

使用二氧化碳氛圍下之密閉塊板轉輪磨耗試驗 ( block-on-ring ) 試驗機，依以下條件進行磨耗試驗，以測定塊板磨耗之幅度。

荷重：100N；迴轉數：1000rpm；試驗時間：20 分鐘；溫度：50℃，冷媒（二氧化碳）之分壓：1MPa；塊板／轉輪：A4032／Monichlo 鑄鐵

#### 6. 儲存安定性試驗

於 -5℃ 下儲存 5 日後，評估是否有析出淤渣 ( sludge ) 。

#### 實施例 1~16 及比較例 1、2

於實施例 1~16 中，分別使用製造例 1~16 所得之基油 1~16，比較例 1 則使用市售之聚伸烷二醇 ( PAG 油 ) [出光興產 ( 股 ) 製，商品名：達氟尼油 PS]，比較例 2 使用市售之聚伸烷二醇 ( PAG 油 ) [出光興產 ( 股 ) 製，商品名：達氟尼油 PZ100S]。

對於前述各個例示，對其動黏度 ( 40℃、100℃ )、黏度係數、流動點、及相溶性進行測定。

其結果係如表 1 及表 2 所示。

[表 1]

表 1

	潤滑油	動黏度 mm <sup>2</sup> /s		黏度指數	流動點 (°C)	相溶性(°C)		
		@40°C	@100°C			油 10 質量%	油 20 質量%	油 30 質量%
實施例 1	基油 1	65.27	8.758	107	-40.0	11.2	17.1	17.1
實施例 2	基油 2	73.17	9.352	104	-37.5	8.6	13.5	20<
實施例 3	基油 3	69.91	9.351	111	-40.0	5.5	9.6	20<
實施例 4	基油 4	71.51	9.433	109	-40.0	5.2	10.6	20<
實施例 5	基油 5	69.99	11.47	158	-47.5	4.0	8.8	20<
實施例 6	基油 6	61.16	8.955	123	-40.0	0.2	5.7	20<
實施例 7	基油 7	75.09	10.46	124	-45.0	-7.0	-8.0	20<
實施例 8	基油 8	58.52	9.359	141	-47.5	-11.8	-5.0	6.7
實施例 9	基油 9	71.75	10.92	142	-42.5	-24.5	-10.1	20<
實施例 15	基油 15	92.81	10.37	92	-32.5	4.2	11.9	20<
實施例 16	基油 16	71.43	9.513	111	-37.5	5.6	10.2	20<
比較例 1	市售油 1	47.49	10.41	215	-52.5	分離	分離	分離

[表 2]

表 2

	潤滑油	動黏度 mm <sup>2</sup> /s		黏度指數	流動點 (°C)	相溶性(°C)		
		@40°C	@100°C			油 10 質量%	油 20 質量%	油 30 質量%
實施例 10	基油 10	234.6	20.10	99	-27.5	6.0	20<	20<
實施例 11	基油 11	135.9	16.29	128	-37.5	分離	20<	20<
實施例 12	基油 12	151.6	19.10	143	-35.0	-50	-50	20<
實施例 13	基油 13	118.5	18.54	176	-45.0	分離	-49.0	-40.3
實施例 14	基油 14	96.17	17.10	194	-42.5	分離	-50.0	-50.0
比較例 2	市售油 2	104.9	20.10	217	-42.5	分離	分離	分離

於表 1 中，實施例及比較例之中，為顯示 100°C 動黏度為 10 mm<sup>2</sup>/s 左右之基油的物性值。實施例 1~9、15、16 之本發明的基油，與比較例 1 之 PAG 油相比較時，皆

顯示出優良之相溶性。

本發明之該些基油，特別是適用於汽車空調用潤滑油。

表 2 中，實施例及比較例之中，為顯示 100°C 動黏度為 20 mm<sup>2</sup>/s 左右之基油的物性值。

實施例 10~14 之本發明的基油，與比較例 2 之 PAG 油相比較時，皆顯示出優良之相溶性。

本發明之該些基油，特別是適合作為展示機或自動販賣機及熱水供應器用潤滑油。

實施例 17~22 及比較例 3~5

於實施例 17~22、比較例 3~5 中，分別為使用製造例 4、9、12 及 13 所得之基油 4、9、12 及 13，並使用下述有機羧酸鹼金屬鹽、溶解輔助劑、極壓劑、酸捕捉劑、抗氧化劑、消泡劑，對所得之潤滑油進行性能之評估。

其結果如表 3 所示。

1、潤滑性提昇劑：有機羧酸鹼金屬鹽

油酸鉀 (A1)、油酸鈉 (A2)、月桂酸鋰 (A3)、油酸鈣 (A4)、油酸鐵 (A5)、油酸鉛 (A6) 等；

2、溶解輔助劑：二丙二醇 (B1)

3、極壓劑：磷酸三甲苯酯 (C1)

4、酸捕捉劑：C<sub>14</sub>α-氧化烯烴 (D1)

5、抗氧化劑：2,6-二-tert-丁基-4-甲基酚 (E1)

4、消泡劑：矽系消泡劑 (F1)

[表 3]

表 3

潤滑油 No.		實施例 17 潤滑油 1	實施例 18 潤滑油 2	實施例 19 潤滑油 3	實施例 20 潤滑油 4	實施例 21 潤滑油 5	實施例 22 潤滑油 6	比較例 3 潤滑油 7	比較例 4 潤滑油 8	比較例 5 潤滑油 9
添加量 (質量%)	4	96.4				96.4	96.4	96.4	96.4	96.4
	9		96.4							
	12			96.4						
	13				96.4					
	A1	0.1	0.1	0.1	0.1					
	A2					0.1				
	A3						0.1			
	A4							0.1		
	A5								0.1	
	A6									0.1
	溶解輔助劑	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	極壓劑	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	酸捕捉劑	1	1	1	1	1	1	1	1	1
抗氧化劑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
消泡劑	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
塊板磨耗寬(mm)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.1	1.2	-	-	-
儲存安定性試驗	無析出	無析出	無析出	無析出	無析出	無析出	無析出	有析出	有析出	有析出

由表 1~3 得知，本發明之潤滑油除與冷媒之自然系冷媒具有優良之相溶性的同時，亦顯示出優良之潤滑性能，特別是具有優良之耐磨耗性與儲存安定性。

使用本發明之潤滑油及自然系冷媒時，本發明之冷凍裝置可有效地利用於壓縮型冷凍機之冷凍系統、空調系統、汽車空調系統、展示機、熱水供應機、自動販賣機、冰箱等壓縮機型式之壓縮型冷凍機。

#### 【圖式簡單說明】

[圖 1]本發明之冷凍裝置中，壓縮冷凍機之一例示中的重要部份縱截面圖。

#### 【主要元件符號說明】

- 1：機殼
- 2：定子 ( stator )
- 3：馬達旋轉棒 ( motor-roller )
- 4：迴轉軸
- 5：捲線部
- 6：上部壓縮室
- 7：下部壓縮室
- 8：消音器 ( muffler )
- 9：液氣分離器 ( Accumulator )
- 10：吸入管 ( suction-pipe )

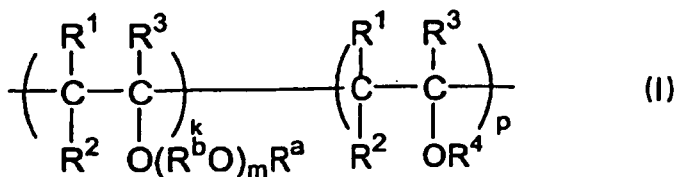
## 十、申請專利範圍

1. 一種壓縮型冷凍機用潤滑油，其特徵為，含有具有通式 (I) 及 / 或通式 (IV) 所示結構，且分子量為 300 至 3,000 之範圍的聚乙烯基醚系化合物，與有機羧酸鹼金屬鹽，

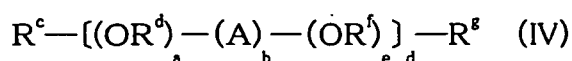
該聚乙烯基醚系化合物係於壓縮型冷凍機用潤滑油中含有 70 質量%以上，

該有機羧酸鹼金屬鹽係於壓縮型冷凍機用潤滑油中含有 0.001~0.1 質量%，

[化 1]



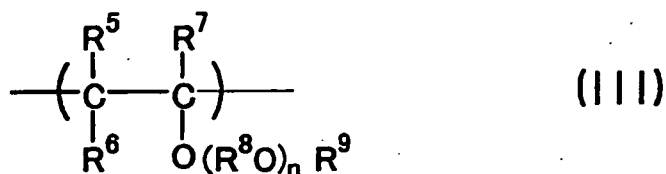
[式中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  分別表示氫原子或碳數 1 至 8 之烴基，其可相互為相同或相異， $R^b$  為碳數 2 至 4 之二價烴基， $R^a$  為氫原子、碳數 1 至 20 之脂肪族或脂環式烴基、碳數 1 至 20 之可具有取代基之芳香族基、碳數 2 至 20 之鹵基或碳數 2 至 50 之含氧烴基， $R^4$  為碳數 1 至 10 之烴基， $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^4$  於其為複數之情形時，其可分別為相同或相異， $m$  之平均值為 1 至 50、 $k$  為 1 至 50、 $p$  為 2~25 之數， $k$  與  $p$  於其為複數之情形時，其可分別為嵌段或無規，又，具有複數  $R^bO$  之情形時，該複數之  $R^bO$  可為相同或相異]；



[式中， $R^c$  為氫原子、碳數 1 至 10 之烷基、碳數 2 至 10

之醯基或具有 2 至 6 個鍵結部之碳數 1 至 10 之烴基， $R^d$  及  $R^f$  為碳數 2 至 4 之伸烷基， $a$  及  $e$  之平均值為 2 至 50、(A) 為通式 (III) 所示， $b$  為 3 以上， $d$  為 1 至 6 之整數， $R^g$  為氫原子、碳數 1 至 10 之烷基、碳數 1 至 10 之烷氧基、碳數 2 至 10 之醯基或具有 2 至 6 個鍵結部之碳數 1 至 10 之烴基， $(OR^d)$  及 / 或  $(OR^f)$  與 A 可為嵌段或無規，

[化 2]



(式中， $R^5$ 、 $R^6$  及  $R^7$  分別表示氫原子或碳數 1 至 8 之烴基，其可相互為相同或相異， $R^8$  為碳數 1 至 10 之二價烴基或碳數 2 至 20 之二價醚鍵結的含氧烴基， $R^9$  為氫原子、碳數 1 至 20 之烴基， $n$  為其平均值為 0 至 10 之數， $n$  為複數之情形時，每一結構單位可相互為相同或相異， $R^5$  至  $R^9$  之每一結構單位可相互為相同或相異，又， $R^8O$  為複數之情形時，複數之  $R^8O$  可為相同或相異) ]。

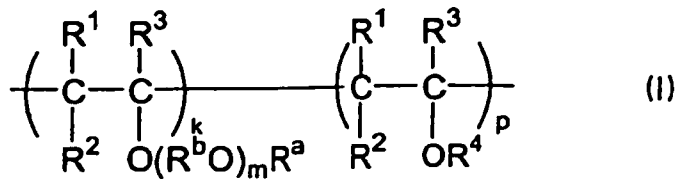
2. 一種壓縮型冷凍機用潤滑油，其為含有於聚合起始劑之存在下，使乙烯基醚系化合物聚合所得之分子量為 300 至 3,000 之範圍的具有通式 (I) 及 / 或通式 (IV) 所示結構之聚乙烯基醚系化合物，與有機羧酸鹼金屬鹽的潤滑油，其特徵為，前述聚合起始劑與乙烯基醚系化合物中至少任何一者為含有烷二醇殘基或聚氧烷二醇殘基者，

該聚乙烯基醚系化合物係於壓縮型冷凍機用潤滑油中

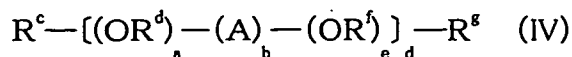
含有 70 質量%以上，

該有機羧酸鹼金屬鹽係於壓縮型冷凍機用潤滑油中含有 0.001~0.1 質量%，

[化 3]



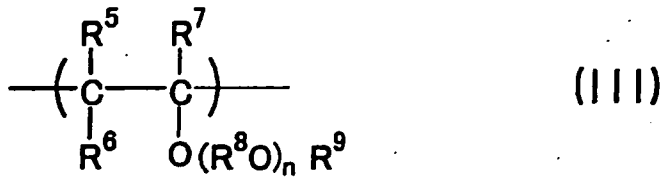
[式中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  分別表示氫原子或碳數 1 至 8 之烴基，其可相互為相同或相異， $R^b$  為碳數 2 至 4 之二價烴基， $R^a$  為氫原子、碳數 1 至 20 之脂肪族或脂環式烴基、碳數 1 至 20 之可具有取代基之芳香族基、碳數 2 至 20 之醯基或碳數 2 至 50 之含氧烴基， $R^4$  為碳數 1 至 10 之烴基， $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^4$  於其為複數之情形時，其可分別為相同或相異， $m$  之平均值為 1 至 50、 $k$  為 1 至 50、 $p$  為 2~25 之數， $k$  與  $p$  於其為複數之情形時，其可分別為嵌段或無規，又，具有複數  $R^bO$  之情形時，該複數之  $R^bO$  可為相同或相異]；



[式中， $R^c$  為氫原子、碳數 1 至 10 之烷基、碳數 2 至 10 之醯基或具有 2 至 6 個鍵結部之碳數 1 至 10 之烴基， $R^d$  及  $R^f$  為碳數 2 至 4 之伸烷基， $a$  及  $e$  之平均值為 2 至 50、 $(A)$  為通式 (III) 所示， $b$  為 3 以上， $d$  為 1 至 6 之整數， $R^e$  為氫原子、碳數 1 至 10 之烷基、碳數 1 至 10 之烷氧基、碳數 2 至 10 之醯基或具有 2 至 6 個鍵結部之碳數 1 至 10 之烴基， $(OR^d)$  及 / 或  $(OR^f)$  與  $A$  可為嵌

段或無規，

[化 4]



(式中， $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  分別表示氫原子或碳數 1 至 8 之烴基，其可相互為相同或相異， $\text{R}^8$  為碳數 1 至 10 之二價烴基或碳數 2 至 20 之二價醚鍵結的含氧烴基， $\text{R}^9$  為氫原子、碳數 1 至 20 之烴基， $n$  為其平均值為 0 至 10 之數， $n$  為複數之情形時，每一結構單位可相互為相同或相異， $\text{R}^5$  至  $\text{R}^9$  之每一結構單位可相互為相同或相異，又， $\text{R}^8\text{O}$  為複數之情形時，複數之  $\text{R}^8\text{O}$  可為相同或相異) ]。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其中，有機羧酸鹼金屬鹽為碳數 8 至 20 之羧酸之鹼金屬鹽。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其中，有機羧酸鹼金屬鹽為月桂酸鋰、油酸鈉、油酸鉀之至少一種。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其中，以該有機羧酸金屬鹽為基準，含有前述有機羧酸鹼金屬鹽的溶解輔助劑 5~100 質量倍。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其於通式 (I) 中， $m$  為 2 以上。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其於通式 (IV) 中，(A) 中之  $\text{R}^5$  至  $\text{R}^7$  皆為氫原

子， $n$  為其平均值為 0 至 4 之數，且任意一個  $n$  為 1 以上，及， $R^8$  為碳數 2 至 4 之二價烴基。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其中，聚乙烷基醚系化合物為碳／氧莫耳比為 4.0 以下者。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其於溫度  $100^{\circ}\text{C}$  下之動態黏度為 1 至  $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其黏度指數為 80 以上。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其為自然系冷媒用。

12. 如申請專利範圍第 11 項之壓縮型冷凍機用潤滑油，其中，自然系冷媒為二氧化碳冷媒、氨冷媒、碳化氫冷媒之任一種或其組合。

13. 一種冷凍裝置，其特徵為至少由壓縮機、冷凝器、膨脹機構及蒸發器所構成之自然系冷媒用壓縮型冷凍機所構成的同時，且使用自然系冷媒與如申請專利範圍第 11 項之壓縮型冷凍機用潤滑油。

14. 如申請專利範圍第 13 項之冷凍裝置，其中，前述自然系冷媒為二氧化碳冷媒。

圖 1

