

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7455109号
(P7455109)

(45)発行日 令和6年3月25日(2024.3.25)

(24)登録日 令和6年3月14日(2024.3.14)

(51)国際特許分類

F I

C 1 0 M 137/00 (2006.01)	C 1 0 M 137/00	
C 0 9 K 5/04 (2006.01)	C 0 9 K 5/04	E
C 1 0 M 137/10 (2006.01)	C 1 0 M 137/10	Z
C 1 0 M 137/12 (2006.01)	C 1 0 M 137/12	
C 1 0 N 30/06 (2006.01)	C 1 0 N 30:06	

請求項の数 4 (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-502103(P2021-502103)
(86)(22)出願日	令和2年2月19日(2020.2.19)
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/006611
(87)国際公開番号	WO2020/171135
(87)国際公開日	令和2年8月27日(2020.8.27)
審査請求日	令和4年11月29日(2022.11.29)
(31)優先権主張番号	特願2019-30626(P2019-30626)
(32)優先日	平成31年2月22日(2019.2.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)

(73)特許権者	000004444 E N E O S 株式会社 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74)代理人	100113435 弁理士 黒木 義樹
(74)代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74)代理人	100169454 弁理士 平野 裕之
(74)代理人	100185591 弁理士 中塚 岳
(72)発明者	庄野 洋平 東京都千代田区大手町一丁目1番2号

最終頁に続く

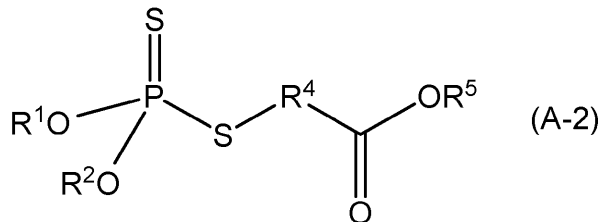
(54)【発明の名称】 冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基油と、ジチオリン酸エステルと、ホスホン酸エステルとを含有し、
前記ジチオリン酸エステルが、下記式(A-2)で表される化合物であり、

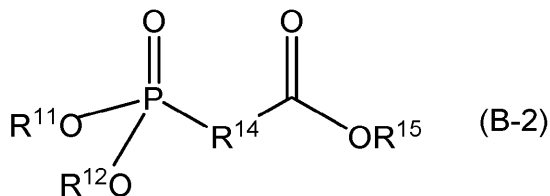
【化1】



[式(A-2)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子又は1価の炭化水素基を表し、R⁴は2価の炭化水素基を表し、R⁵は水素原子を表す。ただし、R¹及びR²の少なくとも一方は、1価の炭化水素基を表す。]

前記ホスホン酸エステルが、下記式(B-2)で表される化合物である、冷凍機油。

【化 2】



[式 (B - 2) 中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子又は 1 価の炭化水素基を表し、 R^{14} は 2 価の炭化水素基を表し、 R^{15} は水素原子を表す。ただし、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも一方は、1 価の炭化水素基を表す。]

10

【請求項 2】

フッ化炭化水素冷媒を含有する冷媒と共に用いられる、請求項 1 に記載の冷凍機油。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の冷凍機油と、冷媒とを含有する、冷凍機用作動流体組成物。

【請求項 4】

前記冷媒がフッ化炭化水素冷媒を含有する、請求項 3 に記載の冷凍機用作動流体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

冷蔵庫、カーエアコン、ルームエアコン、自動販売機などの冷凍機は、冷媒を冷凍サイクル内に循環させるための圧縮機を備える。そして、圧縮機には、摺動部材を潤滑させるための冷凍機油が充填される。冷凍機油には、耐摩耗性、安定性などの特性が求められている。

【0003】

冷凍機油は、一般的に、上記のような要求特性に応じて選択される基油及び添加剤を含有している。例えば、耐摩耗性の向上が求められる冷凍機油には、リン系摩耗防止剤が添加される（特許文献 1, 2 を参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第 2016/072296 号

【文献】国際公開第 2018/021533 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1, 2 に開示されているようなリン系摩耗防止剤は、冷凍機油の耐摩耗性を向上させることができる一方で、その活性の高さに起因して、冷凍機油の安定性を損なうおそれがある。

40

【0006】

そこで、本発明は、耐摩耗性に加えて安定性にも優れる冷凍機油を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために本発明者らが検討したところ、リン系摩耗防止剤として用いられる化合物のうち特定の 2 種類の化合物を併用することにより、驚くべきことに、耐摩耗性だけでなく、安定性も向上させることが可能となることを見出した。

【0008】

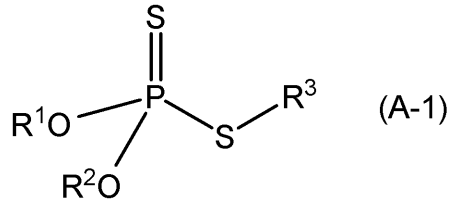
50

すなわち、本発明の一側面は、基油と、ジチオリン酸エステルと、ホスホン酸エステルとを含有する、冷凍機油である。

【0009】

ジチオリン酸エステルは、下記式(A-1)で表される化合物であってよい。

【化1】



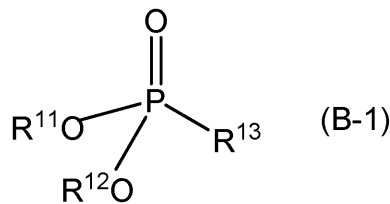
10

式(A-1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の炭化水素基を表し、 R^3 は1価の有機基を表す。ただし、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方は、1価の炭化水素基を表す。

【0010】

ホスホン酸エステルは、下記式(B-1)で表される化合物であってよい。

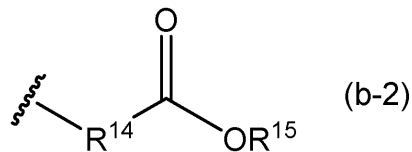
【化2】



20

式(B-1)中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子又は1価の炭化水素基を表し、 R^{13} は、水素原子、1価の炭化水素基、又は下記式(b-2)で表される基を表す。ただし、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも一方は、1価の炭化水素基を表す。

【化3】



30

式(b-2)中、 R^{14} は2価の炭化水素基を表し、 R^{15} は水素原子又は1価の炭化水素基を表す。

【0011】

冷凍機油は、フッ化炭化水素冷媒を含有する冷媒と共に用いられてよい。

【0012】

本発明の他の一側面は、上記の冷凍機油と、冷媒とを含有する、冷凍機用作動流体組成物である。

【0013】

冷媒は、フッ化炭化水素冷媒を含有してよい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、耐摩耗性に加えて安定性にも優れた冷凍機油を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の一実施形態は、基油(潤滑油基油)と、ジチオリン酸エステルと、ホスホン酸エステルとを含有する、冷凍機油である。

【0016】

基油としては、炭化水素油、含酸素油等が挙げられる。炭化水素油としては、鉱油系炭

50

化水素油及び合成系炭化水素油が例示される。含酸素油としては、エステル、エーテル、カーボネート、ケトン、シリコン、ポリシロキサン等が例示される。

【 0 0 1 7 】

鉱油系炭化水素油は、パラフィン系、ナフテン系等の原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤精製、水素化精製、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化脱ろう、白土処理、硫酸洗浄などの方法で精製することによって得ることができる、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油等であってよい。これらの精製方法は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせて用いられてもよい。

【 0 0 1 8 】

合成系炭化水素油としては、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリ - オレフィン (P A O)、ポリブテン、エチレン - オレフィン共重合体等が挙げられる。

10

【 0 0 1 9 】

アルキルベンゼンは、下記アルキルベンゼン (X) 及びアルキルベンゼン (Y) からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

アルキルベンゼン (X) : 炭素数 1 ~ 19 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が 9 ~ 19 であるアルキルベンゼン (好ましくは、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつアルキル基の合計炭素数が 9 ~ 15 であるアルキルベンゼン)

アルキルベンゼン (Y) : 炭素数 1 ~ 40 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が 20 ~ 40 であるアルキルベンゼン (好ましくは、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつアルキル基の合計炭素数が 20 ~ 30 であるアルキルベンゼン)

20

【 0 0 2 0 】

アルキルベンゼン (X) が有する炭素数 1 ~ 19 のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基 (すべての異性体を含む、以下同様)、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基及びエイコシル基が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状であっても、分枝状であってもよく、安定性、粘度特性等の点から、好ましくは分枝状である。アルキル基は、特に入手可能性の点から、より好ましくは、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基である。

30

【 0 0 2 1 】

アルキルベンゼン (X) 中のアルキル基の個数は、1 ~ 4 個であり、安定性、入手可能性の点から、好ましくは1個又は2個 (すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、又はこれらの混合物) である。

【 0 0 2 2 】

アルキルベンゼン (X) は、単一構造のアルキルベンゼンであってもよく、炭素数 1 ~ 19 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつアルキル基の合計炭素数が 9 ~ 19 であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物であってもよい。

40

【 0 0 2 3 】

アルキルベンゼン (Y) が有する炭素数 1 ~ 40 のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基 (すべての異性体を含む、以下同様)、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ヘントリアコンチル基、ドトリアコンチル基、トリトリアコンチル基、テトラトリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基

50

、ヘキサトリアコンチル基、ヘプタトリアコンチル基、オクタトリアコンチル基、ノナトリアコンチル基及びテトラコンチル基が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状であっても、分枝状であってもよく、安定性、粘度特性等の点から、好ましくは分枝状である。アルキル基は、特に入手可能性の点から、より好ましくは、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基である。アルキル基は、引火点がより高い点からは、より好ましくは、直鎖パラフィン、直鎖 - オレフィン又はこれらのハロゲン化物などの直鎖状アルキル化剤から誘導される直鎖状または分枝状アルキル基であり、更に好ましくは分枝状アルキル基である。

【 0 0 2 4 】

アルキルベンゼン (Y) 中のアルキル基の個数は、1 ~ 4 個であり、安定性、入手可能性の点から、好ましくは1 個又は2 個 (すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、又はこれらの混合物) である。

10

【 0 0 2 5 】

アルキルベンゼン (Y) は、単一構造のアルキルベンゼンであってもよく、炭素数 1 ~ 4 0 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつアルキル基の合計炭素数が 2 0 ~ 4 0 であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物であってもよい。

【 0 0 2 6 】

ポリ - オレフィン (P A O) は、例えば末端の一方にのみ二重結合を有する炭素数 6 ~ 1 8 の直鎖オレフィンの数分子を重合させ、次に水素添加して得られる化合物である。ポリ - オレフィン、例えば炭素数 1 0 の - デセン又は炭素数 1 2 の - ドデセンの 3 量体あるいは 4 量体を中心とする分子量分布を有するイソパラフィンであってよい。

20

【 0 0 2 7 】

エステルとしては、芳香族エステル、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、炭酸エステル及びこれらの混合物等が例示される。エステルは、好ましくはポリオールエステル又はコンプレックスエステルである。

【 0 0 2 8 】

ポリオールエステルは、多価アルコールと脂肪酸とのエステルである。脂肪酸は、好ましくは飽和脂肪酸である。脂肪酸の炭素数は、好ましくは 4 ~ 2 0 、より好ましくは 4 ~ 1 8 、更に好ましくは 4 ~ 9 、特に好ましくは 5 ~ 9 である。ポリオールエステルは、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化されずに水酸基のまま残っている部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、また部分エステルと完全エステルとの混合物であってもよい。ポリオールエステルの水酸基価は、好ましくは 1 0 m g K O H / g 以下、より好ましくは 5 m g K O H / g 以下、更に好ましくは 3 m g K O H / g 以下である。

30

【 0 0 2 9 】

ポリオールエステルを構成する脂肪酸のうち、炭素数 4 ~ 2 0 の脂肪酸の割合は、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 モル % 、より好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 モル % 、更に好ましくは 7 0 ~ 1 0 0 モル % 、特に好ましくは 9 0 ~ 1 0 0 モル % である。

【 0 0 3 0 】

炭素数 4 ~ 2 0 の脂肪酸としては、具体的には、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸及びイコサン酸が挙げられる。これらの脂肪酸は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。脂肪酸は、好ましくは 位及び / 又は 位に分岐を有する脂肪酸であり、より好ましくは、2 - メチルプロパン酸、2 - メチルブタン酸、2 - メチルペンタン酸、2 - メチルヘキサン酸、2 - エチルペンタン酸、2 - メチルヘプタン酸、2 - エチルヘキサン酸、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸及び 2 - エチルヘキサデカン酸から選ばれ、更に好ましくは、2 - メチルプロパン酸及び 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸から選ばれる。

40

50

【 0 0 3 1 】

脂肪酸は、これらの脂肪酸のうち、好ましくは炭素数 4 ~ 9 の分岐脂肪酸を含む。脂肪酸に占める炭素数 4 ~ 9 の分岐脂肪酸の割合は、好ましくは 20 ~ 100 モル%、より好ましくは 50 ~ 100 モル%、更に好ましくは 70 ~ 100 モル%、特に好ましくは 90 ~ 100 モル%である。

【 0 0 3 2 】

脂肪酸は、炭素数 4 ~ 20 の脂肪酸以外の脂肪酸を含んでいてもよい。炭素数 4 ~ 20 の脂肪酸以外の脂肪酸は、例えば炭素数 21 ~ 24 の脂肪酸であってよい。炭素数 21 ~ 24 の脂肪酸は、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸等であってよく、直鎖状であって分岐状であってよい。

10

【 0 0 3 3 】

ポリオールエステルを構成する多価アルコールは、好ましくは 2 ~ 6 個の水酸基を有する多価アルコールである。多価アルコールの炭素数は、好ましくは 4 ~ 12、より好ましくは 5 ~ 10 である。多価アルコールは、好ましくは、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ - (トリメチロールプロパン)、トリ - (トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのヒンダードアルコールであり、冷媒との相溶性及び加水分解安定性に特に優れることから、より好ましくは、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、又はペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとの混合アルコールである。

【 0 0 3 4 】

コンプレックスエステルは、例えば以下の (C1) 又は (C2) の方法で合成されるエステルである。

20

(C1) 多価アルコールと多塩基酸とのモル比を調整して、多塩基酸のカルボキシル基の一部がエステル化されずに残存するエステル中間体を合成し、次いでその残存するカルボキシル基を一価アルコールでエステル化する方法

(C2) 多価アルコールと多塩基酸とのモル比を調整して、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化されずに残存するエステル中間体を合成し、次いでその残存する水酸基を一価脂肪酸でエステル化する方法

【 0 0 3 5 】

上記 (C1) の方法により得られるコンプレックスエステルは、冷凍機油としての使用時に加水分解に伴う強い酸の生成を抑制できるため、上記 (C2) の方法により得られるコンプレックスエステルに比べて安定性の点で優れる傾向にある。そのため、コンプレックスエステルは、好ましくは、安定性のより高い上記 (C1) の方法により得られるコンプレックスエステルである。

30

【 0 0 3 6 】

コンプレックスエステルは、好ましくは、2 ~ 4 個のヒドロキシル基を有する多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種と、炭素数 6 ~ 12 の多塩基酸から選ばれる少なくとも 1 種と、炭素数 4 ~ 18 の一価アルコール及び炭素数 2 ~ 12 の一価脂肪酸から選ばれる少なくとも 1 種とから合成されるエステルである。

【 0 0 3 7 】

2 ~ 4 個のヒドロキシル基を有する多価アルコールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。2 ~ 4 個のヒドロキシル基を有する多価アルコールは、コンプレックスエステルを基油として用いたときに好適な粘度を確保し、良好な低温特性を得られる観点から、好ましくは、ネオペンチルグリコール及びトリメチロールプロパンから選ばれ、幅広く粘度調整のできる観点から、より好ましくはネオペンチルグリコールである。

40

【 0 0 3 8 】

潤滑性に優れる観点から、コンプレックスエステルを構成する多価アルコールは、好ましくは、2 ~ 4 個のヒドロキシル基を有する多価アルコールに加えて、ネオペンチルグリコール以外の炭素数 2 ~ 10 の二価アルコールを更に含有する。ネオペンチルグリコール

50

以外の炭素数 2 ~ 10 の二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - ペンタンジオール等が挙げられる。当該二価アルコールは、基油の特性に優れる観点から、好ましくはブタンジオールである。ブタンジオールとしては、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオールなどが挙げられる。ブタンジオールは、良好な特性が得られる観点から、好ましくは 1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールから選ばれる。ネオペンチルグリコール以外の炭素数 2 ~ 10 の二価アルコールの量は、2 ~ 4 個のヒドロキシル基を有する多価アルコール 1 モルに対して、好ましくは 1.2 モル以下、より好ましくは 0.8 モル以下、更に好ましくは 0.4 モル以下である。

10

【0039】

炭素数 6 ~ 12 の多塩基酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。当該多塩基酸は、合成されたエステルの特性的バランスに優れ、入手が容易である観点から、好ましくはアジピン酸及びセバシン酸から選ばれ、より好ましくはアジピン酸である。炭素数 6 ~ 12 の多塩基酸の量は、2 ~ 4 個のヒドロキシル基を有する多価アルコール 1 モルに対して、好ましくは 0.4 モル ~ 4 モル、より好ましくは 0.5 モル ~ 3 モル、更に好ましくは 0.6 モル ~ 2.5 モルである。

【0040】

20

炭素数 4 ~ 18 の一価アルコールとしては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ドデカノール、オレイルアルコールなどの脂肪族アルコールが挙げられる。これらの一価アルコールは、直鎖状であっても分岐状であってもよい。炭素数 4 ~ 18 の一価アルコールは、特性のバランスの点から、好ましくは炭素数 6 ~ 10 の一価アルコールであり、より好ましくは炭素数 8 ~ 10 の一価アルコールである。当該一価アルコールは、合成されたコンプレックスエステルの低温特性が良好になる観点から、更に好ましくは 2 - エチルヘキサノール及び 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノールから選ばれる。

【0041】

炭素数 2 ~ 12 の一価脂肪酸としては、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸などが挙げられる。これらの一価脂肪酸は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。炭素数 2 ~ 12 の一価脂肪酸は、好ましくは炭素数 8 ~ 10 の一価脂肪酸であり、これらの中でも低温特性の観点から、より好ましくは 2 - エチルヘキサン酸及び 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸である。

30

【0042】

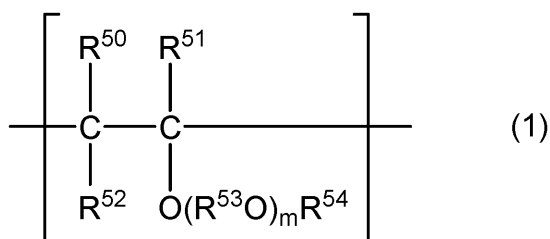
エーテルとしては、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、パーフルオロエーテル及びこれらの混合物などが例示される。エーテルは、好ましくはポリビニルエーテル及びポリアルキレングリコールから選ばれ、より好ましくはポリビニルエーテルである。

40

【0043】

ポリビニルエーテルは、下記式 (1) で表される構造単位を有する。

【化 4】



50

式(1)中、 R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭化水素基を表し、 R^{53} は2価の炭化水素基又は2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を表し、 R^{54} は炭化水素基を表し、 m は0以上の整数を表す。 m が2以上である場合には、複数の R^{53} は互いに同一でも異なっていてもよい。

【0044】

R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} で表される炭化水素基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、また、好ましくは8以下、より好ましくは7以下、更に好ましくは6以下である。 R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} の少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、 R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} の全てが水素原子であることがより好ましい。

10

【0045】

R^{53} で表される2価の炭化水素基及びエーテル結合酸素含有炭化水素基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは6以下である。 R^{53} で示される2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基は、例えばエーテル結合を形成する酸素を側鎖に有する炭化水素基であってもよい。

【0046】

R^{54} は、好ましくは炭素数1~20の炭化水素基である。この炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アリール基、アリールアルキル基などが挙げられる。当該炭化水素基は、好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基である。

20

【0047】

m は、好ましくは0以上、より好ましくは1以上、更に好ましくは2以上であり、また、好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは16以下である。ポリビニルエーテルを構成する全構造単位における m の平均値は、好ましくは0~10である。

【0048】

ポリビニルエーテルは、式(1)で表される構造単位から選ばれる1種で構成される単独重合体であってもよく、式(1)で表される構造単位から選ばれる2種以上で構成される共重合体であってもよく、式(1)で表される構造単位と他の構造単位とで構成される共重合体であってもよい。ポリビニルエーテルが共重合体であることにより、冷凍機油の冷媒との相溶性を満足しつつ、潤滑性、絶縁性、吸湿性等を一層向上させることができる。この際、原料となるモノマーの種類、開始剤の種類、共重合体における構造単位の比率等を適宜選択することにより、上記の冷凍機油の諸特性を所望のものとするのが可能となる。共重合体は、ブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであってもよい。

30

【0049】

ポリビニルエーテルが共重合体である場合、当該共重合体は、好ましくは上記式(1)で表され且つ R^{54} が炭素数1~3のアルキル基である構造単位(1-1)と、上記式(1)で表され且つ R^{54} が炭素数3~20のアルキル基である構造単位(1-2)と、を有する。構造単位(1-2)における R^{54} の炭素数は、好ましくは3~10、更に好ましくは3~8である。構造単位(1-1)における R^{54} は特に好ましくはエチル基であり、構造単位(1-2)における R^{54} は、特に好ましくはイソブチル基である。ポリビニルエーテルが上記の構造単位(1-1)及び(1-2)を有する共重合体である場合、構造単位(1-1)と構造単位(1-2)とのモル比は、好ましくは5:95~95:5、より好ましくは20:80~90:10、更に好ましくは70:30~90:10である。当該モル比が上記範囲内であると、冷媒との相溶性をより向上させることができ、かつ吸湿性を低くすることができる傾向にある。

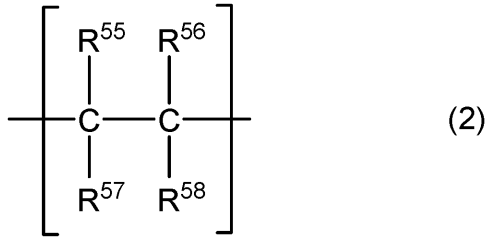
40

【0050】

ポリビニルエーテルは、上記式(1)で表される構造単位のみで構成されるものであってもよいが、下記式(2)で表される構造単位を更に有する共重合体であってもよい。この場合、共重合体はブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであってもよい。

50

【化 5】



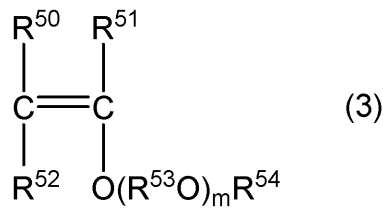
式(2)中、 $\text{R}^{55} \sim \text{R}^{58}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。

10

【0051】

ポリビニルエーテルは、例えば、式(1)で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーの重合、又は、式(1)で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーと式(2)で表される構造単位に対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとの共重合により製造される。式(1)で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーとしては、下記式(3)で表されるモノマーが好適である。

【化 6】



20

式(3)中、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 及び m は、それぞれ式(1)中の R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 及び m と同一の定義内容を示す。

【0052】

ポリビニルエーテルは、好ましくは、以下の末端構造(I)又は(II)を有する。

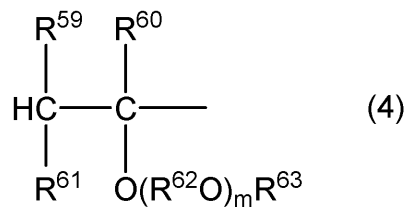
【0053】

(I)一方の末端が、式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が式(6)又は(7)で表される構造。

30

【0054】

【化 7】



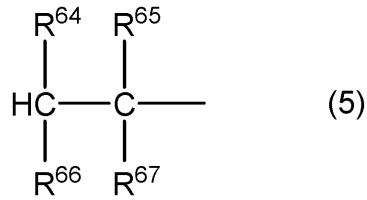
式(4)中、 R^{59} 、 R^{60} 及び R^{61} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{62} は炭素数1～10の2価の炭化水素基又は2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^{63} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m は式(1)中の m と同一の定義内容を示す。 m が2以上の場合には、複数の R^{62} は互いに同一でも異なっていてもよい。

40

【0055】

50

【化 8】

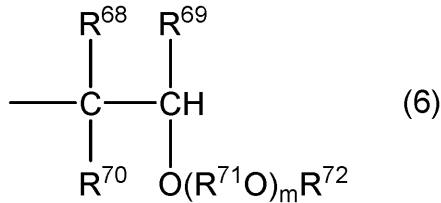


式(5)中、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。

【0056】

10

【化 9】

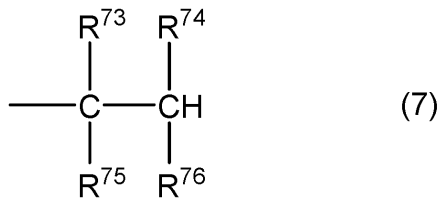


式(6)中、 R^{68} 、 R^{69} 及び R^{70} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{71} は炭素数1～10の2価の炭化水素基又は2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^{72} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m は式(1)中の m と同一の定義内容を示す。 m が2以上の場合には、複数の R^{71} は互いに同一でも異なっていてもよい。

20

【0057】

【化 10】



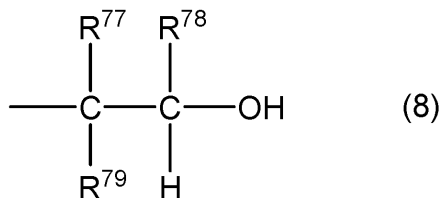
式(7)中、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 及び R^{76} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。

30

【0058】

(II)一方の末端が上記式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が下記式(8)で表される構造。

【化 11】



式(8)中、 R^{77} 、 R^{78} 及び R^{79} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示す。

40

【0059】

このようなポリビニルエーテルの中でも、以下に挙げる(P1)、(P2)、(P3)、(P4)及び(P5)のポリビニルエーテルが基油として特に好適である。
(P1)一方の末端が式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が式(6)又は(7)で表される構造を有し、式(1)における R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} がいずれも水素原子、 m が0～4の整数、 R^{53} が炭素数2～4の2価の炭化水素基、 R^{54} が炭素数1～20

50

の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(P2) 式(1)で表される構造単位のみを有するものであって、一方の末端が式(4)で表され、かつ他方の末端が式(6)で表される構造を有し、式(1)における R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} がいずれも水素原子、 m が0~4の整数、 R^{53} が炭素数2~4の2価の炭化水素基、 R^{54} が炭素数1~20の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(P3) 一方の末端が式(4)又は(5)で表され、かつ他方の末端が式(8)で表される構造を有し、式(1)における R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} がいずれも水素原子、 m が0~4の整数、 R^{53} が炭素数2~4の2価の炭化水素基、 R^{54} が炭素数1~20の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(P4) 式(1)で表される構造単位のみを有するものであって、一方の末端が式(5)で表され、かつ他方の末端が式(8)で表される構造を有し、式(1)における R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} がいずれも水素原子、 m が0~4の整数、 R^{53} が炭素数2~4の二価の炭化水素基、 R^{54} が炭素数1~20の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(P5) 上記(P1)、(P2)、(P3)及び(P4)のいずれかであって、式(1)における R^{54} が炭素数1~3の炭化水素基である構造単位と該 R^{54} が炭素数3~20の炭化水素基である構造単位とを有するポリビニルエーテル。

【0060】

ポリビニルエーテルの重量平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは600以上であり、また、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下、更に好ましくは1500以下である。ポリビニルエーテルの重量平均分子量が500以上であると、冷凍機油は冷媒共存下での潤滑性に優れる。重量平均分子量が3000以下であると、低温条件下で冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が広くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害を抑制できる。

【0061】

ポリビニルエーテルの数平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは600以上であり、また、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下、更に好ましくは1500以下である。ポリビニルエーテルの数平均分子量が500以上であると、冷凍機油は冷媒共存下での潤滑性に優れる。数平均分子量が3000以下であると、低温条件下で冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が広くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害を抑制できる。

【0062】

ポリビニルエーテルの重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれGPC分析により得られる重量平均分子量及び数平均分子量(ポリスチレン(標準試料)換算値)を意味する。重量平均分子量及び数平均分子量は、例えば以下のように測定することができる。

【0063】

溶剤としてクロロホルムを使用し、希釈してポリビニルエーテル濃度を1質量%とした溶液を調製する。その溶液を、GPC装置(Waters Alliance 2695)を用いて分析を行う。溶剤の流速は1ml/min、分析可能分子量100から10000のカラムを使用し、屈折率検出器を用いて分析を実施する。なお、分子量が明確なポリスチレン標準を用いてカラム保持時間と分子量との関係を求め、検量線を別途作成した上で、得られた保持時間から試料の分子量を決定する。

【0064】

ポリビニルエーテルの不飽和度は、好ましくは0.04meq/g以下、より好ましくは0.03meq/g以下、更に好ましくは0.02meq/g以下である。ポリビニルエーテルの過酸化物価は、好ましくは10.0meq/kg以下、より好ましくは5.0meq/kg以下、更に好ましくは1.0meq/kg以下である。ポリビニルエーテルのカルボニル価は、好ましくは100重量ppm以下、より好ましくは50重量ppm以下、更に好ましくは20重量ppm以下である。ポリビニルエーテルの水酸基価は、好ましくは10mg KOH/g以下、より好ましくは5mg KOH/g以下、更に好ましくは3mg KOH/g以下である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

本明細書における不飽和度、過酸化物価及びカルボニル価は、それぞれ日本油化学会制定の基準油脂分析試験法により測定した値をいう。すなわち、本明細書における不飽和度は、試料にウイス液（IC1 - 酢酸溶液）を反応させ、暗所に放置し、その後、過剰のIC1をヨウ素に還元し、ヨウ素分をチオ硫酸ナトリウムで滴定してヨウ素価を算出し、このヨウ素価をビニル当量に換算した値（meq / g）をいう。本明細書における過酸化物価は、試料にヨウ化カリウムを加え、生じた遊離のヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、この遊離のヨウ素を試料1kgに対するミリ当量数に換算した値（meq / kg）をいう。本明細書におけるカルボニル価は、試料に2, 4 - ジニトロフェニルヒドラジンを作用させ、発色性あるキノイドイオンを生ぜしめ、この試料の480nmにおける吸光度を測定し、予めシナムアルデヒドを標準物質として求めた検量線を基に、カルボニル量に換算した値（重量ppm）をいう。本明細書における水酸基価は、JIS K0070 : 1992に準拠して測定された水酸基価を意味する。

10

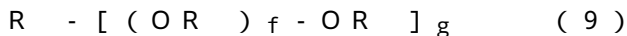
【 0 0 6 6 】

ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどが例示される。ポリアルキレングリコールは、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン等を構造単位として有する。これらの構造単位を有するポリアルキレングリコールは、それぞれモノマーであるエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドを原料として、開環重合により得ることができる。

20

【 0 0 6 7 】

ポリアルキレングリコールとしては、例えば下記式（9）で表される化合物が挙げられる。



式（9）中、R は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は2～8個の水酸基を有する化合物の残基を表し、R は炭素数2～4のアルキレン基を表し、R は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基を表し、fは1～80の整数を表し、gは1～8の整数を表す。

【 0 0 6 8 】

R、R で表されるアルキル基は、直鎖状、分枝状及び環状のいずれであってもよい。当該アルキル基の炭素数は、好ましくは1～10であり、より好ましくは1～6である。アルキル基の炭素数が10以下であると、冷凍機油は冷媒との相溶性に優れる傾向にある。

30

【 0 0 6 9 】

R、R で表されるアシル基のアルキル基部分は直鎖状、分枝状及び環状のいずれであってもよい。アシル基の炭素数は、好ましくは2～10であり、より好ましくは2～6である。当該アシル基の炭素数が10以下であると、冷凍機油は冷媒との相溶性に優れ、相分離が生じにくい傾向にある。

【 0 0 7 0 】

R、R で表される基が、ともにアルキル基である場合、あるいはともにアシル基である場合、R、R で表される基は同一でも異なってもよい。gが2以上の場合、同一分子中の複数のR、R で表される基は同一でも異なってもよい。

40

【 0 0 7 1 】

R で表される基が2～8個の水酸基を有する化合物の残基である場合、この化合物は鎖状であっても環状であってもよい。

【 0 0 7 2 】

R、R のうちの少なくとも1つは、相溶性に優れる観点から、好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、更に好ましくはメチル基である。熱・化学安定性に優れる観点からは、R とR との両方が、好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、更に好ましくはメチル基である。製造容易性及びコス

50

トの観点からは、好ましくはR₁及びR₂のいずれか一方がアルキル基（より好ましくは炭素数1～4のアルキル基）であり、かつ他方が水素原子であり、より好ましくは一方がメチル基であり、かつ他方が水素原子である。潤滑性及びスラッジ溶解性に優れる観点からは、好ましくはR₁及びR₂の両方が水素原子である。

【0073】

R₁は炭素数2～4のアルキレン基を表し、このようなアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、OR₁で表される繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。(OR₁)_fで表されるオキシアルキレン基は、1種のオキシアルキレン基で構成されていてもよく、2種以上のオキシアルキレン基で構成されて

10

【0074】

式(9)で表されるポリアルキレングリコールは、冷媒との相溶性及び粘度-温度特性に優れる観点から、好ましくは、オキシエチレン基(EO)とオキシプロピレン基(PO)とを含む共重合体である。この場合、焼付荷重、粘度-温度特性に優れる観点から、オキシエチレン基とオキシプロピレン基との総和に占めるオキシエチレン基の割合(EO/(PO+EO))は、好ましくは0.1～0.8、より好ましくは0.3～0.6である。吸湿性や熱・酸化安定性に優れる観点からは、EO/(PO+EO)は、好ましくは0～0.5、より好ましくは0～0.2、更に好ましくは0（すなわちプロピレンオキサイド単独重合体）である。

20

【0075】

fは、オキシアルキレン基OR₁の繰り返し数（重合度）を表し、1～80の整数である。gは1～8の整数である。例えばR₁がアルキル基またはアシル基である場合、gは1である。R₂が2～8個の水酸基を有する化合物の残基である場合、gは当該化合物が有する水酸基の数となる。

【0076】

式(9)で表されるポリアルキレングリコールにおいて、fとgとの積(f×g)の平均値は、冷凍機油としての要求性能をバランスよく満たす観点から、好ましくは6～80である。

【0077】

ポリアルキレングリコールの重量平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは600以上であり、また、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下、更に好ましくは1500以下である。ポリアルキレングリコールの重量平均分子量が500以上であると、冷凍機油は冷媒共存下での潤滑性に優れる。重量平均分子量が3000以下であると、冷凍機油は低温条件下で冷媒に対して相溶性を示す組成範囲が広くなり、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害を抑制できる。

30

【0078】

ポリアルキレングリコールの数平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは600以上であり、また、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下、更に好ましくは1500以下である。ポリアルキレングリコールの数平均分子量が500以上

40

【0079】

ポリアルキレングリコールの重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれGPC分析により得られる重量平均分子量及び数平均分子量（ポリプロピレングリコール（標準試料）換算値）を意味する。重量平均分子量及び数平均分子量は、例えば以下のように測定することができる。

【0080】

溶剤としてクロロホルムを使用し、希釈してポリアルキレングリコール濃度を1質量%

50

とした溶液を調製する。その溶液を、GPC装置(Waters Alliance 2695)を用いて分析を行う。溶剤の流速は1ml/min、分析可能分子量100から10000のカラムを使用し、屈折率検出器を用いて分析を実施する。なお、分子量が明確なポリアルキレングリコール標準を用いてカラム保持時間と分子量との関係を求め、検量線を別途作成した上で、得られた保持時間から試料の分子量を決定する。

【0081】

ポリアルキレングリコールの水酸基価は、好ましくは100mg KOH/g以下、より好ましくは50mg KOH/g以下、更に好ましくは30mg KOH/g以下、最も好ましくは10mg KOH/g以下である。

【0082】

ポリアルキレングリコールは、公知の方法を用いて合成することができる(「アルキレンオキシド重合体」、柴田満太他、海文堂、平成2年11月20日発行)。例えば、アルコール(R-OH; Rは式(9)中のRと同一の定義内容を表す)に所定のアルキレンオキシドの1種以上を付加重合させ、さらに末端水酸基をエーテル化もしくはエステル化することによって、式(9)で表されるポリアルキレングリコールが得られる。上記の製造工程において2種以上のアルキレンオキシドを使用する場合、得られるポリアルキレングリコールは、ランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであってもよいが、酸化安定性及び潤滑性により優れる傾向にある点からは、好ましくはブロック共重合体であり、より低温流動性に優れる傾向にある点からは、好ましくはランダム共重合体である。

【0083】

ポリアルキレングリコールの不飽和度は、好ましくは0.04meq/g以下、より好ましくは0.03meq/g以下、更に好ましくは0.02meq/g以下である。過酸化物価は、好ましくは10.0meq/kg以下、より好ましくは5.0meq/kg以下、更に好ましくは1.0meq/kg以下である。カルボニル価は、好ましくは100重量ppm以下、より好ましくは50重量ppm以下、更に好ましくは20重量ppm以下である。

【0084】

基油は、好ましくは含酸素油から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはエステル及びエーテルから選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはエステルである。

【0085】

基油の40における動粘度は、好ましくは3mm²/s以上、より好ましくは4mm²/s以上、更に好ましくは5mm²/s以上である。基油の40における動粘度は、好ましくは1000mm²/s以下、より好ましくは500mm²/s以下、更に好ましくは400mm²/s以下である。基油の100における動粘度は、好ましくは1mm²/s以上、より好ましくは2mm²/s以上である。基油の100における動粘度は、好ましくは100mm²/s以下、より好ましくは50mm²/s以下である。本明細書における動粘度は、JIS K2283:2000に準拠して測定された動粘度を意味する。

【0086】

基油の含有量は、冷凍機油全量基準で、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、又は90質量%以上であってよい。

【0087】

冷凍機油は、基油に加えて、ジチオリン酸エステルを更に含有する。ジチオリン酸エステルは、下記式(a)で表される部分構造を有する化合物である。

10

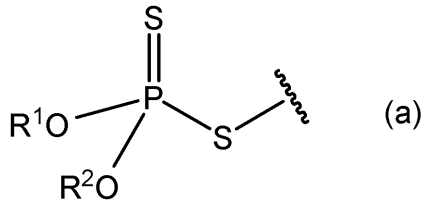
20

30

40

50

【化12】



式(a)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又は1価の炭化水素基を表す。ただし、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方は、1価の炭化水素基を表す。

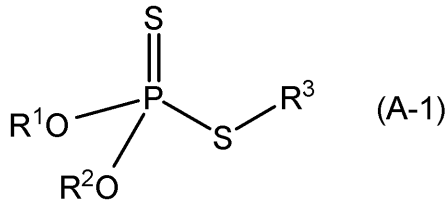
【0088】

R^1 又は R^2 で表される1価の炭化水素基は、好ましくは鎖状(直鎖状又は分岐状)又は環状のアルキル基、より好ましくは鎖状(直鎖状又は分岐状)のアルキル基、更に好ましくは分岐状のアルキル基を表す。 R^1 又は R^2 で表される1価の炭化水素基(アルキル基)の炭素数は、3以上又は4以上であってよく、9以下、8以下、7以下、6以下、5以下、又は4以下であってよく、4であってよい。 R^1 及び R^2 の両方が1価の炭化水素基であることが好ましい。

【0089】

ジチオリン酸エステルは、例えば下記式(A-1)で表される化合物である。

【化13】



式(A-1)中、 R^1 及び R^2 は式(a)における R^1 及び R^2 と同義であり、 R^3 は1価の有機基を表す。

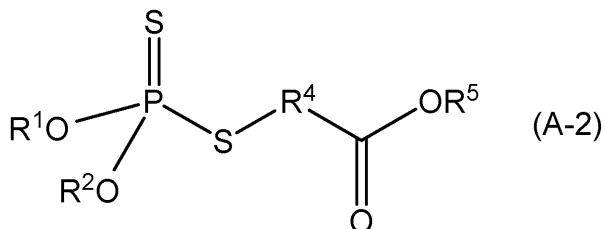
【0090】

R^3 で表される1価の有機基は、好ましくは、炭素原子、水素原子及び酸素原子で構成される有機基である。当該有機基は、好ましくは、カルボキシル基又はエステル基を有している。

【0091】

ジチオリン酸エステルは、冷凍機油の耐摩耗性を更に向上させる観点から、好ましくは下記式(A-2)で表される化合物(ジチオホスホリル化カルボン酸又はその誘導体)である。

【化14】



式(A-2)中、 R^1 及び R^2 は式(a)における R^1 及び R^2 と同義であり、 R^4 は2価の炭化水素基を表し、 R^5 は水素原子又は1価の炭化水素基を表す。

【0092】

R^4 で表される2価の炭化水素基は、例えば直鎖状又は分岐状のアルキレン基であってよく、好ましくは分岐状のアルキレン基である。 R^4 で表される2価の炭化水素基(アルキレン基)の炭素数は、1以上、2以上、又は3以上であってよく、10以下、9以下、8以下、7以下、6以下、5以下、4以下、又は3以下であってよく、3であってよい。

10

20

30

40

50

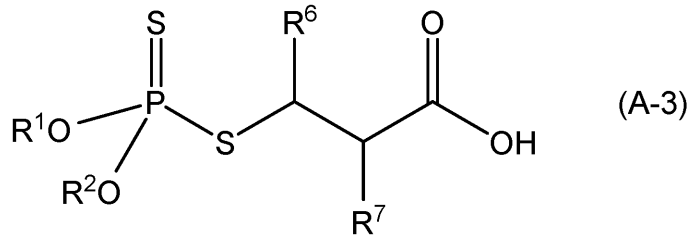
【 0 0 9 3 】

R⁵で表される1個の炭化水素基は、例えば直鎖状又は分岐状のアルキル基であってよい。R⁵で表される炭化水素基(アルキル基)の炭素数は、1以上又は2以上であってよく、10以下、9以下、8以下、7以下、6以下、5以下、4以下、又は3以下であってよい。R⁵は、冷凍機油の耐摩耗性を更に向上させる観点から、好ましくは水素原子である。

【 0 0 9 4 】

ジチオリン酸エステルは、冷凍機油の耐摩耗性を更に向上させる観点から、より好ましくは下記式(A-3)で表される化合物である。

【化15】

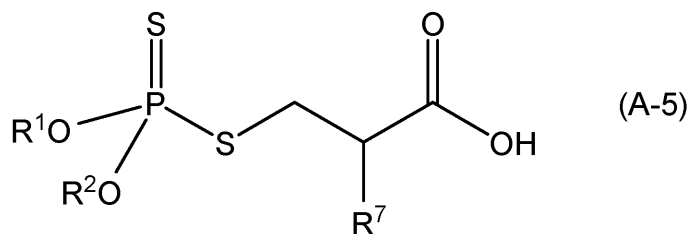
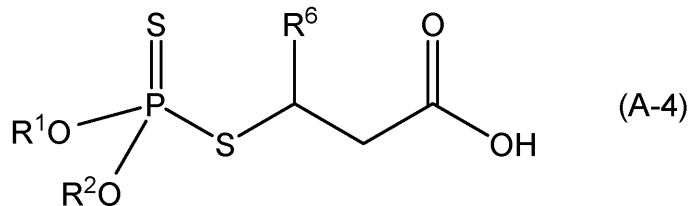


式(A-3)中、R¹及びR²は式(a)におけるR¹及びR²と同義であり、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

【 0 0 9 5 】

R⁶又はR⁷で表されるアルキル基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、好ましくは直鎖状である。アルキル基の炭素数は、例えば、1以上であってよく、4以下、3以下、又は2以下であってよく、1であってもよい。R⁶及びR⁷の少なくとも一方がアルキル基であることが好ましい。R⁶及びR⁷の一方がアルキル基であり、他方が水素原子であることがより好ましい。すなわち、ジチオリン酸エステルは、冷凍機油の耐摩耗性を更に向上させる観点から、更に好ましくは下記式(A-4)又は(A-5)で表される化合物である。

【化16】



式(A-4)及び(A-5)中、R¹及びR²は式(a)におけるR¹及びR²と同義であり、R⁶及びR⁷は式(A-3)におけるR⁶及びR⁷と同義である。

【 0 0 9 6 】

ジチオリン酸エステルの含有量は、冷凍機油全量基準で、0.001質量%以上、0.005質量%以上、又は0.01質量%以上であってよく、5質量%以下、1質量%以下、0.1質量%以下、又は0.06質量%以下であってよい。

【 0 0 9 7 】

冷凍機油は、基油及びジチオリン酸エステルに加えて、ホスホン酸エステルを更に含有する。ホスホン酸エステルは、下記式(b-1)で表される部分構造を有する化合物であ

10

20

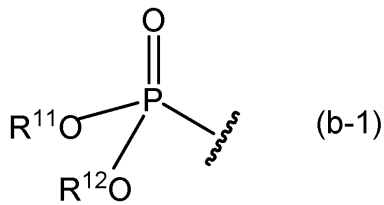
30

40

50

る。

【化17】



式 (b - 1) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子又は 1 価の炭化水素基を表す。ただし、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも一方は、1 価の炭化水素基を表す。

10

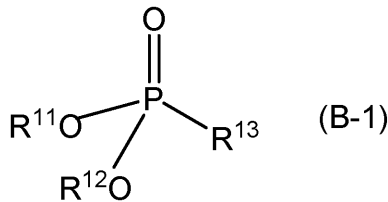
【0098】

R^{11} 又は R^{12} で表される 1 価の炭化水素基は、直鎖状又は分岐状のアルキル基であってよい。1 価の炭化水素基 (アルキル基) の炭素数は、1 以上又は 2 以上であってよく、18 以下、16 以下、14 以下、12 以下、10 以下、又は 8 以下であってよく、冷凍機油の安定性が更に向上する観点から、好ましくは、6 以下、5 以下、4 以下、3 以下、又は 2 以下であってよく、2 であってもよい。 R^{11} 及び R^{12} の両方が 1 価の炭化水素基であることが好ましい。

【0099】

ホスホン酸エステルは、例えば下記式 (B - 1) で表される化合物である。

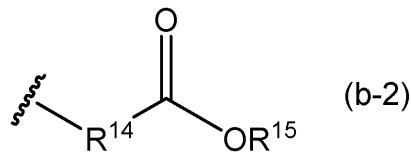
【化18】



20

式 (B - 1) 中、 R^{11} 及び R^{12} は式 (b - 1) における R^{11} 及び R^{12} と同義であり、 R^{13} は、水素原子、1 価の炭化水素基、又は下記式 (b - 2) で表される基を表す。

【化19】



30

式 (b - 2) 中、 R^{14} は 2 価の炭化水素基を表し、 R^{15} は水素原子又は 1 価の炭化水素基を表す。

【0100】

R^{13} で表される 1 価の炭化水素基は、直鎖状又は分岐状のアルキル基であってよい。1 価の炭化水素基 (アルキル基) の炭素数は、1 以上又は 2 以上であってよく、18 以下、16 以下、14 以下、12 以下、10 以下、8 以下、6 以下、又は 4 以下であってよく、2 であってもよい。

40

【0101】

R^{14} で表される 2 価の炭化水素基は、直鎖状又は分岐状のアルキレン基であってよい。2 価の炭化水素基 (アルキレン基) の炭素数は、1 以上であってよく、4 以下、3 以下、又は 2 以下であってよい。冷凍機油の耐摩耗性及び安定性を更に向上させる観点から、 R^{14} は、好ましくは、炭素数 1 の 2 価の炭化水素基 (すなわちメチレン基) である。

【0102】

R^{15} で表される 1 価の炭化水素基は、直鎖状又は分岐状のアルキル基であってよい。1 価の炭化水素基 (アルキル基) の炭素数は、1 以上又は 2 以上であってよく、8 以下、7 以下、6 以下、5 以下、4 以下、又は 3 以下であってよく、2 であってもよい。 R^{15}

50

1質量%以上、又は0.02質量%以上であってよく、1質量%以下、0.2質量%以下、又は0.1質量%以下であってよい。

【0110】

冷凍機油は、その他の添加剤を更に含有してもよい。その他の添加剤としては、例えば、酸捕捉剤、酸化防止剤、極圧剤、油性剤、消泡剤、金属不活性化剤、リン系摩耗防止剤以外の摩耗防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤などが挙げられる。これらの添加剤の合計含有量は、冷凍機油全量基準で、15質量%以下又は10質量%以下であってよい。

【0111】

酸捕捉剤は、例えば、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物等であってよく、好ましくはエポキシ化合物である。エポキシ化合物は、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、オキシラン化合物、アルキルオキシラン化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステル、エポキシ化植物油等であってよい。酸化防止剤は、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系酸化防止剤であってよい。

10

【0112】

冷凍機油の40における動粘度は、好ましくは $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよい。冷凍機油の40における動粘度は、好ましくは $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $300\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。

20

【0113】

冷凍機油の100における動粘度は、好ましくは $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよい。冷凍機油の100における動粘度は、好ましくは $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。

【0114】

冷凍機油の流動点は、好ましくは-10以下、より好ましくは-20以下であってよい。本明細書における流動点は、JIS K 2269-1987に準拠して測定された流動点を意味する。

【0115】

冷凍機油の体積抵抗率は、好ましくは $1.0 \times 10^9 \cdot \text{m}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{m}$ 以上、更に好ましくは $1.0 \times 10^{11} \cdot \text{m}$ 以上であってよい。本明細書における体積抵抗率は、JIS C 2101:1999に準拠して測定された25での体積抵抗率を意味する。

30

【0116】

冷凍機油の水分含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、更に好ましくは50ppm以下であってよい。本明細書における水分含有量は、JIS K 2275-3:2015に準拠して測定された水分含有量を意味する。

【0117】

冷凍機油の酸価は、好ましくは 1.0 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.1 mg KOH/g 以下であってよい。本明細書における酸価は、JIS K 2501:2003に準拠して測定された酸価を意味する。

40

【0118】

冷凍機油の灰分は、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下であってよい。本明細書における灰分は、JIS K 2272:1998に準拠して測定された灰分を意味する。

【0119】

冷凍機油は、冷媒と共に用いられる。言い換えれば、本発明の他の一実施形態は、上記の冷凍機油と冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物である。冷媒は、フッ化炭化水素冷媒、炭化水素冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ビス(トリ

50

フルオロメチル)サルファイド冷媒、3フッ化ヨウ化メタン冷媒、及び、アンモニア、二酸化炭素等の自然系冷媒からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有し、好ましくはフッ化炭化水素冷媒からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する。

【0120】

フッ化炭化水素冷媒は、飽和フッ化炭化水素(HFC)冷媒及び不飽和フッ化炭化水素(HFO)冷媒から選ばれる。飽和フッ化炭化水素冷媒としては、好ましくは炭素数1~3、より好ましくは1~2の飽和フッ化炭化水素が挙げられる。具体的には、ジフルオロメタン(R32)、トリフルオロメタン(R23)、ペンタフルオロエタン(R125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(R134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(R143a)、1,1-ジフルオロエタン(R152a)、フルオロエタン(R161)、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(R227ea)、1,1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(R236ea)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(R236fa)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(R245fa)、および1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン(R365mfc)、又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

10

【0121】

飽和フッ化炭化水素冷媒としては、上記の中から用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばR32単独；R23単独；R134a単独；R125単独；R134a/R32=60~80質量%/40~20質量%の混合物；R32/R125=40~70質量%/60~30質量%の混合物；R125/R143a=40~60質量%/60~40質量%の混合物；R134a/R32/R125=60質量%/30質量%/10質量%の混合物；R134a/R32/R125=40~70質量%/15~35質量%/5~40質量%の混合物；R125/R134a/R143a=35~55質量%/1~15質量%/40~60質量%の混合物などが好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、R134a/R32=70/30質量%の混合物；R32/R125=60/40質量%の混合物；R32/R125=50/50質量%の混合物(R410A)；R32/R125=45/55質量%の混合物(R410B)；R125/R143a=50/50質量%の混合物(R507C)；R32/R125/R134a=30/10/60質量%の混合物；R32/R125/R134a=23/25/52質量%の混合物(R407C)；R32/R125/R134a=25/15/60質量%の混合物(R407E)；R125/R134a/R143a=44/4/52質量%の混合物(R404A)などを用いることができる。

20

30

【0122】

不飽和フッ化炭化水素(HFO)冷媒は、好ましくは炭素数2~3の不飽和フッ化炭化水素、より好ましくはフルオロプロペン、更に好ましくはフッ素数が3~5のフルオロプロペンである。不飽和フッ化炭化水素冷媒は、好ましくは、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(HFO-1225ye)、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze)、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)、1,2,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ye)、及び3,3,3-トリフルオロプロペン(HFO-1243zf)のいずれか1種又は2種以上の混合物である。不飽和フッ化炭化水素冷媒は、冷媒物性の観点からは、好ましくは、HFO-1225ye、HFO-1234ze及びHFO-1234yfから選ばれる1種又は2種以上である。不飽和フッ化炭化水素冷媒は、フルオロエチレンであってもよく、好ましくは1,1,2,3-トリフルオロエチレン(HFO-1123)であってもよい。不飽和フッ化炭化水素冷媒は、1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224yd)であってもよく、シス-1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224yd(Z))、トランス-1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224yd(E))及びこれらの混合物のいずれであってもよい。

40

50

【 0 1 2 3 】

炭化水素冷媒は、好ましくは炭素数 1 ~ 5 の炭化水素、より好ましくは炭素数 2 ~ 4 の炭化水素である。炭化水素としては、具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン (R 2 9 0)、シクロプロパン、ノルマルブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン、2 - メチルブタン、ノルマルペンタン又はこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、2 5 、 1 気圧で気体の炭化水素冷媒が好ましく用いられ、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、2 - メチルブタン又はこれらの混合物がより好ましく用いられる。

【 0 1 2 4 】

作動流体組成物における冷凍機油の含有量は、冷媒 1 0 0 質量部に対して、1 質量部以上又は 2 質量部以上であってよく、5 0 0 質量部以下又は 4 0 0 質量部以下であってよい。

10

【 0 1 2 5 】

冷凍機油及び作動流体組成物は、往復動式や回転式の密閉型圧縮機を有するエアコン、冷蔵庫、開放型又は密閉型のカーエアコン、除湿機、給湯器、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷凍機、遠心式の圧縮機を有する冷凍機等に好適に用いられる。

【実施例】

【 0 1 2 6 】

以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

20

【 0 1 2 7 】

(実施例 1)

以下に示す基油、ジチオリン酸エステル、及びホスホン酸エステルと、その他の添加剤 (トリフェニルホスホロチオネート (チオリン酸トリエステル)、酸捕捉剤及び酸化防止剤を含む) 1 . 7 質量% とを混合して、冷凍機油を調製した。ジチオリン酸エステル及びホスホン酸エステルの種類及び含有量は表 1 に示すとおりであり、基油の含有量は、冷凍機油全量から基油以外の成分 (添加剤) の含有量の合計を差し引いた残部である。なお、各成分の含有量は、冷凍機油全量を基準とした含有量 (質量%) である。

【 0 1 2 8 】

基油：下記の基油 1 (7 0 質量%) と基油 2 (3 0 質量%) との混合基油

30

基油 1：ペンタエリスリトールと、2 - メチルプロパン酸 / 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸との混合脂肪酸 (混合比 (質量比) : 6 0 / 4 0) とのポリオールエステル (4 0 動粘度 : 4 6 m m ² / s、1 0 0 動粘度 : 6 . 3 m m ² / s)

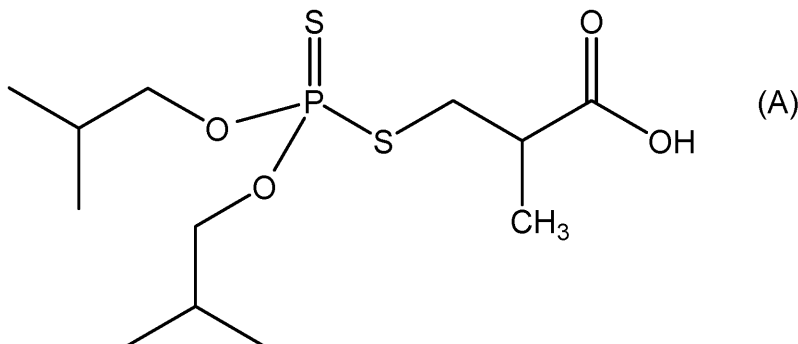
基油 2：ネオペンチルグリコール (1 モル) 及び 1 , 4 - ブタンジオール (0 . 2 モル) にアジピン酸 (1 . 5 モル) を反応させたエステル中間体に、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノール (1 . 1 モル) を更に反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去して得たコンプレックスエステル (4 0 動粘度 : 1 4 6 m m ² / s、粘度指数 : 1 4 0)

【 0 1 2 9 】

ジチオリン酸エステル：下記式 (A) で表される化合物

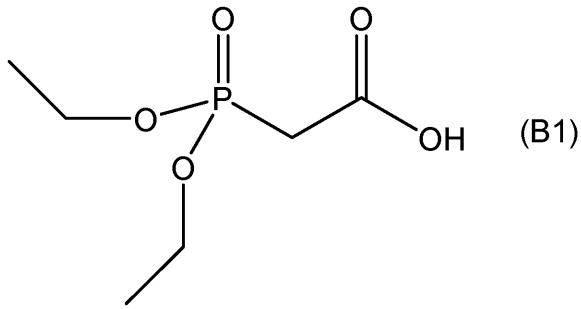
【化 2 2】

40



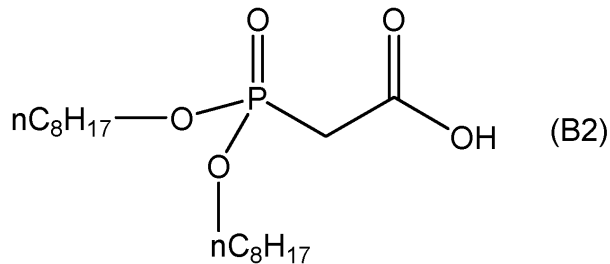
50

ホスホン酸エステル B 1 : 下記式 (B 1) で表される化合物
【化 2 3】



10

ホスホン酸エステル B 2 : 下記式 (B 2) で表される化合物
【化 2 4】



20

【 0 1 3 0】

(実施例 2 , 3 及び比較例 1 , 2)

ジチオリン酸エステル及びホスホン酸エステルの種類及び含有量を表 1 に示すとおりに変更した以外は、実施例 1 と同様にして冷凍機油を調製した。

【 0 1 3 1】

[耐摩耗性の評価]

以下の手順で耐摩耗性を評価した。まず、上側試験片としてベーン (S K H - 5 1)、下側試験片としてディスク (S N C M 2 2 0 H R C 5 0) を用いた摩擦試験装置を、密閉容器の内部に装着した。摩擦試験部位に各冷凍機油 6 0 0 g を導入し、系内を真空脱気した後、冷媒 (ジフルオロメタン (R 3 2)) 1 0 0 g を導入して加熱した。密閉容器内の温度を 1 1 0 °C とした後、負荷荷重 1 0 0 0 N、回転数 7 5 0 r p m の条件で摩耗試験を行い、6 0 分間の試験後のディスクの摩耗量を計測した。摩耗量の値が小さいほど、耐摩耗性に優れていることを意味する。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 3 2】

[安定性の評価]

安定性の評価は、J I S K 2 2 1 1 - 0 9 (オートクレープテスト) に準拠して行った。具体的には、水分含有量を 1 0 0 0 p p m に調整した冷凍機油 3 0 g をオートクレープに秤取し、触媒 (鉄、銅、アルミの線、いずれも外径 1 . 6 m m × 長さ 5 0 m m) と、冷媒 (ジフルオロメタン (R 3 2)) 3 0 g とを封入した後、1 7 5 °C に加熱し、1 6 8 時間後の冷凍機油の酸価 (J I S C 2 1 0 1) を測定した。結果を表 1 に示す。なお、比較例 2 については、耐摩耗性の評価結果が非常に悪かったため、安定性の評価を行わなかった。

40

【 0 1 3 3】

50

【表 1】

		実施例	比較例	比較例	実施例	実施例
		1	1	2	2	3
含有量 (質量%)	ジチオリン酸エステル	0.03	0.03	-	0.05	0.05
	ホスホン酸エステル B1	0.05	-	0.05	0.05	-
	ホスホン酸エステル B2	-	-	-	-	0.05
耐摩耗性	摩耗量(μm)	0.19	0.37	>2.0	0.08	0.07
安定性	酸価(mgOH/g)	0.02	0.53	-	0.03	0.31

10

【0134】

表 1 から分かるとおり、リン系摩耗防止剤としてジチオリン酸エステル及びホスホン酸エステルを併用した実施例 1 ~ 3 は、いずれか一方のみを用いた比較例 1, 2 に比べて、耐摩耗性及び安定性に優れている。特に、リン系摩耗防止剤としてジチオリン酸エステルのみを用いた比較例 1 に対して、同じくリン系摩耗防止剤として知られているホスホン酸エステルを添加した実施例 1 ~ 3 (特に、ホスホン酸エステル B 1 を添加した実施例 1, 2) では、耐摩耗性だけでなく、安定性が大幅に向上するという驚くべき効果が得られている。

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
C 1 0 N 40/30 (2006.01) C 1 0 N 40:30
- E N E O S 株式会社内
- (72)発明者 中島 達貴
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内
- (72)発明者 橋本 章吾
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内
- (72)発明者 水谷 祐也
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内
- (72)発明者 尾形 英俊
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内
- 審査官 中田 光祐
- (56)参考文献 中国特許出願公開第105132088(CN, A)
特開2015-086346(JP, A)
特開2014-118534(JP, A)
特開2016-204548(JP, A)
国際公開第2016/170707(WO, A1)
国際公開第2018/021533(WO, A1)
特開平10-102079(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0
C 0 9 K 5 / 0 0