

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5198822号  
(P5198822)

(45) 発行日 平成25年5月15日 (2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日 (2013.2.15)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>C 1 O M 105/38</b> (2006.01)	C 1 O M 105/38	
<b>C O 9 K 5/04</b> (2006.01)	C O 9 K 5/04	
C 1 O N 20/02 (2006.01)	C 1 O N 20:02	
C 1 O N 30/00 (2006.01)	C 1 O N 30:00	A
C 1 O N 30/02 (2006.01)	C 1 O N 30:00	Z
請求項の数 8 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-250020 (P2007-250020)	(73) 特許権者	000004444
(22) 出願日	平成19年9月26日 (2007.9.26)		J X 日鉱日石エネルギー株式会社
(65) 公開番号	特開2009-79146 (P2009-79146A)		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(43) 公開日	平成21年4月16日 (2009.4.16)	(73) 特許権者	000000918
審査請求日	平成22年3月3日 (2010.3.3)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10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	100127247
			弁理士 赤堀 龍吾
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油及び二酸化炭素冷媒用冷凍機油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(1)及び(2)の条件を満たすカルボン酸と多価アルコールとの完全エステルを含有することを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油。

(1) 前記カルボン酸に占める炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸の割合  $M_{A1}$  (単位:モル%)と、前記カルボン酸に占める炭素数5~12の脂肪酸の割合  $M_B$  (単位:モル%)の合計  $M_{A1} + M_B$  が  $78.2 \sim 87.2$  モル%である。

(2) 前記カルボン酸に占める炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸の割合  $M_{A1}$  (単位:モル%)と、前記カルボン酸に占める炭素数5~12の脂肪酸の割合  $M_B$  (単位:モル%)との比  $M_{A1} / M_B$  が  $40 / 60 \sim 99.9 / 0.1$  である。

【請求項2】

前記多価アルコールが4~6個の水酸基を有することを特徴とする、請求項1に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油。

【請求項3】

前記炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸に占める炭素数16~18の分岐鎖型脂肪酸の割合が70~100モル%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油。

【請求項4】

前記炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸に占める炭素数18の分岐鎖型脂肪酸の割合が60~100モル%であり、前記カルボン酸に占める炭素数18の分岐鎖型脂肪酸の割合

$M_{A2}$  (単位: モル%) と、前記カルボン酸に占める炭素数 5 ~ 12 の脂肪酸の割合  $M_B$  (単位: モル%) との比  $M_{A2} / M_B$  が  $50 / 50 \sim 99.9 / 0.1$  であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油。

【請求項 5】

$^{13}C$ -NMR 分析法により得られる、前記カルボン酸の構成炭素に占める 3 級炭素の割合が 2 質量% 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油。

【請求項 6】

40 における動粘度が  $80 \text{ mm}^2 / \text{s}$  以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油。 10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油を含有することを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油。

【請求項 8】

下記 (1) 及び (2) の条件を満たすカルボン酸と多価アルコールとの完全エステルを含有することを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油。

(1) 前記カルボン酸に占める炭素数 14 ~ 22 の分岐鎖型脂肪酸の割合  $M_{A1}$  (単位: モル%) と、前記カルボン酸に占める炭素数 5 ~ 12 の脂肪酸の割合  $M_B$  (単位: モル%) の合計  $M_{A1} + M_B$  が  $78.2 \sim 87.2$  モル% である。

(2) 前記カルボン酸に占める炭素数 14 ~ 22 の分岐鎖型脂肪酸の割合  $M_{A1}$  (単位: モル%) と、前記カルボン酸に占める炭素数 5 ~ 12 の脂肪酸の割合  $M_B$  (単位: モル%) との比  $M_{A1} / M_B$  が  $40 / 60 \sim 99.9 / 0.1$  である。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二酸化炭素 (炭酸ガス、 $CO_2$ ) 冷媒が用いられる冷凍空調機器に使用される冷凍機油及び該冷凍機油に使用される基油に関する。

【背景技術】

【0002】

近年のオゾン層破壊の問題から、従来冷凍機器の冷媒として使用されてきた CFC (クロロフルオロカーボン) 及び HCFC (ハイドロクロロフルオロカーボン) が規制の対象となり、これらに代わって HFC (ハイドロフルオロカーボン) が冷媒として使用されつつある。しかしながら、このような HFC 冷媒においても、地球温暖化能が高いなどの問題があり、これらのフロン系冷媒に代わる代替冷媒として自然系冷媒の使用が検討されている。中でも二酸化炭素冷媒は環境に対して無害であり安全性の点で優れている上、オイルや機械材料との適合性や入手性のなどの利点を有しており、従来から冷凍機などの冷媒として使用されてきたものである。また近年、開放型圧縮機あるいは密閉型電動圧縮機を用いたカーエアコン用の冷媒として、その適用が検討されている。 30

【0003】

二酸化炭素冷媒用の冷凍機油としては、下記特許文献 1 に、エステル系基油を含有する冷凍機油が開示されている。 40

【特許文献 1】特開 2000 - 104084 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、上記従来のエステル系基油を用いた従来の冷凍機油の場合、二酸化炭素冷媒の共存下での潤滑性が必ずしも十分とはいえないため、二酸化炭素に対する相溶性は良好であるが、二酸化炭素の溶解時の粘度 (以下、場合により「溶解粘度」という。) の低下が大きく、冷凍機器の潤滑に必要な粘度を十分に保持することができない。

【0005】

なお、冷凍機油の潤滑性を維持する方法としては、基油の粘度を高くして油膜厚さを保持することが考えられるが、この方法では、高粘度基油を使用することによるハンドリング性の低下や攪拌効率の低下などが問題となる。

【 0 0 0 6 】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、二酸化炭素冷媒と共に用いた場合に、安定性及び電気絶縁性に優れ、かつ冷媒との適度な相溶性を有し、さらに基油の粘度を増加せずとも十分な潤滑性を示す二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油及び二酸化炭素冷媒用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】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記目的を達成するために、まず、上記課題の中でも特に達成が困難であると考えられる二酸化炭素冷媒の共存下でのエステル系冷凍機油の潤滑性の改善について検討した。その結果、かかる潤滑性は単に基油を高粘度化したり溶解粘度の低下を抑制したりしただけでは必ずしも十分に改善されないこと、及び、カルボン酸と多価アルコールとのエステルにおけるカルボン酸組成が二酸化炭素冷媒の共存下での潤滑性についての重要な決定因子であることが判明した。そして、かかる知見に基づいて更に検討を重ねた結果、本発明者らは、エステルの構成カルボン酸として特定のカルボン酸組成を有するカルボン酸を、構成アルコールとして多価アルコールを、それぞれ用いることによって上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、下記(1)及び(2)の条件を満たすカルボン酸と多価アルコールとの完全エステル(以下、「本発明にかかるポリオールエステル」ともいう。)を含有することを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油(以下、「本発明の基油」ともいう。)を提供する。

(1) 前記カルボン酸に占める炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸の割合 $M_{A1}$ (単位:モル%)と、前記カルボン酸に占める炭素数5~12の脂肪酸の割合 $M_B$ (単位:モル%)の合計 $M_{A1} + M_B$ が78.2~87.2モル%である。

(2) 前記カルボン酸に占める炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸の割合 $M_{A1}$ (単位:モル%)と、前記カルボン酸に占める炭素数5~12の脂肪酸の割合 $M_B$ (単位:モル%)との比 $M_{A1} / M_B$ が40/60~99.9/0.1である。

【 0 0 0 9 】

本発明にかかるポリオールエステルにおいては、その構成アルコールである多価アルコールが4~6個の水酸基を有することが好ましい。

【 0 0 1 0 】

また、本発明にかかるポリオールエステルを構成するカルボン酸(以下、「構成カルボン酸」ともいう。)中、炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸に占める炭素数16~18の分岐鎖型脂肪酸の割合が70~100モル%であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、本発明にかかるポリオールエステルの構成カルボン酸中、炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸に占める炭素数18の分岐鎖型脂肪酸の割合が60~100モル%であり、構成カルボン酸に占める炭素数18の分岐鎖型脂肪酸の割合 $M_{A2}$ (単位:モル%)と、構成カルボン酸に占める炭素数5~12の脂肪酸の割合 $M_B$ (単位:モル%)との比 $M_{A2} / M_B$ が50/50~99.9/0.1であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の基油においては、 $^{13}C$ -NMR分析法により得られる、完全エステル(本発明にかかるポリオールエステル)を構成するカルボン酸の構成炭素に占める3級炭素の割合が2質量%以上であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の基油の40における動粘度は $80 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 4 】

また、本発明は、上記本発明の基油を含有することを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油（以下、「本発明の冷凍機油」ともいう。）を提供する。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の冷凍機油は、上記（１）及び（２）の条件を満たすカルボン酸と多価アルコールとの完全エステル（本発明にかかるポリオールエステル）を含有することを特徴としてもよい。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 6 】

以上の通り、本発明によれば、二酸化炭素冷媒と共に用いた場合に、安定性及び電気絶縁性に優れ、かつ冷媒との適度な相溶性を有し、さらに基油の粘度を増加せずとも十分な潤滑性を示す二酸化炭素冷媒用冷凍機油用基油及び二酸化炭素冷媒用冷凍機油を提供することが可能となる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 7 】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

## 【 0 0 1 8 】

本発明の基油及び本発明の冷凍機油の物性、これらに含まれる本発明にかかるポリオールエステル、本発明にかかるポリオールエステル以外の基油及び添加剤の具体的態様及び好適態様並びにそれらの配合形態は共通する。そこで、以下では、特に断らない限り、本発明の冷凍機油についての説明は、本発明の冷凍機油を本発明の基油に置き換えてもそのまま成立する。

## 【 0 0 1 9 】

なお、本発明の冷凍機油は、本発明の基油を含有することで、本発明にかかるポリオールエステルを含有するが、本発明の冷凍機油が本発明にかかるポリオールエステル以外の成分を含有するものである場合には、予め当該成分を含有する本発明の基油を用いて本発明の冷凍機油を調製してもよく、あるいは、当該成分を本発明の基油とは別に添加して本発明の冷凍機油を調製してもよい。例えば、本発明の冷凍機油は本発明にかかるポリオールエステル以外の基油を含有する場合があるが、本発明にかかるポリオールエステル以外の基油は、予め本発明の基油に含有させておいてもよく、あるいは、本発明の冷凍機油の調製の際に本発明にかかるポリオールエステルを含有しない基油（以下、便宜的に「第２の基油」ともいう。）として別途添加してもよい。同様に、本発明の冷凍機油は各種添加剤を含有することができるが、当該添加剤は、予め本発明の基油又は第２の基油に含有させておいてもよく、あるいは、本発明の冷凍機油の調製の際に本発明の冷凍機油又は第２の基油とは別に添加してもよい。さらに、本発明の基油及び本発明の冷凍機油において、本発明にかかるポリオールエステル以外の成分が、本発明の基油、第２の基油又は添加剤のいずれに由来するものであるかについては特に制限されない。

## 【 0 0 2 0 】

本発明にかかるポリオールエステルは、下記（１）及び（２）の条件を満たすカルボン酸と多価アルコールとの完全エステルである。

（１）前記カルボン酸に占める炭素数 14 ~ 22 の分岐鎖型脂肪酸の割合  $M_{A1}$ （単位：モル％）と、前記カルボン酸に占める炭素数 5 ~ 12 の脂肪酸の割合  $M_B$ （単位：モル％）の合計  $M_{A1} + M_B$  が 90 ~ 100 モル％である。

（２）前記カルボン酸に占める炭素数 14 ~ 22 の分岐鎖型脂肪酸の割合  $M_{A1}$ （単位：モル％）と、前記カルボン酸に占める炭素数 5 ~ 12 の脂肪酸の割合  $M_B$ （単位：モル％）との比  $M_{A1} / M_B$  が 40 / 60 ~ 99.9 / 0.1 である。

## 【 0 0 2 1 】

上記（１）に関し、 $M_{A1} + M_B$  は、二酸化炭素冷媒の共存下での流動性及び潤滑性を好適に確保する観点から、前述の通り 90 ~ 100 モル％であることが必要であり、好ましくは 95 ~ 100 モル％、より好ましくは 98 ~ 100 モル％である。

## 【 0 0 2 2 】

また、上記(2)に関し、 $M_{A1} / M_B$ は、前述の通り40/60～99.9/0.1であることが必要であり、好ましくは50/50～99.9/0.1、より好ましくは60/40～99.9/0.1である。 $M_{A1} / M_B$ が40/60未満であると二酸化炭素冷媒の共存下での潤滑性が不十分となり、また、99.9/0.1を超えると二酸化炭素冷媒の共存下での流動性が不十分となる。

## 【 0 0 2 3 】

ここで、二酸化炭素冷媒の共存下での流動性と潤滑性とをより高水準で両立できることから、炭素数14～22の分岐鎖型脂肪酸に占める炭素数16～18の分岐鎖型脂肪酸の割合は、好ましくは70～100モル%であり、より好ましくは80～100モル%であり、更に好ましくは90～100モル%である。更にこの場合、構成カルボン酸に占める炭素数16～18の分岐鎖型脂肪酸の割合 $M_{A3}$ (単位：モル%)と、構成カルボン酸に占める炭素数5～12の脂肪酸の割合 $M_B$ (単位：モル%)との比 $M_{A3} / M_B$ は、好ましくは40/60～99.9/0.1であり、より好ましくは50/50～99.9/0.1、更に好ましくは60/40～99.9/0.1である。 $M_{A3} / M_B$ が40/60未満であると二酸化炭素冷媒の共存下での潤滑性が不十分となる傾向にあり、また、99.9/0.1を超えると冷媒相溶性が不十分となる傾向にある。

## 【 0 0 2 4 】

また、二酸化炭素冷媒の共存下での流動性と潤滑性とをより高水準で両立できることから、前記炭素数14～22の分岐鎖型脂肪酸に占める炭素数18の分岐鎖型脂肪酸の割合は、好ましくは60～100モル%であり、より好ましくは70～100モル%であり、更に好ましくは80～100モル%であり、特に好ましくは90～100モル%である。更にこの場合、構成カルボン酸に占める炭素数18の分岐鎖型脂肪酸の割合 $M_{A2}$ (単位：モル%)と、構成カルボン酸に占める炭素数5～12の脂肪酸の割合 $M_B$ (単位：モル%)との比 $M_{A2} / M_B$ は、好ましくは50/50～99.9/0.1であり、より好ましくは60/40～99.9/0.1、更に好ましくは70/30～99.9/0.1である。 $M_{A2} / M_B$ が50/50未満であると二酸化炭素冷媒の共存下での潤滑性が不十分となる傾向にあり、また、99.9/0.1を超えると二酸化炭素冷媒の共存下での流動性が不十分となる傾向にある。

## 【 0 0 2 5 】

炭素数14～22の分岐鎖型脂肪酸としては、好ましくは分岐鎖型テトラデカン酸、分岐鎖型ペンタデカン酸、分岐鎖型ヘキサデカン酸、分岐鎖型ヘプタデカン酸、分岐鎖型オクタデカン酸、分岐鎖型ノナデカン酸、分岐鎖型イコサン酸、分岐鎖型ヘンイコサン酸、分岐鎖型ドコサン酸であり；より好ましくは分岐鎖型テトラデカン酸、分岐鎖型ヘキサデカン酸、分岐鎖型オクタデカン酸、分岐鎖型イコサン酸であり；更に好ましくは分岐鎖型テトラデカン酸、分岐鎖型ヘキサデカン酸、分岐鎖型オクタデカン酸である。

## 【 0 0 2 6 】

また、炭素数5～12の脂肪酸としては、好ましくは直鎖型又は分岐鎖型ペンタン酸、直鎖型又は分岐鎖型ヘキサン酸、直鎖型又は分岐鎖型ヘプタン酸、直鎖型又は分岐鎖型オクタン酸、直鎖型又は分岐鎖型ノナン酸、直鎖型又は分岐鎖型デカン酸、直鎖型又は分岐鎖型ウンデカン酸、直鎖型又は分岐鎖型ドデカン酸であり；より好ましくは直鎖型ペンタン酸、直鎖型ヘプタン酸、直鎖型又は分岐鎖型オクタン酸、直鎖型又は分岐鎖型ノナン酸、直鎖型デカン酸又は直鎖型ドデカン酸であり；さらに好ましくは直鎖型ヘプタン酸、直鎖型又は分岐鎖型オクタン酸、直鎖型又は分岐鎖型ノナン酸である。

## 【 0 0 2 7 】

本発明にかかるポリオールエステルの構成カルボン酸は、上記(1)及び(2)の条件を満たす限りにおいて、炭素数14～22の分岐鎖型脂肪酸及び炭素数5～12の脂肪酸以外のカルボン酸を含んでもよい。炭素数14～22の分岐鎖型脂肪酸及び炭素数5～12の脂肪酸以外のカルボン酸としては、例えば、炭素数14～22の直鎖型脂肪酸及び炭素数23又は24の直鎖型又は分岐鎖型脂肪酸、更には芳香族モノカルボン酸等が挙

10

20

30

40

50

げられる。本発明にかかるポリオールエステルの構成カルボン酸としては、1価カルボン酸が好ましい。

【0028】

本発明にかかるポリオールエステルにおいては、その構成カルボン酸の構成炭素に占める3級炭素の割合が2質量%以上であることが好ましく、2~15質量%であることがより好ましく、2.5~12質量%であることがさらに好ましい。上記3級炭素の割合は<sup>13</sup>C-NMR分析法により、全炭素の共鳴スペクトルの積分値に対する3級炭素の共鳴スペクトルの積分値の割合として求めることができる。

【0029】

また、本発明にかかるポリオールエステルを構成する多価アルコールとしては、水酸基を2~6個有する多価アルコールが好ましく用いられる。二酸化炭素冷媒の共存下で非常に高水準の潤滑性を得る観点からは、水酸基を4~6個有する多価アルコールを用いることが好ましい。また、エネルギー効率等の観点から、二酸化炭素冷媒用冷凍機油の低粘度化が求められる場合があるが、本発明にかかるポリオールエステルを構成する多価アルコールとして水酸基を2個又は3個有する多価アルコールを用いると、二酸化炭素冷媒の共存下での潤滑性と低粘度化とを高水準で両立することができる。

【0030】

4~6価の多価アルコールとしては、具体的には例えば、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)、トリ-(ペンタエリスリトール)、ポリグリセリン(グリセリンの2~3量体)、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトールなどの多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロピオースなどが挙げられる。これらの中でも、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)、トリ-(ペンタエリスリトール)などのヒンダードアルコールが好ましい。

【0031】

本発明にかかるポリオールエステルとしては、より加水分解安定性に優れることから、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)、トリ-(ペンタエリスリトール)などのヒンダードアルコールの完全エステルがより好ましく、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ペンタエリスリトール及びジ-(ペンタエリスリトール)の完全エステルが最も好ましい。

【0032】

本発明にかかるポリオールエステルは、単一の構造のポリオールエステルの1種からなるものであっても良く、構造の異なる2種以上のポリオールエステルの混合物であっても良い。

【0033】

また、本発明にかかるポリオールエステルは、1種のカルボン酸と1種の多価アルコールとの完全エステル、2種以上のカルボン酸と1種の多価アルコールとの完全エステル、1種のカルボン酸と2種以上の多価アルコールとの完全エステル、2種以上のカルボン酸と2種以上の多価アルコールとの完全エステルのいずれであってもよい。2種以上のカルボン酸を用いたポリオールエステル、特に完全エステル分子中に2種以上のカルボン酸を含んで構成される本発明にかかるポリオールエステルは、低温特性や冷媒との相溶性に優れる。

【0034】

なお、本発明にかかるポリオールエステルは多価アルコールの全ての水酸基がエステル化された完全エステルであるが、本発明の基油及び本発明の冷凍機油のそれぞれは、本発明にかかるポリオールエステルによる優れた効果が損なわれない限りにおいて、上記(1

10

20

30

40

50

)及び(2)の条件を満たすカルボン酸と多価アルコールとの部分エステルを含有してもよい。

【0035】

ここで、部分エステルとは、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ポリオールエステルを意味する。前記の部分エステルは、本発明にかかるポリオールエステルを合成する際に副生成物としても存在する。合成して得られた本発明にかかるポリオールエステルの純度は、合成物の水酸基価で規定され、水酸基価が20mg KOH/g以下が好ましく、10mg KOH/g以下がより好ましく、5mg KOH/g以下がさらに好ましい。

【0036】

本発明にかかるポリオールエステルの40における動粘度は、このポリオールエステルで二酸化炭素冷媒用の冷凍機油を構成した場合に適度な潤滑性を付与する観点から、好ましくは80mm<sup>2</sup>/s以上であり、より好ましくは80~1000mm<sup>2</sup>/s、更に好ましくは80~500mm<sup>2</sup>/s、一層好ましくは80~400mm<sup>2</sup>/s、特に好ましくは100~300mm<sup>2</sup>/s、最も好ましくは100~200mm<sup>2</sup>/sである。

【0037】

本発明の基油及び本発明の冷凍機油は、本発明にかかるポリオールエステルのみからなるものであってもよいが、当該ポリオールエステル以外の基油をさらに含有してもよい。本発明にかかるポリオールエステル以外の基油としては、鉱油、オレフィン重合体、ナフタレン化合物、アルキルベンゼン等の炭化水素系油、並びに本発明にかかるポリオールエステル以外のエステル系基油(モノエステル、アルキル芳香族エステル等)、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテルなどの酸素を含有する合成油を併用して用いても良い。酸素を含有する合成油としては、上記の中でも本発明にかかるポリオールエステル以外のエステル系基油、ポリグリコール、ポリビニルエーテルが好ましく用いられる。

【0038】

本発明の冷凍機油において、本発明にかかるポリオールエステルの含有量は特に制限されないが、潤滑性、冷媒相溶性、熱・化学安定性、電気絶縁性等の各種性能により優れる点から、冷凍機油全量基準で、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。また、本発明の基油における本発明にかかるポリオールエステルの含有量は、当該基油を冷凍機油に用いた場合に本発明にかかるポリオールエステルの冷凍機油全量を基準とした含有量が上記条件を満たすように選定することが好ましい。

【0039】

また、本発明の冷凍機油は、本発明の基油を含有するものであり、該基油には本発明にかかるポリオールエステルが含まれるため添加剤未添加の状態でも好適に用いることができるが、必要に応じて各種添加剤を配合した形で使用することもできる。

【0040】

本発明の冷凍機油の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、チオリン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル及び亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

【0041】

具体的には例えば、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリベンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、ト

10

20

30

40

50

リフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。

【0042】

酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェートなどが挙げられる。

10

【0043】

チオリン酸エステルとしては、トリブチルホスフォロチオネート、トリペンチルホスフォロチオネート、トリヘキシルホスフォロチオネート、トリヘプチルホスフォロチオネート、トリオクチルホスフォロチオネート、トリニルホスフォロチオネート、トリデシルホスフォロチオネート、トリウンデシルホスフォロチオネート、トリドデシルホスフォロチオネート、トリトリデシルホスフォロチオネート、トリテトラデシルホスフォロチオネート、トリペンタデシルホスフォロチオネート、トリヘキサデシルホスフォロチオネート、トリヘプタデシルホスフォロチオネート、トリオクタデシルホスフォロチオネート、トリオレイルホスフォロチオネート、トリフェニルホスフォロチオネート、トリクレジルホスフォロチオネート、トリキシレニルホスフォロチオネート、クレジルジフェニルホスフォロチオネート、キシレニルジフェニルホスフォロチオネートなどが挙げられる。

20

【0044】

酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミンなどのアミンとの塩が挙げられる。

30

【0045】

塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス[ジ(クロロアルキル)]ホスフェートなどが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイトなどが挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

40

50



## 【 0 0 4 6 】

本発明の冷凍機油が上記リン化合物を含有する場合、リン化合物の含有量は特に制限されないが、冷凍機油全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で、0.01～5.0質量%であることが好ましく、0.02～3.0質量%であることがより好ましい。なお、上記リン化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 4 7 】

また、本発明の冷凍機油は、その安定性をさらに改良するために、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、アルキル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、アリルオキシラン化合物、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及びエポキシ化植物油から選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を含有することができる。

10

## 【 0 0 4 8 】

フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルなどが好ましいものとして例示できる。

20

## 【 0 0 4 9 】

アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

30

## 【 0 0 5 0 】

グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエステル、アルキルグリシジルエステル、アルケニルグリシジルエステルなどが挙げられ、好ましいものとしては、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレートなどが例示できる。

## 【 0 0 5 1 】

アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキル-1,2-エポキシスチレンなどが例示できる。

## 【 0 0 5 2 】

アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシペンタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシヘプタデカン、1,1,2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1,2-エポキシイコサンなどが例示できる。

40

## 【 0 0 5 3 】

脂環式エポキシ化合物としては、具体的には、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ア

50

ジペート、エキソ - 2 , 3 - エポキシノルボルナン、ビス ( 3 , 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル ) アジペート、2 - ( 7 - オキサビシクロ [ 4 . 1 . 0 ] ヘプト - 3 - イル ) - スピロ ( 1 , 3 - ジオキサン - 5 , 3 ' - [ 7 ] オキサビシクロ [ 4 . 1 . 0 ] ヘプタン、4 - ( 1 ' - メチルエポキシエチル ) - 1 , 2 - エポキシ - 2 - メチルシクロヘキサン、4 - エポキシエチル - 1 , 2 - エポキシシクロヘキサンなどが例示できる。

【 0 0 5 4 】

エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数 1 2 ~ 2 0 の脂肪酸と炭素数 1 ~ 8 のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

10

【 0 0 5 5 】

エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

【 0 0 5 6 】

これらのエポキシ化合物の中でも好ましいものは、フェニル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、脂環式エポキシ化合物及びエポキシ化脂肪酸モノエステルである。中でもフェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物及びグリシジルエステル型エポキシ化合物がより好ましく、フェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエステルもしくはこれらの混合物が特に好ましい。

20

【 0 0 5 7 】

本発明の冷凍機油が上記エポキシ化合物を含有する場合、エポキシ化合物の含有量は特に制限されないが、冷凍機油全量基準で、0 . 1 ~ 5 . 0 質量%であることが好ましく、0 . 2 ~ 2 . 0 質量%であることがより好ましい。なお、上記エポキシ化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 8 】

さらに、本発明の冷凍機油は、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤を含有することができる。かかる添加剤としては、例えばジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール、ビスフェノール A 等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル - ナフチルアミン、N , N - ジ ( 2 - ナフチル ) - p - フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛などの摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの添加剤の含有量は特に制限されないが、冷凍機油全量基準で、好ましくは 1 0 質量%以下、より好ましくは 5 質量%以下である。

30

【 0 0 5 9 】

本発明の冷凍機油の 4 0 における動粘度は、好ましくは  $8 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$  以上、より好ましくは  $8 0 \sim 1 0 0 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、更に好ましくは  $8 0 \sim 5 0 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、一層好ましくは  $8 0 \sim 4 0 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、特に好ましくは  $1 0 0 \sim 3 0 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、最も好ましくは  $1 0 0 \sim 2 0 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$  である。また、1 0 0 における動粘度は好ましくは  $1 \sim 1 0 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、より好ましくは  $5 \sim 5 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$  とすることができる。

40

【 0 0 6 0 】

また、本発明の冷凍機油の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは  $0 . 0 1 \text{ T} \cdot \text{cm}$  以上、より好ましくは  $0 . 1 \text{ T} \cdot \text{cm}$  以上、最も好ましくは  $1 . 0 \text{ T} \cdot \text{cm}$  以上とすることができる。特に、密閉型の冷凍機用に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、本発明において、体積抵抗率とは、J I S C 2 1 0 1 「電気絶縁油試験方法」に基づいて測定した 2 5 での値を意味する。

50

## 【 0 0 6 1 】

また、本発明の冷凍機油の水分含有量は特に限定されないが、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、最も好ましくは50ppm以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、油の安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

## 【 0 0 6 2 】

また、本発明の冷凍機油の酸価は特に限定されないが、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食を防止するため、及び本発明の冷凍機油に含有されるエステル油の分解を防止するため、好ましくは0.1mg KOH/g以下、より好ましくは0.05mg KOH/g以下とすることができる。なお、本発明において、酸価とは、JIS K 2501  
「石油製品及び潤滑油 - 中和価試験方法」に基づいて測定した酸価を意味する。

10

## 【 0 0 6 3 】

また、本発明の冷凍機油の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油の安定性を高めスラッジ等の発生を抑制するため、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272  
「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に基づいて測定した灰分の値を意味する。

## 【 0 0 6 4 】

本発明の冷凍機油は、二酸化炭素冷媒と共に用いられる場合にその優れた効果を発揮するものであるが、使用される冷媒は、二酸化炭素冷媒単独であってもよく、あるいは二酸化炭素冷媒と他の冷媒との混合冷媒であってもよい。他の冷媒としては、HFC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、ジメチルエーテル、アンモニア、炭化水素などが挙げられる。

20

## 【 0 0 6 5 】

HFC冷媒としては、炭素数1~3、好ましくは1~2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン(HFC-32)、トリフルオロメタン(HFC-23)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)などのHFC、又はこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばHFC-32単独；HFC-23単独；HFC-134a単独；HFC-125単独；HFC-134a/HFC-32=60~80質量%/40~20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=40~70質量%/60~30質量%の混合物；HFC-125/HFC-143a=40~60質量%/60~40質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量%/30質量%/10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40~70質量%/15~35質量%/5~40質量%の混合物；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=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、HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=60/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=50/50質量%の混合物(R410A)；HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物(R410B)；HFC-125/HFC-143a=50/50質量%の混合物(R507C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物(R407C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60質量%の混合物(R407E)；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52質量%の混合物(R404A)などが挙げられる。

30

40

## 【 0 0 6 6 】

50

含フッ素エーテル系冷媒としては、具体的には、HFE - 134p、HFE - 245mc、HFE - 236mf、HFE - 236me、HFE - 338mcf、HFE - 365mcf、HFE - 245mf、HFE - 347mmy、HFE - 347mcc、HFE - 125、HFE - 143m、HFE - 227meなどが挙げられる。

【0067】

また、炭化水素冷媒としては、25、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1～5、好ましくは1～4のアルカン、シクロアルカン、アルケン又はこれらの混合物である。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、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン又はこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタン又はこれらの混合物が好ましい。

10

【0068】

二酸化炭素冷媒とHFC冷媒、含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル、アンモニアとの混合比は特に制限されないが、二酸化炭素冷媒と併用する冷媒の合計量は、二酸化炭素100質量部に対して、好ましくは1～200質量部、より好ましくは10～100質量部である。好適な態様としては、二酸化炭素冷媒とハイドロフルオロカーボン及び/又は炭化水素とを、二酸化炭素100質量部に対してハイドロフルオロカーボンと炭化水素の合計量として好ましくは1～200質量部、より好ましくは10～100質量部を配合した混合冷媒が挙げられる。

【0069】

20

本発明の冷凍機油は、通常、冷凍空調機器においては上述したような二酸化炭素を含有する冷媒と混合された冷凍機用流体組成物の形で存在している。この組成物における冷凍機油と冷媒との配合割合は特に制限されないが、冷媒100質量部に対して冷凍機油が好ましくは1～500質量部、より好ましくは2～400質量部である。

【0070】

本発明の冷凍機油は、その優れた電気特性や低い吸湿性から、往復動式や回転式の密閉型圧縮機を有するルームエアコン、パッケージエアコン及び冷蔵庫に好ましく用いられる。また、本発明の冷凍機油は、自動車用エアコンや除湿機、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却装置等に好ましく用いられる。さらに、本発明の冷凍機油は、遠心式の圧縮機を有するものにも好ましく用いられる。

30

【実施例】

【0071】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0072】

[カルボン酸A、Bの組成]

以下の実施例で用いたカルボン酸A(イソステアリン酸873、油化産業 コグニス社製)及びカルボン酸B(PRISORINE 3501、ユニケマ社製)の酸組成を表1に示す。

【0073】

40

【表 1】

	脂肪酸の炭素数	カルボン酸 A		カルボン酸 B	
		直鎖型脂肪酸	分岐鎖型脂肪酸	直鎖型脂肪酸	分岐鎖型脂肪酸
脂肪酸組成, モル%	12	1.4	0.0	0.0	0.0
	14	2.0	0.2	1.2	1.2
	15	0.7	0.0	0.0	0.0
	16	6.8	4.6	6.6	7.7
	18	3.0	74.1	2.5	65.4
	19	0.0	0.0	2.2	0.0
	20	0.0	0.0	0.5	0.0
	22	0.0	0.0	0.0	0.0
小計, モル%		13.9	78.9	13.0	74.3
		92.8		87.3	
その他のカルボン酸 (炭素数 12~20 の 芳香族モノカルボン酸), モル%		7.2		12.7	

10

20

## 【0074】

[ 実施例 1 ~ 34、比較例 1 ~ 39、参考例 1、2 ]

実施例 1 ~ 34、比較例 1 ~ 39 及び参考例 1、2 においては、それぞれ表 2 ~ 6 に示すカルボン酸とアルコールとの完全エステルからなる基油を調製した。得られた基油の 40 及び 100 における動粘度を表 2 ~ 6 に併せて示す。

## 【0075】

なお、表 2 ~ 6 中、「アルコール」の欄の「PET」はペンタエリスリトールを、「DiPET」はジペンタエリスリトールを、「混合」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物（混合比：85 / 15（モル比））を、それぞれ意味する。また、表 2 ~ 6 中、「カルボン酸組成」の欄においては、炭素数 m の直鎖型脂肪酸を nCm 酸、炭素数 m の分岐鎖型脂肪酸を iCm 酸として示している。例えば、「nC5 酸」は炭素数 5 の直鎖型脂肪酸を意味し、「iC14 酸」は炭素数 14 の分岐鎖型脂肪酸を意味する。また、同欄中、「2EH 酸」は 2 - エチルヘキサン酸を意味する。

30

## 【0076】

次に、実施例 1 ~ 34、比較例 1 ~ 39 及び参考例 1、2 で得られた基油を冷凍機油として用い、以下に示す評価試験を実施した。

## 【0077】

（冷媒相溶性）

JIS - K - 2211「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に基づいて、二酸化炭素冷媒 2 g に対して冷凍機油を 2 g 配合し、二酸化炭素冷媒と冷凍機油とが 0 において相互に溶解しているかを観察し、「相溶」、「白濁」、「分離」として評価した。得られた結果を表 2 ~ 表 6 に示す。

40

## 【0078】

（冷媒溶解粘度）

図 1 に示す装置は、粘度計 1、圧力計 2、熱電対 3 及び攪拌子 4 を備える圧力容器 5（ステンレス製、内容積：200 ml）と、圧力容器 5 内の温度を制御するための恒温槽 6 と、バルブを備えており流路 7 を介して圧力容器 5 と接続されたサンプリングポンペ 8 とを備えている。なお、サンプリングポンペ 8 と流路 7 とは脱着可能であり、サンプリングポンペ 8 は、測定に際し、真空脱気した後、あるいは二酸化炭素冷媒と冷凍機油との混合

50

物を秤取した後でその重量を測定することが可能となっている。また、熱電対3及び恒温槽6はそれぞれ温度制御手段（図示せず）と電氣的に接続されており、熱電対3から温度制御手段に試料油（又は二酸化炭素冷媒と冷凍機油との混合物）の温度に関するデータ信号が送られるとともに、温度制御手段から恒温槽6に制御信号が送られて、冷凍機油又は混合物の温度を制御することが可能となっている。さらに、粘度計1は情報処理装置（図示せず）と電氣的に接続されており、圧力容器5内の液体の粘度に関する測定データが粘度計1から情報処理装置に送られて、所定の条件下での粘度を測定することが可能となっている。

**【0079】**

本試験においては、先ず、圧力容器5内に冷凍機油100gを入れて容器内を真空脱気した後、二酸化炭素冷媒を導入し、二酸化炭素冷媒と冷凍機油との混合物を攪拌子4で攪拌しかつ冷媒を抜きながら40で5MPaになるよう調整した。安定させた後、二酸化炭素冷媒と冷凍機油との混合物の粘度を測定した。得られた40における冷媒溶解粘度の測定結果を表2～6に示す。

10

**【0080】**

（電気絶縁性（体積抵抗率））

JIS-C-2101「電気絶縁油試験方法」に基づいて、25における冷凍機油の体積抵抗率を測定した。得られた結果を表2～6に示す。

**【0081】**

（熱安定性（酸価））

オートクレーブ中に、冷凍機油90gと二酸化炭素冷媒10gと触媒（鉄、銅、アルミの各線）を封入した後、200に加熱して2週間保持した。2週間後の冷凍機油について酸価を測定した。得られた結果を表2～6に示す。

20

**【0082】**

（潤滑性（摩耗量））

ASTM D 2670“FALEXWEAR TEST”に基づいて、冷凍機油の温度100の条件下で、慣らし運転を1501b荷重の下に1分間行った。次いで、二酸化炭素冷媒10L/hを吹き込みながら、2501b荷重の下に2時間試験機を運転し、試験後のテストジャーナル（ピン）の摩耗量を測定した。得られた結果を表2～6に示す。

**【0083】**

30

【表 2】

		実施例																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
アルコール		PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	
基油組成	A	65	85			65	85			65	85			65	65	65				
	B			65	85			65	85			55	85				65	65	65	
	nC5酸	35	15											20			10			
	nC7酸			35	15									15			10	10		
	nC8酸					35	15								15			10	10	
	nC9酸																			
	nC10酸														20				15	
	nC12酸								35	15										10
	iC7酸										35	15								
	2EtH酸												45	15			15			
iC9酸																20	15			
全カルボン酸中の炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸の割合 (mol%)		51.3	67.1	48.3	63.2	51.3	67.1	48.3	63.2	51.3	67.1	40.9	63.2	51.3	51.3	51.3	48.3	48.3	48.3	
構成カルボン酸の構成元素に占める3級炭素の割合 (質量%)		3.7	4.2	3.4	3.9	3.5	4.1	3.1	3.7	6.4	5.2	6.7	4.9	3.6	3.4	6.1	4.3	4.5	3.2	
40°Cにおける動粘度	mm <sup>2</sup> /s	85.6	118	85.9	118	87.1	118	93.5	121	92.3	121	92.1	126	85.9	91.0	119	93.5	94.8	93.4	
100°Cにおける動粘度	mm <sup>2</sup> /s	13.0	14.8	13.1	14.3	13.4	14.3	15.0	16.0	13.0	13.9	11.8	13.0	13.4	14.2	16.6	15.1	14.0	14.4	
流動点	°C	-47.5	-42.5	-40.0	-37.5	-40.0	-37.5	-40.0	-37.5	-45.0	-40.0	-42.5	-40.0	-45.0	-40.0	-42.5	-45.0	-42.5	-40.0	
冷媒相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	
冷媒溶解粘度	mm <sup>2</sup> /s	7.1	8.9	7.2	9.0	7.3	9.1	7.9	9.2	6.8	8.6	7.9	9.2	7.3	7.6	7.9	7.7	7.5	7.5	
電気絶縁性(体積抵抗率)	TΩ·m	5.6	7.2	6.5	5.7	7.3	4.9	4.3	5.3	5.6	6.7	5.9	5.8	6.2	7.1	5.9	4.8	5.2	3.9	
熱安定性(全酸価)	mgKOH/g	0.39	0.34	0.41	0.38	0.37	0.36	0.33	0.41	0.36	0.44	0.28	0.47	0.44	0.27	0.44	0.51	0.34	0.32	
潤滑性(磨耗量)	mg	17	18	19	16	17	17	19	17	19	16	15	15	16	15	17	18	16	15	

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

【表 3】

		実施例																
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
		DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	混合	
基油組成	アルコール	65	85			65	85			65	85			65	85			
	A			65	85			55	85					65	85			
	B																	
	nC5酸																	
	nC7酸	35	15									15		20	10			
	nC8酸			35	15							20			10			
	nC9酸																	
	nC10酸																	
	nC12酸																	
	iC7酸					35	15											
	2EH酸								45	15				15		15	35	15
	iC9酸										35	15		20	15			
	全カルボン酸中の炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸の割合 (mol%)	51.3	67.1	48.3	63.2	51.3	67.1	40.9	63.2	51.3	67.1	51.3	51.3	51.3	48.3	48.3	51.3	67.1
	構成カルボン酸の構成元素に占める3級炭素の割合 (質量%)	3.5	4.1	3.3	3.9	6.4	5.2	6.6	4.5	6.0	5.0	5.0	3.5	6.1	4.3	4.5	6.2	5.1
40°Cにおける動粘度	mm <sup>2</sup> /s	180	227	181	227	202	238	222	248	273	287	180	259	220	198	134	158	
100°Cにおける動粘度	mm <sup>2</sup> /s	26.2	22.2	26.2	26.7	26.7	23.3	23.5	24.6	28.8	28.4	22.3	26.6	24.7	23.2	16.4	19.2	
流動点	°C	-20.0	-17.5	-17.5	-15.0	-35.0	-25.0	-27.5	-25.0	-17.5	-15.0	-22.5	-32.5	-22.5	-17.5	-35.0	-32.5	
冷媒相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	
冷媒溶解粘度	mm <sup>2</sup> /s	14	17	14	17	15	18	16	19	24	26	13	23	14	14	10	12	
電気絶縁性(体積抵抗率)	TΩ・m	7.5	6.7	7.5	6.9	6.7	6.9	5.8	5.5	6.2	7.1	6.1	6.8	6.4	5.4	5.9	6.8	
熱安定性(全酸価)	mgKOH/g	0.41	0.38	0.43	0.33	0.45	0.38	0.43	0.4	0.42	0.39	0.43	0.43	0.37	0.38	0.45	0.44	
潤滑性(磨耗量)	mg	13	11	15	12	13	11	11	10	9	8	11	10	12	14	13	14	

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40



【表 4】

		比較例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
アルコール		PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
基油組成	A	35	15			35	15			35	15			35	35				
	B			35	15			35	15			45	15				35	35	35
	nC5酸	65	85											35				20	
	nC7酸			65	85									30			20	20	
	nC8酸					65	85								30			20	20
	nC9酸																		
	nC10酸														35				25
	nC12酸								65	85									20
	iC7酸										65	85							
	2EH酸												55	85			30		
iC9酸																35	25		
全カルボン酸中の炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸の割合 (mol%)	27.6	11.8	26.0	11.1	27.6	11.8	26.0	11.1	27.6	11.8	33.4	11.1	27.6	27.6	27.6	26.0	26.0	26.0	
構成カルボン酸の構成元素に占める3級炭素の割合 (質量%)	2.6	1.4	2.3	1.2	2.3	1.1	1.2	0.8	0.8	9.0	11.6	7.4	10.4	2.5	2.2	8.1	4.3	4.5	2.0
40°Cにおける動粘度	mm <sup>2</sup> /s	42.6	19.2	27.9	24.6	48.8	28.2	64.4	47.0	53.9	31.6	81.9	49.3	44.2	54.5	93.2	54.2	55.5	57.7
100°Cにおける動粘度	mm <sup>2</sup> /s	8.41	5.53	6.79	6.38	9.67	7.21	11.6	9.68	9.19	6.61	11.8	8.06	8.67	10.3	12.1	9.45	9.76	10.7
流動点	°C	-52.5	-52.5	-32.5	-30.0	-25.0	-22.5	-25.0	-22.5	-37.5	-40.0	-35.0	-32.5	-47.5	-42.5	-45.0	-47.5	-47.5	-35.0
冷媒相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
冷媒溶解粘度	mm <sup>2</sup> /s	2.9	1.2	2.5	2.5	3.1	2.5	4.2	3.9	3	2.3	4.3	3.6	3.7	3.9	4.5	3.2	3.3	3.8
電気絶縁性(体積抵抗率)	TΩ・m	6.5	5.4	6.7	5.9	6.9	6.2	6.3	5.2	5.1	5.9	4.1	4.9	5.5	5.7	4.7	4.8	5.3	5.9
熱安定性(全酸価)	mgKOH/g	0.45	0.39	0.43	0.48	0.43	0.45	0.44	0.42	0.51	0.47	0.32	0.39	0.37	0.46	0.31	0.49	0.44	0.47
潤滑性(磨耗量)	mg	25	48	37	38	28	33	32	28	32	39	27	29	28	35	26	36	35	28

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

【表 5】

		比較例																
アルコール		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
		DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	DIPET	混合	混合	
		35	15		15	35	15			35	15	35	35			35	15	
基油組成	A			35	15			45	15					35	35			
	B																	
	nC5酸																	
	nC7酸	65	85									30		35	20			
	nC8酸			65	85							35			20			
	nC9酸																	
	nC10酸																	
	nC12酸																	
	iC7酸					65	85											
	2EH酸								55	85				30		25	65	85
iC9酸										65	85		35	30				
全カルボン酸中の炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸の割合 (mol%)	27.6	11.8	26.0	11.1	27.6	11.8	33.4	11.1	27.6	11.8	27.6	27.6	27.6	26.0	26.0	27.6	11.8	
構成カルボン酸の構成元素に占める3級炭素の割合 (質量%)	2.4	1.2	2.2	1.1	5.2	11.6	7.4	10.4	7.8	9.5	2.3	8.1	5.1	4.2	8.4	10.4		
40°Cにおける動粘度	124	78.0	120	79.9	141	104	199	155	319	351	122	249	183	137	89.9	74.6		
100°Cにおける動粘度	17.2	12.7	16.9	13.0	17.4	13.7	21.8	17.1	27.7	27.0	17.1	24.0	20.7	17.7	11.3	9.52		
流動点	-15.0	-12.5	-12.5	-10.0	-37.5	-40.0	-32.5	-35.0	-12.5	-10.0	-15.0	-22.5	-12.5	-17.5	-27.5	-32.5		
冷媒相溶性	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶		
冷媒溶解粘度	6.8	4.1	6.7	4.1	7.1	5.3	8.2	7.5	10	11	6.9	9.5	8	7.3	3.9	3.6		
電気絶縁性(体積抵抗率)	5.4	5.1	6.1	6.4	4.9	5.4	5.8	6.3	7.5	6.2	5.3	5.4	7.5	6.9	4.9	5.3		
熱安定性(全酸価)	0.41	0.4	0.39	0.46	0.41	0.51	0.32	0.43	0.54	0.45	0.42	0.48	0.39	0.39	0.37	0.33		
潤滑性(磨耗量)	19	25	19	28	18	24	19	20	17	18	26	21	21	23	41	38		

## 【 表 6 】

	比較例					参考例	
	35	36	37	38	39	1	2
	PET	PET	PET	PET	DiPET	PET	DiPET
アルコール						100	100
基油組成	カルボン酸組成比 (mol%)						
	A						
	B						
	nC5酸						
	nC7酸						
	nC8酸	100					
	nC9酸		100				
	nC10酸						
	nC12酸						
	iC7酸						
	2EH酸		100			100	
	iC9酸				100		
全カルボン酸中の炭素数14~22の分岐鎖型脂肪酸の割合 (mol%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100	100
構成カルボン酸の構成元素に占める3級炭素の割合 (質量%)	0.0	12.5	0.0	11.1	12.5	4.4	4.2
40°Cにおける動粘度	26.1	44.6	32.9	114	140	153	278
100°Cにおける動粘度	5.60	6.40	6.40	11.5	14.5	18.9	29.5
流動点	-5.0	-5.0	-5.0	-25.0	-40.0	-27.5	-10.0
冷媒相溶性	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
冷媒溶解粘度	2.4	2.5	4	3.5	4.8	20	27
電気絶縁性(体積抵抗率)	5.9	5.6	7.2	6.9	5.9	9.8	8.8
熱安定性(全酸価)	0.35	0.36	0.29	0.42	0.41	0.32	0.35
潤滑性(摩耗量)	29	35	27	32	20	9	8

10

20

30

## 【 0 0 8 8 】

表2~表6に示した結果から明らかなように、実施例1~34の冷凍機油は、二酸化炭素冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、熱安定性、電気絶縁性及び動粘度の全ての性能がバランスよく優れていることがわかる。特に、実施例1~34の冷凍機油は、40における冷媒溶解粘度が同程度である比較例の冷凍機油と比較して、二酸化炭素冷媒の共存下での潤滑性に優れていることがわかる。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 8 9 】

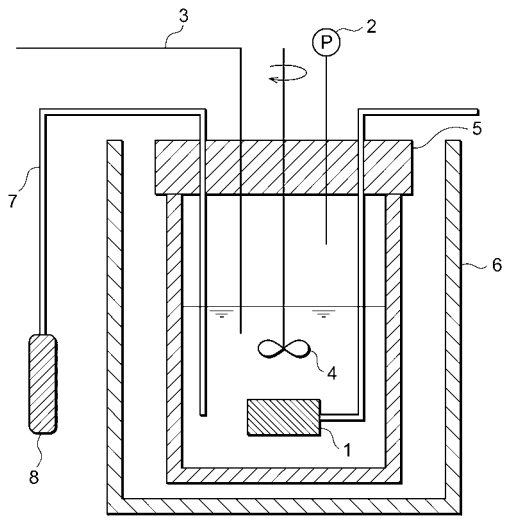
【 図 1 】 実施例において使用した冷媒溶解粘度測定装置を示す概略構成図である。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 9 0 】

1 ... 粘度計、 2 ... 圧力計、 3 ... 熱電対、 4 ... 攪拌子、 5 ... 圧力容器、 6 ... 恒温槽、 7 ... 流路、 8 ... サンプリングポンプ。

【図 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:02
C 1 0 N 30/08	(2006.01)	C 1 0 N 30:06
C 1 0 N 40/30	(2006.01)	C 1 0 N 30:08
		C 1 0 N 40:30

(72)発明者 澤田 健  
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

(72)発明者 下村 裕司  
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

(72)発明者 瀧川 克也  
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

(72)発明者 橋本 二郎  
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 根岸 政隆  
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 坂井 哲也

(56)参考文献 特許第4000337(JP, B1)  
 特開平09-301919(JP, A)  
 特開2000-104084(JP, A)  
 特開平04-314793(JP, A)  
 特開2005-281603(JP, A)  
 特開2000-169869(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 0 9 K 5 / 0 4  
 C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0  
 C 1 0 N 4 0 / 3 0