



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201712108 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：105124221

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 29 日

(51) Int. Cl. : C10M105/38 (2006.01)

C10M105/42 (2006.01)

C09K5/00 (2006.01)

(30) 優先權：2015/07/31 日本

2015-152467

(71) 申請人：捷客斯能源股份有限公司 (日本) JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION
(JP)

日本

(72) 發明人：大城戶武 OKIDO, TAKESHI (JP)；新保紘子 SHIMPO, HIROKO (JP)；水谷祐也
MIZUTANI, YUYA (JP)；尾形英俊 OGATA, HIDETOSHI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 19 頁

(54) 名稱

冷凍機油、及冷凍機用作動流體組合物

(57) 摘要

本發明提供一種冷凍機用作動流體組合物，其含有：冷凍機油，其包含：第一酯，其係二季戊四醇與選自碳數 4~10 之脂肪酸中之至少 1 種脂肪酸之多元醇酯，且 100°C 下之動黏度為 7.0mm²/s 以上；以及第二酯，其係包含選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少 1 種之多元醇、碳數 6~12 之多元酸、及碳數 4~18 之一元醇或碳數 4~18 之脂肪酸之複合酯；及冷媒，其包含二氟甲烷。

發明摘要

※ 申請案號： 105124221

※ 申請日： 105/07/29

C10M 105/38 (2006.01)

※IPC 分類： **C10M 105/42** (2006.01)

C09K 5/00 (2006.01)

【發明名稱】

冷凍機油、及冷凍機用作動流體組合物

【中文】

本發明提供一種冷凍機用作動流體組合物，其含有：冷凍機油，其包含：第一酯，其係二季戊四醇與選自碳數4~10之脂肪酸中之至少1種脂肪酸之多元醇酯，且100℃下之動黏度為7.0 mm²/s以上；以及第二酯，其係包含選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少1種之多元醇、碳數6~12之多元酸、及碳數4~18之一元醇或碳數4~18之脂肪酸之複合酯；及冷媒，其包含二氟甲烷。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

冷凍機油、及冷凍機用作動流體組合物

【技術領域】

本發明係關於一種冷凍機油、及冷凍機用作動流體組合物。於本說明書中，「冷凍機」包含汽車用空調、除濕器、冰箱、冷凍冷藏倉庫、自動販賣機、展示櫃、化學設備等中之冷卻裝置、住宅用空調、櫃式空調、供給熱水用熱泵等。

【先前技術】

冷凍機具有包含壓縮機、冷凝器、膨脹機構、蒸發器等之冷媒循環系統。冷媒循環系統係利用於液體氣化時自周圍帶走熱之現象者，於該系統中，反覆進行包含壓縮機中之經氣化之冷媒之壓縮及升溫、冷凝器中之藉由散熱冷凝進行之冷媒之液化、膨脹機構中之減壓膨脹、蒸發器中之冷媒之氣化之循環。又，於壓縮機中應用用以潤滑內部之滑動構件之潤滑油(稱為「冷凍機油」)。

於如上所述之冷媒循環系統之情形時，於其機構上，冷凍機油之一部分係與冷媒一起自壓縮機中噴出。因此，針對冷凍機油，除壓縮機內之潤滑性(即冷媒存在下之潤滑性)以外，亦要求對冷媒之相溶性。若冷凍機油具有相溶性，則可與冷媒一起於冷媒循環系統內循環而回到壓縮機中，可充分地確保壓縮機內之冷凍機油之量。

但是，兼具冷凍機油之潤滑性與對冷媒之相溶性未必容易。例如，於對冷媒表現出較高之相溶性之冷凍機油之情形時，因冷媒溶解於冷凍機油中，導致冷媒與冷凍機油之混合物(冷凍機用作動流體組合物)整體之黏性降低，其結果為，有潤滑性變得不充分之情況。

又，冷凍機油之潤滑性及對冷媒之相溶性視冷凍機油與冷媒之組合而大不相同。進而，難以預測冷媒與冷凍機油之適配性亦為難以解決上述問題之一個原因。

因此，正進行用以兼具潤滑性與對冷媒之相溶性之冷凍機油及冷凍機用作動流體組合物之研究。例如，於專利文獻1中揭示有一種冷凍機油組合物，其具有適於1,1,1,2-四氟乙烷(R134a)等氫氟烷烴系冷媒之相溶性，並且耐卡滯性等特性得以改良。

又，於專利文獻2中揭示有一種冷凍機用作動流體組合物，其係於二氟甲烷(R32)冷媒之存在下，可維持較厚之油膜，耐磨耗之效果較大，長期可靠性優異。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本專利特開平9-316479號公報

專利文獻2：國際公開第2014/087916號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種可於包含二氟甲烷之冷媒之存在下，以高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性之冷凍機油及冷凍機用作動流體組合物。

[解決問題之技術手段]

另外，於如專利文獻1所記載般之1,1,1,2-四氟乙烷(R134a)用冷凍機油組合物之情形時，作為多元醇酯之構成醇，較佳為季戊四醇。又，關於多元醇酯之構成脂肪酸，可認為其碳數越小則相溶性越優異，又，越大則耐卡滯性越優異。

對此，本發明者等人敢於採用構成醇為二季戊四醇者作為多元醇酯，嘗試改善包含該多元醇酯之冷凍機油於二氟甲烷冷媒之存在下

之冷媒相溶性及潤滑性。其結果為，令人驚訝地判明，藉由將為二季戊四醇與特定之脂肪酸之酯且具有特定之100℃下之動黏度的多元醇酯與特定之複合酯組合，可於包含二氟甲烷冷媒之冷媒之存在下，以高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性。然後，基於此種見解進一步反覆進行研究，結果完成了本發明。

即，本發明提供一種冷凍機用作動流體組合物，其含有：冷凍機油，其包含：(A)第一酯，其係二季戊四醇與選自碳數4~10之脂肪酸中之至少1種脂肪酸之酯，且為100℃下之動黏度為7.0 mm²/s以上之多元醇酯；以及(B)第二酯，其係包含選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少1種之多元醇、碳數6~12之多元酸、及碳數4~18之一元醇或碳數4~18之脂肪酸之複合酯；及冷媒，其包含二氟甲烷。

又，本發明提供一種冷凍機油，其含有：(A)第一酯，其係二季戊四醇與選自碳數4~10之脂肪酸中之至少1種脂肪酸之酯，且為100℃下之動黏度為7.0 mm²/s以上之多元醇酯；及(B)第二酯，其係包含選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少1種之多元醇、碳數6~12之多元酸、及碳數4~18之一元醇或碳數為4~18之脂肪酸之複合酯；並且與包含二氟甲烷之冷媒一起使用。

於本發明之冷凍機用作動流體組合物及冷凍機油之一態樣中，構成上述(A)之複合酯之多元醇除選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少1種以外，亦可進而含有新戊二醇以外之碳數2~10之二元醇。

又，構成上述(A)之多元醇酯之脂肪酸可為選自碳數5之脂肪酸中之至少1種。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種可於包含二氟甲烷之冷媒之存在下，

以高水準兼具冷媒相溶性及潤滑性之冷凍機油及冷凍機用作動流體組合物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

以下，對本發明之實施形態詳細地進行說明。

本實施形態之冷凍機用作動流體組合物含有：冷凍機油，其包含：第一酯，其係二季戊四醇與選自碳數4~10之脂肪酸中之至少1種脂肪酸之酯(二季戊四醇與僅包含選自碳數4~10之脂肪酸中之至少1種脂肪酸之酸的酯)，且為100°C下之動黏度為7.0 mm²/s以上之多元醇酯；以及第二酯，其係包含選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少1種之多元醇、碳數6~12之多元酸、及碳數4~18之一元醇或碳數為4~18之脂肪酸之複合酯；及冷媒，其包含二氟甲烷。

本實施形態之冷凍機油含有包含上述第一酯及上述第二酯之混合基油。

對作為多元醇酯之第一酯進行說明。第一酯之構成脂肪酸為碳數4~10之脂肪酸，作為該脂肪酸，例如可列舉：直鏈或分支之丁酸、直鏈或分支之戊酸、直鏈或分支之己酸、直鏈或分支之庚酸、直鏈或分支之辛酸、直鏈或分支之壬酸、直鏈或分支之癸酸等。就進一步提昇潤滑性之觀點而言，該脂肪酸較佳為包含碳數4~9之脂肪酸，更佳為包含碳數5之脂肪酸。作為碳數4~9之脂肪酸，例如進而較佳為分支之丁酸、直鏈之戊酸、分支之戊酸、分支之己酸、分支之庚酸、2-乙基己酸及3,5,5-三甲基己酸，作為碳數5之脂肪酸，進而較佳為直鏈之戊酸及/或分支之戊酸。作為分支之戊酸，較佳為2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、2,2-二甲基丙酸，進而較佳為2-甲基丁酸。作為碳數5之脂肪酸，就以更高水準使冷媒相溶性與潤滑性平衡之方面而

言，尤佳為包含直鏈之戊酸及2-甲基丁酸之混合脂肪酸。

作為第一酯，就以更高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性之方面而言，較佳為二季戊四醇與包含兩種以上之碳數4~9之分支脂肪酸之混合酸之多元醇酯，更佳為該混合酸包含碳數5之直鏈及/或分支脂肪酸，進而較佳為包含直鏈之戊酸及/或2-甲基丁酸之混合脂肪酸。又，該混合酸可包含選自碳數4~6之脂肪酸中之至少1種脂肪酸及碳數9之分支脂肪酸，亦可為2-甲基丙酸與3,5,5-三甲基己酸之混合酸，亦可為直鏈之戊酸及/或分支之戊酸與3,5,5-三甲基己酸之混合酸。

於第一酯為二季戊四醇與包含直鏈之戊酸及分支之戊酸之混合脂肪酸之酯的情形時，就所獲得之酯之動黏度、黏度指數、低溫儲存穩定性等基油特性之平衡(以下，視情況亦簡稱為「特性之平衡」)較佳之方面而言，構成該酯之混合脂肪酸中之直鏈之戊酸/分支之戊酸的莫耳比較佳為95/5~5/95，更佳為80/20~20/80，進而較佳為70/30~30/70。就與下述第二酯組合時之動黏度及冷媒相溶性更優異之觀點而言，構成第一酯之混合脂肪酸中之直鏈之戊酸/分支之戊酸的莫耳比較佳為未達1，較佳為0.8以下，更佳為0.7以下。

就以更高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性之觀點而言，第一酯於100℃下之動黏度較佳為7.0~100 mm²/s，更佳為7.5~50 mm²/s，進而較佳為7.5~20 mm²/s，尤佳為8.0~15 mm²/s、8.5~12 mm²/s或9.0~12 mm²/s。第一酯之100℃動黏度為7.0 mm²/s以上，就進一步提昇壓縮機內之使用條件下之潤滑性之觀點而言，較佳為7.5 mm²/s以上，更佳為8.0 mm²/s以上，進而較佳為8.5 mm²/s以上，尤佳為9.0 mm²/s以上。就特性之平衡更優異之觀點而言，第一酯之100℃動黏度較佳為基油之100 mm²/s以下，更佳為50 mm²/s以下，進而較佳為20 mm²/s以下，尤佳為15 mm²/s以下，更進一步較佳為12 mm²/s以下。再者，本發明中之動黏度及黏度指數意指依據JIS K 2283進行測定及計算所

獲得之值。

就進一步提昇冷媒相溶性之觀點而言，第一酯於40℃下之動黏度可為30~500 mm²/s，亦可為40~300 mm²/s或50~100 mm²/s。第一酯之黏度指數可為70以上，亦可為80~200。

對作為複合酯之第二酯進行說明。第二酯例如係藉由如下方法等而獲得：(1)調整多元醇與多元酸之莫耳比而獲得多元酸之羧基殘留之酯中間物，藉由一元醇將該羧基進行酯化之方法；(2)調整多元醇與多元酸之莫耳比而獲得多元醇之羥基殘留之酯中間物，藉由脂肪酸將該羥基進行酯化之方法。藉由上述(2)之方法而獲得之複合酯若於用作冷凍機油時發生水解，則生成相對較強之酸，故而有與藉由上述(1)之方法而獲得之複合酯相比穩定性稍差之情況。作為本實施形態中之複合酯，較佳為穩定性更高之藉由上述(1)之方法而獲得之複合酯。

第二酯之結構多元醇係包含選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少1種之多元醇，作為該多元醇，為了調整為作為冷凍機油而較佳之黏度，較佳為新戊二醇、三羥甲基丙烷。再者，於使用四元之季戊四醇之情形時，與新戊二醇及三羥甲基丙烷相比，有所獲得之複合酯之黏度較高，低溫特性亦較差之傾向。進而，更佳為可廣泛調整黏度之新戊二醇。

第二酯之構成多元醇除選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少1種以外，就進一步提昇潤滑性之觀點而言，較佳為進而含有新戊二醇以外之碳數2~10之二元醇。

作為新戊二醇以外之碳數為2~10之二元醇，可列舉：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-戊二醇等。於該等中，就合成之基油之特性之平衡而言，較佳為丁二醇。作為丁二醇，可列舉：1,2-丁二醇、

1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇等，就特性之平衡之方面而言，更佳為1,3-丁二醇、1,4-丁二醇，尤佳為1,4-丁二醇。相對於選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中的多元醇1莫耳，新戊二醇以外之碳數為2~10之二元醇之調配量較佳為1.2莫耳以下，更佳為0.8莫耳以下，進而較佳為0.4莫耳以下，且較佳為0.01莫耳以上，進而較佳為0.1莫耳以上。

第二酯之構成多元酸為碳數為6~12之多元酸，作為該多元酸，可列舉：己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、偏苯三甲酸等。於該等中，就合成之酯之特性之平衡優異，且取得性較佳之方面而言，較佳為脂肪族二元羧酸，尤佳為己二酸、癸二酸，其中，更佳為己二酸。相對於選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之多元醇1莫耳，該多元酸之調配量較佳為5.0莫耳以下，更佳為4.0莫耳以下，進而較佳為3.0莫耳以下，尤佳為2.5莫耳以下，且較佳為0.1莫耳以上，較佳為0.5莫耳以上，進而較佳為1.0莫耳以上，尤佳為1.5莫耳以上。

於在藉由上述多元醇與多元酸之反應而生成之複合酯中間物中殘留羧基之情形時，該羧基係藉由碳數4~18之一元醇進行酯化。作為碳數4~18之一元醇，可列舉：直鏈或分支之丁醇、直鏈或分支之戊醇、直鏈或分支之己醇、直鏈或分支之庚醇、直鏈或分支之辛醇、直鏈或分支之壬醇、直鏈或分支之癸醇、直鏈或分支之十二醇、油醇等脂肪族醇。就特性之平衡而言，較佳為碳數6~10、尤其是碳數8~10之一元醇，其中，就合成之複合酯之良好之低溫特性的方面而言，較佳為2-乙基己醇及3,5,5-三甲基己醇。

於在藉由上述多元醇與多元酸之反應而生成之複合酯中間物中殘留羥基之情形時，該羥基係藉由碳數4~18之脂肪酸進行酯化。作為碳數4~18之脂肪酸，可列舉：直鏈或分支之丁酸、直鏈或分支之

戊酸、直鏈或分支之己酸、直鏈或分支之庚酸、直鏈或分支之辛酸、直鏈或分支之壬酸、直鏈或分支之癸酸、直鏈或分支之十二酸、油酸等。較佳為碳數8~10之脂肪酸，其中，就低溫特性之方面而言，較佳為2-乙基己酸及3,5,5-三甲基己酸。

就以更高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性之觀點而言，第二酯於100℃下之動黏度較佳為4~100 mm²/s，更佳為7~70 mm²/s，進而較佳為10~50 mm²/s，尤佳為13~25 mm²/s。就進一步提昇壓縮機內之使用條件下之潤滑性之觀點而言，第二酯於100℃下之動黏度較佳為4 mm²/s以上，更佳為7 mm²/s以上，進而較佳為10 mm²/s以上，尤佳為13 mm²/s以上。就特性之平衡優異之觀點而言，第二酯於100℃下之動黏度較佳為100 mm²/s以下，更佳為70 mm²/s以下，進而較佳為50 mm²/s以下，尤佳為25 mm²/s以下。

複合酯於40℃下之動黏度可為20~500 mm²/s，亦可為40~400 mm²/s、50~250 mm²/s或100~200 mm²/s。又，黏度指數可為100以上，或者亦可為110~160。

就以更高水準兼具冷媒相溶性及潤滑性之觀點而言，以冷凍機油總量作為基準，上述第一酯之含量較佳為40~95質量%，更佳為50~95質量%，進而較佳為55~95質量%，又，較佳為40~90質量%，更佳為50~90質量%，進而較佳為55~90質量%。就進一步提昇壓縮機內之潤滑性之觀點而言，以冷凍機油總量作為基準，上述第一酯之含量較佳為40質量%以上，更佳為50質量%以上，進而較佳為55質量%以上，尤佳為60質量%以上。就進一步提昇冷媒相溶性之觀點而言，以冷凍機油總量作為基準，上述第一酯之含量較佳為95質量%以下，更佳為90質量%以下。

就可以更高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性之觀點而言，以冷凍機油總量作為基準，上述第二酯之含量較佳為5~40質量%，更佳為5

~30質量%或10~40質量%，進而較佳為10~30質量%。就進一步提昇冷媒相溶性之觀點而言，以冷凍機油總量作為基準，上述第二酯之含量較佳為5質量%以上，較佳為10質量%以上。就以更高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性之觀點而言，以冷凍機油總量作為基準，上述第二酯之含量較佳為40質量%以下，更佳為30質量%以下。

於本實施形態之冷凍機油中，若將上述第一酯之含量設為(A)，將上述第二酯之含量設為(B)，則就可以更高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性之觀點而言，含量之比(A)/(B)以質量比計較佳為2~20，更佳為2~10，進而較佳為2~8，又，較佳為3~20，更佳為4~10，進而較佳為4~8。就與包含二氟甲烷之冷媒之冷媒相溶性之觀點而言，上述含量之比(A)/(B)以質量比計較佳為2以上，更佳為3以上，進而較佳為4以上。就提昇潤滑性之觀點而言，含量之比(A)/(B)以質量比計較佳為20以下，更佳為10以下，進而較佳為8以下。

本實施形態中之冷凍機油除包含上述第一酯及上述第二酯之混合基油以外，亦可進而包含其他基油成分。作為其他基油成分，可列舉：礦物油系基油、合成系基油等。作為礦物油系基油、合成系基油，可使用冷凍機油之領域中可使用之基油。

於冷凍機油包含其他基油成分之情形時，就以更高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性之觀點而言，以冷凍機油總量作為基準，包含上述第一酯及上述第二酯之混合基油之含量較佳為80質量%以上，尤佳為95質量%以上。

就以更高水準兼具冷媒相溶性與潤滑性之觀點而言，本實施形態中之冷凍機油於100℃下之動黏度較佳為7.0~100 mm²/s，更佳為8.0~50 mm²/s，進而較佳為9.0~20 mm²/s，尤佳為9.0~15 mm²/s。就進一步提昇壓縮機內之使用條件下之潤滑性，進一步提高冷凍機器之可靠性之觀點而言，上述冷凍機油於100℃下之動黏度較佳為7.0

mm²/s以上，更佳為8.0 mm²/s以上，進而較佳為9.0 mm²/s以上。就冷媒相溶性優異之觀點而言，本實施形態中之冷凍機油於100℃下之動黏度較佳為100 mm²/s以下，更佳為50 mm²/s以下，進而較佳為20 mm²/s以下，尤佳為15 mm²/s以下。

本實施形態中之冷凍機油於40℃下之動黏度可為3~500 mm²/s，亦可為8~150 mm²/s或20~100 mm²/s。冷凍機油之黏度指數可為80以上，亦可為90~160。

本實施形態中之冷凍機油之流動點可為-10℃以下，亦可為-20℃以下。再者，本發明中所謂之流動點意指依據JIS K 2269：1987進行測定所獲得之流動點。

為了防止對冷凍機或配管中所使用之金屬之腐蝕，抑制冷凍機油本身之劣化，本實施形態中之冷凍機油之酸值較佳為0.1 mgKOH/g以下，可設為0.05 mgKOH/g以下。再者，本發明中之酸值意指依據JIS K 2501「酸值試驗方法」進行測定所獲得之值。

本實施形態中之冷凍機油之燃點較佳為120℃以上，更佳為200℃以上。

本實施形態中之冷凍機油之水分含量較佳為200 ppm以下，更佳為100 ppm以下，進而較佳為50 ppm以下。尤其於用於密閉型冷凍機之情形時，就冷凍機油之穩定性或電氣絕緣性之觀點而言，要求水分含量較少。

於本實施形態之冷凍機用作動流體組合物中，冷媒包含二氟甲烷。作為冷媒，可單獨含有二氟甲烷，亦可除二氟甲烷以外，進而含有飽和氫氟碳冷媒、不飽和氫氟碳冷媒、全氟醚類等含氟醚系冷媒、雙(三氟甲基)硫醚冷媒、三氟碘甲烷冷媒、二甲醚、二氧化碳、氨及烴等自然系冷媒等公知之冷媒。於此情形時，就全球暖化係數降低及冷媒穩定性之觀點而言，以冷媒總量為基準，二氟甲烷之含量較佳為

60質量%以上，更佳為80質量%以上，進而較佳為90質量%以上。

本實施形態之冷凍機用作動流體組合物中之冷凍機油之含量並無特別限制，相對於冷媒100質量份，較佳為1~500質量份，更佳為2~400質量份。

本實施形態之冷凍機用作動流體組合物於溫度120℃、絕對壓力4 MPa下之冷媒溶解黏度為2.4 mm²/s以上，較佳為2.5 mm²/s以上。本實施形態之冷凍機用作動流體組合物於溫度120℃、絕對壓力4 MPa下之冷媒溶解黏度可為10 mm²/s以下。

本實施形態之冷凍機用作動流體組合物之冷凍機油濃度10質量%時之低溫側兩相分離溫度(實施例中例示之冷媒相溶性試驗中之條件)較佳為-5℃以下，更佳為-10℃以下，進而較佳為-15℃以下，進而較佳為-20℃以下，進而較佳為-25℃以下，且通常為-70℃以上，較佳為-40℃以上，更佳為-35℃以上。若低溫側兩相分離溫度為上述較佳之範圍以下，則冷凍機油可與二氟甲烷冷媒一起於冷媒循環系統內循環而回到壓縮機中，並且可充分地確保壓縮機內之冷凍機油之量。若低溫側兩相分離溫度為上述較佳之範圍以上，則可進一步提高冷媒溶解黏度，使油膜較厚，提高潤滑性而進一步提高冷凍機器之可靠性。

關於本實施形態之作動流體組合物，為了進一步提昇潤滑性，可含有各種添加劑。

作為較佳之磷系添加劑，有磷酸酯，於磷酸酯中，較佳為磷酸三苯酯(TPP)、磷酸三甲苯酯(TCP)。

作為較佳之硫系添加劑，有硫醚，該硫醚化合物有多種，較佳為單硫醚化合物。其原因在於，例如二硫醚化合物般之活性較高之硫化合物會使冷凍機油的穩定性變差，使冷凍機器內部大量使用之銅變質。

本實施形態之冷凍機用作動流體組合物除上述添加劑以外，亦可於無損本發明之目的之範圍內，含有自先前以來潤滑油中所使用之

抗氧化劑、摩擦調整劑、防磨耗劑、極壓添加劑、防銹劑、金屬減活劑、消泡劑等添加劑，以進一步提昇性能。

作為抗氧化劑，可含有二-第三丁基-對甲酚般之酚系化合物、烷基二苯基胺般之胺系化合物等。尤佳為以冷凍機油總量作為基準，含有0.02~0.5質量%之酚系化合物抗氧化劑。

作為摩擦調整劑，可列舉脂肪族胺、脂肪族醯胺、脂肪族醯亞胺、醇、酯、磷酸酯胺鹽、亞磷酸酯胺鹽等；作為防磨耗劑，可列舉二烷基二硫代磷酸鋅等；作為極壓添加劑，可列舉硫化烯烴、硫化油脂等；作為防銹劑，可列舉烯基丁二酸酯或部分酯等；作為金屬減活劑，可列舉苯并三唑、苯并三唑衍生物等；作為消泡劑，可列舉聚矽氧化合物、聚酯化合物等。

本發明之冷凍機油、及冷凍機用作動流體組合物於包含二氟甲烷之冷媒之存在下冷媒相溶性及潤滑性優異，故於具有壓縮機、冷凝器、節流裝置、蒸發器等，於使冷媒於該等之間循環之冷卻效率較高之冷凍、空調系統中較為有用。尤其可於具有旋轉型、擺動型、滾動型等之壓縮機之系統中較佳地使用本發明之冷凍機油、及冷凍機用作動流體組合物，於室內空調、櫃式空調、冰箱、車載空調、產業用冷凍機等領域中較為有用。

[實施例]

以下，基於實施例及比較例更具體地說明本發明，但本發明絲毫不限定於以下之實施例。

[實施例1~12、比較例1~8]

於實施例1~12及比較例1~8中，首先，使用以下所示之基材(基油)製備具有表1、表2及表3所示之組成之冷凍機油。基材之組成係由以冷凍機油總量作為基準之質量%表示。

[A]多元醇酯

(A-1) 二季戊四醇、與2-甲基丁酸和正戊酸以莫耳比計為60：40之混合酸之酯(100°C下之動黏度10.9 mm²/s，黏度指數110)

(A-2) 二季戊四醇、與2-甲基丁酸和正戊酸以莫耳比計為45：55之混合酸之酯(100°C下之動黏度10.1 mm²/s，黏度指數118)

(A-3) 二季戊四醇、與2-甲基丁酸和正戊酸以莫耳比計為35：65之混合酸之酯(100°C下之動黏度9.7 mm²/s，黏度指數122)

(A-4) 二季戊四醇、與2-甲基丙酸和3,5,5-三甲基己酸以莫耳比計為60：40之混合酸之酯(100°C下之動黏度17.8 mm²/s，黏度指數99)

(A-5) 二季戊四醇、與正戊酸和3,5,5-三甲基己酸以莫耳比計為80：20之混合酸之酯(100°C下之動黏度11.0 mm²/s，黏度指數132)

(A-6) 二季戊四醇與甲基戊酸之酯(100°C下之動黏度10.3 mm²/s，黏度指數116)

[B] 複合酯

(B-1) 對於使己二酸(1.9莫耳)與新戊二醇(1莫耳)及1,4-丁二醇(0.2莫耳)進行反應而成之酯中間物，進一步使3,5,5-三甲基己醇(1.0莫耳)進行反應，藉由蒸餾將殘存之未反應物去除而獲得之酯(100°C下之動黏度18.4 mm²/s，40°C下之動黏度150.0 mm²/s，黏度指數138)

(B-2) 對於使己二酸(2.4莫耳)與新戊二醇(1莫耳)及1,4-丁二醇(0.3莫耳)進行反應而成之酯中間物，進一步使3,5,5-三甲基己醇(2.5莫耳)進行反應，藉由蒸餾將殘存之未反應物去除而獲得之酯(100°C下之動黏度10.6 mm²/s，40°C下之動黏度67.8 mm²/s，黏度指數145)

[C] 其他多元醇酯

(C-1) 季戊四醇、與2-甲基丁酸和正戊酸以莫耳比計為35：65之混合酸之酯(100°C下之動黏度3.9 mm²/s，黏度指數110)

(C-2) 季戊四醇、與2-甲基丙酸和3,5,5-三甲基己酸以莫耳比計為60：40之混合酸之酯(100°C下之動黏度6.3 mm²/s，40°C下之動黏度

46.0 mm²/s，黏度指數78)

(C-3)季戊四醇、與正戊酸和3,5,5-三甲基己酸以莫耳比計為80：20之混合酸之酯(100℃下之動黏度4.7 mm²/s，40℃下之動黏度23.4 mm²/s，黏度指數118)

(C-4)二季戊四醇、與丙酸和3,5,5-三甲基己酸以莫耳比計為65：35之混合酸之酯

(C-5)二季戊四醇、與碳數為19之直鏈脂肪酸和3,5,5-三甲基己酸以莫耳比計為80：20之混合酸之酯

該等基材中，[A]~[C]之酯之合成反應係不使用觸媒、溶劑而進行，於最終步驟中藉由吸附處理(白土處理)將微量之雜質去除。再者，動黏度(單位：mm²/s)及黏度指數係依據JIS K 2283進行測定、計算。

對實施例1~12及比較例1~8之冷凍機油如下般進行冷媒相溶性試驗及潤滑性試驗。

(冷媒相溶性試驗)

依據JIS K 2211：2009「冷凍機油」之「與冷媒之相溶性試驗方法」，將二氟甲烷冷媒(R32)18 g與冷凍機油2 g之混合物自20℃慢慢冷卻至-40℃，將混合物發生相分離或白濁之溫度評價為兩相分離溫度。再者，「<-40」表示於本試驗之測定溫度區域中未見相分離及白濁。又，表中，「分離」表示於20℃下已發生相分離或白濁。將所獲得之結果示於表1、表2及表3。測定值係以℃為單位而表示。

(潤滑性試驗)

潤滑性係藉由相當於實機試驗之壓縮機耐久測試進行評價。壓縮機耐久測試係於如下之條件下進行。

壓縮機：1 HP，旋轉壓縮機

冷媒：R32

噴出壓力：4 MPa

吸入壓力：1 MPa

試驗時間：1000小時

冷凍循環係藉由包含壓縮機、冷凝器、膨脹閥(針閥)、蒸發器，且不含乾燥器之循環試驗而實施。按照以下之基準評價潤滑性。將所獲得之結果示於表1、表2及表3。

A：即便經過1000小時亦無卡滯之產生

B：於500小時之運轉後確認到卡滯之產生

C：於100小時之運轉後確認到卡滯之產生

[表1]

| 基油之組成(質量%) | | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 實施例 4 | 實施例 5 | 實施例 6 | 實施例 7 |
|---|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| (A) | A-1 | 80 | 90 | 80 | - | - | - | - |
| | A-2 | - | - | - | 88 | 80 | 70 | 80 |
| | A-3 | - | - | - | - | - | - | - |
| | A-4 | - | - | - | - | - | - | - |
| | A-5 | - | - | - | - | - | - | - |
| | A-6 | - | - | - | - | - | - | - |
| (B) | B-1 | 20 | 10 | - | 12 | 20 | 30 | - |
| | B-2 | - | - | 20 | - | - | - | 20 |
| (C) | C-1 | - | - | - | - | - | - | - |
| | C-2 | - | - | - | - | - | - | - |
| | C-3 | - | - | - | - | - | - | - |
| | C-4 | - | - | - | - | - | - | - |
| | C-5 | - | - | - | - | - | - | - |
| 冷凍機油於100°C下之動 黏度(mm ² /s) | | 12.0 | 11.4 | 10.8 | 10.8 | 11.3 | 11.9 | 10.2 |
| 冷媒相溶性 | | -30 | -39 | -35 | -37 | -28 | -7 | -34 |
| 潤滑性(耐卡滯性) | | A | A | A | A | A | A | A |

[表2]

| 基油之組成(質量%) | | 實施例8 | 實施例9 | 實施例10 | 實施例11 | 實施例12 |
|-------------------------------------|-----|------|------|-------|-------|-------|
| (A) | A-1 | - | - | - | - | - |
| | A-2 | - | - | - | - | - |
| | A-3 | 85 | 78 | - | - | - |
| | A-4 | - | - | 88 | - | - |
| | A-5 | - | - | - | 88 | - |
| | A-6 | - | - | - | - | 88 |
| (B) | B-1 | 15 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| | B-2 | - | - | - | - | - |
| (C) | C-1 | - | 10 | - | - | - |
| | C-2 | - | - | - | - | - |
| | C-3 | - | - | - | - | - |
| | C-4 | - | - | - | - | - |
| | C-5 | - | - | - | - | - |
| 冷凍機油於100°C下之動黏度(mm ² /s) | | 10.6 | 9.3 | 17.9 | 11.7 | 11.0 |
| 冷媒相溶性 | | -27 | -32 | -8 | -3 | -15 |
| 潤滑性(耐卡滯性) | | A | A | A | A | A |

[表3]

| 基油之組成(質量%) | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|-------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| (A) | A-1 | 100 | - | - | - | - | - | - | - |
| | A-2 | - | 100 | - | - | - | - | - | - |
| | A-3 | - | - | 100 | - | - | - | - | - |
| | A-4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | A-5 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | A-6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (B) | B-1 | - | - | - | 100 | 20 | 12 | 12 | 12 |
| | B-2 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (C) | C-1 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | C-2 | - | - | - | - | 80 | - | - | - |
| | C-3 | - | - | - | - | - | 88 | - | - |
| | C-4 | - | - | - | - | - | - | 88 | - |
| | C-5 | - | - | - | - | - | - | - | 88 |
| 冷凍機油於100°C下之動黏度(mm ² /s) | | 10.9 | 10.1 | 9.7 | 18.4 | 7.9 | 5.4 | 未測定 | 未測定 |
| 冷媒相溶性 | | <-40 | <-40 | <-40 | 分離 | -23 | -20 | <-40 | 分離 |
| 潤滑性(耐卡滯性) | | C | C | C | A | B | B | C | A |

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種冷凍機用作動流體組合物，其含有：
 冷凍機油，其包含：第一酯，其係二季戊四醇與選自碳數4~10之脂肪酸中之至少1種脂肪酸之多元醇酯，且100℃下之動黏度為7.0 mm²/s以上；以及第二酯，其係包含選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少1種之多元醇、碳數6~12之多元酸、及碳數4~18之一元醇或碳數4~18之脂肪酸之複合酯；及
 冷媒，其包含二氟甲烷。
2. 如請求項1之冷凍機用作動流體組合物，其中構成上述第一酯之上述脂肪酸包含碳數5之脂肪酸。
3. 如請求項1或2之冷凍機用作動流體組合物，其中構成上述第二酯之上述多元醇進而包含新戊二醇以外之碳數2~10之二元醇。
4. 一種冷凍機油，其含有：
 第一酯，其係二季戊四醇與選自碳數4~10之脂肪酸中之至少1種脂肪酸之多元醇酯，且100℃下之動黏度為7.0 mm²/s以上；及
 第二酯，其係包含選自新戊二醇、三羥甲基丙烷及季戊四醇中之至少1種之多元醇、碳數6~12之多元酸、及碳數4~18之一元醇或碳數4~18之脂肪酸之複合酯；並且
 與包含二氟甲烷之冷媒一起使用。
5. 如請求項4之冷凍機油，其中構成上述第一酯之上述脂肪酸包含碳數5之脂肪酸。
6. 如請求項4或5之冷凍機油，其中構成上述第二酯之上述多元醇進而包含新戊二醇以外之碳數2~10之二元醇。