

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6801929号
(P6801929)

(45) 発行日 令和2年12月16日 (2020. 12. 16)

(24) 登録日 令和2年11月30日 (2020. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F I
C 1 O M 107/24 (2006. 01)	C 1 O M 107/24
C 1 O M 105/38 (2006. 01)	C 1 O M 105/38
C O 9 K 5/04 (2006. 01)	C O 9 K 5/04 F
C 1 O N 20/00 (2006. 01)	C O 9 K 5/04 E
C 1 O N 20/02 (2006. 01)	C 1 O N 20:00 Z
請求項の数 18 (全 21 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-86364 (P2017-86364)	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成29年4月25日 (2017. 4. 25)		出光興産株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-199344 (P2015-199344) の分割		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
原出願日	平成27年10月7日 (2015. 10. 7)	(74) 代理人	100078732
(65) 公開番号	特開2017-125216 (P2017-125216A)		弁理士 大谷 保
(43) 公開日	平成29年7月20日 (2017. 7. 20)	(74) 代理人	100153866
審査請求日	平成30年10月5日 (2018. 10. 5)		弁理士 滝沢 喜夫
		(74) 代理人	100118050
			弁理士 中谷 将之
		(72) 発明者	金子 正人
			千葉県市原市姉崎海岸2 4 番地 4
		審査官	林 建二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍機油、冷凍機用組成物、冷凍機及び冷凍機油の選定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素添加処理されたポリビニルエーテル類から選択される少なくとも一種の化合物を含み、ASTM D1209-05に準拠するハーゼン色数が0～10であり、酸価が0.05 mg KOH / g 以下であり、不飽和フッ化炭化水素冷媒を含む冷媒と共に使用される、冷凍機油。

【請求項 2】

水素添加処理されたポリビニルエーテル類から選択される少なくとも一種の化合物を含み、ASTM D1209-05に準拠するハーゼン色数が0であり、酸価が0.05 mg KOH / g 以下であり、不飽和フッ化炭化水素冷媒を含む冷媒と共に使用される、冷凍機油。

【請求項 3】

水素添加処理されたポリオールエステル類から選択される少なくとも一種の化合物を含み、ASTM D1209-05に準拠するハーゼン色数が0～10であり、不飽和フッ化炭化水素冷媒を含む冷媒と共に使用される、冷凍機油。

【請求項 4】

前記化合物を冷凍機油中に50質量%以上含む請求項1～3の何れか1項に記載の冷凍機油。

【請求項 5】

前記化合物のみからなる請求項1～3の何れか1項に記載の冷凍機油。

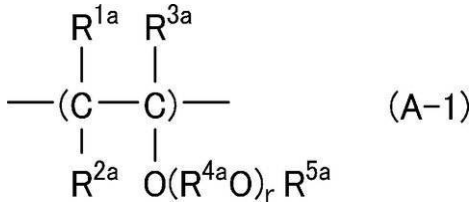
10

20

【請求項 6】

前記ポリビニルエーテル類が、下記一般式（A - 1）で表される構成単位を有する化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の冷凍機油。

【化 1】



10

[前記一般式（A - 1）における R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよい。 R^{4a} は、炭素数 2 ~ 10 の二価の炭化水素基を示す。 R^{5a} は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す。 r は繰返し数を示す。]

【請求項 7】

前記ポリビニルエーテル類が、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、及びポリエチルポリブチルビニルエーテルから選択される少なくとも一種である、請求項 1、2、又は 6 に記載の冷凍機油。

【請求項 8】

20

前記ポリオールエステル類が、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及びジペンタエリスリトールから選択される少なくとも一種と、2 - メチルブタン酸、2 - メチルペンタン酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸、2 - エチルヘキサン酸及び n - ペンタン酸から選択される少なくとも一種とのエステルである請求項 3 に記載の冷凍機油。

【請求項 9】

40 の動粘度が $3 \sim 200 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の冷凍機油。

【請求項 10】

酸価が $0.05 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下である請求項 3 又は 8 に記載の冷凍機油。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の冷凍機油、及び不飽和フッ化炭化水素冷媒を含む冷媒を含む冷凍機用組成物。

【請求項 12】

前記冷媒が、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンのみからなる請求項 11 に記載の冷凍機用組成物。

【請求項 13】

前記冷媒が、ジフルオロメタンと 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンとの混合冷媒である請求項 11 に記載の冷凍機用組成物。

【請求項 14】

40

さらに、酸化防止剤、極圧剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤及び銅不活性化剤からなる添加剤から選択される少なくとも一種を含む請求項 11 ~ 13 の何れか 1 項に記載の冷凍機用組成物。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の冷凍機油、又は請求項 11 ~ 14 の何れか 1 項に記載の冷凍機用組成物を含有する冷凍機。

【請求項 16】

水素添加処理されたポリビニルエーテル類から選択される少なくとも一種の化合物を含む冷凍機油の ASTM D 1209 - 05 に準拠するハーゼン色数及び酸価を測定し、ハーゼン色数が $0 \sim 10$ であり、酸価が $0.05 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下である条件を満たすも

50

のを冷凍機油として選定する、不飽和フッ化炭化水素冷媒を含む冷媒と共に使用される、冷凍機油の選定方法。

【請求項 17】

水素添加処理されたポリビニルエーテル類から選択される少なくとも一種の化合物を含む冷凍機油の ASTM D 1209 - 05 に準拠するハーゼン色数及び酸価を測定し、ハーゼン色数が 0 であり、酸価が 0.05 mg KOH / g 以下である条件を満たすものを冷凍機油として選定する、不飽和フッ化炭化水素冷媒を含む冷媒と共に使用される、冷凍機油の選定方法。

【請求項 18】

水素添加処理されたポリオールエステル類から選択される少なくとも一種の化合物を含む冷凍機油の ASTM D 1209 - 05 に準拠するハーゼン色数を測定し、ハーゼン色数が 0 ~ 10 の条件を満たすものを冷凍機油として選定する、不飽和フッ化炭化水素冷媒を含む冷媒と共に使用される、冷凍機油の選定方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、冷凍機油、冷凍機用組成物、冷凍機及び冷凍機油の選定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、冷凍機は、少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁等）、蒸発器、乾燥器等から構成され、冷媒と潤滑油（冷凍機油）の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。

20

冷凍機用の冷媒は、クロロフルオロカーボン等の含塩素化合物が広く使用されていたが、オゾン層を破壊するなど環境汚染のおそれがあることから、塩素を含有しないハイドロフルオロカーボン（HFC）や、二酸化炭素等の自然系冷媒に代替されつつある。

【0003】

塩素含有フロン冷媒用の冷凍機油としては、鉱物油やアルキルベンゼン等の合成炭化水素油が用いられていた。しかし、これらの油は、代替フロン冷媒に対する相溶性が低いことから冷凍機油としての性能を十分に発揮することが困難となった。

このため、近年の冷凍機油としては、ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類等が広く使用されている（例えば、特許文献 1 参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2012 - 97638 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年では、機器のコンパクト化等に伴って機器内の冷凍機油の使用量の減少が進み、冷凍機油の使用条件が過酷になっており、これまで以上に冷凍機油には高度な品質が要求されている。例えば、圧縮機の摺動部における摩擦熱によって、局部的に高温条件下に晒された冷凍機油が熱分解し、生成した分解物が金属部材を腐食したり、樹脂材料に悪影響を与えたりする可能性がある。このため、冷凍機油にはこれまで以上に高い安定性が求められている。

40

【0006】

ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類から選択される化合物を含む冷凍機油は、熱安定性及び酸化安定性が不十分である場合がある。しかし、特許文献 1 では、該問題について何ら検討していない。

【0007】

50

本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたものであり、熱安定性及び酸化安定性に優れた冷凍機油を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は鋭意検討した結果、合成時のポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類の色と、熱安定性及び酸化安定性との関連を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明は、以下の(1)～(4)を提供する。

(1) ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含み、ASTM D1209-05に準拠するハーゼン色数が0～10である冷凍機油。

(2) 前記(1)の冷凍機油、及び冷媒を含む冷凍機用組成物。

(3) 前記(1)に記載の冷凍機油、又は前記(2)に記載の冷凍機用組成物を含有する冷凍機。

(4) ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含む冷凍機油のASTM D1209-05に準拠するハーゼン色数を測定し、ハーゼン色数が0～10の条件を満たすものを冷凍機油として選定する、冷凍機油の選定方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、熱安定性及び酸化安定性に優れた冷凍機油、冷凍機用組成物及び冷凍機を提供できる。また、本発明によれば、熱安定性及び酸化安定性に優れた冷凍機油を簡易に選定することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態を説明する。

< 冷凍機油 >

本実施形態の冷凍機油は、ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含み、ASTM D1209-05に準拠するハーゼン色数が0～10の冷凍機油である。

【0012】

ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類から選択される化合物を含む油(以下、「油X」という場合がある。)は、熱安定性及び酸化安定性が不十分である場合がある。従来、油Xの熱安定性及び酸化安定性が不十分となる原因は十分に検討されていなかった。

本発明者は鋭意検討した結果、油Xの中でもASTM D1209-05に準拠するハーゼン色数(APHA色)が0～10である油は、熱安定性及び酸化安定性を良好にすることができることを見出した。具体的には、油Xの中でもハーゼン色数が0～10である油は、高温環境下において油の変質を抑制することができ、このため、油の酸価の上昇、油の変色、金属の腐食等を抑制することができる。一方、油Xの中でハーゼン色数が10を超える油は、熱安定性及び酸化安定性を良好にすることができない。

油Xの中でハーゼン色数が10を超える油が熱安定性及び酸化安定性を良好にできない理由は、「ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類の合成過程で副生成物が生成した場合、副生成物を原因として着色が生じる。」「着色は副生成物中に含まれる不飽和基、カルボキシ基、ケトン基、アルデヒド基及びアルコール基等に由来し、これらの基が分子内に複数個存在することで、不対電子対が共鳴し、着色すると考えられる。」「副生成物は熱等により変質しやすいため、油中に副生成物を含むと、副生成物の変質することにより、油の酸価の上昇、油の変色、金属の腐食等が生じる。」ためと考えられる。言い換えると、油Xのハーゼン色数が0～10で

あることは、油中の副生成物の割合が少ないことを意味し、副生成物の割合の少なさが油の熱安定性及び酸化安定性に寄与していると考えられる。

ハーゼン色数が 0 ~ 10 である油中の副生成物の割合は、1 質量%未満程度と推測される。

【0013】

油 X のハーゼン色数は、熱安定性及び酸化安定性の観点から、0 であることが好ましい。なお、ハーゼン色数が 0 とは、ASTM D 1209 - 05 に準拠した測定方法による検出限界以下の場合も含まれる。

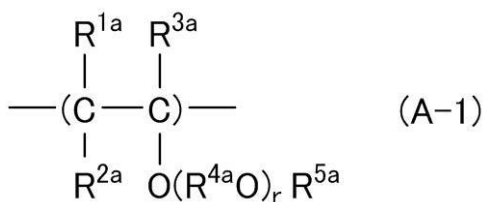
【0014】

[ポリビニルエーテル類 (PVE)]

ポリビニルエーテル類 (PVE) は、ビニルエーテル由来の構成単位を有する重合体であり、具体的には、下記一般式 (A-1) で表される構成単位を有する化合物が挙げられる。PVE は一種又は二種以上を用いることができる。

【0015】

【化 1】



【0016】

前記一般式 (A-1) における R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよい。ここで炭化水素基としては、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基等のアリールアルキル基が挙げられるが、アルキル基が好ましい。

また、 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} は水素原子又は炭素数 3 以下のアルキル基がより好ましく、全てが水素原子であることが最も好ましい。

【0017】

R^{4a} は、炭素数 2 ~ 10 の二価の炭化水素基を示すが、ここで炭素数 2 ~ 10 の二価の炭化水素基としては、具体的にはエチレン基、フェニルエチレン基、1,2-プロピレン基、2-フェニル-1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、各種ブチレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種ヘプチレン基、各種オクチレン基、各種ノニレン基、各種デシレン基等の二価の脂肪族炭化水素基；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素に 2 個の結合部位を有する脂環式炭化水素基；各種フェニレン基、各種メチルフェニレン基、各種エチルフェニレン基、各種ジメチルフェニレン基、各種ナフチレン等の二価の芳香族炭化水素基；トルエン、エチルベンゼン等のアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族炭化水素基；キシレン、ジエチルベンゼン等のポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族炭化水素基等がある。これらの中で炭素数 2 ~ 4 の脂肪族炭化水素基がより好ましい。また複数の R^{4a} O は同一でも異なってもよい。また、一般式 (A-1) における r は繰り返し数を示し、その平均値は 0 ~ 10 が好ましく、0 ~ 5 がより好ましく、0 ~ 2 がさらに好ましい。

【 0 0 1 8 】

さらに、一般式 (A - 1) における R^{5a} は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基等のアリールアルキル基を示す。

10

この中でも炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がさらに好ましい。なお、アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

【 0 0 1 9 】

前記一般式 (A - 1) で表される構成単位を有する化合物の中でも、 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} がいずれも水素原子、 r が 0 であって、 R^{5a} がエチル基又はメチル基である構成単位を含むものが好ましい。より具体的には、 R^{1a} 、 R^{2a} 及び R^{3a} がいずれも水素原子、 r が 0 であって、 R^{5a} がエチル基又はメチル基である構成単位を 50 質量%以上含むものが好ましく、70 質量%以上含むものがより好ましく、80 質量%以上含むものがさらに好ましい。

20

【 0 0 2 0 】

PVE は、前記一般式 (A - 1) で表される構成単位を有するものであるが、その繰り返し数は、目的とする動粘度に応じて適宜選択すればよい。また、PVE は、以下の一般式 (A - 2) で示されるビニルエーテル系モノマーの一種の単独重合、又は以下の一般式 (A - 2) で示されるビニルエーテル系モノマーの二種以上の共重合により合成することができる。

なお、通常の方法で合成した場合、得られた PVE のハーゼン色数は 10 を超えてしまう。このため、通常の合成反応終了後に、ハーゼン色数が 10 以下となるまで水素添加反応を行うことが好ましい。水素添加反応により、副生成物中の不飽和基、カルボキシル基、ケトン基、アルデヒド基及びアルコール基等が水素化され、熱安定性及び酸化安定性が高まると考えられる。

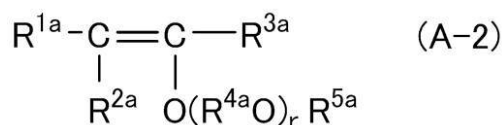
30

水素添加反応の条件は通常の合成反応終了後のハーゼン色数により異なるため一概には言えないが、水素圧 0.1 ~ 10 MPa (好ましくは 1 ~ 6 MPa)、反応温度 10 ~ 250 (好ましくは 50 ~ 200) の条件とすることが好ましい。また、水素添加反応の際は、触媒として、ニッケル系触媒、白金系触媒、パラジウム系触媒、ルテニウム系触媒等の金属触媒、これらの金属触媒をアルミナや珪藻土等に担持した触媒、ラネー型触媒等を用いることが好ましい。後述する PAG、POE の水素添加反応も同様の条件である。

40

【 0 0 2 1 】

【 化 2 】



(式中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} 及び r は前記と同じである。)

【 0 0 2 2 】

このビニルエーテル系モノマーとしては、前記一般式 (A - 1) で表される構成単位を

50

有する化合物に対応する各種のものがあるが、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル - *n* - プロピルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニル - *n* - ブチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニル - *sec* - ブチルエーテル、ビニル - *tert* - ブチルエーテル、ビニル - *n* - ペンチルエーテル、ビニル - *n* - ヘキシルエーテル、ビニル - 2 - メトキシエチルエーテル、ビニル - 2 - エトキシエチルエーテル、ビニル - 2 - メトキシ - 1 - メチルエチルエーテル、ビニル - 2 - メトキシ - プロピルエーテル、ビニル - 3 , 6 - ジオキサヘプチルエーテル、ビニル - 3 , 6 , 9 - トリオキサデシルエーテル、ビニル - 1 , 4 - ジメチル - 3 , 6 - ジオキサヘプチルエーテル、ビニル - 1 , 4 , 7 - トリメチル - 3 , 6 , 9 - トリオキサデシルエーテル、ビニル - 2 , 6 - ジオキサ - 4 - ヘプチルエーテル、ビニル - 2 , 6 , 9 - トリオキサ - 4 - デシルエーテル、1 - メトキシプロペン、1 - エトキシプロペン、1 - *n* - プロポキシプロペン、1 - イソプロポキシプロペン、1 - *n* - ブトキシプロペン、1 - イソブトキシプロペン、1 - *sec* - ブトキシプロペン、1 - *tert* - ブトキシプロペン、2 - メトキシプロペン、2 - エトキシプロペン、2 - *n* - プロポキシプロペン、2 - イソプロポキシプロペン、2 - *n* - ブトキシプロペン、2 - イソブトキシプロペン、2 - *sec* - ブトキシプロペン、2 - *tert* - ブトキシプロペン、1 - メトキシ - 1 - ブテン、1 - エトキシ - 1 - ブテン、1 - *n* - プロポキシ - 1 - ブテン、1 - イソプロポキシ - 1 - ブテン、1 - *n* - ブトキシ - 1 - ブテン、1 - イソブトキシ - 1 - ブテン、1 - *sec* - ブトキシ - 1 - ブテン、1 - *tert* - ブトキシ - 1 - ブテン、2 - メトキシ - 1 - ブテン、2 - エトキシ - 1 - ブテン、2 - *n* - プロポキシ - 1 - ブテン、2 - イソプロポキシ - 1 - ブテン、2 - *n* - ブトキシ - 1 - ブテン、2 - イソブトキシ - 1 - ブテン、2 - *sec* - ブトキシ - 1 - ブテン、2 - *tert* - ブトキシ - 1 - ブテン、2 - メトキシ - 2 - ブテン、2 - エトキシ - 2 - ブテン、2 - *n* - プロポキシ - 2 - ブテン、2 - イソプロポキシ - 2 - ブテン、2 - *n* - ブトキシ - 2 - ブテン、2 - イソブトキシ - 2 - ブテン、2 - *sec* - ブトキシ - 2 - ブテン、2 - *tert* - ブトキシ - 2 - ブテン等が挙げられる。これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。

【 0 0 2 3 】

PVEは、ビニルエーテル由来の構成単位以外の構成単位を有する共重合体であってもよい。かかる共重合体としては、ビニルエーテル由来の構成単位 (A)、及びポリ (オキシ) アルキレングリコール又はそのモノエーテル由来の構成単位 (B) の構造を有するものが挙げられる。

なお、ポリ (オキシ) アルキレングリコールとは、ポリアルキレングリコール及びポリオキシアルキレングリコールの両方を指す。

【 0 0 2 4 】

[ポリオキシアルキレングリコール類 (PAG)]

ポリオキシアルキレングリコール類 (PAG) としては、下記一般式 (B - 1) で表される化合物が挙げられる。PAGは一種又は二種以上を用いることができる。

【 0 0 2 5 】

$$R^{1b} [- (OR^{2b})_m - OR^{3b}]_n \quad (B - 1)$$

(式中、 R^{1b} は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、炭素数 2 ~ 10 のアシル基、結合部 2 ~ 6 個を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 10 の酸素含有炭化水素基、 R^{2b} は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、 R^{3b} は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基又は炭素数 2 ~ 10 のアシル基又は炭素数 1 ~ 10 の酸素含有炭化水素基、 n は 1 ~ 6 の整数、 m は $m \times n$ の平均値が 6 ~ 80 となる数を示す。)

【 0 0 2 6 】

前記一般式 (B - 1) において、 R^{1b} 及び R^{3b} の各々における炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該炭化水素基はアルキル基が好ましく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることが

できる。前記炭化水素基は、炭素数を10以下とすることで冷媒との相溶性が良好となる。そのような観点から、炭化水素基の炭素数は、より好ましくは1～4であり、さらに好ましくは1～2であり、よりさらに好ましくは1である。

また、 R^{1b} 及び R^{3b} の各々における炭素数2～10のアシル基が有する炭化水素基部分は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基の炭化水素基部分は、アルキル基が好ましく、その具体例としては、上述の R^{1b} 及び R^{3b} として選択し得るアルキル基のうち炭素数1～9のものが挙げられる。該アシル基の炭素数が10以下とすることで冷媒との相溶性が良好となる。好ましいアシル基の炭素数は2～4である。

R^{1b} 及び R^{3b} が、いずれも炭化水素基又はアシル基である場合には、 R^{1b} と R^{3b} は同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

10

【0027】

R^{1b} が結合部位2～6個を有する炭素数1～10の炭化水素基である場合、この炭化水素基は鎖状のものであってよいし、環状のものであってよい。結合部位2個を有する炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。その他の炭化水素基としては、ピフェノール、ビスフェノールF、ビスフェノールA等のビスフェノール類から水酸基を除いた残基を挙げることができる。また、結合部位3～6個を有する炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,2,3-トリヒドロキシシクロヘキサ

20

ン、1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサン等の多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。

この脂肪族炭化水素基の炭素数が10以下とすることで冷媒との相溶性が良好となる。この脂肪族炭化水素基の好ましい炭素数は2～6である。

【0028】

さらに、 R^{1b} 及び R^{3b} の各々における炭素数1～10の酸素含有炭化水素基としては、エーテル結合を有する鎖状の脂肪族基や環状の脂肪族基（例えば、テトラヒドロフルフリル基）等を挙げることができる。

【0029】

前記 R^{1b} 及び R^{3b} の少なくとも一つはアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1～2のアルキル基であることがさらに好ましく、炭素数1のアルキル基であることがよりさらに好ましい。また、前記 R^{1b} 及び R^{3b} の何れもが前記条件を満たすことが好ましい。

30

【0030】

前記一般式(B-1)中の R^{2b} は炭素数2～4のアルキレン基であり、繰り返し単位のお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。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよいが、1分子中に少なくともオキシプロピレン単位を含むものが好ましく、オキシアルキレン単位中に50モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものがより好ましく、70モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものがより好ましい。

40

【0031】

前記一般式(B-1)中のnは1～6の整数で、 R^{1b} の結合部位の数に応じて定められる。例えば R^{1b} がアルキル基やアシル基の場合、nは1であり、 R^{1b} が結合部位2,3,4,5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、nはそれぞれ2,3,4,5及び6となる。

また、mは $m \times n$ の平均値が6～80となる数である。該平均値は80以下となることで冷媒との相溶性が良好になる。ただし、 $m \times n$ の平均値は、基油の粘度が所望の範囲となるように適宜設定されることが好ましい。

【0032】

50

また、 n は、好ましくは1～3の整数、より好ましくは1である。 n が1である場合には、 R^{1b} 及び R^{3b} のいずれか一方がアルキル基であることが好ましく、両方がアルキル基であることがより好ましい。同様に、 n が2以上である場合には、1分子内に複数ある R^{3b} のいずれか1つがアルキル基であることが好ましく、全てがアルキル基であることがより好ましい。

なお、 n が2以上の場合には、1分子中の複数の R^{3b} は同一であってもよいし、異なってもよい。

【0033】

前記一般式(B-1)で表される化合物は、末端に水酸基を有していてもよい。なお、末端に水酸基を有する場合、全末端基に対する末端の水酸基の割合を50%以下とすることが好ましい。

【0034】

PAGは、例えば、アルコール類に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合し、末端水酸基をエーテル化することにより合成することができる。

なお、通常の方法で合成した場合、得られたPAGのハーゼン色数は10を超えてしまう。このため、通常の合成反応終了後に、ハーゼン色数が10以下となるまで水素添加反応を行うことが好ましい。水素添加反応により、副生成物中の不飽和基、カルボキシル基、ケトン基、アルデヒド基及びアルコール基等が水素化され、熱安定性及び酸化安定性が高まると考えられる。

【0035】

<ポリオールエステル類(POE)>

ポリオールエステル類(POE)としては、ジオール又は水酸基を3～20個程度有するポリオールと、炭素数1～24程度の脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。POEは一種又は二種以上を用いることができる。

なお、本実施形態において、単に「エステル」という場合は、完全エステルを意味するものとする。

【0036】

ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

【0037】

ポリオールとしては、例えば、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、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2～20量体)、1,3,5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルピタン、ソルピトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラピトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール、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、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレンジトース等の糖類、並びにこれらの部分エーテル化物、及びメチルグルコシド(配糖体)等が挙げられる。

【0038】

ジオール及びポリオールの炭素数は特に制限されないが、炭素数3～15が好ましく、4～12がより好ましく、5～10がさらに好ましい。

これらジオール及びポリオールの中でも、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及びトリペンタエリスリトール（以下、「多価アルコール群 A」と称する場合がある。）が好ましい。

【0039】

脂肪酸は特に制限されないが、通常炭素数 1 ~ 24 のものが用いられる。炭素数 1 ~ 24 の脂肪酸の中でも、潤滑性の点からは、炭素数 3 以上のものが好ましく、炭素数 4 以上のものがより好ましく、炭素数 5 以上のものがさらに好ましい。また、冷媒との相溶性の点からは、炭素数 18 以下のものが好ましく、炭素数 12 以下のものがより好ましく、炭素数 9 以下のものがさらに好ましい。

10

また、直鎖状脂肪酸、分岐状脂肪酸の何れであってもよく、潤滑性の点からは直鎖状脂肪酸が好ましく、加水分解安定性の点からは分岐状脂肪酸が好ましい。更に、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸のいずれであってもよい。

【0040】

脂肪酸としては、例えば、イソ酪酸、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、イコサン酸、オレイン酸等の直鎖または分岐のもの、あるいは炭素原子が 4 級である、いわゆるネオ酸等が挙げられる。

20

これらの脂肪酸の中でも、イソ酪酸、吉草酸（*n*-ペンタン酸）、カプロン酸（*n*-ヘキサン酸）、エナント酸（*n*-ヘプタン酸）、カプリル酸（*n*-オクタン酸）、ペラルゴン酸（*n*-ノナン酸）、カプリン酸（*n*-デカン酸）、オレイン酸（*cis*-9-オクタデセン酸）、イソペンタン酸（3-メチルブタン酸）、2-メチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸（以下、「脂肪酸群 A」と称する場合がある。）が好ましい。

【0041】

POE としては、前記多価アルコール群 A から選ばれる少なくとも一種と、前記脂肪酸群 A から選ばれる少なくとも一種とのエステルが好ましい。

30

【0042】

POE は、ジオール又はポリオールと、脂肪酸とのエステル化反応により合成することができる。

なお、通常の方法で合成した場合、得られた POE のハーゼン色数は 10 を超えてしまう。このため、通常の合成反応終了後に、ハーゼン色数が 10 以下となるまで水素添加反応を行うことが好ましい。水素添加反応により、副生成物中の不飽和基、カルボキシル基、ケトン基、アルデヒド基及びアルコール基等が水素化され、熱安定性及び酸化安定性が高まると考えられる。

【0043】

PVE、PAG、及び POE は、ポリスチレン換算の重量平均分子量（*M_w*）が 5000 未満のものが好ましく、より好ましくは 200 ~ 3000、さらに好ましくは 250 ~ 2000 である。

40

【0044】

本実施形態における冷凍機油としては、PVE、PAG、及び POE からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を主成分として含むことが好ましい。ここで、主成分として含むとは、該化合物を冷凍機油中に 50 質量%以上の割合で含むことを指す。

冷凍機油中の該化合物含有量は 70 質量%以上であることがより好ましく、90 質量%以上であることがさらに好ましく、95 質量%以上であることがよりさらに好ましく、97 質量%以上であることが特に好ましい。

また、冷凍機油中に PVE、PAG、及び POE からなる群から選択される少なくとも

50

一種の化合物を主成分として含む場合、当該主成分を構成する化合物は、PVE、PAG及びPOEの何れかの単一種とすることが好ましい。例えば、PVEから選択される化合物のみで当該主成分を構成することが好ましい。あるいはPAGから選択される化合物のみで当該主成分を構成することが好ましい。あるいはPOEから選択される化合物のみで当該主成分を構成することが好ましい。

冷凍機油は、本発明の効果を損なわない範囲で、PVE、PAG、及びPOE以外の合成油（例えば、ポリオール全ての水酸基がエステル化されずに残った部分エステル等）、鉱油を含有してもよい。

【0045】

[冷凍機油の物性]

冷凍機油の40の動粘度は、潤滑不良の抑制と動力損失とのバランスの観点から、 $3 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましく、 $3 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることがより好ましい。

冷凍機油の100の動粘度は、潤滑不良の抑制と動力損失とのバランスの観点から、 $1 \sim 40 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましく、 $1 \sim 25 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることがより好ましい。

冷凍機油の粘度指数は、50以上であることが好ましく、60以上であることがより好ましい。

【0046】

冷凍機油の酸価は、安定性の観点から、 0.05 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 0.03 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 0.01 mg KOH/g 以下であることがさらに好ましい。酸価は、JIS K2501:2003の「指示薬滴定法」に準拠して測定することができる。

【0047】

冷凍機油の水酸基価は、安定性の観点から、 10 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 5 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 3 mg KOH/g 以下であることがさらに好ましい。水酸基価は、JIS K0070:1992の「中和滴定法」に準拠して測定することができる。

【0048】

冷凍機油の体積抵抗率は、 $2.0 \times 10^8 \cdot \text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5.0 \times 10^8 \cdot \text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^9 \cdot \text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。体積抵抗率が $2.0 \times 10^8 \cdot \text{m}$ 以上となると、冷凍機油物の絶縁性が高まり、電動カーエアコン等のように駆動源が電動であっても、実用上問題となる1mA以上の漏れ電流が生じにくくなる。

【0049】

冷凍機油の水分含有量は、1000ppm未満であることが好ましく、300ppm以下であることがより好ましく、150ppm以下であることがさらに好ましい。水分含有量を低くすることにより、冷凍機油の加水分解が生じにくくなり、冷凍機油の安定性が高まり、長期にわたって良好な潤滑性能を提供することができる。

【0050】

< 冷凍機用組成物 >

本実施形態の冷凍機用組成物は、上述した本実施形態の冷凍機油と、冷媒を含有するものである。

【0051】

[冷媒]

冷媒としては、フッ化炭化水素冷媒、フッ化エーテル化合物冷媒、フッ化アルコール化合物冷媒、フッ化ケトン化合物冷媒、自然冷媒等が挙げられる。冷媒は一種でもよいが、二種以上を混合して用いてもよい。

【0052】

フッ化炭化水素冷媒としては、飽和フッ化炭化水素冷媒、不飽和フッ化炭化水素冷媒が

10

20

30

40

50

挙げられる。

飽和フッ化炭化水素冷媒としては、ジフルオロメタン（R 3 2）、フルオロエタン（R 1 6 1）、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロエタン（R 1 2 5）、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン（R 1 3 4 a）、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン（R 1 3 4）、1, 1, 1 - トリフルオロエタン（R 1 4 3 a）、1, 1, 2 - トリフルオロエタン（R 1 4 3）、1, 1 - ジフルオロエタン（R 1 5 2 a）等が挙げられる。

【0053】

不飽和フッ化炭化水素冷媒としては、例えば、1, 1, 2 - トリフルオロエテン（R 1 1 2 3）、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン（R 1 2 2 5 y e）、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン（R 1 2 3 4 y f）、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン（R 1 2 3 4 z e）、1, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロペン（R 1 2 3 4 y z）、（Z）- 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン（トランス - R 1 3 3 6 m z z）等が挙げられる。

【0054】

フッ化エーテル化合物としては、例えば、ヘキサフルオロジメチルエーテル、ペンタフルオロジメチルエーテル、ビス（ジフルオロメチル）エーテル、フルオロメチルトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロメチルメチルエーテル、ジフルオロメトキシペンタフルオロエタン、1 - トリフルオロメトキシ - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエタン、ペルフルオロオキセタン、ペルフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン、ペンタフルオロオキセタンの各種異性体、テトラフルオロオキセタンの各種異性体等が挙げられる。

【0055】

フッ化アルコール化合物としては、例えば、モノフルオロメチルアルコール、ジフルオロメチルアルコール、トリフルオロメチルアルコール、ジフルオロエチルアルコールの各種異性体、トリフルオロエチルアルコールの各種異性体、テトラフルオロエチルアルコールの各種異性体、ペンタフルオロエチルアルコール、ジフルオロプロピルアルコールの各種異性体、トリフルオロプロピルアルコールの各種異性体、ヘキサフルオロプロピレングリコール等のフッ化プロピレングリコール、及びこのフッ化プロピレングリコールに対応するフッ化トリメチレングリコール等が挙げられる。

【0056】

フッ化ケトン化合物としては、例えば、ヘキサフルオロジメチルケトン、ペンタフルオロジメチルケトン、ビス（ジフルオロメチル）ケトン、フルオロメチルトリフルオロメチルケトン、トリフルオロメチルメチルケトン、ペルフルオロメチルエチルケトン、トリフルオロメチル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルケトン等が挙げられる。

【0057】

自然系冷媒としては、二酸化炭素（炭酸ガス）や、プロパン、n - ブタン、イソブタン、2 - メチルブタン、n - ペンタン、シクロペンタンイソブタン、ノルマルブタン等の炭化水素や、アンモニアが挙げられる。

【0058】

前記冷媒の中でも、冷凍機油の安定性の観点から、ジフルオロメタン（R 3 2）、及び 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン（R 1 2 3 4 y f）からなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

【0059】

冷凍機油と冷媒との含有量比（冷凍機油 / 冷媒）は、質量比で好ましくは 1 / 99 ~ 99 / 1、より好ましくは 5 / 95 ~ 60 / 40 である。

【0060】

[添加剤]

冷凍機油、及び冷凍機用組成物中には、酸化防止剤、極圧剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤及び銅不活性化剤からなる添加剤から選択される少なくとも一種を含有してもよい。各添加剤の含有量は、冷凍機油全量、及び冷凍機用組成物全量に対して、通常 0.01 ~ 5 質量%、好ましくは 0.05 ~ 3 質量% である。

【0061】

酸化防止剤としては、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)等のフェノール系酸化防止剤、フェニル - ナフチルアミン、N, N' - ジ - フェニル - p - フェニレンジアミン等のアミン系酸化防止剤等が挙げられる。

極圧剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル及びこれらのアミン塩等のリン系極圧剤、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル等の硫黄系極圧剤、炭素数3 ~ 60の脂肪酸金属塩等が挙げられる。

酸捕捉剤としては、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、グリシジルエステル、シクロヘキセンオキシド、
- オレフィンオキシド、エポキシ化大豆油等のエポキシ化合物が挙げられる。

酸素捕捉剤としては、4, 4' - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、ジフェニルスルフィド、ジオクチルジフェニルスルフィド、ジアルキルジフェニルスルフィド、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、フェノチアジン、ベンゾチアピラン、チアピラン、チアントレン、ジベンゾチアピラン、ジフェニレンジスルフィド等の含硫黄芳香族化合物、各種オレフィン、ジエン、トリエン等の脂肪族不飽和化合物、二重結合を有するテルペン類等が挙げられる。

銅不活性化剤としては、N - [N, N' - ジアルキル(炭素数3 ~ 12のアルキル基)アミノメチル]トリアゾール等が挙げられる。

【0062】

[冷凍機用組成物の物性]

冷凍機用組成物の動粘度、粘度指数、酸価、水酸基価、体積抵抗率及び水分含有量の好適な範囲は、上述した冷凍機油の好適な範囲と同様である。

【0063】

< 冷凍機 >

本実施形態の冷凍機は、上述した本実施形態の冷凍機油、又は上述した本実施形態の冷凍機用組成物を含有するものである。

【0064】

本実施形態の冷凍機は圧縮型冷凍機が好ましい。また、圧縮型冷凍機圧縮機は、凝縮器、膨張機構(膨張弁等)及び蒸発器を備える冷凍サイクルを有するもの、又は、圧縮機、凝縮器、膨張機構、乾燥器及び蒸発器を備える冷凍サイクルを有するものがより好ましい。

冷凍機油又は冷凍機用組成物は、例えば、圧縮機等に設けられる摺動部分を潤滑するために使用される。

なお、摺動部分は、特に限定されないが、摺動部分のいずれかが鉄等の金属を含むことが好ましく、金属 - 金属間で摺動するものであることが好ましい。

【0065】

冷凍機は、例えば、エアコン、ガスヒートポンプ(GHP)、空調、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース等の冷凍システム、給湯システム、及び暖房システム等に用いることができる。

【0066】

< 冷凍機油の選定方法 >

本実施形態の冷凍機の選定方法は、ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含む冷凍機油のASTM D1209 - 05に準拠するハーゼン色数を測定し、ハーゼン色数が0 ~ 10の条件を満たすものを冷凍機油として選定するものである。

【0067】

従来、ポリビニルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類、及びポリオールエステル類から選択される化合物を含む油(油X)の熱安定性及び酸化安定性が不十分とな

10

20

30

40

50

る原因は十分に検討されていなかった。このため、油 X は出荷前の信頼性試験の実施が必須であった。

本実施形態の冷凍機油の選定方法によれば、ASTM D 1209 - 05 に準拠するハーゼン色数の測定という簡易な手法で熱安定性及び酸化安定性に優れる油 X を選定することができ、信頼性試験の実施が不要となり、作業効率を大幅に向上することができる。

ハーゼン色数の判定条件は、0 ~ 10 とすることが好ましく、0 とすることがより好ましい。なお、ハーゼン色数が 0 とは、ASTM D 1209 - 05 に準拠した測定方法による検出限界以下の場合も含まれる。

【実施例】

【0068】

10

以下に、本発明を、実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0069】

1. 測定

実施例及び比較例の冷凍機油及び冷凍機用組成物について、以下の測定を行った。結果を表 2 ~ 5 に示す。

1 - 1. ハーゼン色数の測定

ASTM D 1209 - 05 に準拠して、実施例及び比較例の冷凍機油のハーゼン色数を算出した。結果を表 2 に示す。

1 - 2. 40 動粘度、100 動粘度、粘度指数

20

JIS K 2283 : 2000 に準拠して、実施例及び比較例の冷凍機油の 40 動粘度、100 動粘度及び粘度指数を測定した。結果を表 2 に示す。

【0070】

1 - 3. 重量平均分子量 (Mw)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) を用いて、実施例及び比較例の冷凍機油の重量平均分子量 (Mw) を測定した。GPC は、カラムとして東ソー株式会社製 TSK gel Super Multipore HZ - M2 本を用い、テトラヒドロフランを溶離液として、検出器に屈折率検出器を用いて測定を行い、ポリスチレンを標準試料として重量平均分子量 (Mw) を求めた。結果を表 2 に示す。

1 - 4. 酸価

30

JIS K 2501 : 2003 の「指示薬滴定法」に準拠して、実施例及び比較例の冷凍機油の酸価を測定した。結果を表 2 に示す。なお、後述の安定性試験 1 ~ 3 の酸価も指示薬滴定法で測定した。

【0071】

2. 冷凍機油の合成

2 - 1. POE 1 ~ 20 の合成

表 1 - 1 に記載のアルコール類の水酸基 1 当量に対して、表 1 - 1 に記載のカルボン酸のカルボキシル基が 1.2 当量になるようにフラスコ内に入れて混合し、窒素雰囲気下、常圧、230 で加熱して 15 時間反応させエステル化し、組成物 A を得た。組成物 A から未反応のカルボン酸を除去し、活性白土を添加して吸着処理を行い、フィルターで活性白土を除去し、酸価 0.03 以下に調製し、POE 11 ~ 20 を得た。

40

さらに、POE 11 ~ 20 に対して、ハーゼン色数が表 2 の値になるまで水素添加反応 (反応温度 100、水素圧 3.5 MPa、触媒：ニッケル珪藻土) を行い、POE 1 ~ 10 を得た。

【0072】

【表 1 - 1】

表1-1

	化合物名	原料	
		アルコール類	カルボン酸
POE1 POE11	ネオペンチルグリコールと2-メチルペンタン酸とのジエステル	ネオペンチルグリコール	2-メチルペンタン酸
POE2 POE12	トリメチロールプロパンと3,5,5-トリメチルヘキサン酸とのトリエステル	トリメチロールプロパン	3,5,5-トリメチルヘキサン酸
POE3 POE13	ペンタエリスリトールと2-エチルブタン酸とのテトラエステル	ペンタエリスリトール	2-エチルブタン酸
POE4 POE14	ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物とのテトラエステル	ペンタエリスリトール	カルボン酸混合物(n-ペンタン酸25モル%, 2-エチルヘキサン酸75モル%)
POE5 POE15	ペンタエリスリトールとカルボン酸混合物とのテトラエステル	ペンタエリスリトール	カルボン酸混合物(2-メチルヘキサン酸50モル%, 3,5,5-トリメチルヘキサン酸50モル%)
POE6 POE16	ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸とのテトラエステル	ペンタエリスリトール	2-エチルヘキサン酸
POE7 POE17	ペンタエリスリトールと3,5,5-トリメチルヘキサン酸とのテトラエステル	ペンタエリスリトール	3,5,5-トリメチルヘキサン酸
POE8 POE18	ジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸とのヘキサエステル	ジペンタエリスリトール	2-メチルブタン酸
POE9 POE19	ジペンタエリスリトールと2-メチルペンタン酸とのヘキサエステル	ジペンタエリスリトール	2-メチルペンタン酸
POE10 POE20	ジペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸とのヘキサエステル	ジペンタエリスリトール	2-エチルヘキサン酸

10

20

【0073】

2 - 2 . P A G 1 ~ 4 の合成

メタノール 100部を気密容器に入れ窒素ガス置換し、水酸化カリウム 5部とともに、表 1 - 2 に記載のアルキレンオキサイドを圧入し、110 ~ 140 で表 2 に記載の重量平均分子量となるまで重合し、ポリアルキレングリコールモノメチルエーテルを得た。ポリアルキレングリコールモノメチルエーテル 1モルに対して 1.05モルのナトリウムメトキシドを添加し、130 で窒素ガス中、2.7 k P a の圧力で脱メタノールを行った。4時間反応させた後、ポリアルキレングリコールモノメチルエーテル 1モルに対して 0.54モルの二塩化メチレンを3時間かけて圧入し、さらに2時間熟成して、120 ~ 140 で攪拌し、組成物 B を得た。ろ過助剤のラジオライト 0.2部とともに組成物 B をろ過し、酸価 0.03 以下に調製し、P A G 3 ~ 4 を得た。

30

さらに、P A G 3 ~ 4 に対して、ハーゼン色数が表 1 の値になるまで水素添加反応（反応温度：140、水素圧 3.5 M P a、触媒：ニッケル珪藻土）を行い、P A G 1 ~ 2 を得た。

【0074】

【表 1 - 2】

表1-2

	化合物名	原料(アルキレンオキッド)
PAG1 PAG3	ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール(8/2)ジメチルエーテル	アルキレンオキッド酸混合物(プロピレンオキッド80モル%, エチレンオキッド20モル%)
PAG2 PAG4	ポリプロピレングリコールジメチルエーテル	プロピレンオキッド

40

【0075】

2 - 3 . P V E 1 ~ 6 の合成

攪拌機を取付けたガラス製の 1 L フラスコに、トルエン 106 g、エタノール 24.3 g、及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.2 g をそれぞれ添加した。また、別に

50

用意した三角フラスコには、表 1 - 3 に記載のビニルエーテル系モノマー 4 0 0 g を添加した。

そして、攪拌機を作動し、前記 1 L フラスコの攪拌された系内に、前記三角フラスコ内のビニルエーテル系モノマーを、ポンプによって、5 m L / m i n で 4 6 g 供給したところで一旦ポンプを停止した。

前記 1 L フラスコの系内の温度が上昇したことを確認した後、ポンプを再起動し、当該 1 L フラスコの攪拌された系内に、残りのビニルエーテル系モノマーを 4 時間かけて供給し、供給終了後には更に 5 分間攪拌を続け、組成物 C を得た。なお、ビニルエーテル系モノマーの供給中、系内は常に攪拌し続け、系内の温度はウォーターバスを用いて 2 5 に制御した。

10

組成物 C に活性白土を添加して吸着処理を行い、フィルターで活性白土を除去し、さらに、未反応のビニルエーテル系モノマー及び溶媒を除去して、酸価 0 . 0 3 以下に調製し、P V E 4 ~ 6 を得た。

さらに、P V E 4 ~ 6 に対して、ハーゼン色数が表 2 の値になるまで水素添加反応（反応温度 1 4 0 、水素圧 3 . 5 M P a 、触媒：ニッケル珪藻土）を行い、P V E 1 ~ 3 を得た。

【 0 0 7 6 】

【表 1 - 3 】

表1-3

	化合物名	原料(ビニルエーテル系モノマー)
PVE1 PVE4	ポリエチルポリブチル(8/2)ビニルエーテル	ビニルエーテルモノマー混合物(ビニルエチルエーテル80モル%, ビニルブチルエーテル20モル%)
PVE2 PVE5	ポリエチルビニルエーテル	ビニルエチルエーテル
PVE3 PVE6	ポリメチルビニルエーテル	ビニルメチルエーテル

20

【 0 0 7 7 】

30

【表 2】

表2

	ハーゼン 色数	40℃ 動粘度	100℃ 動粘度	粘度指数	MW	酸価 mgKOH/g
POE1	0	3.95	1.42	64	300	0.01
POE2	0	51.50	7.10	94	554	0.01
POE3	10	43.70	5.86	63	528	0.01
POE4	0	66.80	8.10	85	598	0.01
POE5	10	59.70	7.90	97	640	0.01
POE6	0	45.10	6.30	82	640	0.01
POE7	0	110.80	11.00	80	696	0.01
POE8	0	59.30	8.90	127	758	0.01
POE9	0	79.60	10.30	112	842	0.01
POE10	10	141.70	14.52	101	1010	0.01
PAG1	0	110.40	20.41	229	1800	0.00
PAG2	10	48.83	10.66	216	1300	0.00
PVE1	0	34.40	5.23	72	640	0.00
PVE2	0	70.20	8.35	85	720	0.00
PVE3	0	69.50	8.35	87	720	0.00
POE11	20	3.97	1.42	61	300	0.01
POE12	30	52.30	7.15	93	554	0.01
POE13	40	44.50	5.88	61	528	0.01
POE14	300<	65.20	7.95	84	598	0.01
POE15	300<	62.10	8.10	97	640	0.01
POE16	300	46.50	6.39	81	640	0.01
POE17	300<	113.50	11.20	81	696	0.01
POE18	300	61.40	9.12	126	758	0.01
POE19	300<	80.50	10.40	112	842	0.01
POE20	300<	143.20	14.60	101	1010	0.01
PAG3	300	31.75	7.43	213	900	0.01
PAG4	300<	47.77	10.50	217	1300	0.00
PVE4	300	71.30	8.34	82	720	0.00
PVE5	300	34.40	5.23	72	530	0.00
PVE6	300	50.26	6.74	83	650	0.00

【 0 0 7 8 】

2 - 1 ~ 2 - 3 で合成した冷凍機油を用いて、以下の安定性試験を行った。

【 0 0 7 9 】

[実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 5]、[比較例 1 - 1 ~ 1 - 1 5]

< 安定性試験 1 (シールドチューブ試験 1) >

ガラス管に、表 3 の冷凍機油 4 m L、冷媒 (R 3 2) 1 g、添加剤 (冷凍機油 1 0 0 質量部に対して、1 質量部のトリクレジルホスフェート、0 . 5 質量部の 2 , 6 - ジ - t - ブチルパラクレゾール、1 質量部の 2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル)、金属触媒 (鉄、銅、アルミニウム) を充填して封管し、空気圧 6 . 7 k P a、温度 1 7 5 の条件で 1 0 日間保持した。その後、ガラス管内の冷凍機用組成物後の酸価を測定するとともに、油外観、鉄触媒外観を目視評価した。なお、ガラス管内の冷凍機用組成物の水分は 5 0 p p m 以下に調製した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 3】

表3

	冷凍機油		シールドチューブ試験1		
	油種	ハーゼン 色数	油外観	触媒外観	酸価 mgKOH/g
実施例1-1	POE1	0	良好	良好	0.02
実施例1-2	POE2	0	良好	良好	0.02
実施例1-3	POE3	10	良好	良好	0.02
実施例1-4	POE4	0	良好	良好	0.02
実施例1-5	POE5	10	良好	良好	0.02
実施例1-6	POE6	0	良好	良好	0.02
実施例1-7	POE7	0	良好	良好	0.02
実施例1-8	POE8	0	良好	良好	0.02
実施例1-9	POE9	0	良好	良好	0.02
実施例1-10	POE10	10	良好	良好	0.02
実施例1-11	PAG1	0	良好	良好	0.01
実施例1-12	PAG2	10	良好	良好	0.01
実施例1-13	PVE1	0	良好	良好	0.01
実施例1-14	PVE2	0	良好	良好	0.01
実施例1-15	PVE3	0	良好	良好	0.01
比較例1-1	POE11	20	薄黄色	Fe黒色	0.07
比較例1-2	POE12	30	薄黄色	Fe黒色	0.09
比較例1-3	POE13	40	薄黄色	Fe黒色	0.12
比較例1-4	POE14	300<	黄色	Fe黒色	0.13
比較例1-5	POE15	300<	黄色	Fe黒色	0.25
比較例1-6	POE16	300	黄色	Fe黒色	0.10
比較例1-7	POE17	300<	黄色	Fe黒色	0.27
比較例1-8	POE18	300	黄色	Fe黒色	0.09
比較例1-9	POE19	300<	黄色	Fe黒色	0.23
比較例1-10	POE20	300<	黄色	Fe黒色	0.31
比較例1-11	PAG3	300<	黄色	良好	0.08
比較例1-12	PAG4	300<	黄色	良好	0.05
比較例1-13	PVE4	300	黄色	良好	0.04
比較例1-14	PVE5	300	黄色	良好	0.05
比較例1-15	PVE6	300	黄色	良好	0.09

【0081】

[実施例 2 - 1 ~ 2 - 6]、[比較例 2 - 1 ~ 2 - 6]

< 安定性試験 2 (シールドチューブ試験 2) >

冷凍機油を表 4 のものに変更し、冷媒を R 3 2 と R 1 2 3 4 y f との 1 : 1 混合物 (質量比) に変更し、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテルの添加量を凍機油 1 0 0 質量部に対して 1 . 5 質量部に変更した以外は、安定性試験 1 と同様にして、冷凍機用組成物の酸価、油外観、鉄触媒外観を評価した。結果を表 4 に示す。

【0082】

10

20

30

40

【表 4】

表4

	冷凍機油		シールドチューブ試験2		
	油種	ハーゼン 色数	油外観	触媒外観	酸価 mgKOH/g
実施例2-1	POE2	0	良好	良好	0.03
実施例2-2	POE5	10	良好	良好	0.03
実施例2-3	POE7	0	良好	良好	0.03
実施例2-4	POE10	10	良好	良好	0.03
実施例2-5	PAG2	10	良好	良好	0.02
実施例2-6	PVE2	0	良好	良好	0.02
比較例2-1	POE12	30	薄黄色	Fe黒色	0.12
比較例2-2	POE15	300<	黄色	Fe黒色	0.35
比較例2-3	POE17	300<	黄色	Fe黒色	0.34
比較例2-4	POE20	300<	黄色	Fe黒色	0.43
比較例2-5	PAG4	300<	黄色	良好	0.08
比較例2-6	PVE4	300	黄色	良好	0.05

10

【 0 0 8 3 】

20

[実施例 3 - 1 ~ 3 - 6]、[比較例 3 - 1 ~ 3 - 6]

< 安定性試験 3 (シールドチューブ試験 3) >

冷凍機油を表 5 のものに變更し、冷媒を R 1 2 3 4 y f に變更し、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテルの添加量を凍機油 1 0 0 質量部に対して 3 質量部に變更した以外は、安定性試験 1 と同様にして、冷凍機用組成物の酸価、油外観、鉄触媒外観を評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 4 】

【表 5】

表5

	冷凍機油		シールドチューブ試験3		
	油種	ハーゼン 色数	油外観	触媒外観	酸価 mgKOH/g
実施例3-1	POE2	0	良好	良好	0.05
実施例3-2	POE5	10	良好	良好	0.05
実施例3-3	POE7	0	良好	良好	0.05
実施例3-4	POE10	10	良好	良好	0.05
実施例3-5	PAG2	10	良好	良好	0.03
実施例3-6	PVE2	0	良好	良好	0.03
比較例3-1	POE12	30	薄黄色	Fe黒色	0.15
比較例3-2	POE15	300<	黄色	Fe黒色	0.40
比較例3-3	POE17	300<	黄色	Fe黒色	0.45
比較例3-4	POE20	300<	黄色	Fe黒色	0.52
比較例3-5	PAG4	300<	黄色	良好	0.12
比較例3-6	PVE4	300	黄色	良好	0.09

30

40

【 0 0 8 5 】

表 1 ~ 3 の結果から、ポリビニルエーテル類、ポリオキシアリキレングリコール類、及びポリオールエステル類からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含む冷凍機油であって、ASTM D 1 2 0 9 - 0 5 に準拠するハーゼン色数が 0 ~ 1 0 である冷凍

50

機油は、高温環境下において油の変質を抑制することができ、このため、油の酸価の上昇、油の変色、金属の腐食等を抑制することができ、熱安定性及び酸化安定性に優れることが確認できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 N 30/08	(2006.01)	C 1 0 N 20:02
C 1 0 N 30/10	(2006.01)	C 1 0 N 30:08
C 1 0 N 40/30	(2006.01)	C 1 0 N 30:10
		C 1 0 N 40:30

(56)参考文献 国際公開第2006/022023(WO,A1)
特開2002-193882(JP,A)
国際公開第2014/051108(WO,A1)
国際公開第2007/046196(WO,A1)
特開2005-170998(JP,A)
特表2013-539797(JP,A)
国際公開第2014/069603(WO,A1)
特開平10-030095(JP,A)
国際公開第2001/005740(WO,A1)

(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 1 0 N 4 0 / 3 0
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)