

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6178839号
(P6178839)

(45) 発行日 平成29年8月9日(2017.8.9)

(24) 登録日 平成29年7月21日(2017.7.21)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O M 141/10	(2006.01)	C 1 O M 141/10	
C 1 O M 169/04	(2006.01)	C 1 O M 169/04	
C O 9 K 5/04	(2006.01)	C O 9 K 5/04	E
C 1 O M 137/04	(2006.01)	C O 9 K 5/04	F
C 1 O M 135/20	(2006.01)	C 1 O M 137/04	

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-502794 (P2015-502794)	(73) 特許権者	000004444
(86) (22) 出願日	平成26年1月8日(2014.1.8)		J X T G エネルギー株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/050161		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02014/132676	(74) 代理人	100088155
(87) 国際公開日	平成26年9月4日(2014.9.4)		弁理士 長谷川 芳樹
審査請求日	平成28年3月15日(2016.3.15)	(74) 代理人	100113435
(31) 優先権主張番号	特願2013-36452 (P2013-36452)		弁理士 黒木 義樹
(32) 優先日	平成25年2月26日(2013.2.26)	(74) 代理人	100128381
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍機油及び冷凍機用作用流体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基油(ただし、ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサノ酸および3,5,5-トリメチルヘキサノ酸からなるポリオールエステルからなる基油を除く。)と、スルフィド化合物と、正リン酸エステルと、ペンタエリスリトールテトラ(2-エチルヘキサノアート)とを含有し、

冷凍機油全量を基準として、前記スルフィド化合物の含有量が0.01~2.0質量%であり、前記正リン酸エステルの含有量が0.1~5.0質量%であり、前記ペンタエリスリトールテトラ(2-エチルヘキサノアート)の含有量が2~20質量%であり、

40における動粘度が3~500 mm²/sである冷凍機油。

10

【請求項2】

前記基油が、炭素/酸素モル比が2.5以上5.8以下のエステル及び炭素/酸素モル比が2.5以上5.8以下のエーテルから選ばれる少なくとも1種であり、前記冷凍機油の40における動粘度が3~300 mm²/sである、請求項1に記載の冷凍機油。

【請求項3】

前記基油が、炭素数4以上9以下の脂肪酸と炭素数4以上12以下の多価アルコールから合成されるポリオールエステル、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールの両末端の水酸基をエーテル化した化合物及びポリビニルエーテルから選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の冷凍機油。

【請求項4】

20

前記スルフィド化合物がチオビスフェノール化合物であり、前記正リン酸エステルがトリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート及び炭素数3～4のアルキル基を有するアルキルフェニルフォスフェートから選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか一項に記載の冷凍機油。

【請求項5】

地球温暖化係数が700以下である冷媒と、請求項1～4のいずれか一項に記載の冷凍機油からなる冷凍機用作動流体組成物。

【請求項6】

前記冷媒が、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロオレフィン、二酸化炭素及び炭素数2～4の炭化水素から選ばれる少なくとも1種を含有する冷媒である、請求項5に記載の冷凍機用作動流体組成物。

10

【請求項7】

前記冷媒が、ジフルオロメタン及び2,3,3,3-テトラフルオロプロペンから選ばれる少なくとも1種を含有する冷媒である、請求項5又は6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、冷凍機用作動流体組成物に関する。なお、本発明でいう「冷凍機」には、自動車用エアコン、除湿器、冷蔵庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等における冷却装置、住宅用エアコンディショナー、パッケージエアコンディショナー、給湯用ヒートポンプなどが包含される。

20

【背景技術】

【0002】

現在、冷蔵庫、カーエアコン、ルームエアコン、産業用冷凍機などの冷媒として、ハイドロフルオロカーボン(HFC)である1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R134a)や、ジフルオロメタン(R32)とペンタフルオロエタン(R125)の質量比で1/1の混合冷媒であるR410Aなどが広く使用されている。しかし、これらのHFC冷媒はオゾン破壊係数(ODP)がゼロであるものの、地球温暖化係数(GWP)が1000以上と高いことから、地球環境保護をめざす、いわゆるF-ガス規制により使用が制限されてくる。

30

【0003】

GWPの高い冷媒の代替としては2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)やジフルオロメタン(R32)単独が、その熱力学的特性から候補として検討されている。これらの冷媒や、他の冷媒との混合冷媒も、GWPと各種特性のバランスをとったものが検討されている。HFC冷媒の代替としては低GWPであることが必須であり、HFO-1234yfのGWPは4と低い。R32のGWPは675と若干高めではあるが、ガスの圧力が高く、高効率冷媒であることから有力候補として検討されている。

【0004】

また、既に冷蔵庫用で実用化されているイソブタン(R600a)やプロパン(R290)のような炭化水素冷媒が、GWPが20以下と低く、物性値が好適であることから、可燃性ではあるものの、検討されており、GWPが基準の1である二酸化炭素(R744)も単独あるいは不燃化のために混合する冷媒として検討されている。

40

【0005】

これらの冷媒を使用する場合、潤滑条件が厳しくなることから、冷媒と冷凍機油が混合した作動流体には従来以上に高い耐摩耗性が求められる。

【0006】

一般に潤滑油の潤滑性を向上させる耐摩耗添加剤としては、アルコール、エステル、長鎖脂肪酸などの油性剤や、リン酸エステル、金属ジチオホスフェートなどの耐摩耗剤、有

50

機硫黄化合物、有機ハロゲン化合物などの極圧剤が知られている。冷凍機油の場合は、冷媒と共存しても析出せず、かつ安定性に悪影響しない添加剤でないことと使用できないことから、アルコール系、エステル系の油性剤やリン酸エステルのうちトリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェートが使用されている。

【0007】

また、特許文献1ではリン系添加剤と特定のエポキシ化合物を併用添加する冷凍機用を含む潤滑油を、特許文献2ではHFC冷媒用としてトリフェニルフォスフェートとトリ(アルキルフェニル)フォスフェートを併用添加する圧縮機用潤滑油を、特許文献3ではHFC冷媒用としてトリクレジルフォスフェートと、グリシジルエーテルからなるエポキシあるいはカルボジイミドを添加した冷凍機油を提案している。

10

【0008】

しかし、これらの添加剤のうち油性剤は吸着による潤滑皮膜であるため、混合潤滑領域のような比較的負荷条件がマイルドな場合は摩擦係数を低く維持できるが、負荷条件が厳しくなると耐摩耗の効果が失われる。一方、トリフェニルフォスフェートやトリクレジルフォスフェートは一定程度の耐摩耗効果はあるものの、潤滑条件が厳しい低GWP冷媒共存下での耐摩耗性としては不十分である。

【0009】

これらのことから、より高い耐摩耗性のある冷凍機油が求められており、冷凍・空調システム内では冷媒と混合した作動流体として高い耐摩耗性を有するものが要求されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平5-171174号公報

【特許文献2】特開平8-157847号公報

【特許文献3】特開平9-189453号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、低GWP冷媒との共存下での厳しい潤滑条件でも耐摩耗の効果が大きく、長期信頼性に優れる冷凍機油及び作動流体組成物を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、基油にスルフィド化合物と正リン酸エステルを配合した冷凍機油、さらに低GWP冷媒から成る冷凍・空調用の作動流体が、他の特性への悪影響がなく冷凍機油の耐摩耗性を大幅に向上できることを見出し、本発明を完成した。

【0013】

すなわち、本発明は、下記[1]～[8]に記載の冷凍機用作動流体組成物を提供する。

40

[1] 基油と、スルフィド化合物と、正リン酸エステルと、を含有し、冷凍機油全量を基準として、前記スルフィド化合物の含有量が0.01～2.0質量%であり、前記正リン酸エステルの含有量が0.1～5.0質量%であり、40における動粘度が3～500 mm^2/s である冷凍機油。

[2] 前記基油が、炭素/酸素モル比が2.5以上5.8以下のエステル及び炭素/酸素モル比が2.5以上5.8以下のエーテルから選ばれる少なくとも1種であり、前記冷凍機油の40における動粘度が3～300 mm^2/s である、[1]に記載の冷凍機油。

[3] 前記基油が、炭素数4以上9以下の脂肪酸と炭素数4以上12以下の多価アルコールとから合成されるポリオールエステル、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールの両末端の水酸基をエーテル化した化合物及びポリビニルエーテルから選ばれる

50

少なくとも1種である、[1]又は[2]に記載の冷凍機油。

[4]前記スルフィド化合物がチオビスフェノール化合物であり、前記正リン酸エステルがトリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート及び炭素数3～4のアルキル基を有するアルキルフェニルフォスフェートから選ばれる少なくとも1種である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の冷凍機油。

[5]冷凍機油全量を基準としてペンタエリスリトールテトラ(2-エチルヘキサノアート)を2～20質量%更に含有する、[1]～[4]のいずれか一項に記載の作動流体組成物。

[6]地球温暖化係数が700以下である冷媒と、[1]～[5]のいずれか一項に記載の冷凍機油からなる冷凍機用作動流体組成物。

[7]前記冷媒が、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロオレフィン、二酸化炭素及び炭素数2～4の炭化水素から選ばれる少なくとも1種を含有する冷媒である、[6]に記載の冷凍機用作動流体組成物。

[8]前記冷媒が、ジフルオロメタン及び2,3,3,3-テトラフルオロプロペンから選ばれる少なくとも1種を含有する冷媒である、[6]又は[7]に記載の冷凍機用作動流体組成物。

【発明の効果】

【0014】

本発明の冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物は、低GWP冷媒との共存の厳しい潤滑条件でも耐摩耗の効果が大きく、長期にわたり安定して使用できるという格別な効果を発揮する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の実施形態に係る冷凍機油は、基油並びに冷凍機油全量を基準としてスルフィド化合物0.01～2.0質量%及び正リン酸エステル0.1～5.0質量%を含有し、40における動粘度が3～500mm²/sである冷凍機油である。

【0016】

本実施形態においては、基油は、鉱油系基油及び合成油系基油から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。これらの基油を2種以上混合して用いてもかまわない。

【0017】

鉱油系基油としてはパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、混合基系鉱油があるが、いずれも原油を常圧蒸留し、さらに減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化精製、水素化分解、溶剤脱蠟、水素化脱蠟、白土処理等の潤滑油精製手段を適宜組合せて処理して得られた精製潤滑油留分であり、好適に用いることができる。そのうち組成を制御する工程は溶剤抽出、水素化精製、水素化分解であり、流動点などの低温特性をコントロールする工程は蠟分を除く溶剤脱蠟、水素化脱蠟であり、白土処理は主に窒素分を除去し、基油の安定性を向上させる工程である。各種の原料と各種の精製手段の組み合わせから得られた性状の異なる精製潤滑油留分を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

【0018】

また、合成油系基油としては、エステル、エーテルのような含酸素化合物や、ポリ-オレフィン(PAO)、エチレン-オレフィンオリゴマー、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンのような炭化水素油が挙げられる。

【0019】

含酸素化合物基油のうち、エステルは様々な分子構造の化合物があり、それぞれ特有の粘度特性、低温特性を有し、同一粘度である炭化水素系基油と比べると引火点が高いという特徴のある基油である。エステルは、アルコールと脂肪酸を脱水縮合反応して得ることができるが、本実施形態においては、化学的な安定性の面で、二塩基酸と1価アルコールとのジエステル、ポリオール(特にはネオペンチルポリオール)と1価脂肪酸とのポリオールエステル、又はポリオールと多価塩基酸と1価アルコール(又は1価脂肪酸)とのコ

10

20

30

40

50

ンプレックスエステルを好適な基油成分として挙げることができる。

【0020】

含酸素化合物基油としてエステルを用いる場合、極性が大きい低GWP冷媒（R32等）との相溶性の点から、炭素/酸素モル比が2.5以上で5.8以下であるエステルが好ましい。さらには、低GWPである各種冷媒との相溶性により優れる、直鎖あるいは分岐の炭素数4～9の脂肪酸と炭素数4～12の多価アルコールとから合成されるポリオールエステルがより好ましい。

【0021】

炭素数4～9の直鎖脂肪酸としては、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、ノナン酸が挙げられる。分岐脂肪酸としては、分岐状のブタン酸、分岐状のペンタン酸、分岐状のヘキサン酸、分岐状のヘプタン酸、分岐状のオクタン酸、分岐状のノナン酸が挙げられる。さらに具体的には、 α 位及び β 位又は γ 位に分岐を有する脂肪酸が好ましく、イソブタン酸、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などが好ましく、中でも2-エチルヘキサン酸及び β 位又は3,5,5-トリメチルヘキサン酸が最も好ましい。なお、炭素数4～9の脂肪酸以外の脂肪酸を含んでいてもよい。

【0022】

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い。また、多価アルコールの炭素数は4～12が好ましい。具体的には、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）、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が好ましい。冷媒との相溶性及び加水分解安定性に優れることから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）の混合エステルが最も好ましい。

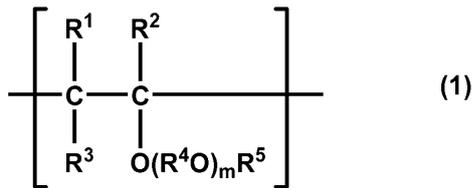
【0023】

エーテルとしてはポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールの一方の末端又は両末端をエーテル化した化合物、ポリビニルエーテルなどが挙げられる。ポリアルキレングリコールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの共重合体などがある。末端構造は、吸湿性の点からは少なくとも一方がアルキル基であることが好ましく、メチル基であることが特に好ましい。また、製造容易性及びコストの点から、いずれか一方の末端がアルキル基であり、他方が水素原子であることが好ましく、とりわけ一方がメチル基、他方が水素原子であることが好ましい。主骨格については、潤滑性の点からはオキシエチレン基（EO）とオキシプロピレン基（PO）とを含む共重合体が好ましく、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（ $EO / (PO + EO)$ ）が0.1～0.8の範囲にあることが好ましく、0.3～0.6の範囲にあることがより好ましい。また、吸湿性や熱・化学安定性の点では $EO / (PO + EO)$ の値が0～0.5の範囲にあることが好ましく、0～0.2の範囲にあることがより好ましく、0（すなわちプロピレンオキシド単独重合体）であることが最も好ましい。

【0024】

ポリビニルエーテルは、下記一般式（1）で表される構造単位を有する。本実施形態におけるポリビニルエーテルは、その構造単位が同一である単独重合体であっても、2種以上の構造単位で構成される共重合体であってもよいが、共重合体により特性をバランスよく調整できることから、好ましい。

【化1】



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭化水素基を示し、 R^4 は二価の炭化水素基又は二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^5 は炭化水素基を示し、 m は0以上の整数、好ましくは m の平均値が0～10となるような数であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は構造単位毎に同一であっても異なってもよく、ひとつの構造単位において m が2以上である場合には、複数の R^4O は同一でも異なってもよい。]

10

【0025】

これらのエーテルについても、低GWP冷媒、特に $\text{R}32$ を含有する冷媒との相溶性に優れる炭素/酸素モル比が2.5以上で5.8以下であるエーテルがより好ましい。

【0026】

炭化水素油のうち、幅広く使用されているのはPAOである。PAOは α -オレフィンの重合体であることから、その重合度によって特性を調節することができる。冷凍機用潤滑油の分野ではアルキルベンゼンが使用されているが、アルキル基の構造により直鎖タイプと分岐タイプがあり、特性が異なることから目的に応じて使い分けられている。

20

【0027】

上記の鉱油系基油及び合成油は適宜組み合わせ、用途ごとに要求される様々な性能を満たすように適宜の割合で配合することができる。このとき、鉱油系及び合成油系の基油はそれぞれ複数用いてもかまわない。

【0028】

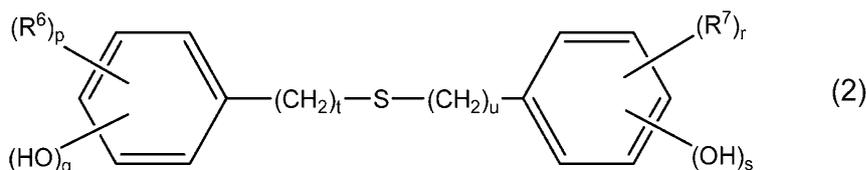
本実施形態におけるスルフィド化合物としては、モノスルフィド化合物、ジスルフィド化合物、ポリスルフィド化合物などのいずれを用いることもできるが、モノスルフィド化合物が好ましい。モノスルフィド化合物は、例えばジスルフィド化合物に比べて活性が低く、冷凍機油の安定性、冷凍機器内部に多く使用されている銅の変質の抑制などの点で好ましい。

30

【0029】

スルフィド化合物として、ジフェニルスルフィド、ジベンジルスルフィド、ジデシルスルフィド、ジドデシルスルフィド、チオビスフェノール化合物などが挙げられるが、本発明の用途には、一般に酸化防止剤として知られており、ラジカル捕捉能を有し安定剤でもある、チオビスフェノール化合物が好ましい。チオビスフェノール化合物としては、次の一般式(2)で表される化合物が好ましく用いられる。

【化2】



40

(式中、 R^6 および R^7 は同一でも異なってもよく、それぞれ炭化水素基を示し、 p 、 q 、 r および s は同一でも異なってもよく、それぞれ $p+q$ 、 $r+s$ の合計が0～5となる0～5の整数を示す。ただし、 q または s の少なくともいずれか一方は1以上である。また、 t および u は同一でも異なってもよく、それぞれ0～10の整数を示す。)

【0030】

一般式(2)中、 R^6 および R^7 は同一でも異なってもよく、それぞれ炭化水素基

50

を示し、 p 、 q 、 r および s は同一でも異なってもよく、それぞれ $p + q$ 、 $r + s$ の合計が0～5となる0～5の整数を示す。ただし、 q または s の少なくとも一方は1以上であり、両者が1であるものが最も好ましい。また、 t および u は同一でも異なってもよく、それぞれ0～10の整数を示す。 t および u は0～4が好ましく、両者が0あるいは1であるものがより好ましく、両者が0であるものが最も好ましい。炭化水素基として好ましいものは、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、フェニル基であって、具体的には例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基が挙げられる。

【0031】

一般式(2)で表される化合物の好ましい例としては、具体的には、4,4'-チオビス(3-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2,6-ジターシャリーブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4,6-ジターシャリーブチルフェノール)、ビス(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィドなどを挙げる事ができる。

【0032】

スルフィド化合物の含有割合は、冷凍機油全量を基準として、0.01～2.0質量%であり、好ましくは0.05～1.0質量%であり、より好ましくは0.1～0.5質量%である。上記下限値未満では耐摩耗性向上効果が不十分となり、また、上記上限値を超えると雰囲気によっては逆に腐食摩耗をおこすおそれがある。

【0033】

本実施形態における正リン酸エステルとしては、トリフェニルフォスフェート(TPP)、トリクレジルフォスフェート(TCP)、炭素数3～4のアルキル基を有するアルキルフェニルフォスフェート(APP)が好ましい。TPP、TCPは単一構造であるが、APPはアルキルフェニル基が1個(モノタイプ)、2個(ジタイプ)、3個(トリタイプ)の混合物となっており、その混合比に特に限定はない。

【0034】

正リン酸エステルの含有割合は、冷凍機油全量を基準として、0.1～5.0質量%であり、好ましくは0.1～3.0質量%であり、より好ましくは0.2～2.0質量%である。上記下限値未満であると、耐摩耗性向上効果が不十分となり、また、前記上限値を超えると安定性が低下するおそれがある。

【0035】

本実施形態においては、冷凍機油に、さらにペンタエリスリトールテトラ(2-エチルヘキサノアート)を配合することにより、作動流体の耐摩耗性を一層向上させることができる。ペンタエリスリトールテトラ(2-エチルヘキサノアート)はペンタエリスリトールと2-エチルヘキサノ酸から合成されるエステルである。これらはペンタエリスリトールの全ての水酸基がエステル化された完全エステル(「フルエステル」ともいう。)であることが好ましい。これらのエステルの酸価としては0.1mg KOH/g以下、水酸基価としては10mg KOH/g以下がそれぞれ好ましい。上記エステルの配合量は、冷凍機油全量を基準として、好ましくは2～20質量%であり、基油のタイプ、粘度で最適な配合量は異なるが、より好ましくは2～7質量%である。そのメカニズムは明らかにはなっていないが、多くても少なくとも大幅な耐摩耗性向上の効果が発揮されない。

【0036】

本実施形態においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、冷凍機油に、従来から潤滑油に用いられている、酸化防止剤、摩擦調整剤、摩耗防止剤、極圧剤、防錆剤、金属不活性化剤、消泡剤などの添加剤を、より性能を向上させるために含有することができる。

【0037】

酸化防止剤としてはジターシャリーブチル-p-クレゾールのようなフェノール系化

10

20

30

40

50

合物、アルキルジフェニルアミンのようなアミン系化合物など、摩擦調整剤としては脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族イミド、アルコール、エステルなど、摩耗防止剤としては酸性リン酸エステルアミン塩、亜リン酸エステルアミン塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛など、極圧剤としては硫化オレフィン、硫化油脂など、防錆剤としてはアルケニルコハク酸エステル又は部分エステルなど、金属不活性化剤としてはベンゾトリアゾール、チアジアゾール、没食子酸エステルなど、消泡剤としてはシリコン化合物、ポリエステル化合物などがそれぞれ挙げられる。

【 0 0 3 8 】

冷凍機油の 40 における動粘度は、 $3 \sim 500 \text{ mm}^2 / \text{s}$ であり、好ましくは $3 \sim 300 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、より好ましくは $5 \sim 150 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である。上記範囲とすることで、

10

十分な耐摩耗性と冷媒との相溶性を高めることができる。

【 0 0 3 9 】

冷凍機油の 40 における動粘度以外の性状は特に限定されないが、粘度指数は 10 以上が好ましい。また、流動点は、好ましくは -10 以下、より好ましくは -20 以下である。また、引火点は、好ましくは 120 以上、より好ましくは 200 以上である。

【 0 0 4 0 】

また、冷凍機油の酸価についても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し、冷凍機油自身の劣化を抑制するために、好ましくは $0.1 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下、より好ましくは $0.05 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下とすることができる。なお

20

、本発明における酸価とは J I S K 2 5 0 1 「石油製品及び潤滑油 - 中和試験方法」に準拠して測定した酸価を意味する。

【 0 0 4 1 】

冷凍機油の水分含有量は特に限定されないが、好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下、最も好ましくは 50 ppm 以下である。特に密閉型の冷凍機に用いる場合には、冷凍機油の安定性や電気絶縁性への観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

【 0 0 4 2 】

冷凍機の場合は、前述したように地球温暖化防止の観点から GWP の高い現行の HFC 冷媒から、低 GWP の冷媒に移行する動きにあり、それらに適應する冷凍機油が必要となり、冷媒と冷凍機油が混合された好適な作動流体が求められている。

30

現在は 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (R 1 3 4 a) が冷蔵庫及びカーエアコン用として、ジフルオロメタン (R 3 2) とペンタフルオロエタン (R 1 2 5) の質量比 1 / 1 の混合冷媒である R 4 1 0 A がルームエアコン用として広く使用されている。これらの冷媒用の冷凍機油の基油としては、適度な相互溶解性 (相溶性) のあるエステル、ポリエーテル、特にポリオールエステル、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテルが適している。

【 0 0 4 3 】

冷凍・空調機器の冷媒循環サイクルにおいては、コンプレッサを潤滑する冷凍機油が冷媒とともにサイクル内を循環するため、冷凍機油と冷媒の相溶性が要求される。冷凍機油と冷媒が相溶しないと、コンプレッサから吐出された冷凍機油がサイクル内に滞留しやすくなり、その結果、コンプレッサ内の油量が低下し潤滑不良による摩耗や、キャピラリ等の膨張機構を閉塞するといった問題を生じる。

40

【 0 0 4 4 】

しかし、上記の冷媒はいずれも GWP が 1000 以上と高いことから、いわゆる F - ガス規制により使用が制限される見込みである。その代替として、低 GWP の不飽和炭化水素であるヒドロフルオロオレフィン (HFO) やジフルオロメタン (R 3 2) あるいはイソブタン (R 6 0 0 a) やプロパン (R 2 9 0) のような炭化水素冷媒、二酸化炭素 (R 7 4 4)、さらにはそれらを含む混合冷媒が検討されており有力候補となっている。

【 0 0 4 5 】

50

不飽和炭化水素としては、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yf)、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234ze)、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン (HFO - 1225ye) などがある。これらのHFO冷媒は分子内に分解されやすいオレフィン構造を有することから、GWPが低い反面、安定性が低いという特徴がある。特に、高荷重の条件下では金属/金属接触によるしゅう動部での局部的発熱により、摩耗とともに冷媒の分解が促進されてフッ酸が生成されるため、冷媒と冷凍機油が相溶した作動流体の劣化につながるおそれがあるとともに潤滑性に関しては腐食摩耗の原因となりうるため、冷凍機油の潤滑性は極めて重要な特性である。

【0046】

また、沸点が低く高圧なハイドロフルオロカーボン (HFC) であるR32あるいはR32を多く含む混合冷媒の場合はコンプレッサの吐出温度が高くなるため、冷凍機油の油膜が薄くなり、厳しい潤滑条件となる。また、炭化水素冷媒の場合は、炭化水素分子内に潤滑性向上に寄与するフッ素がないことと、冷凍機油への溶解度が高いことから冷凍機油の粘度を下げ、厳しい潤滑条件となる。このように低GWPである冷媒候補は、潤滑性の観点からはいずれも厳しい条件となることから、使用される冷凍機油には高い潤滑性が求められる。

【0047】

本実施形態における冷媒は、GWPが700以下であれば他に特に限定はないが、相溶する冷媒、つまり常温で二層分離しないで相溶する冷媒が好ましい。特にハイドロフルオロカーボン (HFC)、ハイドロフルオロオレフィン (HFO)、二酸化炭素 (R744)、炭素数2~4の炭化水素から選ばれる1種以上を含有するものがより好ましく、ジフルオロメタン (R32) 及び/又は2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yf) を含有する冷媒が最も好ましい。

【0048】

本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物において、冷凍機油/冷媒の配合割合は特に制限されないが、通常、冷媒100重量部に対して1~1000重量部であり、好ましくは2~800重量部である。

【実施例】

【0049】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより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。

【0050】

[実施例1~12、比較例1~12]

実施例1~12及び比較例1~12においては、次に示す基油、添加剤を用いて、表1~3に示す組成を有する冷凍機油を調製した。なお、表1~3に示した基油及び添加剤の含有割合は、いずれも冷凍機油全量を基準とする含有割合である。

【0051】

[基油]

(A-1) ポリオールエステル (POE - 1) : ペンタエリスリトールと、2 - メチルプロパン酸と3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸が質量比で35 : 65の混合酸とのエステル (40における動粘度68.1 mm²/s、粘度指数84、流動点 - 40、引火点240、炭素/酸素モル比3.6)

(A-2) ポリオールエステル (POE - 2) : ペンタエリスリトールと、2 - エチルヘキサン酸と3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸が質量比で5 : 5の混合酸とのエステル (40における動粘度66.7 mm²/s、粘度指数92、流動点 - 40、引火点248、炭素/酸素モル比4.8)

(A-3) ポリアルキレングリコール (PAG) : 両末端がメチル基で封鎖されたポリオキシプロピレン (平均分子量1000、40における動粘度46.0 mm²/s、粘度指数190、流動点 - 45、引火点218、炭素/酸素モル比3.0)

10

20

30

40

50

(A-4) ポリビニルエーテル (PVE) : エチルビニルエーテルとイソブチルビニルエーテルの共重合体 (エチルビニルエーテル : イソブチルビニルエーテルが重量比で 7 : 1)、(平均分子量 910、40 における動粘度 $66.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 85、流動点 - 35、引火点 210、炭素 / 酸素モル比 4.3)

(A-5) 鉱油系基油 (MO) : パラフィン系精製鉱油 (40 における動粘度 $22.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 95、流動点 15、引火点 200)

なお、動粘度及び粘度指数は JIS K2283、流動点は JIS K2269 引火点は JIS K2265 に準拠し測定した。

【0052】

[スルフィド化合物]

(S-1) ジベンジルスルフィド

(S-2) ジドデシルスルフィド

(S-3) 4,4'-チオビス(3-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)

【0053】

[正リン酸エステル]

(P-1) トリクレジルフォスフェート (TCP)

(P-2) トリフェニルフォスフェート (TPP)

(P-3) トリデシルフォスフェート (TDP)

【0054】

[その他の配合基材]

(D-1) ペンタエリスリトールテトラ(2-エチルヘキサノアート)(ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸のエステル、酸価 0.01 mg KOH/g 、水酸基価 1.2 mg KOH/g)

【0055】

次に、実施例 1~12 及び比較例 1~12 の冷凍機油を、表 1~3 に示す各種冷媒と組み合わせて、以下の潤滑性試験及び安定性試験を行った。なお、表 1~3 中の「1234yf」は HFO-1234yf を意味する。

【0056】

(潤滑性試験)

潤滑性試験は、ASTM D3233-73 に準拠し、ファレックス(ピン/Vブロック)試験機を用いて、一定荷重での摩耗試験を行った。

ファレックス摩耗試験は、冷媒吹き込み制御雰囲気下 (70 ml/min)、初期温度 50、回転数 290 rpm 、荷重 50 Lbf でならし運転を 5 分間行い、その後に、同じ回転数で本試験を荷重 100 Lbf で 1 時間行い、試験後のピンと V ブロックの摩耗量の合計値 (mg) を測定した。

なお、吹き込み冷媒としては R32、HFO-1234yf、R600a (イソブタン) を使用した。

【0057】

(安定性試験)

安定性試験は、JIS K2211-09 (オートクレーブテスト) に準拠し、含有水分量を 100 ppm に調整した試料油 90 g をオートクレーブに秤取りし、触媒 (鉄、銅、アルミの線、いずれも外径 $1.6 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) と各々の冷媒 (R32、HFO-1234yf、R600a) 10 g を封入した後、175 に加熱し、100 時間後の試料油の外観と酸価 (JIS C2101) を測定した。

なお、安定性試験前の試料油 (新油) の酸価は、すべて 0.01 mg KOH/g であった。

【0058】

10

20

30

40

【 冊 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
〈基油〉 種類 含有割合 (質量%)	A-1 98.8	A-1 98.8	A-1 98.8	A-2 95.8	A-2 98.8	A-2 98.8	A-3 98.8	A-4 98.8
〈添加剤又は配合基材〉 (質量%)	0.2	-	-	-	0.2	-	-	-
S-1	-	-	0.2	-	-	-	0.2	-
S-2	-	0.2	-	0.2	-	0.2	-	0.2
S-3	1.0	1.0	-	1.0	-	-	-	1.0
P-1	-	-	1.0	-	1.0	1.0	-	-
P-2	-	-	-	-	-	-	1.0	-
P-3	-	-	-	-	-	-	-	-
D-1	-	-	-	3.0	-	-	-	-
冷凍機油の 40°Cにおける動粘度 (mm ² /s)	68.0	68.0	68.2	65.8	66.6	66.6	66.8	66.6
〈潤滑性試験〉 冷媒 摩耗量 (mg)	R32 3.2	R32 3.0	R32 3.3	R32 1.8	1234Yf 3.6	R600a 3.2	R32 3.5	R32 2.7
〈熱安定性試験〉 冷媒 外観 酸値 (mgKOH/g)	R32 析出無 0.01	R32 析出無 0.01	R32 析出無 0.01	R32 析出無 0.01	1234Yf 析出無 0.03	R600a 析出無 0.01	R32 析出無 0.01	R32 析出無 0.01

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
〈基油〉 種類 含有割合(質量%)	A-5 98.8	A-3 98.8	A-4 98.8	A-5 98.8	A-1 100	A-3 100	A-1 98.8	A-1 98.0
〈添加剤又は配合基材〉 (質量%)	0.2	-	0.2	0.2	-	-	-	-
S-1	-	-	-	-	-	-	-	-
S-2	-	0.2	-	-	-	-	-	-
S-3	-	-	-	-	-	-	-	-
P-1	-	-	-	-	-	-	1.2	2.0
P-2	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-
P-3	-	-	-	1.0	-	-	-	-
D-1	-	-	-	-	-	-	-	-
冷凍機油の 40℃における動粘度 (mm ² /s)	22.5	46.0	66.4	22.3	68.1	46.0	68.0	68.0
〈潤滑性試験〉 冷媒 摩耗量(mg)	R600a 2.7	1234Yf 3.9	1234Yf 2.6	R600a 2.8	R32 12.3	1234Yf 14.5	R32 8.6	R32 7.6
〈熱安定性試験〉 冷媒 外観 酸価(mgKOH/g)	R600a 析出無 0.01	1234yf 析出無 0.03	1234yf 析出無 0.03	R600a 析出無 0.01	R32 析出無 0.01	1234yf 析出無 0.03	R32 析出無 0.01	R32 析出無 0.01

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

【 表 3 】

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
<基油> 種類 含有割合(質量%)	A-2 98.8	A-3 98.8	A-4 98.8	A-5 98.8	A-1 99.8	A-1 98.8	A-2 98.8	A-2 73.8
<添加剤又は配合基材> (質量%)								
S-1	-	-	-	-	0.2	1.2	-	-
S-2	-	-	-	-	-	-	1.2	-
S-3	-	-	-	-	-	-	-	1.2
P-1	1.2	-	-	-	-	-	-	-
P-2	-	1.2	1.2	-	-	-	-	-
P-3	-	-	-	1.2	-	-	-	-
D-1	-	-	-	-	-	-	-	25.0
冷凍機油の 40°Cにおける動粘度 (mm ² /s)	66.6	46.2	66.2	22.4	68.2	68.2	66.7	60.9
<潤滑性試験> 冷媒 摩耗量(mg)	R32 8.0	1234yf 9.0	R32 7.8	R600a 7.6	R32 9.5	R32 8.7	R32 8.8	R32 8.4
<熱安定性試験> 冷媒 外観 酸価(mgKOH/g)	R32 析出無 0.01	1234yf 析出無 0.03	R32 析出無 0.01	R600a 析出無 0.01	R32 析出無 0.01	R32 析出無 0.01	R32 析出無 0.01	R32 析出無 0.01

10

20

30

40

【 0 0 6 1 】

安定性については、表 1 ~ 3 からわかるように、HFO-1234yf との組合せで若干の酸価の上昇はあるものの、実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 12 とともに問題のないレベルであった。

【 0 0 6 2 】

潤滑性について、実施例 1 ~ 12 はすべて摩耗量が少なく、耐摩耗性が良好なことがわ

50

かる。それに対し、比較例 1、2 の場合は摩耗量がかなり多く、また、比較例 3 ~ 12 では、比較例 1、2 に比べれば摩耗量は低減されるものの、添加剤配合量が実施例より多い場合でも、その耐摩耗の効果は実施例にははるかに及ばないことがわかる。

また、実施例 4 と実施例 1、比較例 5、12 を比べると、(D-1) の適切な配合により、格段の耐摩耗効果が得られることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明の冷凍・空調用の作動流体組成物は、厳しい潤滑条件下でも耐摩耗の効果を維持できる長期信頼性に優れた作動流体であることから、コンプレッサ、凝縮器、絞り装置、蒸発器等を有し、これらの中で冷媒を循環させる冷却効率の高い冷凍・空調システムで、
特に、ロータリータイプ、スイングタイプ、スクロールタイプ等のコンプレッサを有するシステムにおいて好適に用いることができ、ルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、カーエアコン、産業用冷凍機等の分野で使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 1 0 M 129/74	(2006.01)	C 1 0 M	135/20	
C 1 0 M 105/38	(2006.01)	C 1 0 M	129/74	
C 1 0 M 107/24	(2006.01)	C 1 0 M	105/38	
C 1 0 M 107/34	(2006.01)	C 1 0 M	107/24	
C 1 0 M 135/30	(2006.01)	C 1 0 M	107/34	
C 1 0 N 20/02	(2006.01)	C 1 0 M	135/30	
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N	20:02	
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N	30:00	Z
C 1 0 N 40/30	(2006.01)	C 1 0 N	30:06	
		C 1 0 N	40:30	

- (72)発明者 齋藤 正典
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内
- (72)発明者 新保 紘子
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内
- (72)発明者 阿出川 邦子
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 林 建二

- (56)参考文献 特許第5689428(JP, B2)
 特開2001-226690(JP, A)
 国際公開第2000/060021(WO, A1)
 特開昭62-039695(JP, A)
 国際公開第2012/026303(WO, A1)
 特開平9-316479(JP, A)
 特開平5-230487(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 1 0 N 4 0 / 3 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)