

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4772914号  
(P4772914)

(45) 発行日 平成23年9月14日(2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日(2011.7.1)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C 1 O M 129/76</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 129/76
<b>C 1 O M 169/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 169/04
C 1 O N 30/08	(2006.01)	C 1 O N 30:08
C 1 O N 30/10	(2006.01)	C 1 O N 30:10
C 1 O N 40/02	(2006.01)	C 1 O N 40:02

請求項の数 2 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-186333 (P2010-186333)  
 (22) 出願日 平成22年8月23日(2010.8.23)  
 (62) 分割の表示 特願2004-364766 (P2004-364766)  
 の分割  
 原出願日 平成16年12月16日(2004.12.16)  
 (65) 公開番号 特開2011-6694 (P2011-6694A)  
 (43) 公開日 平成23年1月13日(2011.1.13)  
 審査請求日 平成22年8月23日(2010.8.23)

(73) 特許権者 000004444  
 J X 日鉱日石エネルギー株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100169063  
 弁理士 鈴木 洋平  
 (74) 代理人 100113435  
 弁理士 黒木 義樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100169454  
 弁理士 平野 裕之

最終頁に続く

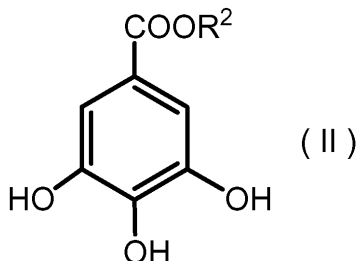
(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所定の基油と、下記一般式(II)で示される化合物と、グリシジルエステル型エポキシ化合物と、を含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

【化1】



[上記式(II)中、R<sup>2</sup>は炭素数1~24のアルキル基又は炭素数2~24のアルケニル基を示す。]

【請求項2】

ホスフォロチオネート及びリン酸エステルから選ばれる少なくとも1種のリン系添加剤をさらに含有することを特徴とする、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は冷凍機油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

モントリオール議定書に基づくオゾン層破壊型フロン類からの冷媒代替化が進められる中、代替冷媒に適した冷凍機油について検討がなされている。例えば、ハイドロフルオロカーボン（HFC）冷媒用冷凍機油としては、HFC冷媒に対して相溶性を示すポリオールエステルやエーテル系などの合成油を使用したものが知られている（例えば、特許文献1～3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0003】

【特許文献1】特表平3-505602号公報

【特許文献2】特開平3-128992号公報

【特許文献3】特開平3-200895号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、冷凍空調機器の圧縮機等における軸受としては、軸受での摩擦を低減する目的で、鉛を含有する合金からなる軸受（鉛含有軸受）が使用されている。なお、近年、環境問題の観点から、鉛を含有しない軸受の開発が行われているが、摺動条件が厳しい場合には鉛含有軸受の使用は不可避である。

20

【0005】

しかし、鉛含有軸受を過酷な摺動条件下で使用すると、軸受温度の上昇や冷凍機油の劣化等により軸受から冷凍機油に鉛が溶出し、鉛含有軸受の性能の低下及び冷凍機油の寿命の低下を招くことがある。特に、圧縮機における鉛の溶出が、冷凍機油の安定性に与える影響は大きく、冷凍空調機器の長期信頼性が損なわれる原因となり得る。そのため、冷凍機油には、鉛含有軸受に対する適合性の向上が求められている。

【0006】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、鉛含有軸受を備える冷凍空調機器に用いた場合であっても、十分に高い熱・化学的安定性を示し、且つ鉛の溶出を十分に抑制することが可能な冷凍機油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】

【0007】

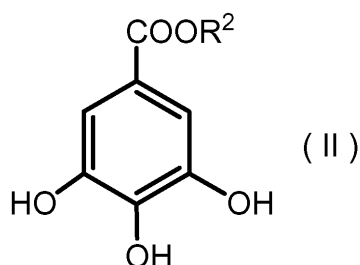
本発明者らは、上記目的を達成するために、先ず、極圧剤の添加による摺動部の発熱を抑制、並びに冷凍機油への酸捕捉剤の添加による冷凍機油の安定性の改善について検討したが、従来公知の極圧剤や酸捕捉剤は鉛含有軸受に対する十分な効果を示さないことがわかった。そこで、本発明者らはさらに検討を重ねた結果、後述する特定の化合物を冷凍機油に含有せしめることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

40

すなわち、本発明の冷凍機油組成物は、所定の基油と、下記一般式（II）で示される化合物と、グリシジルエステル型エポキシ化合物と、を含有することを特徴とする。

【化1】



50

[ 上記式 ( I I ) 中、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 24 のアルキル基又は炭素数 2 ~ 24 のアルケニル基を示す。 ]

【 0 0 0 9 】

本発明の冷凍機油組成物によれば、上記一般式 ( I I ) で示される化合物及びエポキシ化合物を所定の基油に含有せしめることで、鉛含有軸受を備える冷凍空調機器に用いた場合であっても、十分に高い熱・化学的安定性を示し、且つ鉛の溶出を十分に抑制することが可能な冷凍機油組成物を提供することができる。また本発明の冷凍機油組成物によれば、冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能となる。

【 0 0 1 0 】

なお、上記一般式 ( I I ) で示される化合物を所定の基油に含有せしめることで、上記効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、冷凍機油への鉛の溶出は、所定の基油に由来する酸が鉛含有軸受に作用するために生じると考えられる。本発明では、上記一般式 ( I I ) で示される化合物を所定の基油に含有せしめることで、かかる基油の熱・化学的安定性が高められ、その結果、基油からの酸の生成が抑制されると共に鉛の溶出も抑制されると考えられる。また、仮に微量の鉛が溶出したとしても、一般式 ( I I ) で示される化合物に起因する熱・化学的安定性向上効果により、冷凍機油組成物の劣化をより十分に抑制できるものと考えられる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、鉛含有軸受を備える冷凍空調機器に用いた場合であっても、十分に高い熱・化学的安定性を示し、且つ鉛の溶出を十分に抑制することが可能であり、冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能な冷凍機油組成物を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

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 5 】

本発明に用いられる基油は、鉱油、合成油のいずれであってもよく、また、鉱油と合成油との混合基油であってもよい。

【 0 0 1 6 】

鉱油としては、例えば、パラフィン系原油、中間系原油又はナフテン系原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理の 1 種もしくは 2 種以上の精製手段を適宜組み合わせ合わせて適用して得られるパラフィン系鉱油又はナフテン系鉱油が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

これらの鉱油の中でも、熱安定性により優れる点から、高度に精製された鉱油 ( 以下、「高度精製鉱油」という ) を用いることが好ましい。高度精製鉱油の具体例としては、パラフィン系原油、中間系原油又はナフテン系原油を常圧蒸留するかあるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油を常法に従って精製することによって得られる精製油 ; 精製後さらに深脱ろう処理することによって得られる深脱ろう油 ; 水素化処理によって得られる水添処理油、等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

なお、上記の精製工程における精製法は特に制限されず、従来公知の方法を使用することができるが、例えば、( a ) 水素化処理、( b ) 脱ろう処理 ( 溶剤脱ろう又は水添脱ろう )、( c ) 溶剤抽出処理、( d ) アルカリ洗浄又は硫酸洗浄処理、( e ) 白土処理のうちのいずれかの処理を単独で、あるいは 2 つ以上を適宜の順序で組み合わせて行う方法が挙げられる。また、上記処理 ( a ) ~ ( e ) のうちのいずれかの処理を複数段に分けて繰り返し行うことも有効である。より具体的には、( i ) 留出油を水素化処理する方法、又は水素化処理した後、アルカリ洗浄又は硫酸洗浄処理を行う方法 ; ( i i ) 留出油を水素

10

20

30

40

50

化処理した後、脱ロウ処理する方法；(iii) 留出油を溶剤抽出処理した後、水素化処理する方法；(iv) 留出油に二段あるいは三段の水素化処理を行う、又はその後にアルカリ洗浄又は硫酸洗浄処理する方法；(v) 上述した処理(i)～(iv)の後、再度脱ロウ処理して深脱ロウ油とする方法、等が挙げられる。

【0019】

上記の精製方法により得られる高度精製鉱油の中でも、ナフテン系鉱油及び深脱ロウ処理することにより得られる鉱油が、低温流動性、低温時でのワックス析出がない等の点から好適である。この深脱ロウ処理は、通常、苛酷な条件下での溶剤脱ロウ処理法やゼオライト触媒を用いた接触脱ロウ処理法などによって行われる。

【0020】

また、かかる高度精製鉱油の非芳香族不飽和分(不飽和度)は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下である。非芳香族不飽和分が10質量%を超えると、スラッジが発生しやすくなり、その結果、冷媒循環システムを構成するキャピラリー等の膨張機構が閉塞しやすくなる傾向にある。

【0021】

他方、本発明において用いられる合成油としては、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；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、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等の含酸素合成油、などが挙げられる。

【0022】

炭化水素系油であるオレフィン重合体としては、炭素数2～12のオレフィンを重合させて得られるもの、並びにその重合により得られる化合物を水素化処理したもの等が挙げられ、ポリブテン、ポリイソブテン、炭素数5～12の $\alpha$ -オレフィンのオリゴマー(ポリ $\alpha$ -オレフィン)、エチレン-プロピレン共重合体及びこれらの水素化処理したものなどが好ましく用いられる。

【0023】

オレフィン重合体の製造方法は特に制限されず、種々の公知の方法で製造できる。例えば、ポリ $\alpha$ -オレフィンには、エチレンから製造された $\alpha$ -オレフィンを原料とし、これをチーグラー触媒法、ラジカル重合法、塩化アルミニウム法、フッ化ホウ素法等の公知の重合方法によって処理することにより製造される。

【0024】

炭化水素系油であるナフタレン化合物としては、ナフタレン骨格を有するものであれば特に限定はないが、冷媒に対する相溶性に優れる点から、炭素数1～10のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が1～10であるものが好ましく、炭素数1～8のアルキル基を1～3個有し、かつアルキル基の合計炭素数が3～8であるものがより好ましい。

【0025】

ナフタレン化合物が有する炭素数1～10のアルキル基としては、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、直鎖状又は分枝状のブチル基、直鎖状又は分枝状のペンチル基、直鎖状又は分枝状のヘキシル基、直鎖状又は分枝状のヘプチル基、直鎖状又は分枝状のオクチル基、直鎖状又は分枝状のノニル基、直鎖状又は分枝状のデシル基等が挙げられる。

【0026】

なお、ナフタレン化合物を用いる場合は、単一の構造の化合物を単独で用いてもよく、構造の異なる化合物の2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

また、上記ナフタレン化合物の製造方法は特に制限されず、種々の公知の方法で製造できる。この例としては例えば、炭素数1～10の炭化水素のハロゲン化物、炭素数2～10のオレフィン類又は炭素数8～10のスチレン類を硫酸、リン酸、ケイタングステン酸

10

20

30

40

50

、フッ化水素酸等の鉱酸、酸性白土、活性白土等の固体酸性物質又は塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のハロゲン化金属であるフリーデルクラフツ触媒等の酸触媒の存在下、ナフタレンへ付加する方法等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

炭化水素系油であるアルキルベンゼンとしては、特に限定されないが、冷媒に対する溶解性に優れる点から、炭素数 1 ~ 40 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつアルキル基の合計炭素数が 1 ~ 40 であるものが好ましく、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を 1 ~ 4 個有し、かつアルキル基の合計炭素数が 3 ~ 30 であるものがより好ましい。

【 0 0 2 9 】

アルキルベンゼンが有する炭素数 1 ~ 40 のアルキル基としては、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、直鎖状又は分枝状のブチル基、直鎖状又は分枝状のペンチル基、直鎖状又は分枝状のヘキシル基、直鎖状又は分枝状のヘプチル基、直鎖状又は分枝状のオクチル基、直鎖状又は分枝状のノニル基、直鎖状又は分枝状のデシル基、直鎖状又は分枝状のウンデシル基、直鎖状又は分枝状のドデシル基、直鎖状又は分枝状のトリデシル基、直鎖状又は分枝状のテトラデシル基、直鎖状又は分枝状のペンタデシル基、直鎖状又は分枝状のヘキサデシル基、直鎖状又は分枝状のヘプタデシル基、直鎖状又は分枝状のオクタデシル基、直鎖状又は分枝状のノナデシル基、直鎖状又は分枝状のイコシル基、直鎖状又は分枝状のヘンイコシル基、直鎖状又は分枝状のドコシル基、直鎖状又は分枝状のトリコシル基、直鎖状又は分枝状のテトラコシル基、直鎖状又は分枝状のペンタコシル基、直鎖状又は分枝状のヘキサコシル基、直鎖状又は分枝状のヘプタコシル基、直鎖状又は分枝状のオクタコシル基、直鎖状又は分枝状のノナコシル基、直鎖状又は分枝状のトリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のヘントリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のドトリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のトリトリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のテトラトリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のペンタトリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のヘキサトリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のヘプタトリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のオクタトリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のノナトリアコンチル基、直鎖状又は分枝状のテトラコンチル基（すべての異性体を含む）等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

上記のアルキル基は直鎖状、分枝状のいずれであってもよいが、冷媒循環システムに使用される有機材料との適合性の点では直鎖状アルキル基が好ましい。一方、冷媒相溶性、熱安定性、潤滑性等の点から分枝状アルキル基が好ましく、特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどのオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

なお、アルキルベンゼンを用いる場合は、単一の構造の化合物を単独で用いてもよく、構造の異なる化合物の 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 3 2 】

上記アルキルベンゼンの製造方法は任意であり、何ら限定されるものでないが、例えば以下に示す合成法によって製造できる。

【 0 0 3 3 】

原料となる芳香族化合物としては、具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びこれらの混合物等が用いられる。またアルキル化剤として、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン等の低級モノオレフィン（好ましくはプロピレン）の重合によって得られる炭素数 6 ~ 40 の直鎖状又は分枝状のオレフィン；ワックス、重質油、石油留分、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱分解によって得られる炭素数 6 ~ 40 の直鎖状又は分枝状のオレフィン；灯油、軽油等の石油留分から n - パラフィンを分離し、これを触媒によりオレフィン化することによって得られる炭素数 9 ~ 40 の直鎖状オレフィン、並びにこれらの混合物等を使用することができる。

【 0 0 3 4 】

また、上記の芳香族化合物とアルキル化剤とを反応させる際には、塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のフリーデルクラフツ型触媒、硫酸、リン酸、ケイタングステン酸、フッ化水素酸、活性白土等の酸性触媒等の従来より公知のアルキル化触媒を用いることができる。

【 0 0 3 5 】

含酸素合成油であるエステルとしては、例えば、芳香族エステル、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、炭酸エステル及びこれらの混合物等が例示される。

【 0 0 3 6 】

かかる芳香族エステルとしては、1～6価、好ましくは1～4価、より好ましくは1～3価の芳香族カルボン酸と、炭素数1～18、好ましくは1～12の脂肪族アルコールとのエステル等が挙げられる。1～6価の芳香族カルボン酸としては、具体的には、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの混合物等が挙げられる。また、炭素数1～18の脂肪族アルコールとしては、直鎖状のものでも分枝状のものであってもよく、具体的には、メタノール、エタノール、直鎖状又は分枝状のプロパノール、直鎖状又は分枝状のブタノール、直鎖状又は分枝状のペンタノール、直鎖状又は分枝状のヘキサノール、直鎖状又は分枝状のヘプタノール、直鎖状又は分枝状のオクタノール、直鎖状又は分枝状のノナノール、直鎖状又は分枝状のデカノール、直鎖状又は分枝状のウンデカノール、直鎖状又は分枝状のドデカノール、直鎖状又は分枝状のトリデカノール、直鎖状又は分枝状のテトラデカノール、直鎖状又は分枝状のペンタデカノール、直鎖状又は分枝状のヘキサデカノール、直鎖状又は分枝状のヘプタデカノール、直鎖状又は分枝状のオクタデカノール及びこれらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

上記の芳香族化合物と脂肪族アルコールとを用いて得られる芳香族エステルとしては、具体的には、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシル、フタル酸ジトリデシル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)、トリメリット酸トリノニル、トリメリット酸トリデシル、トリメリット酸トリドデシル、トリメリット酸トリトリデシル等が挙げられる。なお、当然のことながら、2価以上の芳香族カルボン酸を用いた場合、1種の脂肪族アルコールからなる単純エステルであってもよいし、2種以上の脂肪族アルコールからなる複合エステルであってもよい。

【 0 0 3 8 】

二塩基酸エステルとしては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等の炭素数5～10の鎖状若しくは環状の脂肪族二塩基酸と、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール等の直鎖又は分枝の炭素数1～15の1価アルコールとのエステル及びこれらの混合物が好ましく用いられる。より具体的には、ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸と炭素数4～9の1価アルコールとのジエステル、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸と炭素数4～9の1価アルコールとのジエステル及びこれらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

また、ポリオールエステルとしては、ジオールあるいは水酸基を3～20個有するポリオールと、炭素数6～20の脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。ここで、ジオールとしては、具体的には、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-ヘキサンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,7-ヘプタン

10

20

30

40

50

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。ポリオールとしては、具体的には、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、メレジトース等の糖類及びこれらの部分エーテル化物、並びにメチルグルコシド(配糖体)挙げられる。これらの中でもポリオールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ - (トリメチロールプロパン)、トリ - (トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジ - (ペンタエリスリトール)、トリ - (ペンタエリスリトール)等のヒンダードアルコールが好ましい。

10

## 【0040】

ポリオールエステルに用いられる脂肪酸において、その炭素数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く、炭素数10以上のものが特に好ましい。また、冷媒との相溶性の点から、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。

20

## 【0041】

また、かかる脂肪酸は直鎖状脂肪酸、分枝状脂肪酸のいずれであってもよいが、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枝状脂肪酸が好ましい。さらに、かかる脂肪酸は飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸のいずれであってもよい。

## 【0042】

脂肪酸としては、具体的には、ペンタン酸、ヘキサ酸、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、オレイン酸等が挙げられ、これらの脂肪酸は直鎖状脂肪酸、分枝状脂肪酸のいずれであってもよく、さらには炭素原子が4級炭素原子である脂肪酸(ネオ酸)であってもよい。これらの中でも、吉草酸(n - ペンタン酸)、カプロン酸(n - ヘキサ酸)、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(c i s - 9 - オクタデセン酸)、イソペンタン酸(3 - メチルブタン酸)、2 - メチルヘキサ酸、2 - エチルペンタン酸、2 - エチルヘキサ酸及び3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサ酸が好ましく用いられる。

30

## 【0043】

なお、本発明にかかるポリオールエステルは、2個以上のエステル基を有する限りにおいて、ポリオールが有する水酸基のうちの一部がエステル化されずに残っている部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、さらには部分エステルと完全エステルの混合物であってもよいが、完全エステルであることが好ましい。

40

## 【0044】

コンプレックスエステルとは、脂肪酸及び二塩基酸と、1価アルコール及びポリオールとのエステルのことであり、脂肪酸、二塩基酸、1価アルコール、ポリオールとしては、上記二塩基酸エステル及びポリオールエステルの説明において例示された脂肪酸、二塩基酸、1価アルコール及びポリオールが使用できる。

50

## 【0045】

また、炭酸エステルとは、分子内に下記式（I I I - 1）：



で表される炭酸エステル結合を有する化合物である。なお、上記式（I I I - 1）で表される炭酸エステル結合の個数は一分子当たり1個でもよく2個以上でもよい。

## 【0046】

炭酸エステルを構成するアルコールとしては、上記二塩基酸エステル及びポリオールエステルの説明において例示された1価アルコール、ポリオール等、並びにポリグリコールやポリオールにポリグリコールを付加させたものを使用することができる。また、炭酸と脂肪酸及び/又は二塩基酸とから得られる化合物を使用してもよい。

10

## 【0047】

また、当然のことながら、エステルを用いる場合は、単一の構造の化合物を単独で用いてもよく、構造の異なる化合物の2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0048】

上記のエステルの中でも、冷媒との相溶性に優れることから、二塩基酸エステル、ポリオールエステル及び炭酸エステルが好ましい。

## 【0049】

さらには、二塩基酸エステルの中でも、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸エステルは、冷媒との相溶性及び熱・加水分解安定性の点からより好ましい。

20

## 【0050】

本発明において好ましく用いられる二塩基酸エステルの具体例としては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール及びノナノールからなる群より選ばれる少なくとも1種の1価アルコールと、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の二塩基酸とから得られる二塩基酸エステル、並びにこれらの混合物が挙げられる。

## 【0051】

本発明にかかる二塩基酸エステルにおいては、冷凍機油組成物の低温特性や冷媒との相溶性が向上する傾向にあることから、当該二塩基酸エステルを構成する1価アルコールが2種以上であることが好ましい。なお、2種以上の1価アルコールから構成される二塩基酸エステルとは、二塩基酸と1種のアルコールとのエステルの2種以上の混合物、並びに二塩基酸と2種以上の混合アルコールとのエステルを包含するものである。

30

## 【0052】

また、ポリオールエステルの中でも、より加水分解安定性に優れることから、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)、トリ - (ペンタエリスリトール) 等のヒンダードアルコールのエステルがより好ましく、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及びペンタエリスリトールのエステルがさらに好ましく、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のエステルが最も好ましい。

40

## 【0053】

本発明において好ましく用いられるポリオールエステルの具体例としては、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2 - メチルヘキサン酸、2 - エチルペンタン酸、2 - エチルヘキサン酸及び3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の脂肪酸と、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及びペンタエリスリトールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコールとから得られるジエステル、トリエステル、テトラエステル及びこれらの混合物が挙げられる。

50

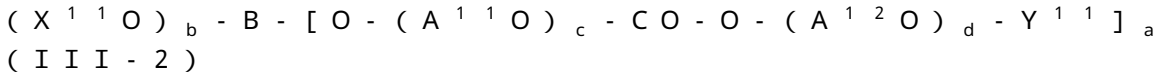


## 【 0 0 5 4 】

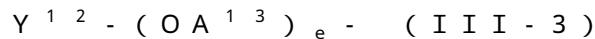
本発明にかかるポリオールエステルにおいては、冷凍機油組成物の低温特性や冷媒との相溶性が向上する傾向にあることから、ポリオールエステルを構成する脂肪酸が2種以上であることが好ましい。なお、2種以上の脂肪酸で構成されるポリオールエステルとは、ポリオールと1種の脂肪酸とのエステルの2種以上の混合物、並びにポリオールと2種以上の混合脂肪酸とのエステルを包含するものである。

## 【 0 0 5 5 】

また、炭酸エステルの中でも、下記一般式 ( I I I - 2 ) :



[式 ( I I I - 2 ) 中、 $X^{11}$  は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は下記一般式 ( I I I - 3 ) :



(式 ( I I I - 3 ) 中、 $Y^{12}$  は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 $A^{13}$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を示し、 $e$  は 1 ~ 50 の整数を示す)

で表される基を表し、 $A^{11}$  及び  $A^{12}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を表し、 $Y^{11}$  は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 $B$  は水酸基 3 ~ 20 個を有する化合物の残基を表し、 $a$  は 1 ~ 20、 $b$  は 0 ~ 19 であり、かつ  $a + b$  が 3 ~ 20 となる整数を表し、 $c$  は 0 ~ 50 の整数を表し、 $d$  は 1 ~ 50 の整数を表す]

で表される構造を有するものが好ましい。

## 【 0 0 5 6 】

上記式 ( I I I - 2 ) において、 $X^{11}$  は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は上記式 ( I I I - 3 ) で表される基を表す。ここでいうアルキル基の炭素数は特に制限されないが、通常 1 ~ 24、好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 12 である。また、当該アルキル基は直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。

## 【 0 0 5 7 】

炭素数 1 ~ 24 のアルキル基としては、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、直鎖又は分枝ペンチル基、直鎖又は分枝ヘキシル基、直鎖又は分枝ヘプチル基、直鎖又は分枝オクチル基、直鎖又は分枝ノニル基、直鎖又は分枝デシル基、直鎖又は分枝ウンデシル基、直鎖又は分枝ドデシル基、直鎖又は分枝トリデシル基、直鎖又は分枝テトラデシル基、直鎖又は分枝ペンタデシル基、直鎖又は分枝ヘキサデシル基、直鎖又は分枝ヘプタデシル基、直鎖又は分枝オクタデシル基、直鎖又は分枝ノナデシル基、直鎖又は分枝イコシル基、直鎖又は分枝ヘンイコシル基、直鎖又は分枝ドコシル基、直鎖又は分枝トリコシル基、直鎖又は分枝テトラコシル基等が挙げられる。

## 【 0 0 5 8 】

また、シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】

上記式 ( I I I - 2 ) において  $A^{13}$  で表される炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基等が挙げられる。

## 【 0 0 6 0 】

上記式 ( I I I - 2 ) における  $Y^{12}$  は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。ここでいうアルキル基の炭素数は特に制限されないが、通常 1 ~ 24、好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 12 である。また、当該アルキル基は直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。炭素数 1 ~ 24 のアルキル基としては、上記  $X^{11}$  の説明において例示されたアルキル基が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0061】

また、シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。

## 【0062】

上記  $Y^{12}$  で表される基の中でも、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*iso*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*iso*-オクチル基、*n*-ノニル基、*iso*-ノニル基、*n*-デシル基、*iso*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*iso*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基又は *iso*-ドデシル基のうちのいずれかであることがより好ましい。また、*e* は 1 ~ 50 の整数を表す。

10

## 【0063】

また、 $X^{11}$  で表される基としては、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は上記一般式 (III-3) で表される基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*iso*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*iso*-オクチル基、*n*-ノニル基、*iso*-ノニル基、*n*-デシル基、*iso*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*iso*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*iso*-ドデシル基又は一般式 (III-3) で表される基のうちのいずれかであることがより好ましい。

20

## 【0064】

B を残基とし 3 ~ 20 個の水酸基を有する化合物としては、具体的には、前述のポリオールが挙げられる。

## 【0065】

また、 $A^{11}$  及び  $A^{12}$  は同一でも異なっていても良く、それぞれ炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を表す。当該アルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基等が挙げられる。

30

## 【0066】

また、 $Y^{11}$  は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。ここでいうアルキル基の炭素数は特に制限されないが、通常 1 ~ 24、好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 12 である。また、当該アルキル基は直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。炭素数 1 ~ 24 のアルキル基としては、具体的には、 $X^1$  の説明において例示されたアルキル基が挙げられる。

## 【0067】

また、シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

40

## 【0068】

これらの中でも  $Y^{11}$  で表される基としては、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*iso*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*iso*-オクチル基、*n*-ノニル基、*iso*-ノニル基、*n*-デシル基、*iso*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*iso*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基又は *iso*-ドデシル基のうちのいずれかであることがより好ましい。

## 【0069】

50

上記式(III-2)及び(III-3)において、c、d及びeはポリオキシアルキレン鎖の重合度を表すが、分子中のポリオキシアルキレン鎖は同一でも異なってもよい。また、上記式(III-2)で表される炭酸エステルが複数の異なるポリオキシアルキレン鎖を有する場合、オキシアルキレン基の重合形式に特に制限はなく、ランダム共重合していてもブロック共重合していてもよい。

【0070】

本発明に用いられる炭酸エステルの製造法は任意であるが、例えば、ポリオール化合物にアルキレンオキサイドを付加せしめてポリアルキレングリコールポリオールエーテルを製造し、これとクロロフォルムとを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、あるいは金属ナトリウム等のアルカリの存在下、0~30で反応せしめることにより得られる。あるいはポリアルキレングリコールポリオールエーテルに、炭酸ジエステル、ホスゲン等の炭酸の供給源を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド又は金属ナトリウム等のアルカリの存在下、80~150で反応せしめることにより得られる。この後、必要に応じて遊離の水酸基をエーテル化せしめる。

【0071】

上記の原料より得られた生成物を精製して副生成物や未反応物を除去してもよいが、少量の副生成物や未反応物は、本発明の潤滑油の優れた性能を損なわない限り、存在していても支障はない。

【0072】

本発明において炭酸エステルを用いる場合は、単一の構造の化合物を単独で用いてもよく、構造の異なる化合物の2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明にかかる炭酸エステルの分子量は特に限定されるものではないが、圧縮機の密閉性をより向上させる点から、数平均分子量が200~4000であることが好ましく、300~3000であることがより好ましい。さらに、本発明にかかる炭酸エステルの動粘度は、100において好ましくは2~150mm<sup>2</sup>/s、より好ましくは4~100mm<sup>2</sup>/sである。

【0073】

本発明の基油に使用されるポリオキシアルキレングリコールとしては、例えば下記一般式(III-4)：



[式(III-4)中、R<sup>11</sup>は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアシル基又は水酸基を2~8個有する化合物の残基を表し、R<sup>12</sup>は炭素数2~4のアルキレン基を表し、R<sup>13</sup>は水素原子、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数2~10のアシル基を表し、fは1~80の整数を表し、gは1~8の整数を表す]

で表される化合物が挙げられる。

【0074】

上記一般式(III-4)において、R<sup>11</sup>、R<sup>13</sup>で表されるアルキル基は直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、直鎖状又は分枝状のブチル基、直鎖状又は分枝状のペンチル基、直鎖状又は分枝状のヘキシル基、直鎖状又は分枝状のヘプチル基、直鎖状又は分枝状のオクチル基、直鎖状又は分枝状のノニル基、直鎖状又は分枝状のデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。このアルキル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が起こりやすくなる傾向にある。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。

【0075】

また、R<sup>11</sup>、R<sup>13</sup>で表されるアシル基のアルキル基部分は直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として例示されたアルキル基のうち炭素数1~9のものが挙げられる。このアシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ま

10

20

30

40

50

しいアシル基の炭素数は2～6である。

【0076】

$R^{11}$ 、 $R^{13}$ で表される基が、ともにアルキル基である場合、あるいはともにアシル基である場合、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ で表される基は同一でも異なってもよい。さらにgが2以上の場合は、同一分子中の複数の $R^{11}$ 、 $R^{13}$ で表される基は同一でも異なってもよい。

【0077】

$R^{11}$ で表される基が水酸基を2～8個有する化合物の残基である場合、この化合物は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。水酸基を2個有する化合物としては、具体的には、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。

【0078】

また、水酸基を3～8個有する化合物としては、具体的には、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2～6量体）、1,3,5-ペンタントリオール、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、セロピオース、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。

【0079】

上記一般式（III-4）で表されるポリオキシアルキレングリコールの中でも、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ のうちの少なくとも1つがアルキル基（より好ましくは炭素数1～4のアルキル基）であることが好ましく、特にメチル基であることが冷媒相溶性の点から好ましい。さらには、熱・化学安定性の点から、 $R^{11}$ と $R^{13}$ との双方がアルキル基（より好ましくは炭素数1～4のアルキル基）であることが好ましく、とりわけ双方がメチル基であることが好ましい。また、製造容易性及びコストの点から、 $R^{11}$ 又は $R^{13}$ のいずれか一方がアルキル基（より好ましくは炭素数1～4のアルキル基）であり、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であり、他方が水素原子であることが好ましい。

【0080】

上記一般式（III-4）中の $R^2$ は炭素数2～4のアルキレン基を表し、このようなアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、 $OR^2$ で表される繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。同一分子中のオキシアルキレン基は同一であってよく、また、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよい。

【0081】

上記一般式（III-4）で表されるポリオキシアルキレングリコールの中でも、冷媒相溶性及び粘度-温度特性の観点からは、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、このような場合、焼付荷重、粘度-温度特性の

10

20

30

40

50

点から、オキシエチレン基とオキシプロピレン基との総和に占めるオキシエチレン基の割合（ $EO / (PO + EO)$ ）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。

【0082】

また、吸湿性や熱酸化安定性の点では  $EO / (PO + EO)$  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サイド単独重合体）であることが最も好ましい。

【0083】

上記一般式（ $III - 4$ ）中の  $f$  は 1 ~ 80 の整数、 $g$  は 1 ~ 8 の整数である。例えば  $R^{11}$  がアルキル基又はアシル基である場合、 $g$  は 1 である。また、 $R^{11}$  が水酸基を 2 ~ 8 個有する化合物の残基である場合、 $g$  は当該化合物が有する水酸基の数となる。

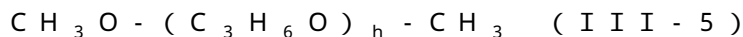
10

【0084】

また、 $f$  と  $g$  との積（ $f \times g$ ）については特に制限されないが、前記した冷凍機用潤滑油としての要求性能をバランスよく満たすためには、 $f \times g$  の平均値が 6 ~ 80 となるようにすることが好ましい。

【0085】

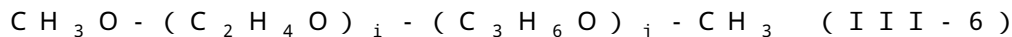
上記の構成を有するポリオキシアルキレングリコールの中でも、下記一般式（ $III - 5$ ）：



（式中、 $n$  は 6 ~ 80 の数を表す）

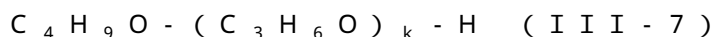
20

で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、並びに下記一般式（ $III - 6$ ）：



（式中、 $i$  及び  $j$  はそれぞれ 1 以上であり且つ  $i$  と  $j$  との合計が 6 ~ 80 となる数を表す）

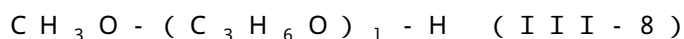
で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテルが経済性及び前述の効果の点で好適であり、また、下記一般式（ $III - 7$ ）：



（式中、 $k$  は 6 ~ 80 の数を示す）

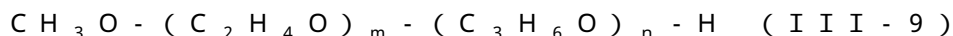
で表されるポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらには下記一般式（ $III - 8$ ）：

30



（式中、 $l$  は 6 ~ 80 の数を表す）

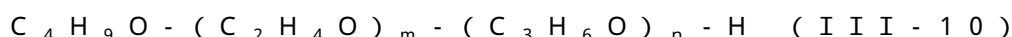
で表されるポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル、下記一般式（ $III - 9$ ）：



（式中、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ 1 以上であり且つ  $m$  と  $n$  との合計が 6 ~ 80 となる数を表す）

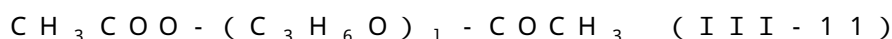
で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル、下記一般式（ $III - 10$ ）：

40



（式中、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ 1 以上であり且つ  $m$  と  $n$  との合計が 6 ~ 80 となる数を表す）

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、下記一般式（ $III - 11$ ）：



（式中、 $l$  は 6 ~ 80 の数を表す）

で表されるポリオキシプロピレングリコールジアセテートが、経済性等の点で好適である。

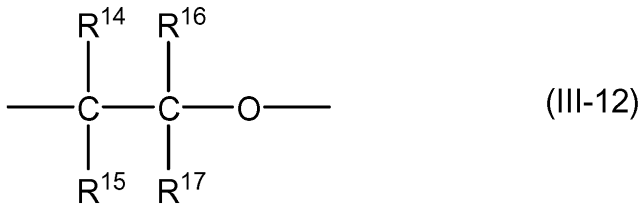
【0086】

50

また、本発明においては、上記ポリオキシアルキレングリコールとして、一般式 ( I I I - 1 2 ) :

【 0 0 8 7 】

【 化 3 】



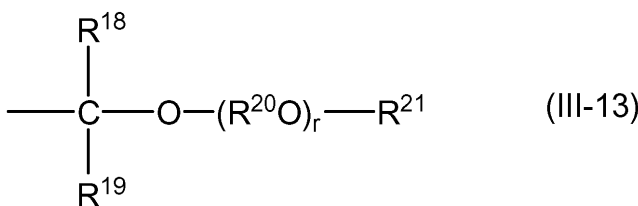
10

【 0 0 8 8 】

[ 式 ( I I I - 1 2 ) 中、 $R^{14} \sim R^{17}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基又は下記一般式 ( I I I - 1 3 ) :

【 0 0 8 9 】

【 化 4 】



20

【 0 0 9 0 】

( 式 ( I I I - 1 3 ) 中、 $R^{18}$  及び  $R^{19}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基又は炭素数 2 ~ 20 のアルコキシアルキル基を表し、 $R^{20}$  は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数 2 ~ 5 の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数 4 ~ 10 の置換アルキレン基を表し、 $r$  は 0 ~ 20 の整数を表し、 $R^{21}$  は炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表す )

で表される基を表し、 $R^{18} \sim R^{21}$  の少なくとも 1 つが一般式 ( I I I - 1 3 ) で表される基である ]

30

で表される構成単位を少なくとも 1 個有するポリオキシアルキレングリコール誘導体を使用することができる。

【 0 0 9 1 】

上記式 ( I I I - 1 2 ) 中、 $R^{14} \sim R^{17}$  はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基又は上記一般式 ( I I I - 1 3 ) で表される基を表すが、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基としては、具体的には、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基又はアルキルシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基又はアルキルアリール基、炭素数 7 ~ 10 のアリールアルキル基等があげられる。これらの 1 価の炭化水素基の中でも、炭素数 6 以下の 1 価の炭化水素基、特に炭素数 3 以下のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基が好ましい。

40

【 0 0 9 2 】

また、上記一般式 ( I I I - 1 3 ) において、 $R^{18}$  及び  $R^{19}$  はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基又は炭素数 2 ~ 20 のアルコキシアルキル基を表すが、これらの中でも炭素数 3 以下のアルキル基又は炭素数 6 以下のアルコキシアルキル基が好ましい。炭素数 3 以下のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、炭素数 2 ~ 6 のアルコキシアルキル基としては、具体的には、メトキシメチル基、エトキシメチル基、 $n$ -プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、 $n$ -ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、 $sec$ -ブトキシメチル基、 $tert$ -ブトキシメチル基、ペントキシメチル基 ( すべての異性体を

50

含む)、メトキシエチル基(すべての異性体を含む)、エトキシエチル基(すべての異性体を含む)、プロポキシエチル基(すべての異性体を含む)、ブトキシエチル基(すべての異性体を含む)、メトキシプロピル基(すべての異性体を含む)、エトキシプロピル基(すべての異性体を含む)、プロポキシプロピル基(すべての異性体を含む)、メトキシブチル基(すべての異性体を含む)、エトキシブチル基(すべての異性体を含む)、メトキシペンチル基(すべての異性体を含む)等が挙げられる。

【0093】

上記一般式(III-13)中、 $R^{20}$ は炭素数2~5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2~5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4~10の置換アルキレン基、好ましくは炭素数2~4のアルキレン基及び総炭素数6以下の置換エチレン基を表す。炭素数2~4のアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、総炭素数6以下の置換エチレン基としては、具体的には1-(メトキシメチル)エチレン基、2-(メトキシメチル)エチレン基、1-(メトキシエチル)エチレン基、2-(メトキシエチル)エチレン基、1-(エトキシメチル)エチレン基、2-(エトキシメチル)エチレン基、1-メトキシメチル-2-メチルエチレン基、1,1-ビス(メトキシメチル)エチレン基、2,2-ビス(メトキシメチル)エチレン基、1,2-ビス(メトキシメチル)エチレン基、1-メチル-2-メトキシメチルエチレン基、1-メトキシメチル-2-メチルエチレン基、1-エチル-2-メトキシメチルエチレン基、1-メトキシメチル-2-エチルエチレン基、1-メチル-2-エトキシメチルエチレン基、1-エトキシメチル-2-メチルエチレン基、1-メチル-2-メトキシエチルエチレン基、1-メトキシエチル-2-メチルエチレン基等が挙げられる。

【0094】

上記一般式(III-13)中、 $R^{21}$ は炭素数の1~10の1価の炭化水素基を表すが、当該炭化水素基としては、具体的には、炭素数1~10の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数2~10の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数5~10のシクロアルキル基又はアルキルシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基又はアルキルアリール基、炭素数7~10のアリールアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数6以下の1価の炭化水素基が好ましく、特に炭素数3以下のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましい。

【0095】

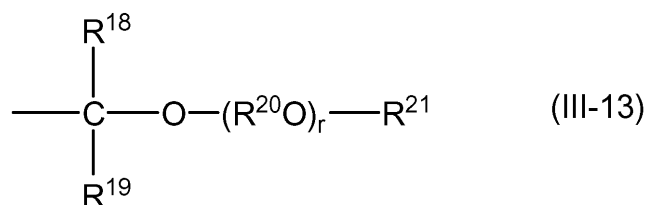
上記一般式(III-12)中、 $R^{14}$ ~ $R^{17}$ のうち少なくとも1つは上記一般式(III-13)で表される基である。特に、 $R^{14}$ 又は $R^{16}$ はのいずれか一つが上記一般式(III-13)で表される基であり、且つ $R^{14}$ 又は $R^{16}$ の残りの一つ及び $R^{15}$ 、 $R^{17}$ がそれぞれ水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基であることが好ましい。

【0096】

本発明において好ましく用いられる、上記一般式(III-12)で表される構成単位を有するポリオキシアルキレングリコールは、一般式(III-12)で表される構成単位のみからなる単独重合体；一般式(III-12)で表され且つ構造の異なる2種以上の構成単位からなる共重合体、並びに一般式(III-12)で表される構成単位と他の構成単位、例えば下記一般式(III-14)：

【0097】

【化5】



10

20

30

40

50

## 【0098】

[式(III-14)中、 $R^{22} \sim R^{25}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す]

で表される構成単位からなる共重合体の三種類に大別することができる。上記単独重合体の好適例は、一般式(III-12)で表される構成単位Aを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものを挙げるができる。一方、共重合体の好適例は、一般式(III-12)で表される二種類の構成単位A、Bをそれぞれ1～200個有するか、あるいは一般式(III-12)で表される構成単位Aを1～200個と一般式(III-12)で表される構成単位Cを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものを挙げることができる。これらの共重合体は、構成単位Aと構成単位B(あるいは構成単位C)との交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合体あるいは構成単位Aの主鎖に構成単位Bがグラフト結合したグラフト共重合体のいずれの重合形式であってもよい。

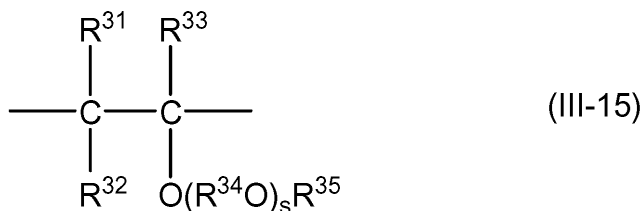
10

## 【0099】

また、本発明において用いられるポリビニルエーテルとしては、例えば下記一般式(III-15)：

## 【0100】

## 【化6】



20

## 【0101】

[式(III-15)中、 $R^{31} \sim R^{33}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表し、 $R^{34}$ は炭素数1～10の2価の炭化水素基又は炭素数2～20の2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を表し、 $R^{35}$ は炭素数1～20の炭化水素基を表し、 $s$ はその平均値が0～10の数を表し、 $R^{31} \sim R^{35}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっていてもよく、また一般式(III-15)で表される構成単位が複数の $R^{34}O$ を有するとき、複数の $R^{34}O$ は同一でも異なっていてもよい]

30

で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が挙げられる。

## 【0102】

また、上記一般式(III-15)で表される構成単位と、下記一般式(III-16)：

## 【0103】

## 【化7】



40

## 【0104】

[式(III-16)中、 $R^{36} \sim R^{39}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、 $R^{36} \sim R^{39}$ は構成単位毎に同一でも異なっていてもよい]

50



で表される構成単位とを有するブロック共重合体又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。

【0105】

上記一般式(III-15)中の $R^{31} \sim R^{33}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基(好ましくは1~4の炭化水素基)を表し、それらは互いに同一でも異なってもよい。かかる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など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、等が挙げられるが、 $R^{31} \sim R^{33}$ としては水素原子が好ましい。

10

【0106】

一方、上記一般式(III-15)中の $R^{34}$ は、炭素数1~10(好ましくは2~10)の2価の炭化水素基又は炭素数2~20の2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を表す。炭素数1~10の2価の炭化水素基としては、具体的には、メチレン基、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2価の脂肪族鎖式炭化水素基；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、各種ナフチレン基等の2価の芳香族炭化水素基；トルエン、キシレン、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1個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、等が挙げられる。これらの中でも炭素数2~4の脂肪族鎖式炭化水素基が特に好ましい。

20

【0107】

また、炭素数2~20の2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基、メトキシエチレン基、メトキシメチルエチレン基、1,1-ビスメトキシメチルエチレン基、1,2-ビスメトキシメチルエチレン基、エトキシメチルエチレン基、(2-メトキシエトキシ)メチルエチレン基、(1-メチル-2-メトキシ)メチルエチレン基等を好ましく挙げるができる。なお、上記一般式(III-15)中の $s$ は $R^{34}O$ の繰り返し数を表し、その平均値が0~10、好ましくは0~5の範囲の数である。同一の構成単位内に $R^{34}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{34}O$ は同一でも異なってもよい。

30

【0108】

さらに、上記一般式(III-15)における $R^{35}$ は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を表すが、かかる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、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、等が挙げられる。なお、 $R^{31} \sim R$

40

50

<sup>3 5</sup> は構成単位毎に同一であっても異なってもよい。

【0109】

本発明にかかるポリビニルエーテルが上記一般式(III-15)で表される構成単位のみからなる単独重合体である場合、その炭素/酸素モル比は4.2~7.0の範囲にあるものが好ましい。当該モル比が4.2未満であると吸湿性が過剰に高くなり、また、7.0を超えると冷媒との相溶性が低下する傾向にある。

【0110】

上記一般式(III-16)において、 $R^{36} \sim R^{39}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表す。ここで、炭素数1~20の炭化水素基としては、上記一般式(III-15)中の $R^{35}$ の説明において例示された炭化水素基が挙げられる。なお、 $R^{36} \sim R^{39}$  は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。

10

【0111】

本発明にかかるポリビニルエーテルが一般式(III-15)で表される構成単位と一般式(III-16)で表される構成単位とを有するブロック共重合体又はランダム共重合体である場合、その炭素/酸素モル比は4.2~7.0の範囲にあることが好ましい。当該モル比が4.2未満であると吸湿性が過剰に高くなり、また、7.0を超えると冷媒との相溶性が低下する傾向にある。

【0112】

さらに本発明においては、上記一般式(III-15)で表される構成単位のみからなる単独重合体と、上記一般式(III-15)で表される構成単位と上記一般式(III-16)で表される構成単位とからなるブロック共重合体又はランダム共重合体と、の混合物も使用することができる。これらの単独重合体及び共重合体は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。

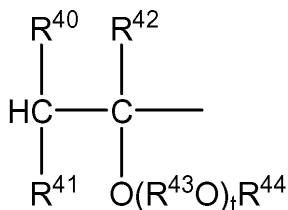
20

【0113】

本発明に用いられるポリビニルエーテルとしては、その末端構造のうち的一方が、下記一般式(III-17)又は(III-18)：

【0114】

【化8】



(III-17)

30

【0115】

[式(III-17)中、 $R^{40} \sim R^{44}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を表し、 $R^{43}$  は炭素数1~10の2価の炭化水素基又は炭素数2~20の2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を表し、 $R^{44}$  は炭素数1~20の炭化水素基を表し、 $t$  はその平均値が0~10の数を表し、上記一般式(III-17)で表される末端構造が複数の $R^{43}O$ を有するとき、複数の $R^{43}O$ はそれぞれ同一でも異なってもよい]

40

【0116】

【化9】



【0117】

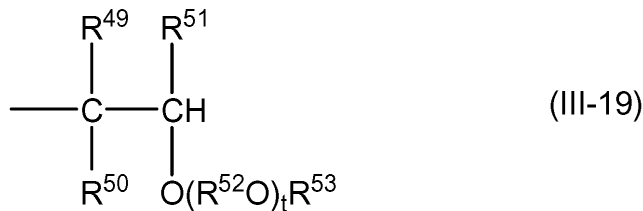
[式(III-18)中、 $R^{45} \sim R^{48}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す]

10

で表されるものであり、且つ他方が下記一般式(III-19)又は(III-20)：

【0118】

【化10】



【0119】

[式(III-19)中、 $R^{49} \sim R^{51}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表し、 $R^{52}$ は炭素数1～10の2価の炭化水素基又は炭素数2～20の2価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を表し、 $R^{53}$ は炭素数1～20の炭化水素基を表し、 $t$ はその平均値が0～10の数を表し、上記一般式(III-19)で表される末端構造が複数の $R^{52}O$ を有するとき、複数の $R^{52}O$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよい]

20

【0120】

【化11】



30

【0121】

[式(III-20)中、 $R^{54} \sim R^{57}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す]

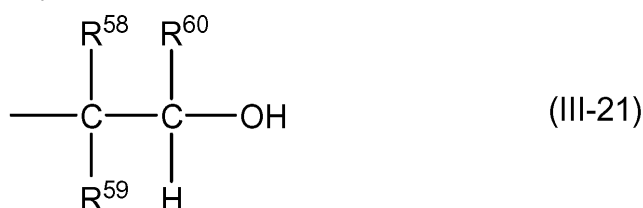
で表される構造を有するもの；及び

その末端の一方が、上記一般式(III-17)又は(III-18)で表され、且つ他方が下記一般式(III-21)：

40

【0122】

【化12】



【0123】

[式(III-21)中、 $R^{58} \sim R^{60}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素

50

原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表す]

で表される構造を有するものが好ましい。このようなポリビニルエーテルの中でも、次に挙げるものが特に好適である。

(1) 末端の一方が一般式 ( I I I - 1 7 ) 又は ( I I I - 1 8 ) で表され、他方が一般式 ( I I I - 1 9 ) 又は ( I I I - 2 0 ) で表される構造を有しており、一般式 ( I I I - 1 5 ) における  $R^{3\ 1} \sim R^{3\ 3}$  がいずれも水素原子であり、 $s$  が 0 ~ 4 の数であり、 $R^{3\ 4}$  が炭素数 2 ~ 4 の 2 価の炭化水素基であり、且つ  $R^{3\ 5}$  が炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基であるもの；

(2) 一般式 ( I I I - 1 5 ) で表される構成単位のみを有するものであって、その末端の一方が一般式 ( I I I - 1 7 ) で表され、他方が一般式 ( I I I - 1 8 ) で表される構造を有しており、一般式 ( I I I - 1 5 ) における  $R^{3\ 1} \sim R^{3\ 3}$  がいずれも水素原子であり、 $s$  が 0 ~ 4 の数であり、 $R^{3\ 4}$  が炭素数 2 ~ 4 の 2 価の炭化水素基であり、且つ  $R^{3\ 5}$  が炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基であるもの；

(3) 末端の一方が一般式 ( I I I - 1 7 ) 又は ( I I I - 1 8 ) で表され、他方が一般式 ( I I I - 1 9 ) で表される構造を有しており、一般式 ( I I I - 1 5 ) における  $R^{3\ 1} \sim R^{3\ 3}$  がいずれも水素原子であり、 $s$  が 0 ~ 4 の数であり、 $R^{3\ 4}$  が炭素数 2 ~ 4 の 2 価の炭化水素基であり、且つ  $R^{3\ 5}$  が炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基であるもの；

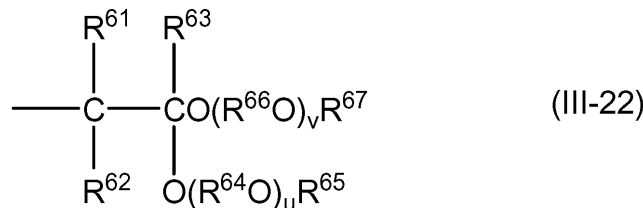
(4) 一般式 ( I I I - 1 5 ) で表される構成単位のみを有するものであって、その末端の一方が一般式 ( I I I - 1 7 ) で表され、他方が一般式 ( I I I - 2 0 ) で表される構造を有しており、一般式 ( I I I - 1 5 ) における  $R^{3\ 1} \sim R^{3\ 3}$  がいずれも水素原子であり、 $s$  が 0 ~ 4 の数であり、 $R^{3\ 4}$  が炭素数 2 ~ 4 の 2 価の炭化水素基であり、且つ  $R^{3\ 5}$  が炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基であるもの。

【 0 1 2 4 】

また、本発明においては、上記一般式 ( I I I - 1 5 ) で表される構成単位を有し、その末端の一方が一般式 ( I I I - 1 7 ) で表され、かつ他方が下記一般式 ( I I I - 2 2 ) :

【 0 1 2 5 】

【 化 1 3 】



【 0 1 2 6 】

[ 式 ( I I I - 2 2 ) 中、 $R^{6\ 1} \sim R^{6\ 3}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表し、 $R^{6\ 4}$  及び  $R^{6\ 6}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 2 ~ 1 0 の 2 価の炭化水素基を表し、 $R^{6\ 5}$  及び  $R^{6\ 7}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表し、 $u$  及び  $v$  は同一でも異なってもよく、それぞれその平均値が 0 ~ 1 0 の数を表し、上記一般式 ( I I I - 2 2 ) で表される末端構造が複数の  $R^{6\ 4} O$  又は  $R^{6\ 6} O$  を有するとき、複数の  $R^{6\ 4} O$  又は  $R^{6\ 6} O$  は同一であっても異なってもよい]

で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。

【 0 1 2 7 】

さらに、本発明においては、下記一般式 ( I I I - 2 3 ) 又は ( I I I - 2 4 ) :

【 0 1 2 8 】



ロアルキル基がさらに好ましい。未置換のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。

【0140】

置換のシクロアルキル基の置換基としては、1価の炭化水素基が挙げられ、炭素数1～24の1価の炭化水素基が好ましい。かかる炭化水素基としては、具体的には、炭素数1～24のアルキル基、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数7～18のアリールアルキル基等が挙げられるが、中でも炭素数1～24のアルキル基が好ましい。

【0141】

置換のシクロアルキル基としては、アルキルシクロアルキル基が好ましい。アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）が挙げられる。

10

【0142】

上記一般式(I)における $X^1$ で示される置換又は未置換のアリール基としては、炭素数6～20の置換又は未置換のアリール基が好ましく、炭素数6～15の置換又は未置換のアリール基がより好ましく、炭素数6～10の置換又は未置換のアリール基がさらに好ましい。未置換のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

20

【0143】

置換のアリール基の置換基としては、1価の炭化水素基が挙げられ、炭素数1～24の1価の炭化水素基が好ましい。かかる置換基としては、具体的には、炭素数1～24のアルキル基、炭素数2～24のアルケニル基等が挙げられるが、中でも炭素数1～24のアルキル基が好ましい。このような置換のアリール基としては、例えば、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、各種メチルナフチル基、各種エチルナフチル基、各種ジメチルナフチル基等が挙げられる。

【0144】

上記一般式(I)における $R^1$ で示される炭化水素基としては、炭素数1～24の1価の炭化水素基が好ましく、具体的には、アルキル基（好ましくは炭素数1～24のアルキル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～24のアルケニル基）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数5～7のシクロアルキル基）、アルキルシクロアルキル基（好ましくは炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基）、アリール基（好ましくは炭素数6～10のアリール基）、アルキルアリール基（好ましくは炭素数7～18のアルキルアリール基）、アリールアルキル基（好ましくは炭素数7～18のアリールアルキル基）等が挙げられる。

30

【0145】

炭素数1～24のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、直鎖又は分枝のペンチル基、直鎖又は分枝のヘキシル基、直鎖又は分枝のヘプチル基、直鎖又は分枝のオクチル基、直鎖又は分枝のノニル基、直鎖又は分枝のデシル基、直鎖又は分枝のウンデシル基、直鎖又は分枝のドデシル基、直鎖又は分枝のトリデシル基、直鎖又は分枝のテトラデシル基、直鎖又は分枝のペンタデシル基、直鎖又は分枝のヘキサデシル基、直鎖又は分枝のヘプタデシル基、直鎖又は分枝のオクタデシル基、直鎖又は分枝のノナデシル基、直鎖又は分枝のイコシル基、直鎖又は分枝のヘンイコシル基、直鎖又は分枝のドコシル基、直鎖又は分枝のトリコシル基、直鎖又は分枝のテトラコシル基等が挙げられる。

40

【0146】

炭素数2～24のアルケニル基としては、ビニル基、直鎖又は分枝のプロペニル基、直

50

鎖又は分枝のブテニル基、直鎖又は分枝のペンテニル基、直鎖又は分枝のヘキセニル基、直鎖又は分枝のヘプテニル基、直鎖又は分枝のオクテニル基、直鎖又は分枝のノネニル基、直鎖又は分枝のデセニル基、直鎖又は分枝のウンデセニル基、直鎖又は分枝のドデセニル基、直鎖又は分枝のトリデセニル基、直鎖又は分枝のテトラデセニル基、直鎖又は分枝のペンタデセニル基、直鎖又は分枝のヘキサデセニル基、直鎖又は分枝のヘプタデセニル基、直鎖又は分枝のオクタデセニル基、直鎖又は分枝のノナデセニル基、直鎖又は分枝のイコセニル基、直鎖又は分枝のヘンイコセニル基、直鎖又は分枝のドコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のテトラコセニル基等が挙げられる。

【0147】

炭素数5～7のシクロアルキル基としては、シクリペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基としては、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基（全ての構造異性体を含む。）、メチルエチルシクロペンチル基（全ての構造異性体を含む。）、ジエチルシクロペンチル基（全ての構造異性体を含む。）、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基（全ての構造異性体を含む。）、メチルエチルシクロヘキシル基（全ての構造異性体を含む。）、ジエチルシクロヘキシル基（全ての構造異性体を含む。）、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基（全ての構造異性体を含む。）、メチルエチルシクロヘプチル基（全ての構造異性体を含む。）、ジエチルシクロヘプチル基（全ての構造異性体を含む。）等が挙げられる。

10

【0148】

炭素数6～10のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数7～18のアルキルアリール基としては、トリル基（全ての構造異性体を含む。）、キシリル基（全ての構造異性体を含む。）、エチルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のプロピルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のブチルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のペンチルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のヘキシルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のヘプチルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のオクチルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のノニルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のデシルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のウンデシルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）、直鎖又は分枝のドデシルフェニル基（全ての構造異性体を含む。）等が挙げられる。

20

30

【0149】

炭素数7～18のアリールアルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基（プロピル基の異性体を含む。）、フェニルブチル基（ブチル基の異性体を含む。）、フェニルペンチル基（ペンチル基の異性体を含む。）、フェニルヘキシル基（ヘキシル基の異性体を含む。）等が挙げられる。

【0150】

上記一般式(I)中、m及びnはそれぞれ1以上の整数であればよいが、nがmよりも大きいことが好ましく、nが2以上の整数であり且つmが1以上n未満の整数であることがより好ましく、nが3以上の整数であり且つmが1以上n未満の整数であることがさらに好ましく、nが3であり且つmが1であることが特に好ましい。

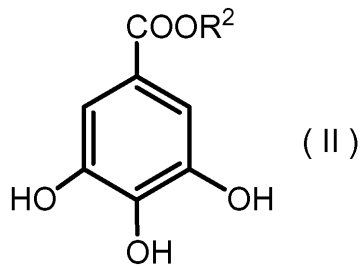
40

【0151】

(A)上記一般式(I)で示される化合物としては、下記一般式(II)で示される没食子酸エステルであることが好ましい。

【0152】

【化19】



【0153】

ここで、上記式 (II) 中、 $R^2$  は1価の炭化水素基を示す。

10

【0154】

$R^2$  で示される炭化水素基としては、炭素数1～24の1価の炭化水素基が好ましく、具体的には、 $R^1$  と同様のものが挙げられる。

【0155】

上記一般式 (II) で示される没食子酸エステルとしては、具体的には、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸ブチル、没食子酸ペンチル、没食子酸ヘキシル、没食子酸ヘプチル、没食子酸オクチル、没食子酸ノニル、没食子酸デシル、没食子酸ラウリル、没食子酸ステアリル等が挙げられる。

【0156】

また、本発明の冷凍機油組成物に占める (A) 上記一般式 (I) で示される化合物の含有量は、組成物全量基準で0.01～5質量%であることが好ましい。(A) 上記一般式 (I) で示される化合物の含有量をこのような範囲内とすることで、鉛含有軸受に起因する熱・化学的安定性の影響を十分に低減することができる。(A) 上記一般式 (I) で示される化合物の含有量の下限値は0.1質量%以上であることがより好ましく、また上限値は3質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。なお、(A) 上記一般式 (I) で示される化合物の含有量が0.01質量%未満であると、十分な熱・化学的安定性が得られ難くなり鉛含有軸受からの鉛の溶出の抑制が不十分となる傾向がある。他方、5質量%を越えると、添加量に見合う熱・化学的安定性の向上効果が得られ難くなる傾向がある。

20

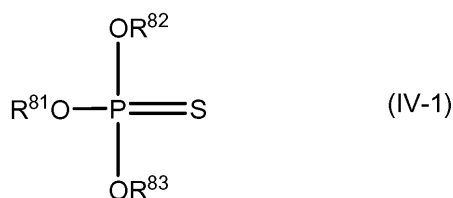
【0157】

本発明の冷凍機油組成物は、上記の基油及び上記一般式 (I) で示される化合物のみからなるものであってもよいが、(B) ホスフォロチオネートを更に含有することが好ましい。ホスフォロチオネートとしては、下記一般式 (IV-1) で表される化合物が好ましく用いられる。

30

【0158】

【化20】



40

【0159】

上記式 (IV-1) 中、 $R^{81}$ 、 $R^{82}$  及び  $R^{83}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～24の炭化水素基を示す。 $R^{81}$ ～ $R^{83}$  で示される炭素数1～24の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。

【0160】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基

50



、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

【0161】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）が挙げられる。

【0162】

アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）が挙げられる。

【0163】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）が挙げられる。

【0164】

アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

【0165】

上記 $R^{5,8} \sim R^{6,3}$ で示される炭素数1～24の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基であることが好ましく、炭素数4～18のアルキル基、炭素数7～24のアルキルアリール基、フェニル基がより好ましい。

【0166】

一般式(IV-1)で表されるホスフォロチオネートとしては、具体的には、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、トリノ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、トリス(n-プロピルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(n-ブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(イソブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(s-ブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(t-ブチルフェニル)ホスフォロチオネー

10

20

30

40

50

ト等、が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

【0167】

本発明の冷凍機油組成物における（B）ホスフォロチオネートの含有量は、組成物全量基準で、0.01～5質量%以下であることが好ましい。ホスフォロチオネートの含有量を上記範囲内とすることで、冷凍機油組成物の耐摩耗性及び安定性（特に熱・酸化安定性）を更に向上させることができる。より具体的には、高水準の耐摩耗性が得られる点から、ホスフォロチオネートの添加量は、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上である。また、含有量をこれ以上多くしても、含有量に見合う摩耗低減効果が得られず、却って安定性の低下又は腐食摩耗の発生の原因となり得ることから、ホスフォロチオネートの含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

10

【0168】

また、本発明の冷凍機油組成物においては、（C）上記ホスフォロチオネート以外のリン系添加剤（以下、（C）リン系添加剤という）を更に含有してもよい。（C）リン系添加剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、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種のリン化合物が好ましい。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルコール、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。

【0169】

リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペ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等；

20

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、ジノ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等；

30

40

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等のアミンとの塩等；

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

50

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)〕ホスフェート等；

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、ジノニルホスファイト、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、トリノニルホスファイト、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等、が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

10

## 【0170】

本発明の冷凍機油組成物における(C)リン系添加剤の含有量は、組成物全量基準で、0.01~5質量%以下であることが好ましい。エステル系添加剤の含有量を上記範囲内とすることで、耐摩耗性及び安定性(特に熱・酸化安定性)を更に向上させることができる。より具体的には、高水準の耐摩耗性が得られる点から、リン系添加剤の添加量は、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上である。また、含有量をこれ以上多くしても、含有量に見合う摩耗低減効果が得られず、却って安定性の低下又は腐食摩耗の発生の原因となり得ることから、リン系添加剤の含有量は、5質量%以下とするが、好ましくは4質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下である。

20

## 【0171】

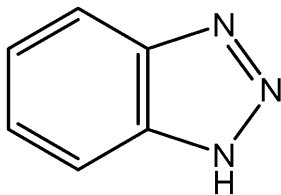
また、本発明の冷凍機油組成物は、(D)ベンゾトリアゾール及び/又はその誘導体をさらに含有することが好ましい。ベンゾトリアゾール及び/又はその誘導体を含有せしめることで、耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果をより高めることができる。

## 【0172】

ベンゾトリアゾールとは、下記式(IV-2)で表される化合物である。

## 【0173】

## 【化21】



(IV-2)

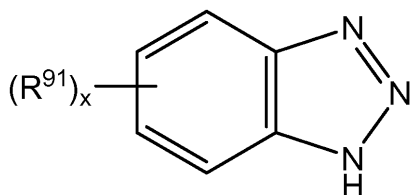
30

## 【0174】

また、ベンゾトリアゾール誘導体としては、例えば、下記一般式(IV-3)で表されるアルキルベンゾトリアゾールや、下記一般式(IV-4)で表される(アルキル)アミノアルキルベンゾトリアゾール等が挙げられる。

## 【0175】

## 【化22】

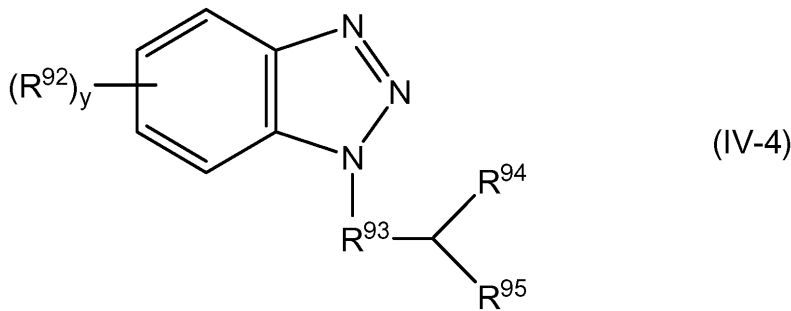


(IV-3)

40

## 【0176】

## 【化23】



## 【0177】

上記式(IV-3)中、 $R^{91}$ は炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、またxは1~3、好ましくは1又は2の数を示す。 $R^{91}$ としては、例えば、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-ブチル基等が挙げられる。一般式(IV-3)で表されるアルキルベンゾトリアゾールとしては、特に酸化防止性に優れるという点から、 $R^{91}$ がメチル基又はエチル基であり、xが1又は2である化合物が好ましく、例えば、メチルベンゾトリアゾール(トリルトリアゾール)、ジメチルベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、エチルメチルベンゾトリアゾール、ジエチルベンゾトリアゾール又はこれらの混合物等が挙げられる。

## 【0178】

上記式(IV-4)中、 $R^{92}$ は炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、 $R^{93}$ はメチレン基又はエチレン基を示し、 $R^{94}$ 及び $R^{95}$ は同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1~18の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、好ましくは炭素数1~12の直鎖状又は分枝状のアルキル基を示し、またyは0~3、好ましくは0又は1の数を示す。 $R^{92}$ としては、例えば、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-ブチル基等が挙げられる。 $R^{94}$ 及び $R^{95}$ としては、例えば、別個に、水素原子、メチル基、エチル基、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、直鎖又は分枝のペンチル基、直鎖又は分枝のヘキシル基、直鎖又は分枝のヘプチル基、直鎖又は分枝のオクチル基、直鎖又は分枝のノニル基、直鎖又は分枝のデシル基、直鎖又は分枝のウンデシル基、直鎖又は分枝のドデシル基、直鎖又は分枝のトリデシル基、直鎖又は分枝のテトラデシル基、直鎖又は分枝のペンタデシル基、直鎖又は分枝のヘキサデシル基、直鎖又は分枝のヘプタデシル基、直鎖又は分枝のオクタデシル基等のアルキル基が挙げられる。

## 【0179】

上記式(IV-4)で表される(アルキル)アミノベンゾトリアゾールとしては、特に酸化防止性に優れるという点から、 $R^{92}$ がメチル基であり、yが0又は1であり、 $R^{93}$ がメチレン基又はエチレン基であり、 $R^{94}$ 及び $R^{95}$ が炭素数1~12の直鎖状又は分枝状のアルキル基であるジアルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールやジアルキルアミノアルキルトリルトリアゾール又はこれらの混合物等が好ましく用いられる。これらのジアルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールとしては、例えば、ジメチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジエチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)プロピルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ブチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ペンチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘキシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘプチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)デシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノメチルベンゾトリアゾール；ジメチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジエチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(

10

20

30

40

50

直鎖又は分枝)プロピルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ブチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ペンチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘキシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘプチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)デシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノエチルベンゾトリアゾール;ジメチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジエチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)プロピルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ブチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ペンチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘキシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘプチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)デシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノメチルトリルトリアゾール;ジメチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジエチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)プロピルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ブチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ペンチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘキシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘプチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)デシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノエチルトリルトリアゾール;又はこれらの混合物等が挙げられる。

10

20

## 【0180】

本発明の冷凍機油組成物における(D)ベンゾトリアゾール及び/又はその誘導体の含有量は任意であるが、組成物全量基準で、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.005質量%以上である。0.001質量%未満の場合には、ベンゾトリアゾール及び/又はその誘導体の含有による耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が不十分となるおそれがある。また、ベンゾトリアゾール及び/又はその誘導体の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。1.0質量%を超える場合は、含有量に見合うだけの耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が得られず経済的に不利となるおそれがある。

30

## 【0181】

また、本発明の冷凍機油組成物においては、その熱・加水分解安定性及び摩擦特性をさらに改良するために、(E)エポキシ化合物を配合することが好ましい。(E)エポキシ化合物の好ましい例としては、下記(E1)~(E8)に示す化合物が挙げられる。

(E1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物

(E2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物

(E3)グリシジルエステル型エポキシ化合物

(E4)アリルオキシラン化合物

(E5)アルキルオキシラン化合物

(E6)脂環式エポキシ化合物

(E7)エポキシ化脂肪酸モノエステル

(E8)エポキシ化植物油。

40

## 【0182】

(E1)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-

50

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等が好ましいものとして例示できる。

【0183】

(E2) 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等が例示できる。

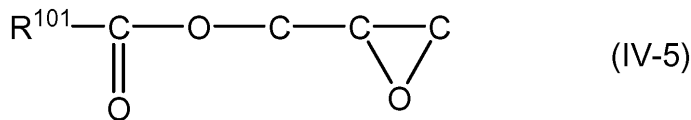
10

【0184】

(E3) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(IV-5)：

【0185】

【化24】



20

【0186】

[上記式(IV-5)中、 $\text{R}^{101}$ は炭素数1~18の炭化水素基を表す。]で表される化合物が挙げられる。

【0187】

上記式(IV-5)中、 $\text{R}^{101}$ は炭素数1~18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数6~18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~18のアルキルアリール基、炭素数7~18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5~15のアルキル基、炭素数2~15のアルケニル基、フェニル基及び炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

30

【0188】

(E3) グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には、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-*tert*-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジلمetakリレート等が例示できる。

40

【0189】

(E4) 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-エポキシスチレン等が例示できる。

【0190】

(E5) 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

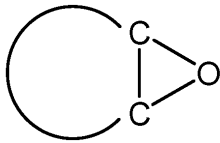
50

ノナデカン、1, 2 - エポキシイコサン等が例示できる。

【0191】

(E6) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(IV-6)：

【化25】



(IV-6)

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

10

【0192】

(E6) 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等が例示できる。

20

【0193】

(E7) 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12 ~ 20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等が例示できる。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。

【0194】

(E8) 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等が例示できる。

30

【0195】

(E) エポキシ化合物としては、上記(E1) ~ (E8)成分のうちの1種を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明においては、より熱・加水分解安定性及び摩擦特性を向上させることができることから、(E1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、(E3)グリシジルエステル型エポキシ化合物、(E6)脂環式エポキシ化合物、(E7)エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、(E3)グリシジルエステル型エポキシ化合物、(E6)脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0196】

(E) エポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)でその含有量が0.1 ~ 5.0質量%、より好ましくは0.2 ~ 2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

40

【0197】

また更に、本発明の冷凍機油組成物においては、(F)油性剤を配合してもよい。(F)油性剤の好ましい例としては、(F1)1価アルコール油性剤、(F2)カルボン酸油性剤及び(F3)上記一般式(I)で示される化合物以外のエステル油性剤などが挙げられる。

【0198】

(F1)1価アルコール油性剤としては、通常炭素数1 ~ 24、好ましくは1 ~ 12、

50

より好ましくは1～8のものが用いられ、このようなアルコールとしては直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。炭素数1～24の1価アルコールとしては、具体的には、メタノール、エタノール、直鎖状又は分岐状のプロパノール、直鎖状又は分岐状のブタノール、直鎖状又は分岐状のペンタノール、直鎖状又は分岐状のヘキサノール、直鎖状又は分岐状のヘプタノール、直鎖状又は分岐状のオクタノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のデカノール、直鎖状又は分岐状のウンデカノール、直鎖状又は分岐状のドデカノール、直鎖状又は分岐状のトリデカノール、直鎖状又は分岐状のテトラデカノール、直鎖状又は分岐状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐状のオクタデカノール、直鎖状又は分岐状のノナデカノール、直鎖状又は分岐状のイコサノール、直鎖状又は分岐状のヘンイコサノール、直鎖状又は分岐状のトリコサノール、直鎖状又は分岐状のテトラコサノール及びこれらの混合物等が挙げられる。

10

## 【0199】

(F1) 1価アルコール油性剤の炭素数は、摩擦特性及び摩耗特性の向上の点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が特に好ましい。また、炭素数が大き過ぎると冷媒雰囲気下で析出しやすくなる恐れがあることから、炭素数は20以下が好ましく、18以下がより好ましく、16以下が特に好ましい。

## 【0200】

(F2) カルボン酸油性剤としては、一塩基酸でも多塩基酸でもよい。このようなカルボン酸としては、例えば、エステル油性剤の説明において例示された一塩基酸及び多塩基酸が挙げられる。これらの中では、摩擦特性及び摩耗特性の向上の点から一塩基酸が好ましい。

20

## 【0201】

(F2) カルボン酸油性剤の炭素数は、摩擦特性及び摩耗特性の向上の点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が特に好ましい。また、カルボン酸油性剤の炭素数が大き過ぎると冷媒雰囲気下で析出しやすくなる恐れがあることから、炭素数は20以下が好ましく、18以下がより好ましく、16以下が特に好ましい。

## 【0202】

(F3) エステル油性剤は、アルコールとカルボン酸とを反応させることにより得られる。アルコールとしては、1価アルコールでも多価アルコールでもよい。また、カルボン酸としては、一塩基酸でも多塩基酸であってもよい。

30

## 【0203】

エステル油性剤を構成する一価アルコールとしては、通常炭素数1～24、好ましくは1～12、より好ましくは1～8のものが用いられ、このようなアルコールとしては直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。炭素数1～24のアルコールとしては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、直鎖状又は分岐状のプロパノール、直鎖状又は分岐状のブタノール、直鎖状又は分岐状のペンタノール、直鎖状又は分岐状のヘキサノール、直鎖状又は分岐状のヘプタノール、直鎖状又は分岐状のオクタノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のデカノール、直鎖状又は分岐状のウンデカノール、直鎖状又は分岐状のドデカノール、直鎖状又は分岐状のトリデカノール、直鎖状又は分岐状のテトラデカノール、直鎖状又は分岐状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐状のオクタデカノール、直鎖状又は分岐状のノナデカノール、直鎖状又は分岐状のイコサノール、直鎖状又は分岐状のヘンイコサノール、直鎖状又は分岐状のトリコサノール、直鎖状又は分岐状のテトラコサノール及びこれらの混合物等が挙げられる。

40

## 【0204】

また、エステル油性剤を構成する多価アルコールとしては、通常2～10価、好ましくは2～6価のものが用いられる。2～10の多価アルコールとしては、具体的には、エチ

50



レングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（エチレングリコールの3～15量体）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（プロピレングリコールの3～15量体）、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコール；グリセリン、ポリグリセリン（グリセリンの2～8量体、例えばジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等）、トリメチロールアルカン（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等）及びこれらの2～8量体、ペンタエリスリトール及びこれらの2～4量体、1,2,4-ブタントリオール、1,3,5-ペンタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,3,4-ブタンテトラール、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、スクロース等の糖類、及びこれらの混合物等が挙げられる。

10

#### 【0205】

これらの多価アルコールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（エチレングリコールの3～10量体）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（プロピレングリコールの3～10量体）、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トリメチロールアルカン（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等）及びこれらの2～4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,3,5-ペンタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,3,4-ブタンテトラール、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、マンニトール等の2～6価の多価アルコール及びこれらの混合物等が好ましい。さらにより好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、及びこれらの混合物等である。これらの中でも、より高い酸化安定性が得られることから、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、ペンタエリスリトール、及びこれらの混合物等が好ましい。

20

30

#### 【0206】

エステル油性剤を構成するアルコールは、上述したように一価アルコールであっても多価アルコールであってもよいが、一価アルコールであることが好ましい。

#### 【0207】

また、エステル油性剤を構成する酸のうち、一塩基酸としては、通常炭素数2～24の脂肪酸が用いられ、その脂肪酸は直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、直鎖状又は分岐状のブタン酸、直鎖状又は分岐状のペンタン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン酸、直鎖状又は分岐状のオクタン酸、直鎖状又は分岐状のノナン酸、直鎖状又は分岐状のデカン酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン酸、直鎖状又は分岐状のドデカン酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のノナデカン酸、直鎖状又は分岐状のイコサン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコサン酸、直鎖状又は分岐状のドコサン酸、直鎖状又は分岐状のトリコサン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコサン酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、直鎖状

40

50

又は分岐状のブテン酸、直鎖状又は分岐状のペンテン酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン酸、直鎖状又は分岐状のオクテン酸、直鎖状又は分岐状のノネン酸、直鎖状又は分岐状のデセン酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン酸、直鎖状又は分岐状のドデセン酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン酸、直鎖状又は分岐状のテトラデセン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデセン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデセン酸、直鎖状又は分岐状のノナデセン酸、直鎖状又は分岐状のイコセン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコセン酸、直鎖状又は分岐状のドコセン酸、直鎖状又は分岐状のトリコセン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコセン酸等の不飽和脂肪酸、及びこれらの混合物等が挙げられる。

10

## 【0208】

多塩基酸としては、二塩基酸、トリメリット酸等が挙げられるが、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性の点から、二塩基酸であることが好ましい。二塩基酸は鎖状二塩基酸、環状二塩基酸のいずれであってもよい。また、鎖状二塩基酸の場合、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、また、飽和、不飽和のいずれであってもよい。鎖状二塩基酸としては、炭素数2～16の鎖状二塩基酸が好ましく、具体的には例えば、エタン二酸、プロパン二酸、直鎖状又は分岐状のブタン二酸、直鎖状又は分岐状のペンタン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン二酸、直鎖状又は分岐状のオクタン二酸、直鎖状又は分岐状のノナン二酸、直鎖状又は分岐状のデカン二酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン二酸、直鎖状又は分岐状のドデカン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン二酸、直鎖状又は分岐状のオクテン二酸、直鎖状又は分岐状のノネン二酸、直鎖状又は分岐状のデセン二酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン二酸、直鎖状又は分岐状のドデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデセン二酸及びこれらの混合物等が挙げられる。また、環状二塩基酸としては、1、2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、安定性の点から、鎖状二塩基酸が好ましい。

20

## 【0209】

エステル油性剤を構成する酸としては、上述したように一塩基酸であっても多塩基酸であってもよいが、耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果がより優れる点から、一塩基酸が好ましい。

30

## 【0210】

エステル油性剤におけるアルコールと酸との組み合わせは任意であっても特に制限されないが、例えば下記(i)～(vii)の組み合わせによるエステルを挙げることができる。

## 【0211】

(i) 一価アルコールと一塩基酸とのエステル、  
 (ii) 多価アルコールと一塩基酸とのエステル、  
 (iii) 一価アルコールと多塩基酸とのエステル、  
 (iv) 多価アルコールと多塩基酸とのエステル、  
 (v) 一価アルコール、多価アルコールとの混合物と多塩基酸との混合エステル、  
 (vi) 多価アルコールと一塩基酸、多塩基酸との混合物との混合エステル、  
 (vii) 一価アルコール、多価アルコールとの混合物と一塩基酸、多塩基酸との混合エステル。

40

## 【0212】

上記(ii)～(vii)のエステルのそれぞれは、多価アルコールの水酸基又は多塩基酸のカルボキシル基の全てがエステル化された完全エステルであってもよく、また、一部が水酸基又はカルボキシル基として残存する部分エステルであってもよいが、冷媒雰囲気

50

気下及び低温下での析出防止性への影響がより小さい点からは完全エステルであることが好ましく、また、摩擦特性の向上効果の点からは部分エステルであることが好ましい。

【0213】

上記(i)～(vii)のエステルの中でも、(i)一価アルコールと一塩基酸とのエステル、(iii)一価アルコールと多塩基酸とのエステルが好ましく、(i)のエステルがより好ましい。これらのエステルは、耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が非常に高く、また、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性や熱・酸化安定性に及ぼす影響も小さいものである。

【0214】

また、上記(i)のエステルにおいて、一塩基酸の炭素数は、好ましくは10以上、より好ましくは12以上、さらに好ましくは14以上である。また、一塩基酸の炭素数は、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性の点から、好ましくは28以下、より好ましくは26以下、さらに好ましくは24以下である。このようなエステルとしては、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸イソプロピル等が挙げられる。

10

【0215】

また、上記(iii)のエステルにおいて、二塩基酸は鎖状であることが好ましい。このようなエステルとしては、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソブチルアジペート等が挙げられる。

【0216】

本発明の冷凍機油組成物においては、(F)油性剤として、(F1)一価アルコール油性剤、(F2)カルボン酸油性剤及び(F3)上記一般式(I)で示される化合物以外のエステル油性剤のうちの1種を単独で用いてもよく、又、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0217】

(F)油性剤の含有量は任意であるが、耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果に優れる点から、合計組成物全量を基準として、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。また、当該含有量は、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性、並びに冷凍機油組成物の熱・酸化安定性により優れる点から、組成物全量を基準として、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7.5質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

30

【0218】

さらに、本発明における冷凍機油組成物に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来公知の冷凍機油添加剤、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤、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、ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、シリコン系等の消泡剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等の添加剤を単独で、又は数種類組み合わせ合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

40

【0219】

本発明の冷凍機油組成物の体積抵抗率は特に限定されないが、 $1.0 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。特に、密閉型冷凍機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、ここでいう体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した25での値[ $\cdot \text{cm}$ ]を意味する。

【0220】

さらに、本発明の冷凍機油組成物の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油組成物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

50

熱・加水分解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。

【0221】

さらにまた、本発明の冷凍機油組成物の全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、好ましくは0.5 mg KOH / g 以下、より好ましくは0.3 mg KOH / g 以下、更に好ましくは0.1 mg KOH / g 以下、特に好ましくは0.05 mg KOH / g 以下とすることができる。なお、ここでいう全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油 - 中和価試験方法」に準拠して測定した値 [ mg KOH / g ] を意味する。

【0222】

さらにまた、本発明の冷凍機油組成物の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油組成物の熱・加水分解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100 ppm 以下、より好ましくは50 ppm 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」に準拠して測定した値 [ ppm ] を意味する。

【0223】

本発明の冷凍機油組成物を用いる冷凍機に用いられる冷媒は、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、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒及び二酸化炭素やアンモニア、炭化水素等の自然系冷媒であるが、これらは各々単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0224】

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、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)等のHFC、又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。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%の混合物等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)等が挙げられる

【0225】

また、自然系冷媒としては二酸化炭素やアンモニア、炭化水素等が挙げられる。ここで、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、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロ

10

20

30

40

50

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種以上の混合物等があげられる。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。

【0226】

本発明の冷凍機油組成物は、通常、冷凍機（例えば、冷凍空調機器）中においては上述したような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。この流体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。

【0227】

本発明の冷凍機油組成物は、潤滑性、冷媒相溶性、低温流動性、安定性などの要求性能全てをバランスよく十分に満足させるものであり、往復動式あるいは回転式の開放型や半密閉型又は密閉型圧縮機を有する冷凍機あるいはヒートポンプなどに好適に使用することができる。特に、鉛含有軸受を用いた冷凍機に用いた場合には、鉛含有軸受からの鉛の溶出の抑制と熱・化学的安定性との双方を高水準で両立することが可能となる。かかる冷凍機器として、より具体的には、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、化学プラントなどの冷却装置、住宅用エアコン、パッケージエアコン、給湯用ヒートポンプ等が挙げられる。さらに、本発明の冷凍機油組成物は、往復動式、回転式、遠心式等のいずれの形式の圧縮機にも使用可能である。

【0228】

本発明の冷凍機油組成物を好適に用いることのできる冷媒循環システムの構成としては、代表的には、冷媒圧縮機、凝縮器、膨張機構、蒸発器がこの順でそれぞれ流路を介して接続されており、必要に応じて該流路中に乾燥器を具備するものが例示される。

【0229】

冷媒圧縮機としては、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、回転子に嵌着された回転軸と、回転軸受（鉛含有軸受）と、回転軸を介してモータに連結された圧縮機部とを収納し、圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、回転子に嵌着された回転軸と、回転軸受（鉛含有軸受）と、回転軸を介してモータに連結された圧縮機部とを収納し、圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧容器方式の圧縮機、等が例示される。

【0230】

モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点50以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミド群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用いられる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度120以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの（AI/EI）、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの（AI/PE）等が挙げられる。

【0231】

乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径3.3オングストローム以下、25の炭酸ガス分圧250mmHgにおける炭酸ガス吸収容量が、1.0%以下であるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には、ユニオン昭和（株）製の商品名XH-9、XH-10、XH-11、XH-600等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0232】

以下、実施例、参考例及び比較例に基づき本発明をさら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。

## 【0233】

(参考例 1 ~ 8、実施例 9、参考例 10 ~ 14 及び 比較例 1 ~ 7)

参考例 1 ~ 8、実施例 9、参考例 10 ~ 14 及び 比較例 1 ~ 7 においては、それぞれ以下に示す基油及び添加剤を用いて表 1 ~ 3 に示す組成を有する冷凍機油組成物を調製した。

## 【0234】

(基油)

基油 1 : ペンタエリスリトールと 2 - エチルヘキサン酸及び 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸の等モル混合物とのテトラエステル ( 40 における動粘度 :  $68.5 \text{ mm}^2 / \text{s}$  、流動点 :  $-25$  )、

基油 2 : ポリプロピレングリコール ( 40 における動粘度 :  $46 \text{ mm}^2 / \text{s}$  , 重量平均分子量 : 1000 )、

基油 3 : ビニルエチルエーテルとビニルイソブチルエーテルとのランダム共重合体 ( ビニルエチルエーテルとビニルイソブチルエーテルとのモル比 : 7 / 1、数平均分子量 : 900、40 における動粘度 :  $68.5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、100 における動粘度 :  $8 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、流動点 :  $-40$  )、

基油 4 : 1 , 2 - シクロヘキサンジカルボン酸と 2 - エチルヘキサノールとのジエステル ( 40 における動粘度 :  $15 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、流動点 :  $-40$  )、

基油 5 : ナフテン系鉱油 ( 40 における動粘度 :  $56 \text{ mm}^2 / \text{s}$  )、

基油 6 : パラフィン系鉱油 ( 40 における動粘度 :  $68 \text{ mm}^2 / \text{s}$  )。

## 【0235】

(添加剤)

添加剤 A 1 : 没食子酸メチル、

添加剤 A 2 : 没食子酸プロピル、

添加剤 A 3 : 没食子酸 2 - エチルヘキシル、

添加剤 A 4 : 没食子酸ラウリル、

添加剤 A 5 : 没食子酸ステアリル、

添加剤 B : トリフェニルホスフォロチオネート、

添加剤 C : トリクレジルホスフェート、

添加剤 E 3 : グリシジル - 2 , 2' - ジメチルオクタノエート、

添加剤 F 3 : ステアリン酸ブチル。

## 【0236】

次に、参考例 1 ~ 8、実施例 9、参考例 10 ~ 14 及び 比較例 1 ~ 7 の各冷凍機油組成物について以下の安定性評価試験を行った。

## 【0237】

(安定性評価試験)

まず、冷凍機油組成物の含有水分を、基油 1 ~ 4 を用いた場合には 500 ppm に、基油 5 ~ 6 を用いた場合には 200 ppm に調整した。次に、その冷凍機油組成物 100 g を 200 ml のオートクレーブに入れ、触媒として 2 g の鉛片を浸漬させ、さらに冷媒 15 g を封入し、175 で 2 週間保持した。冷媒は、R410A、R134a 及び R22 を表 1 ~ 3 に示すように組み合わせて使用した。そして、2 週間後の冷凍機油組成物の酸価 ( mg KOH / g ) 及び Pb 含有量 ( ppm ) を測定した。得られた結果を表 1 ~ 3 に示す。なお、Pb 含有量は、ICP を用いて測定した。

## 【0238】

10

20

30

40

【表 1】

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	参考例8	实施例9
基油1	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.0	99.0	99.0	99.0
基油2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剂A1	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-	-
添加剂A2	-	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-
添加剂A3	-	-	0.5	-	-	-	-	0.5	-
添加剂A4	-	-	-	0.5	-	-	-	-	0.5
添加剂A5	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
添加剂B	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
添加剂C	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
添加剂E3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
添加剂F3	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
冷媒	R410A	R410A	R410A	R410A	R410A	R410A	R410A	R410A	R410A
酸価 (mgKOH/g)	0.02	0.01	0.03	0.04	0.05	0.01	0.02	0.02	0.03
Pb含有量(ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
安定性									

10

20

30

40

【表 2】

	参考例10	参考例11	参考例12	参考例13	参考例14
基油1	-	-	-	-	-
基油2	99.5	-	-	-	-
基油3	-	99.5	-	-	-
基油4	-	-	99.5	-	-
基油5	-	-	-	99.5	-
基油6	-	-	-	-	99.5
添加剂A1	-	-	-	-	-
添加剂A2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
添加剂A3	-	-	-	-	-
添加剂A4	-	-	-	-	-
添加剂A5	-	-	-	-	-
添加剂B	-	-	-	-	-
添加剂C	-	-	-	-	-
添加剂E3	-	-	-	-	-
添加剂F3	-	-	-	-	-
冷媒	R134a	R410A	R134a	R22	R22
酸性(mgKOH/g)	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
Pb含有量(ppm)	<1	<1	<1	<1	<1
安定性					

組成(質量%)

【 0 2 4 0 】

10

20

30



【表 3】

	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	比較例 9
組成(質量%)	基油 1	100	-	-	-	-	99.5	99.5	99.5
	基油 2	-	100	-	-	-	-	-	-
	基油 3	-	-	100	-	-	-	-	-
	基油 4	-	-	-	100	-	-	-	-
	基油 5	-	-	-	-	100	-	-	-
	基油 6	-	-	-	-	-	100	-	-
	添加劑A1	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑A2	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑A3	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑A4	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑A5	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑B	-	-	-	-	-	-	0.5	-
	添加劑C	-	-	-	-	-	-	-	-
添加劑E3	-	-	-	-	-	-	-	0.5	
添加劑F3	-	-	-	-	-	-	-	0.5	
冷媒	R410A	R134a	R410A	R134a	R22	R22	R410A	R410A	R410A
酸性(mgKOH/g)	0.15	0.12	0.22	0.13	0.14	0.13	0.14	0.19	0.08
Pb含有量(ppm)	32	44	35	31	29	33	25	36	36
安定性									

10

20

30

40

---

フロントページの続き

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

(72)発明者 田川 一生  
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 馬籠 朋広

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 0 9 7 7 9 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 4 / 0 1 8 5 9 5 ( W O , A 1 )  
特開平 0 1 - 2 6 8 8 8 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 1 0 M 1 2 9 / 7 6  
C 1 0 N 4 0 / 0 2  
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 )