

明 細 書

発明の名称：冷凍機油および冷凍機用流動流体組成物

技術分野

[0001] 本発明は冷凍機油及び冷凍機用流動流体組成物に関するものであり、詳しくは、ジフルオロメタン冷媒（HFC-32）、不飽和フッ化炭化水素等とともに用いた場合に有用な冷凍機油、ならびにその冷凍機油を用いた冷凍機用流動流体組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年のオゾン層破壊の問題から、従来冷凍機器の冷媒として使用されてきたCFC（クロロフルオロカーボン）およびHCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）が規制の対象となり、これらに替わってHFC（ハイドロフルオロカーボン）が冷媒として使用されつつある。

[0003] CFCやHCFCを冷媒として用いている場合は、冷凍機油として鉱油やアルキルベンゼンなどの炭化水素油が好適に使用されてきたが、冷媒が替わると共存下で使用される冷凍機油は、冷媒との相溶性、潤滑性、冷媒との溶解粘度、熱・化学的安定性など予想し得ない挙動を示すため、冷媒ごとに冷凍機油の開発が必要となる。そこで、HFC冷媒用冷凍機油として、例えば、ポリアルキレングリコール（特許文献1を参照）、エステル（特許文献2を参照）、炭酸エステル（特許文献3を参照）、ポリビニルエーテル（特許文献4を参照）などが開発されている。これらの冷凍機油の中でも、エステルは冷凍機やエアコン用などとして広く使用されている。

[0004] HFC冷媒のうち、HFC-134a、R407C、R410Aは、カーエアコン用、冷蔵庫用またはルームエアコン用の冷媒として標準的に用いられている。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）が高いため、規制の対象となリつつある。そこで、これらHFCに替わる冷媒の開発が急務となっている。

[0005] このような背景の下、上記HFCに代わる冷媒として、ODPおよびGWP

Pの双方が非常に小さく、不燃性であり、かつ、冷媒性能の尺度である熱力学的特性が上記HFCとほぼ同等であるフルオロプロペン類の冷媒の使用が提案されている。さらに、フルオロプロペンと飽和ハイドロフルオロカーボン、炭素数3～5の飽和炭化水素、ジメチルエーテル、二酸化炭素、ビス（トリフルオロメチル）サルファイドあるいは3フッ化ヨウ化メタンとの混合冷媒の使用も提案されている（特許文献5を参照）。また、ジフルオロメタン冷媒（HFC-32）はHFC冷媒の中でも地球温暖化係数が比較的安く冷凍効率が高く、注目されつつある。

[0006] ところで、冷凍機油の性能の一つとして、併用される冷媒との適合性がある。そのため、ジフルオロメタン冷媒又は不飽和フッ化炭化水素冷媒を使用するに際し、それらの冷媒に適した冷凍機油の開発が進められている。

[0007] 例えば、通常、冷媒圧縮機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、冷凍機油には冷媒との相溶性が要求される。しかしながら、HFC冷媒用として従来使用されている冷凍機油をジフルオロメタン冷媒とともに用いると、冷媒と冷凍機油との十分な相溶性が得られず、冷媒圧縮機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、冷媒圧縮機内の冷凍機油量が低下して潤滑不良を起こしたり、キャピラリ等の膨張機構を閉塞したりするといった問題を生じる。そこで、かかる現象を回避すべく、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機油の開発が進められており、例えば、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機油特許文献6～12に開示されているようなエステル系冷凍機油が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平02-242888号公報

特許文献2：特開平03-200895号公報

特許文献3：特開平03-217495号公報

特許文献4：特開平06-128578号公報

特許文献5：国際公開WO2006/094303号パンフレット

特許文献6：特開平6－17073号公報

特許文献7：特開平10－298572号公報

特許文献8：特開2002－060771号公報

特許文献9：特開2002－105471号公報

特許文献10：特開2002－129177号公報

特許文献11：特開2002－129178号公報

特許文献12：特開2002－129179号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記従来のエステル系冷凍機油であっても、ジフルオロメタン冷媒、不飽和フッ化炭化水素等とともに用いた場合に必ずしも十分な性能を発揮することができない。特に、従来のエステル系冷凍機油をジフルオロメタン冷媒とともに用いる場合には、ジフルオロメタン冷媒との相溶性と、冷凍機油として必要な粘度の確保とを両立することは非常に困難である。例えば、従来のエステル系冷凍機油のうちジフルオロメタン冷媒に対して良好な相溶性を示すものは、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性が不十分となる傾向にある。

[0010] 本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、ジフルオロメタン冷媒、不飽和フッ化炭化水素等とともに用いた場合に、冷媒相溶性、潤滑性および低温流動性の全てを高水準で達成することが可能な冷凍機油、ならびにそれを用いた冷凍機用作動流体組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために、本発明は、多価アルコールと脂肪酸とのエステルを含有する冷凍機油であって、上記脂肪酸における炭素数4～6の脂肪酸と炭素数7～9の分岐脂肪酸のモル比が15：85～90：10であり、上記炭素数4～6の脂肪酸は2－メチルプロパン酸を含有し、上記エステルを構成する脂肪酸の全量に占める上記炭素数4～6の脂肪酸および炭素数7～

9の分岐脂肪酸の合計の割合が20モル%以上である冷凍機油を提供する。

[0012] 本発明の冷凍機油においては、上記炭素数4～6の脂肪酸に占める2-メチルプロパン酸の割合が20モル%以上であることが好ましい。

[0013] また、本発明の冷凍機油において、上記炭素数4～6の脂肪酸は、2-メチルプロパン酸であることが好ましい。

[0014] 本発明の冷凍機油においては、上記多価アルコールがペンタエリスリトールであり、冷凍機油の40℃における動粘度が20～80 mm²/sであることが好ましい。

[0015] また、本発明の冷凍機油において、上記炭素数7～9の分岐脂肪酸は3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸であることが好ましい。

[0016] また、本発明は、上記本発明の冷凍機油と、ジフルオロメタン冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物を提供する。

[0017] また、本発明は、上記本発明の冷凍機油と、不飽和フッ化炭化水素冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物を提供する。

[0018] また、本発明は、上記本発明の冷凍機油と、ジフルオロメタン冷媒と、不飽和フッ化炭化水素冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物を提供する。
ここで、ジフルオロメタン冷媒と不飽和フッ化炭化水素冷媒との質量比が95：5～50：50であることが好ましい。

発明の効果

[0019] 以上の通り、本発明によれば、ジフルオロメタン冷媒、不飽和フッ化炭化水素等とともに用いた場合に、冷媒相溶性、潤滑性および低温流動性の全てを高水準で達成することが可能な冷凍機油、ならびにそれを用いた冷凍機用作動流体組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0021] 本実施形態に係る冷凍機油は、多価アルコールと脂肪酸とのエステルを含有する冷凍機油であって、上記脂肪酸における炭素数4～6の脂肪酸と炭素数7～9の分岐脂肪酸のモル比が15：85～90：10であり、上記炭素数

4～6の脂肪酸は2-メチルプロパン酸を含有し、上記エステルを構成する脂肪酸の全量に占める炭素数4～6の脂肪酸および炭素数7～9の分岐脂肪酸の合計の割合が20モル%以上であるエステル（以下、「多価アルコール脂肪酸エステル（A）」という。）を含有する。

[0022] なお、多価アルコール脂肪酸エステル（A）には、多価アルコールの全ての水酸基がエステル化された完全エステル、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化せずに残っている部分エステル、ならびに完全エステルと部分エステルとの混合物が包含されるが、多価アルコール脂肪酸エステル（A）の水酸基価は、好ましくは10mg KOH/g以下、さらには5mg KOH/g以下、最も好ましくは3mg KOH/g以下である。

[0023] 多価アルコール脂肪酸エステル（A）を構成する脂肪酸において、炭素数4～6の脂肪酸と分岐を有する炭素数7～9の脂肪酸のモル比は、15：85～90：10であり、好ましくは15：85～85：15であり、より好ましくは20：80～80：20であり、さらに好ましくは25：75～75：25であり、最も好ましくは30：70～70：30である。また、多価アルコール脂肪酸エステル（A）を構成する脂肪酸の全量に占める炭素数4～6の脂肪酸および分岐を有する炭素数7～9の脂肪酸の合計の割合は20モル%以上である。脂肪酸組成に関する上記の条件を満たさない場合には、ジフルオロメタン冷媒との十分な相溶性、および冷凍機油として必要な粘度とが高水準で両立されにくくなる。なお、本発明でいう脂肪酸の割合とは、冷凍機油に含有される多価アルコール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸全量を基準とした値である。

[0024] 炭素数4～6の脂肪酸としては、具体的には例えば、ブタン酸、2-メチルプロパン酸、ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2, 2-ジメチルプロパン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、3, 3-ジメチルブタン酸、ヘキサン酸などが挙げられる。これらの中でも、2-メチルプロパン酸のように、アルキル骨格に分岐を有するも

のが好ましい。

[0025] 分岐を有する炭素数7～9の脂肪酸としては、具体的には例えば、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2,2-ジメチルペンタン酸、2,3-ジメチルペンタン酸、2,4-ジメチルペンタン酸、3,3-ジメチルペンタン酸、3,4-ジメチルペンタン酸、4,4-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、1,1,2-トリメチルブタン酸、1,2,2-トリメチルブタン酸、1-エチル-1-メチルブタン酸、1-エチル-2-メチルブタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、3,5-ジメチルヘキサン酸、2,4-ジメチルヘキサン酸、3,4-ジメチルヘキサン酸、4,5-ジメチルヘキサン酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、5-メチルヘプタン酸、6-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸、ノナン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-メチルオクタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、2-エチル-2,3,3-トリメチル酪酸、2,2,4,4-テトラメチルペンタン酸、2,2,3,3-テトラメチルペンタン酸、2,2,3,4-テトラメチルペンタン酸、2,2-ジイソプロピルプロパン酸などが挙げられる。

[0026] 多価アルコール脂肪酸エステル(A)は、炭素数4～6の脂肪酸と分岐を有する炭素数7～9の脂肪酸のモル比が15:85～90:10であり、かつ、炭素数4～6の脂肪酸が2-メチルプロパン酸を含有する限りにおいて、炭素数4～6の脂肪酸および分岐を有する炭素数7～9の脂肪酸以外の脂肪酸を構成酸成分として含有してもよい。

[0027] 炭素数4～6の脂肪酸および分岐を有する炭素数7～9の脂肪酸以外の脂肪酸としては、具体的には、酢酸、プロピオン酸等の炭素数2～3の脂肪酸；ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸等の炭素数7～9の直鎖脂肪酸；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、エイコサン酸、オレイン酸等の炭素数10～20の脂肪酸等が挙げられる。

[0028] 炭素数4～6の脂肪酸および分岐を有する炭素数7～9の脂肪酸と、これらの脂肪酸以外の脂肪酸とを組み合わせる用いる場合、多価アルコール脂肪酸エステル（A）を構成する脂肪酸の全量に占める炭素数4～6の脂肪酸および炭素数7～9の分岐脂肪酸の合計の割合が20モル%以上であることが必要であり、25モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましい。この割合が20モル%以上であることにより、ジフルオロメタン冷媒との相溶性が十分となる。

[0029] 多価アルコール脂肪酸エステル（A）の中でも、酸構成成分が2-メチルプロパン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸のみからなるものが、必要粘度の確保とジフルオロメタン冷媒との相溶性との両立の面で特に好ましい。

[0030] 本実施形態に係る多価アルコール脂肪酸エステルは、分子構造の異なるエステルの2種以上の混合物であってもよく、かかる場合には個々の分子が必ずしも上記の条件を満たしている必要はなく、冷凍機油中に含まれるペンタエリスリトール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸全体として上記条件を満たしていればよい。

[0031] 上記した通り、多価アルコール脂肪酸エステル（A）は、エステルを構成する酸成分として炭素数4～6の脂肪酸及び分岐を有する炭素数7～9の脂肪酸を必須とし、必要に応じてその他の脂肪酸を構成成分として含むものである。すなわち、多価アルコール脂肪酸エステル（A）は、2種のみの脂肪酸を酸構成成分としているものであっても、3種以上の構造の異なる脂肪酸を酸構成成分としているものであってもよいが、当該多価アルコール脂肪酸エステルは、酸構成成分として、カルボニル炭素と隣接する炭素原子（ α 位炭素原子）が四級炭素でない脂肪酸のみを含有することが好ましい。多価アルコール脂肪酸エステルを構成する脂肪酸中に、 α 位炭素原子が四級炭素で

ある脂肪酸が含まれる場合には、ジフルオロメタン冷媒存在下での潤滑性が不十分となる傾向にある。

[0032] また、本実施形態にかかるポリオールエステルを構成する多価アルコールとしては、水酸基を2～6個有する多価アルコールが好ましく用いられる。

[0033] 2価アルコール（ジオール）としては、具体的には例えば、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-ドデカンジオールなどが挙げられる。また、3価以上のアルコールとしては、具体的には例えば、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2～3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、マンニトールなどの多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオースなどの糖類、ならびにこれらの部分エーテル化物などが挙げられる。これらの中でも、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）など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およびペンタエリスリトール、ジー（ペンタエリスリトール）のエステルがさらにより好ましく、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、ジー（ペンタエリスリトール）がさらに好ましく、冷媒との相溶性およ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、ジー（ペンタエリスリトール）またはペンタエリスリトールとジー（ペンタエリスリトール）との混合エステルが最も好ましい。

[0034] 本発明にかかる多価アルコール脂肪酸エステル（A）を構成する酸構成成分の好ましい例としては、以下のものを挙げることができる。

（i）ブタン酸、2-メチルプロパン酸、ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2, 2-ジメチルプロパン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、3, 3-ジメチルブタン酸およびヘキサン酸から選ばれる1～13種と、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2, 3-ジメチルペンタン酸、2, 4-ジメチルペンタン酸、3, 3-ジメチルペンタン酸、3, 4-ジメチルペンタン酸、4, 4-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸および2-エチル-3-メチルブタン酸から選ばれる1～13種との組合せ；

（ii）ブタン酸、2-メチルプロパン酸、ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2, 2-ジメチルプロパン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、3, 3-ジメチルブタン酸およびヘキサン酸から選ばれる1～13種と、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、5-メチルヘプタン酸、6-メチルヘプタン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、3, 3-ジメチルヘキサン酸、4, 4-ジメチルヘキサン酸、5, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 3-ジメチルヘ

キサン酸、2, 4-ジメチルヘキサン酸、2, 5-ジメチルヘキサン酸、3, 4-ジメチルヘキサン酸、3, 5-ジメチルヘキサン酸、4, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 2, 3-トリメチルペンタン酸、2, 3, 3-トリメチルペンタン酸、2, 4, 4-トリメチルペンタン酸、3, 4, 4-トリメチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、2-プロピルペンタン酸、2-メチル-2-エチルペンタン酸、2-メチル-3-エチルペンタン酸および3-メチル-3-エチルペンタン酸から選ばれる1~25種との組合せ；

(i i i) ブタン酸、2-メチルプロパン酸、ペンタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2, 2-ジメチルプロパン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、3, 3-ジメチルブタン酸およびヘキサン酸から選ばれる1~13種と、2-メチルオクタン酸、3-メチルオクタン酸、4-メチルオクタン酸、5-メチルオクタン酸、6-メチルオクタン酸、7-メチルオクタン酸、8-メチルオクタン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、3, 3-ジメチルヘプタン酸、4, 4-ジメチルヘプタン酸、5, 5-ジメチルヘプタン酸、6, 6-ジメチルヘプタン酸、2, 3-ジメチルヘプタン酸、2, 4-ジメチルヘプタン酸、2, 5-ジメチルヘプタン酸、2, 6-ジメチルヘプタン酸、3, 4-ジメチルヘプタン酸、3, 5-ジメチルヘプタン酸、3, 6-ジメチルヘプタン酸、4, 5-ジメチルヘプタン酸、4, 6-ジメチルヘプタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-エチルヘプタン酸、4-エチルヘプタン酸、5-エチルヘプタン酸、2-プロピルヘキサン酸、3-プロピルヘキサン酸、2-ブチルペンタン酸、2, 2, 3-トリメチルヘキサン酸、2, 2, 3-トリメチルヘキサン酸、2, 2, 4-トリメチルヘキサン酸、2, 2, 5-トリメチルヘキサン酸、2, 3, 4-トリメチルヘキサン酸、2, 3, 5-トリメチルヘキサン酸、3, 3, 4-トリメチルヘキサン酸、3, 3, 5-トリメチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、4, 4, 5-トリメチルヘキサン酸、4, 5, 5

ートリメチルヘキサン酸、2, 2, 3, 3-テトラメチルペンタン酸、2, 2, 3, 4-テトラメチルペンタン酸、2, 2, 4, 4-テトラメチルペンタン酸、2, 3, 4, 4-テトラメチルペンタン酸、3, 3, 4, 4-テトラメチルペンタン酸、2, 2-ジエチルペンタン酸、2, 3-ジエチルペンタン酸、3, 3-ジエチルペンタン酸、2-エチル-2, 3, 3-トリメチル酪酸、3-エチル-2, 2, 3-トリメチル酪酸および2, 2-ジイソプロピルプロピオン酸から選ばれる1~50種との組合せ。

[0035] 本発明にかかる多価アルコール脂肪酸エステルを構成する酸構成成分のさらに好ましい例としては、以下のものを挙げることができる。

(i) 2-メチルプロパン酸と、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2, 3-ジメチルペンタン酸、2, 4-ジメチルペンタン酸、3, 3-ジメチルペンタン酸、3, 4-ジメチルペンタン酸、4, 4-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸および2-エチル-3-メチルブタン酸から選ばれる1~13種との組合せ；

(ii) 2-メチルプロパン酸と、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、5-メチルヘプタン酸、6-メチルヘプタン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、3, 3-ジメチルヘキサン酸、4, 4-ジメチルヘキサン酸、5, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 3-ジメチルヘキサン酸、2, 4-ジメチルヘキサン酸、2, 5-ジメチルヘキサン酸、3, 4-ジメチルヘキサン酸、3, 5-ジメチルヘキサン酸、4, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 2, 3-トリメチルペンタン酸、2, 3, 3-トリメチルペンタン酸、2, 4, 4-トリメチルペンタン酸、3, 4, 4-トリメチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、2-プロピルペンタン酸、2-メチル-2-エチルペンタン酸、2-メチル-3-エチルペンタン酸および3-メチル-3-エチルペンタン酸から選ばれる1~25種との組合せ；

(iii) 2-メチルプロパン酸と、2-メチルオクタン酸、3-メチルオクタ

ン酸、4-メチルオクタン酸、5-メチルオクタン酸、6-メチルオクタン酸、7-メチルオクタン酸、8-メチルオクタン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、3,3-ジメチルヘプタン酸、4,4-ジメチルヘプタン酸、5,5-ジメチルヘプタン酸、6,6-ジメチルヘプタン酸、2,3-ジメチルヘプタン酸、2,4-ジメチルヘプタン酸、2,5-ジメチルヘプタン酸、2,6-ジメチルヘプタン酸、3,4-ジメチルヘプタン酸、3,5-ジメチルヘプタン酸、3,6-ジメチルヘプタン酸、4,5-ジメチルヘプタン酸、4,6-ジメチルヘプタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-エチルヘプタン酸、4-エチルヘプタン酸、5-エチルヘプタン酸、2-プロピルヘキサン酸、3-プロピルヘキサン酸、2-ブチルペンタン酸、2,2,3-トリメチルヘキサン酸、2,2,3-トリメチルヘキサン酸、2,2,4-トリメチルヘキサン酸、2,2,5-トリメチルヘキサン酸、2,3,4-トリメチルヘキサン酸、2,3,5-トリメチルヘキサン酸、3,3,4-トリメチルヘキサン酸、3,3,5-トリメチルヘキサン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、4,4,5-トリメチルヘキサン酸、4,5,5-トリメチルヘキサン酸、2,2,3,3-テトラメチルペンタン酸、2,2,3,4-テトラメチルペンタン酸、2,2,4,4-テトラメチルペンタン酸、2,3,4,4-テトラメチルペンタン酸、3,3,4,4-テトラメチルペンタン酸、2,2-ジエチルペンタン酸、2,3-ジエチルペンタン酸、3,3-ジエチルペンタン酸、2-エチル-2,3,3-トリメチル酪酸、3-エチル-2,2,3-トリメチル酪酸および2,2-ジイソプロピルプロピオン酸から選ばれる1~50種との組合せ。

[0036] 多価アルコール脂肪酸エステル(A)の含有量は、冷凍機油全量基準で50質量%以上であり、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは75質量%以上である。本実施形態に係る冷凍機油は、後述するように多価アルコール脂肪酸エステル(A)以外の潤滑油基油や添加剤を含有してもよいが、多価アルコール脂肪酸エステル(A)が50質量%未満であると、必要粘度と相溶性とを高水準で両立することができ

なくなる。

[0037] 本実施形態に係る冷凍機油において、多価アルコール脂肪酸エステル (A)

) は主として基油として用いられる。本実施形態に係る冷凍機油の基油としては、多価アルコール脂肪酸エステル (A) のみを単独で (すなわち多価アルコール脂肪酸エステル (A) の含有量が100質量%) 用いてもよいが、

これに加えて、その優れた性能を損なわない程度に、多価アルコール脂肪酸エステル (A) 以外の基油をさらに含有してもよい。多価アルコール脂肪酸エステル (A) 以外の基油としては、鉱油、オレフィン重合体アルキルジブエニルアルカン、アルキルナフタレン、アルキルベンゼン等の炭化水素系油；多価アルコール脂肪酸エステル (A) 以外のポリオールエステル、コソプレックスエステル、脂環式ジカルボン酸エステル等のエステル、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフエニルエーテル、シリコン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテル等の酸素を含有する合成油 (以下、場合により「他の含酸素合成油」という) などが挙げられる。

[0038] 酸素を含有する合成油としては、上記の中でも、多価アルコール脂肪酸エステル (A) 以外のエステル、ポリグリコール、ポリビニルエーテルが好ましく、特に好ましいのは、多価アルコール脂肪酸エステル (A) 以外のポリオールエステルとしては、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、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールと脂肪酸とのエステルが挙げられ、特に好ましいものは、ネオペンチルグリコールと脂肪酸とのエステル、ペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステル及びジペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルである。

[0039] ネオペンチルグリコールエステルとしては、ネオペンチルグリコールと炭素数5～9の脂肪酸とのエステルであることが好ましい。このようなネオペンチルグリコールエステルとしては、具体的には例えば、ネオペンチルグリコールジ3, 5, 5-トリメチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ

2-エチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ2-エチルペンタネート、ネオペンチルグリコールと2-メチルヘキサノ酸・2-エチルペンタノ酸のエステル、ネオペンチルグリコールと3-メチルヘキサノ酸・5-メチルヘキサノ酸のエステル、ネオペンチルグリコールと2-メチルヘキサノ酸・2-エチルヘキサノ酸のエステル、ネオペンチルグリコールと3, 5-ジメチルヘキサノ酸・4, 5-ジメチルヘキサノ酸・3, 4-ジメチルヘキサノ酸のエステル、ネオペンチルグリコールジペンタネート、ネオペンチルグリコールジ2-エチルブタネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルペンタネート、ネオペンチルグリコールジ2-メチルブタネート、ネオペンチルグリコールジ3-メチルブタネート等が挙げられる。

[0040] ペンタエリスリトールエステルとしては、ペンタエリスリトールと炭素数5～9の脂肪酸とのエステルが好ましい。このようなペンタエリスリトールエステルとしては、具体的には、ペンタエリスリトールと、ペンタノ酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサノ酸、2-メチルペンタノ酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタノ酸、2-メチルヘキサノ酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸および2-エチルヘキサノ酸から選ばれる1種以上の脂肪酸とのエステルが挙げられる。

[0041] ジペンタエリスリトールエステルとしては、ジペンタエリスリトールと炭素数5～9の脂肪酸のエステルが好ましい。このようなジペンタエリスリトールエステルとしては、具体的には、ジペンタエリスリトールと、ペンタノ酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、ヘキサノ酸、2-メチルペンタノ酸、2-エチルブタン酸、2-エチルペンタノ酸、2-メチルヘキサノ酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸および2-エチルヘキサノ酸から選ばれる1種以上の脂肪酸とのエステルが挙げられる。

[0042] 本実施形態に係る冷凍機油が多価アルコール脂肪酸エステル（A）以外の含酸素合成油を含有する場合、多価アルコール脂肪酸エステル（A）以外の含酸素合成油の含有量は、本実施形態に係る冷凍機油の優れた潤滑性と相溶

性とを損なわない限りにおいて特に制限はないが、多価アルコール脂肪酸エステル（A）以外のポリオールエステルを配合する場合、冷凍機油全量基準で、50質量%未満であることが好ましく、45質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることがさらに好ましく、35質量%以下であることがさらにより好ましく、30質量%以下であることが一層好ましく、25質量%以下であることが最も好ましく；ポリオールエステル以外の含酸素合成油を配合する場合、冷凍機油全量基準で50質量%未満であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましい。ペンタエリスリトール脂肪酸エステル以外のポリオールエステルや他の含酸素合成油の配合量が多すぎると、本発明の特徴が得られない。

[0043] なお、多価アルコール脂肪酸エステル（A）以外のポリオールエステルは、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化されずに水酸基のまま残っている部分エステルであっても良く、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良く、また部分エステルと完全エステルの混合物であっても良いが、水酸基価が好ましくは10mg KOH/g以下、さらには5mg KOH/g以下、最も好ましくは3mg KOH/g以下であることが好ましい。

[0044] 本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物が多価アルコール脂肪酸エステル（A）以外のポリオールエステルを含有する場合、該ポリオールエステルとして、単一の構造のポリオールエステルの1種からなるものを含有してもよく、また、構造の異なる2種以上のポリオールエステルの混合物を含有してもよい。

[0045] また、多価アルコール脂肪酸エステル（A）以外のポリオールエステルは、1種の脂肪酸と1種の高価アルコールとのエステル、2種以上の脂肪酸と1種の高価アルコールとのエステル、1種の脂肪酸と2種以上の高価アルコールとのエステル、2種以上の脂肪酸と2種以上の高価アルコールとのエステルのいずれであってもよい。

[0046] 本実施形態に係る冷凍機油は、多価アルコール脂肪酸エステル（A）のみからなるものであってもよく、また、多価アルコール脂肪酸エステル（A）とその他の基油とからなるものであってもよいが、後述する各種添加剤をさらに含有してもよい。また、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物においても、各種添加剤をさらに含有してもよい。なお、以下の説明において、添加剤の含有量については、冷凍機油全量を基準として示すが、冷凍機用作動流体組成物におけるこれらの成分の含有量は、冷凍機油全量を基準とした場合に後述する好ましい範囲内となるように選定することが望ましい。

[0047] 本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、チオリン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステルおよび亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸または亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

[0048] 具体的には例えば、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリ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などが挙げられる。

[0049] 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などが挙げられる。

[0050] チオリン酸エステルとしては、トリブチルホスフォロチオネート、トリペンチルホスフォロチオネート、トリヘキシルホスフォロチオネート、トリヘプチルホスフォロチオネート、トリオクチルホスフォロチオネート、トリ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などが挙げられる。

[0051] 酸性リン酸エステルのアミン塩としては、酸性リン酸エステルと、炭素数1～24、好ましくは5～18の1～3級の直鎖または分岐アルキル基のア

ミンとのアミン塩が挙げられる。

[0052] 酸性リン酸エステルのアミン塩を構成するアミンとしては、直鎖または分岐のメチルアミン、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、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン、テトラコシルアミン、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、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジヘプタデシルアミン、ジオクタデシルアミン、ジオレイルアミン、ジテトラコシルアミン、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、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリウンデシルアミン、トリドデシルアミン、トリトリデシルアミン、トリテトラデシルアミン、トリペンタデシルアミン、トリヘキサデシルアミン、トリヘプタデシルアミン、トリオクタデシルアミン、トリオレイルアミン、トリテトラコシルアミンなどのアミンとの塩が挙げられる。アミンは単独の化合物であっても、2種以上の化合物の混合物であっても良い。

[0053] 塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェートなどが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジ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、

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などが挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

[0054] 本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物が上記リン化合物を含有する場合、リン化合物の含有量は特に制限されないが、冷凍機油全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で、0.01～5.0質量%であることが好ましく、0.02～3.0質量%であることがより好ましい。なお、上記リン化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0055] また、本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物は、その熱・化学的安定性をさらに改良するために、テルペン化合物を添加することができる。本発明でいう「テルペン化合物」とは、イソプレンの重合した化合物およびこれらの誘導体を意味し、イソプレンの2～8量体が好ましく用いられる。テルペン化合物としては、具体的には、ゲラニオール、ネロール、リナロール、シトラール（ゲラニアルを含む）、シトロネロール、メントール、リモネン、テルピネロール、カルボン、ヨノン、ツヨン、樟脳（カンファー）、ボルネオールなどのモノテルペン、ファルネセン、ファルネソール、ネロリドール、幼若ホルモン、フムレン、カリオフィレン、エレメン、カジノール、カジネン、ツチンなどのセスキテルペン、ゲラニルゲラニオール、フィトール、アビエチン酸、ピマラジェン、ダフネトキシン、タキソール、ピマール酸などのジテルペン、ゲラニルファルネセンなどのセスタテルペン、スクアレン、リモニン、カメリアゲニン、ホパン、ラノステロールなどのトリテルペン、カロテノイドなどのテトラテルペンなどが挙げられる。

[0056] これらのテルペン化合物の中でも、モノテルペン、セスキテルペン、ジテルペンが好ましく、セスキテルペンがより好ましく、 α ファルネセン（3，7，11-トリメチルドデカ-1，3，6，10-テトラエン）および／または β ファルネセン（7，11-ジメチル-3-メチリデンドデカ-1，6，10-トリエン）が特に好ましい。本発明において、テルペン化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] 本実施形態に係る冷凍機油におけるテルペン化合物の含有量は特に制限されないが、冷凍機油全量基準で、好ましくは0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%、さらに好ましくは0.05～3質量%である。テルペン化合物の含有量が0.001質量%未満であると熱・化学的安定性の向上効果が不十分となる傾向にあり、また、10質量%を超えると潤滑性が不十分となる傾向にある。また、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物におけるテルペン化合物の含有量については、冷凍機油全量を基準とした場合に上記の好ましい範囲内となるように選定することが望ましい。

[0058] また、本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物は、その熱・化学的安定性をさらに改良するために、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジレステル型エポキシ化合物、アリルオキシラン化合物、アルキルオキシラン化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルおよびエポキシ化植物油から選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を含有することができる。

[0059] 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またはアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えば*n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*i*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペン

チルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルなどが好ましいものとして例示できる。

[0060] アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサングリオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

[0061] グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエステル、アルキルグリシジルエステル、アルケニルグリシジルエステルなどが挙げられ、好ましいものとしては、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルのメタクリレートなどが例示できる。

[0062] アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキル-1,2-エポキシスチレンなどが例示できる。

[0063] アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシペンタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシヘプタデカン、1,1,2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1,2-エポキシイコサンなどが例示できる。

[0064] 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などが例示できる。

[0065] 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のアルコールまたはフェノール、アルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

[0066] エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

[0067] これらのエポキシ化合物の中でも好ましいものは、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、および脂環式エポキシ化合物である。

[0068] 本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物が上記エポキシ化合物を含有する場合、エポキシ化合物の含有量は特に制限されないが、冷凍機油全量基準で、0.01~5.0質量%であることが好ましく、0.1~3.0質量%であることがより好ましい。なお、上記エポキシ化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0069] また、本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物は、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用添加剤を含有

することができる。かかる添加剤としては、例えばジ-*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- α -ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-*p*-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛などの摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコーン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、カルボジイミド等の酸捕捉剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの添加剤の含有量は特に制限されないが、冷凍機油全量基準で、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

[0070] 本実施形態に係る冷凍機油の動粘度は特に限定されないが、40℃における動粘度は、好ましくは20~80 mm²/s、より好ましくは25~75 mm²/s、最も好ましくは30~70 mm²/sとすることができる。また、100℃における動粘度は好ましくは2~20 mm²/s、より好ましくは3~10 mm²/sとすることができる。動粘度が前記下限値未満の場合には冷凍機油として必要な粘度が得られず、他方、前記上限値を超えるとジフルオロメタン冷媒との相溶性が不十分となる傾向にある。

[0071] また、本実施形態に係る冷凍機油の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、最も好ましくは $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とすることができる。特に、密閉型の冷凍機用に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、本発明において、体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した25℃での値を意味する。

[0072] また、本実施形態に係る冷凍機油の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油全量基準で好ましくは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、冷凍機油の熱・化学的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。

[0073] また、本実施形態に係る冷凍機油の酸価は特に限定されないが、冷凍機また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 0.1 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.05 mg KOH/g 以下とすることができる。なお、本発明において、酸価とは、JIS K 2501「石油製品および潤滑油—中和価試験方法」に準拠して測定した酸価を意味する。

[0074] また、本実施形態に係る冷凍機油の灰分は特に限定されないが、冷凍機油の熱・化学的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「原油およ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灰分の値を意味する。

[0075] 本実施形態に係る冷凍機油は、ジフルオロメタン冷媒とともに用いた場合に十分に高い潤滑性と十分に高い相溶性とを示すものであり、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機用の冷凍機油として幅広く使用することができる。本実施形態に係る冷凍機油が使用される冷凍機としては、具体的には、ルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、自動車用エアコン、除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等が挙げられるが、中でも、密閉型圧縮機を有する冷凍機において特に好ましく用いられる。また、本発明のジフルオロメタン冷媒用冷凍機油は、往復動式、回転式、遠心式等の何れの形式の圧縮機にも使用可能である。なお、これらの冷凍機において、本発明の冷凍機油は、後述するように、冷媒と混合された冷凍機用作動流体組成物として用いられる。

[0076] ずなわち、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、上記本実施形態に係る冷凍機油と冷媒とを含有することを特徴とするものである。ここで、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物中の冷凍機油と冷媒との配合比は特に制限されないが、冷凍機油の配合量は、通常、冷媒 100 質量部に対して $1 \sim 1000$ 質量部であり、好ましくは $2 \sim 800$ 質量部である。

[0077] なお、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物においては、従来の冷凍

[0078] ジフルオロメタン以外のHFC冷媒としては、炭素数1〜3、好ましくは

1～2のハイトロフロロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、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-トリフ
 ルオロエタン (HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-
 152a)、フルオロエタン (HFC-161)、1, 1, 1, 2, 3, 3-
 3-ヘキサフルオロプロパン (HFC-227ea)、1, 1, 1, 2,
 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (HFC-236ea)、1, 1, 1, 3,
 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa)、および1, 1,
 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-365mfc)、またはこれ
 らの2種以上の混合物が挙げられる。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%の混合物、HFC-32/HFC-1
 25=40～70質量%の混合物、HFC-125/HFC-143a=40～60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-12

5/HFC-134a/HFC-143a=35~55質量%/1~15質量%/40~60質量%の混合物などが好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=60/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=50/50質量%の混合物（R410A）；HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物（R410B）；HFC-125/HFC-143a=50/50質量%の混合物（R507C）；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物（R407C）；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60質量%の混合物（R407E）；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52質量%の混合物（R404A）などが挙げられる。

[0079] 不飽和フッ化炭化水素（HFO）冷媒としては、フッ素数が3~5のフルオロプロペンが好ましく、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（HFO-1225ye）、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze）、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ye）、および3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HFO-1243zf）のいずれかの1種または2種以上の混合物であることが好ましい。さらに上記の中でも、冷媒としてHFC-32及びHFO-1234yfを含有し、HFC-32：HFO-1234yfの質量比が95：5~50：50であることが好ましい。冷媒物性の観点からは、HFO-1225ye、HFO-1234zeおよびHFO-1234yfから選ばれる1種又は2種以上であることが好ましい。

[0080] 炭化水素冷媒としては、炭素数1~5の炭化水素が好ましく、具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン（R290）、シクロプロパン、ノルマルブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシク

ロプロパン、２－メチルブタン、ノルマルペンタンまたはこれらの２種以上の混合物があげられる。これらの中でも、２５℃、１気圧で気体のものが好ましく用いられ、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、２－メチルブタンまたはこれらの混合物が好ましい。

[0081] 含フッ素エーテル系冷媒としては、具体的には例えば、HFE-134p、HFE-245mc、HFE-236mf、HFE-236me、HFE-338mcf、HFE-365mcf、HFE-245mf、HFE-347mmy、HFE-347mcc、HFE-125、HFE-143m、HFE-134m、HFE-227meなどが挙げられ、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。

[0082] 本実施形態に係る冷凍機油は、通常、冷凍空調機器において、冷媒と混合された冷凍機用作動流体組成物の形で存在している。この組成物における冷凍機油と冷媒との配合割合、並びに本発明の冷凍機用作動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。

[0083] 本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物は、往復動式や回転式の密閉型圧縮機を有するエアコン、冷蔵庫、あるいは開放型または密閉型のカーエアコンに好ましく用いられる。また、本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物は、除湿機、給湯器、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等に好ましく用いられる。さらに、本実施形態に係る冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物は、遠心式の圧縮機を有するものにも好ましく用いられる。

[0084] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、前述の通り様々なジフルオロメタン冷媒用冷凍機に好適に用いることが可能であるが、その冷凍機が備える冷媒循環サイクルの代表的な構成としては、圧縮機、凝縮器、膨張機構及び蒸発器、並びに必要に応じて乾燥器を具備するものが例示される。

[0085] 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、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モーターに連結された圧縮機部とを収納し、前記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、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モーターに連結された圧縮機部とを収納し、前記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。

[0086] モーター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、具体的には例えば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、モーター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（A I / E I）、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（A I / P E）等が挙げられる。

[0087] 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 250 mmHg 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。具体的には例えば、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。

実施例

[0088] 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。

[0089] [実施例 1 ～ 36 及び比較例 1 ～ 15]

実施例 1 ～ 36 及び比較例 1 ～ 15 においては、それぞれ以下に示す基油 1 ～ 36 及び添加剤 1 ～ 5 を表 1 ～ 10 に示す組成比となるように配合して試料油を調製した。得られた各試料油の性状を表 1 ～ 10 に示す。

[0090] (基油)

基油 1 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 30 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 70 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 2 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 35 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 65 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 3 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 50 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 50 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 4 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 60 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 40 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 5 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 70 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 30 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 6 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 30 モル%、2-エチルヘキサン酸 70 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 7 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 35 モル%、2-エチルヘキサン酸 65 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 8 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 70 モル%、2-エチルヘキサン酸 30 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 9：ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物（2-メチルプロパン酸 30 モル%、2-メチルヘキサン酸 35 モル%、2-エチルペンタン酸 35 モル%の混合物）とのテトラエステル

基油 10：ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物（2-メチルプロパン酸 70 モル%、2-メチルヘキサン酸 15 モル%、2-エチルペンタン酸 15 モル%の混合物）とのテトラエステル

基油 11：ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物（2-メチルプロパン酸 30 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 60 モル%、2-メチルブタン酸 10 モル%の混合物）とのテトラエステル

基油 12：ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物（2-メチルプロパン酸 60 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 30 モル%、2-メチルブタン酸 10 モル%の混合物）とのテトラエステル

基油 13：ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物（2-メチルプロパン酸 15 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 35 モル%、2-メチルブタン酸 50 モル%の混合物）とのテトラエステル

基油 14：ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物（2-メチルプロパン酸 35 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 15 モル%、2-メチルブタン酸 50 モル%の混合物）とのテトラエステル

基油 15：ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物（2-メチルプロパン酸 20 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 30 モル%、2-メチルペンタン酸 50 モル%の混合物）とのテトラエステル

基油 16：ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物（2-メチルプロパン酸 20 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 30 モル%、2-エチルペンタン酸 25 モル%、2-メチルヘキサン酸 25 モル%の混合物）とのテトラエステル

基油 17：ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物（2-メチルプロパン酸 30 モル%、2-エチルヘキサン酸 50 モル%、2-メチルペンタン酸 20 モル%の混合物）とのテトラエステル

基油 18 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 25 モル%、2-エチルヘキサン酸 45 モル%、2-エチルペンタン酸 15 モル%、2-メチルヘキサン酸 15 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 19 : トリメチロールプロパンと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 30 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 70 モル%の混合物) とのトリエステル

基油 20 : ジペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 70 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 30 モル%の混合物) とのヘキサエステル

基油 21 : ペンタエリスリトールと 2-メチルプロパン酸とのテトラエステル

基油 22 : ペンタエリスリトールとプロピオン酸とのテトラエステル

基油 23 : ペンタエリスリトールと n-ブタン酸とのテトラエステル

基油 24 : 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

基油 25 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-エチルヘキサン酸 50 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 50 モル%) とのテトラエステル

基油 26 : 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

基油 27 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (プロピオン酸 30 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 70 モル%) とのテトラエステル

基油 28 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (n-ブタン酸 25 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 75 モル%) とのテトラエステル

基油 29 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (n-ブタン酸 65 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 35 モル%) とのテトラエステル

基油 30 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルプロパン酸 10 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 90 モル%) とのテトラエス

テル

基油 3 1 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルブタン酸 9 0 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 1 0 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 3 2 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルブタン酸 3 0 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 7 0 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 3 3 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルブタン酸 6 0 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 4 0 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 3 4 : ペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-メチルペンタン酸 3 0 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 7 0 モル%の混合物) とのテトラエステル

基油 3 5 : ネオペンチルグリコールと 2-エチルヘキサン酸とのジエステル

基油 3 6 : ジペンタエリスリトールと脂肪酸混合物 (2-エチルヘキサン酸 5 0 モル%、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 5 0 モル%の混合物) とのヘキサエステル ; 4 0 °C における動粘度 : 2 4 9 . 9 m m ² / s 、 1 0 0 °C における動粘度 : 1 9 . 5 8 m m ² / s

[0091] (添加剤)

添加剤 1 : トリクレジルホスフェート

添加剤 2 : トリフェニルホスフォロチオネート

添加剤 3 : グリシジル-2, 2-ジメチルオクタノエート

添加剤 4 : p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル

添加剤 5 : ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

[0092] 次に、実施例 1 ~ 3 6 および比較例 1 ~ 1 5 の冷凍機油について、以下に示す試験を行った。

[0093] (冷媒との相溶性試験)

J I S K 2 2 1 1 「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠

して、表１～８に示す各種冷媒１８ｇと試料油２ｇとの混合物を２０℃から－４０℃まで徐々に冷却し、混合物が相分離又は白濁した温度を二層分離温度として評価した。なお、「＜－４０」とは、本試験の測定温度域において相分離及び白濁が認められなかったことを表す。また、表中、「分離」とは、２０℃で既に相分離又は白濁していたことを表す。

[0094] (安定性試験)

２００ｍｌのオートクレーブに水分１０００ｐｐｍに調整した試料油９０ｇ、ジフルオロメタン冷媒１０ｇおよびＡｌ、Ｃｕ、Ｆｅ触媒を入れ、１７５℃で１６８時間加熱し、試験終了後の酸価を測定した。

[0095] [表１]

		単位	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６
基油番号			１	２	３	４	５	６
動粘度	４０℃	mm ² /s	76.1	68.4	53.5	45.7	34.4	36.7
	１００℃	mm ² /s	8.81	8.18	6.95	6.27	5.28	5.49
粘度指数			86	84	81	78	77	78
二層分離温度	HFC-32	℃	-5	-15	-39	<-40	<-40	-8
	R410A	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFO-1234yf	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf=50/50(質量%)	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf=75/25(質量%)	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-134a	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	R290	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	CO ₂	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
安定性試験		mgKOH/g	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0096]

[表2]

基油番号	単位	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	
動粘度	40℃	mm ² /s	35.2	25.9	24.7	21.4	65.2	35.4
	100℃	mm ² /s	5.34	4.40	4.53	4.01	7.96	5.38
粘度指数		76	61	93	70	85	78	
二層分離温度	HFC-32	℃	-10	<-40	-25	<-40	-13	<-40
	R410A	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFO-1234yf	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf=50/50(質量%)	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf=75/25(質量%)	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-134a	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	R290	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
安定性試験	CO ₂	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
		mgKOH/g	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0097] [表3]

基油番号	単位	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	
動粘度	40℃	mm ² /s	36.7	22.5	36.9	41.5	31.6	32.2
	100℃	mm ² /s	5.62	4.09	5.73	6.20	5.06	5.17
粘度指数		87	64	93	94	79	84	
二層分離温度	HFC-32	℃	<-40	<-40	-21	-21	-18	-18
	R410A	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFO-1234yf	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf=50/50(質量%)	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf=75/25(質量%)	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-134a	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	R290	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
安定性試験	CO ₂	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	mgKOH/g	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0098] [表4]

				単位	実施例19	実施例20
基油番号					19	20
動粘度	40℃	mm ² /s	31.9	68.1		
	100℃	mm ² /s	5.12	8.21		
粘度指数			82	86		
二層分離温度	HFC-32	℃	-12	<-40		
	R410A	℃	<-40	<-40		
	HFO-1234yf	℃	<-40	<-40		
	HFC-32/HFO-1234yf=50/50(質量%)	℃	<-40	<-40		
	HFC-32/HFO-1234yf=75/25(質量%)	℃	<-40	<-40		
	HFC-134a	℃	<-40	<-40		
	R290	℃	<-40	<-40		
	CO ₂	℃	<-40	<-40		
	mgKOH/g		0.01			
	安定性試験		0.01			

[0099] [表5]

基油番号		2 (80質量%) 25 (20質量%)	2 (60質量%) 25 (40質量%)	2 (90質量%) 36 (10質量%)	2 (75質量%) 35 (25質量%)
動粘度		40℃ 67.4	40℃ 67.3	40℃ 74.7	40℃ 33.1
粘度指数		100℃ 8.20	100℃ 8.20	100℃ 8.72	100℃ 5.21
二層分離温度		HFC-32 -12	HFC-32 -2	HFC-32 -11	HFC-32 -15
		R410A <-40	R410A <-40	R410A <-40	R410A <-40
		HFO-1234yf <-40	HFO-1234yf <-40	HFO-1234yf <-40	HFO-1234yf <-40
		HFC-32 /HFO-1234yf=50/50(質量%) <-40	HFC-32 /HFO-1234yf=50/50(質量%) <-40	HFC-32 /HFO-1234yf=50/50(質量%) <-40	HFC-32 /HFO-1234yf=50/50(質量%) <-40
		HFC-134a <-40	HFC-134a <-40	HFC-134a <-40	HFC-134a <-40
		R290 <-40	R290 <-40	R290 <-40	R290 <-40
		CO ₂ <-40	CO ₂ <-40	CO ₂ <-40	CO ₂ <-40
安定性試験		0.01	0.01	0.01	0.01

[0100] [表6]

		単位	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
基油番号			1	1	1	5	5	5
添加剤	添加剤1	質量%			1			1
	添加剤2	質量%						1
	添加剤3	質量%		1	1			
	添加剤4	質量%					1	1
	添加剤5	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
動粘度	40°C	mm ² /s	76.1	75.4	74.7	34.4	33.6	32.1
	100°C	mm ² /s	8.81	8.78	8.72	5.28	5.21	5.08
粘度指数			86	86	86	77	77	77
二層分離温度	HFC-32	°C	-5	-5	-5	<-40	<-40	<-40
	R410A	°C	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFO-1234yf	°C	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf=50/50(質量%)	°C	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf=75/25(質量%)	°C	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-134a	°C	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	R290	°C	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	CO ₂	°C	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
安定性試験		mgKOH/g	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.06

[0101]

[表7]

	単位	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
基油番号		6	6	6	8	8	8
添加剤	添加剤1	質量%		1			1
	添加剤2	質量%					1
	添加剤3	質量%	1	1			
	添加剤4	質量%				1	1
	添加剤5	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
動粘度	40℃	mm ² /s	36.7	36.1	35.4	25.9	25.2
	100℃	mm ² /s	5.49	5.44	5.38	4.40	4.34
粘度指数		78	78	78	61	61	61
二層分離温度	HFC-32	℃	-8	-8	-8	<-40	<-40
	R410A	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFO-1234yf	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf 50/50(質量%)	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-32 /HFO-1234yf 75/25(質量%)	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	HFC-134a	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
	R290	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
安定性試験	CO ₂	℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40
		mgKOH/g	0.01	0.01	0.03	0.01	0.05

[0102] [表8]

	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
基油番号		21	22	23	24	25	26
動粘度	40℃	mm ² /s	固体	13.2	14.7	45.3	115.3
	100℃	mm ² /s	3.569	3.10	3.33	6.29	8.31
粘度指数		—	89	93	81	88	85
二層分離温度	HFC-32	℃	—	—	分離	分離	分離
	R410A	℃	—	—	2	0	分離

[0103]

[表9]

		単位	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
基油番号			27	28	29	30	31	32
動粘度	40°C	mm ² /s	70.8	60.8	32.6	92.4	固体	69.3
	100°C	mm ² /s	8.61	7.80	5.41	9.99	3.93	8.39
粘度指数			91	91	99	85	—	88
二層分離温度	HFC-32	°C	0	5	0	分離	—	15
	R410A	°C	-35	-25	-32	分離	—	-29

[0104] [表10]

		単位	比較例13	比較例14	比較例15
基油番号			33	34	35
動粘度	40°C	mm ² /s	32.5	68.1	7.3
	100°C	mm ² /s	5.23	8.58	2.02
粘度指数			87	96	56
二層分離温度	HFC-32	°C	1	2	—
	R410A	°C	-29	-32	—

産業上の利用可能性

[0105] 本発明によれば、ジフルオロメタン冷媒、不飽和フッ化炭化水素等とともに用いた場合に、冷媒相溶性、潤滑性および低温流動性の全てを高水準で達成することが可能な冷凍機油、ならびにそれを用いた冷凍機用作動流体組成物を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 多価アルコールと脂肪酸とのエステルを含有する冷凍機油であって、
- 前記脂肪酸における炭素数4～6の脂肪酸と炭素数7～9の分岐脂肪酸のモル比が15：85～90：10であり、
- 前記炭素数4～6の脂肪酸は、2-メチルプロパン酸を含有し、
- 前記エステルを構成する脂肪酸の全量に占める前記炭素数4～6の脂肪酸及び前記炭素数7～9の分岐脂肪酸の合計の割合が20モル%以上である、冷凍機油。
- [請求項2] 前記炭素数4～6の脂肪酸に占める2-メチルプロパン酸の割合が20モル%以上である、請求項1に記載の冷凍機油。
- [請求項3] 前記炭素数4～6の脂肪酸が2-メチルプロパン酸である、請求項1又は2に記載の冷凍機油。
- [請求項4] 前記多価アルコールがペンタエリスリトールであり、前記冷凍機油の40℃における動粘度が20～80 mm²/s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] 前記炭素数7～9の分岐脂肪酸が3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸である、請求項1～4のいずれか一項に記載の冷凍機油。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の冷凍機油と、ジフルオロメタン冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか一項に記載の冷凍機油と、不飽和フッ化炭化水素冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれか一項に記載の冷凍機油と、ジフルオロメタン冷媒と、不飽和フッ化炭化水素冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項9] 請求項1～5のいずれか一項に記載の冷凍機油と、ジフルオロメタン冷媒と、不飽和フッ化炭化水素冷媒とを含有し、前記ジフルオロメタン冷媒と前記不飽和フッ化炭化水素冷媒との質量比が95：5～5

0 : 5 0 である冷凍機用作動流体組成物。