

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-132014

(P2012-132014A)

(43) 公開日 平成24年7月12日(2012.7.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04 (2006.01)	C 1 O M 169/04	4 H 1 O 4
C 1 O M 131/10 (2006.01)	C 1 O M 131/10	
C 1 O M 147/04 (2006.01)	C 1 O M 147/04	
C 1 O M 105/06 (2006.01)	C 1 O M 105/06	
C 1 O M 107/24 (2006.01)	C 1 O M 107/24	

審査請求 有 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-22967 (P2012-22967)	(71) 出願人	591131338
(22) 出願日	平成24年2月6日 (2012.2.6)		ザ ルブリゾル コーポレイション
(62) 分割の表示	特願2001-557984 (P2001-557984) の分割		THE LUBRIZOL CORPOR ATION
原出願日	平成13年1月24日 (2001.1.24)		アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウイクリフ レークランド ブールバード
(31) 優先権主張番号	0001981.0		29400
(32) 優先日	平成12年1月31日 (2000.1.31)		29400 Lakeland Boul evard, Wickliffe, O hio 44092, United S tates of America
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気泡誘導剤を含む冷媒潤滑剤組成物

(57) 【要約】

【課題】全ての冷却装置に適切であるわけでない既知のケイ素含有気泡誘導剤を代替する気泡誘導剤を提供すること。

【解決手段】本発明による潤滑剤組成物は合成潤滑剤ベースオイル、好ましくはポリオールエステル、及び、ポリエーテル気泡誘導剤を含む。この組成物は冷却装置、特にHFC冷媒ガスを用いた冷却装置における使用に適する。

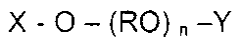
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 合成潤滑剤ベースオイル、及び、
- b) 下記式

【化 1】



(該式中、 $-O-(RO)_n-$ はポリエーテル主鎖であり、
 R は 1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分的に又は完全にハロゲン化されたアルキル基で
 あり、隣接している R 基は同一であっても又は異なってもよく、
 n は 1 ~ 1000 であり、そして、
 X 及び Y は末端基である。) を有するポリエーテルを含む、気泡誘導剤、
 を含む潤滑剤組成物。

10

【請求項 2】

前記 R が、1 ~ 7 個の炭素原子を有する完全にハロゲン化されたアルキル基である、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 3】

前記ハロゲンがフッ素である、請求項 1 又は 2 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 4】

前記 n が 1 ~ 100 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の潤滑剤組成物。

20

【請求項 5】

前記末端基 X 及び Y の少なくとも 1 つが、少なくとも 1 つの官能化された基を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの官能化された基が、前記ポリエーテル主鎖から離れた末端基の端にある、請求項 5 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの官能化された基がハロアルキル基を含む、請求項 5 又は 6 に記載の潤滑剤組成物。

30

【請求項 8】

前記気泡誘導剤が潤滑剤組成物の重量の 0.0001 ~ 0.1 % の含有量で存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 9】

前記合成潤滑剤ベースオイルが、アルキルベンゼン、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール及びエステルから選ばれる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 10】

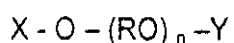
前記合成潤滑剤ベースオイルが、ポリオール誘導体であるエステルである、請求項 9 に記載の潤滑剤組成物。

40

【請求項 11】

- a) 合成潤滑剤ベースオイル、及び、
- b) 下記式

【化 2】



(該式中、 $-O-(RO)_n-$ はポリエーテル主鎖であり、
 R は 1 ~ 10 個の炭素原子を有する部分的に又は完全にハロゲン化されたアルキル基で
 あり、隣接している R 基は同一であっても又は異なってもよく、
 n は 1 ~ 1000 であり、そして、
 X 及び Y は末端基である。) を有するポリエーテルを含む、気泡誘導剤、

50

を含む潤滑剤組成物の冷却装置における使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は潤滑剤組成物及び冷却装置におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

冷却装置における過度の気泡形成は望ましくないことが知られている。気泡形成はモーターワインディングの冷却及びコンプレッサーからの熱の除去における潤滑剤組成物の有効性を低減する。また、気泡が多すぎると、装置ポンプをとおして多量の潤滑剤組成物が通過しすぎ、そして冷却装置の低圧側に入る。しかしながら、適度な量の気泡形成は有利であることがあり、冷却装置コンプレッサー内の騒音の抑制のためには特に有利であることがある。1998 ASHRAE Refrigeration Handbookのセクション7.20は「潤滑剤レベルの上の気泡状の層はコンプレッサーの動部品により生じる騒音を減衰する。」と述べている。気泡形成の他の利点もあり、例えば、国際公開WO95/12649号明細書に開示されているような蒸気開放速度の抑制及び米国特許第4,829,786号明細書に開示されているような改良されたオイルリターンの促進である。

10

【0003】

歴史的に、クロロフルオロカーボン(CFC)及びヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC)冷媒ガスのための潤滑剤組成物中に鉱油が用いられていた。これらの潤滑剤組成物/CFC/HCFC混合物は気泡形成する傾向を示した。気泡形成が望ましくなく又は過度である特定の場合には、気泡生成を抑制する必要があることがわかった。気泡形成が有利である別の場合には、気泡形成を促進する必要があることがわかった。例えば、米国特許第3,792,755号明細書は、操作中の気密コンプレッサー装置により生じる騒音を減衰するための方法であって、その装置が操作の間に潤滑剤組成物を攪拌する手段を有し、その潤滑剤組成物がオルガノシロキサンである気泡形成剤を含む、方法を開示している。気泡形成剤は、操作の間にコンプレッサー装置により生じる騒音を吸収しそのため減衰するように作用する微細バブルのフロス又はフォームを発生しそして保持することを援助する。米国特許第3,792,755号明細書に開示されたCFCはトリクロロエチレン、ジクロロジフルオロメタン(R-12)及びモノクロロジフルオロメタン(R-22)を含む。

20

30

【0004】

近年、法律により、このような伝統的な冷媒ガスから、より低い又はゼロ・オゾン欠乏ポテンシャルを有する代替品、例えばヒドロフルオロカーボンガス(HFC)に移行することが指示されている。冷媒ガスのこの変化は、これらの新規のHFCガスと相溶性でない鉱油からの潤滑剤組成物の変化を要求してきた。より極性であるHFC相溶性の合成潤滑剤組成物が使用されている。このような合成潤滑剤組成物のための適切なベース流体の例は、ポリアルキレングリコール、ポリオールエステル、ポリビニルエーテル及びアルキルベンゼンである。

【0005】

40

HFC冷媒ガスと、このような合成潤滑剤組成物との混合物は、鉱油をベースとする潤滑剤組成物とCFCとの混合物よりもずっと低い生来的な気泡形成傾向を示す傾向にあることがわかった。例えば、米国エネルギー省により支援された研究を報告し、1998年3月にThe Air-Conditioning and Refrigeration Technology Instituteのために準備されたリファレンス番号DOE/CE/23810-88a、「Foaming Characteristics of Refrigerant/Lubricant Mixtures」CHAPTER 5を参照されたい。結果的に、気泡生成が有利である場合には、潤滑剤組成物中に微細バブルのフロス又はフォームを生成させる必要がある。このような気泡の生成は潤滑剤組成物中に気泡形成剤を添加することにより達成される。

【0006】

50

既知の気泡形成剤は珪素をベースとしたものであり、例えば、オルガノシロキサン又はシリコンである。国際公開WO 95 / 1 2 6 4 9号明細書は少なくとも1つのコンプレッサーを有し、そしてハロカーボン冷媒ガス、好ましくはHFCを含む冷却装置における使用のための、合成ポリオールエステル潤滑剤及び気泡密度増加剤を含む潤滑剤組成物を開示している。気泡密度増加剤は好ましくはシロキサンであるが、ハロゲン化脂肪族ポリマーエステルであってもよく（例えば、3Mから入手可能なFluorad FC430）、それは気泡密度を増加させかつコンプレッサーからの蒸気生成を抑制することがわかっている。

【0007】

EP 0 5 9 0 2 3 8 A 1はHFC冷媒を圧縮するためのコンプレッサーであって、ペンタエリトリールエステル及びシロキサン気泡形成剤からなる潤滑剤組成物が存在し、オイル気泡層がコンプレッサーの操作の間に形成されて、コンプレッサーの騒音を低減することを特徴とするコンプレッサーを開示している。

10

【0008】

JP 1 0 0 8 8 1 7 3 A 2は、HFC冷媒、少なくとも2つのエステル結合を有するエステルオイル潤滑剤、加水分解安定剤、酸化防止剤及び0.001～0.01重量%のシリコン油を含む、騒音低減のための冷却コンプレッサー用潤滑剤組成物を開示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

20

しかしながら、これらのケイ素含有気泡形成剤は潤滑剤組成物のベースオイルと部分的に混和性であるのみであるから、全ての冷却装置にとって適切であるわけではない。これは冷却装置の低温部でケイ素含有添加剤の分離をもたらす。ケイ素含有添加剤の損失は、添加剤欠乏による気泡形成の損失、熱交換表面でのファウリング及びバルブ閉塞をもたらすこともある。さらに、金属表面上に存在するシリコンはこのような表面での塗装を妨害する。このため、代替する気泡形成剤が探求されている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

したがって、1つの態様において、本発明は、

a) 合成潤滑剤ベースオイル、及び、

b) 下記式

30

【化1】

$X-O-(RO)_n-Y$

（式中、 $-O-(RO)_n-$ はポリエーテル主鎖であり、

Rは1～10個の炭素原子を有する部分的に又は完全にハロゲン化されたアルキル基であり、隣接しているR基は同一であっても又は異なってもよく、

nは1～1000であり、そして、

X及びYは末端基である）を有するポリエーテルを含む、気泡誘導剤、を含む潤滑剤組成物を提供する。

【0011】

40

「部分的にハロゲン化された」とは、アルキル基の少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子によって置換されていることを意味する。好ましくは、アルキル基の炭素原子の各々にある少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子によって置換されており、より好ましくは、アルキル基の水素原子のすべてがハロゲン原子によって置換されて、Rが完全にハロゲン化されたアルキル基である。好ましくは、ハロゲン原子はフッ素原子である。アルキル基の全ての水素原子をフッ素原子で置換している場合は特に好ましい。

【0012】

アルキル基Rは枝分かれされていても又は直鎖であってもよく、それは飽和であっても又は不飽和であってもよい。Rは好ましくは1～7個の炭素原子を有し、好ましくは1～4個の炭素原子を有する。好ましいRの例は、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF(C$

50

F_3) -、-CF(CF₃)CF₂-、-CF₂CF₂CF₂-及び-CF₂CF₂CF₂CF₂-を含む。Rはポリエーテルがブロック、ランダムもしくはグラフトコポリマー又はホモポリマーであるように選択できる。

【0013】

nは好ましくは1～100であり、より好ましくは1～50である。nはR基について同一であっても又は異なってもよい。

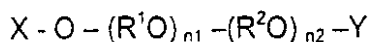
【発明を実施するための形態】

【0014】

好ましい態様の例は、

【化2】

10



(式中、R¹及びR²はRについて規定されるとおりであるが、R¹はR²とは異なり、n₁及びn₂は同一であっても又は異なってもよい)である。

【0015】

ポリエーテル主鎖は2つの末端基、X及びYを有する。好ましくは、末端基X及びYの少なくとも1つは少なくとも1つの官能化された基を含む。官能化された基のタイプは、ヒドロキシル、エステル、エトキシ化ヒドロキシル、エトキシ化エステル、有機および無機のアミン、シアノ及びアミドを含む。この又は各々の官能化された基はポリエーテル主鎖に直接的に結合されるように末端基上で位置しても、或いは、ポリエーテル主鎖から離れて末端基の端に位置しても、或いは、末端基の主鎖内に位置してもよい。好ましくは、官能化された基はポリエーテル主鎖から離れて末端基の端に位置する。その又は各々の末端基に存在しうる他の基はアルキル及びハロアルキル、特にフルオロアルキルを含む。好ましくは、末端基は合成潤滑剤ベースオイル中での気泡誘導剤の可溶性を付与するような基である。官能化された基を含む末端基の例は、-CF₂COOCH₃、-CF₂CH₂OH、-CF₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nH及び-CF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OHを含む。

20

【0016】

気泡誘導剤は好ましくは分子量が100～10000原子単位であり、より好ましくは200～5000原子単位である。それは潤滑剤組成物中に0.0001～1.0重量%の含有量で存在し、好ましくは0.0001～0.05重量%の含有量で存在する。

30

【0017】

合成潤滑剤ベースオイルは潤滑剤組成物がHFC冷媒ガスと相溶性であるように選択される。好ましくは、それはアルキルベンゼン、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール及びエステルから選ばれる。好ましくは、合成潤滑剤ベースオイルはエステルであり、より好ましくは、ポリオール、好ましくは脂肪族炭化水素をベースとするポリオールであって、2～6個のヒドロキシル基を有し、好ましくは3～12個の炭素原子を有するポリオールの誘導体であるエステルである。適切なポリオールはネオペンチルグリコール、ペンタエリトリール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン及びジペンタエリトリールを含む。エステルはこのようなポリオールと、3～12個の炭素原子を有する1種以上の直鎖もしくは枝分かれの飽和もしくは不飽和モノカルボン酸及び場合により、4～54個の炭素原子を有する1種以上の直鎖もしくは枝分かれの飽和もしくは不飽和ポリカルボン酸とを反応させることにより誘導される。好ましくは、ポリカルボン酸は、存在するならば、2又は3個のカルボキシル基を有する。上記の酸の全てはエステル化可能な誘導体、例えば、酸無水物で置き換えてもよい。

40

【0018】

適切な潤滑剤組成物の例は、Imperial Chemical Industries plcの商業部門であるUniqemaから入手可能なEMKARATE RLの範囲の冷媒潤滑剤を含む。これらの潤滑剤組成物のための合成潤滑剤ベースオイルは、5～10個の炭素原子を有する直鎖及び/又は枝分かれ酸(又はそのエステル化可能な誘導体)と反応したペンタエリトリールもしくはそのオリ

50

ゴマー及び／又はネオペンチルグリコールから誘導される。

【0019】

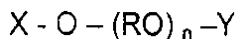
合成潤滑剤組成物ベースオイルは40で2～500cStの粘度を有する。潤滑剤組成物は40で2～500cStの粘度を有する。潤滑剤組成物はオルガノシロキサンもしくはシリコンなどの他の気泡形成剤をさらに含んでもよい。存在するならば、このような他の気泡形成剤は潤滑剤組成物中0.0001～1.0重量%の含有量であり、好ましくは、0.0001～0.1重量%の含有量であり、より好ましくは0.0001～0.05重量%の含有量である。潤滑剤組成物は、また、他の機能性潤滑剤添加剤をも含んでよい。適切な添加剤は酸化防止剤、耐磨耗剤、極圧剤(extreme pressure agents)、酸掃去剤、安定剤、界面活性剤、粘度指数改良剤、腐蝕抑制剤、金属不活性化剤もしくはパッシベータ、滑性改良剤もしくは油性付与剤(oiliness agents)及び摩擦改良剤を含む。

10

【0020】

第二の態様において、本発明は、a)合成潤滑剤ベースオイル、及び、
b)下記式

【化3】



(式中、 $-O-(RO)_n-$ はポリエーテル主鎖であり、
Rは1～10個の炭素原子を有する部分的に又は完全にハロゲン化されたアルキル基であり、隣接しているR基は同一であっても又は異なってもよく、
nは1～1000であり、そして、
X及びYは末端基である)を有するポリエーテルを含む、気泡誘導剤、
を含む潤滑剤組成物の冷却装置における使用を提供する。

20

【0021】

冷却装置における冷媒は適切には、ヒドロクロフルオロカーボン(HCFC)、HFC、又は、少なくとも1種のHFC、HCFC又はその両方を含む冷媒のブレンドを含む。好ましくは、冷媒は塩素原子を全く含まない。適切なHFCガスはR134a(1,1,1,2-テトラフルオロエタン)、R-32(ジフルオロメタン)、R-125(1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン)、R-152a(1,1-ジフルオロエタン)及びR-143a(1,1,1-トリフルオロエタン)を含む。冷媒ブレンド中に他の成分、例えば、好ましくは1～6個の炭素原子を有する炭化水素、フッ素化炭化水素及び他の冷媒、例えば、二酸化炭素又はアンモニアを含んでよい。

30

【実施例】

【0022】

本発明は以下の制限しない実施例を参照してさらに説明される。

例1

ICIからのEMKARATE RL 22H及び種々の含有量の気泡誘導剤、AusimontからのFomblin HC-OH($HOCH_2CF_2O-(CF_2CF_2O)_p-(CF_2O)_q-CF_2CH_2OH$)を含む潤滑剤組成物200mlの気泡形成傾向及び気泡安定性を室温(24.5)で測定した。潤滑剤組成物の気泡形成傾向を、潤滑油の気泡形成特性の標準試験法である標準試験法ASTM D-892-97を用いて決定した。試験は、潤滑剤組成物200mlをとおして空気をバブリングすることにより生じる気泡の体積から気泡形成傾向を決定する。

40

結果を表1に示す。

【0023】

例2

例1を繰り返したが、潤滑剤組成物をとおして空気の代わりにR134aをバブリングした。

【0024】

例3

50

例 1 を繰り返したが、Fomblin HC-OHをAusimontからのFluorolink E10 ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O} - (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p - (\text{CF}_2\text{O})_q - \text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$) で置き換えた。結果を表 3 に示す。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

表 1

Fomblin HC-OHの濃度 (ppm)	気泡形成傾向 (ml)	気泡安定性 (秒)
0	0	0
20	20	0
50	380	135
100	380	219
250	400	206
500	370	220

10

20

【 0 0 2 6 】

【表 2】

表 2

Fomblin HC-OHの濃度 (ppm)	気泡形成傾向 (ml)	気泡安定性 (秒)
0	0	0
20	0	0
50	40	35
100	30	27
250	20	10
500	30	19

30

【 0 0 2 7 】

40

【表 3】

表 3

Fluorolink E10の濃度 (ppm)	気泡形成傾向 (ml)	気泡安定性 (秒)
0	0	0
250	390	194

10

【 0 0 2 8 】

例 4

ICIからの種々のEMKARATE RL グレード及び気泡誘導剤、Fomblin HC-OHを含む潤滑剤組成物 2 0 0 m l の気泡形成傾向及び気泡安定性を室温 (2 4 . 5) で、空気及び R 1 3 4 a の両方をバブリングすることにより測定した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 4】

20

表 4

EMKARATE RLグレード	空気中での 気泡形成傾向 (ml)	R134a中での 気泡形成傾向 (ml)	空気中での 気泡安定性 (秒)	R134a中での 気泡安定性 (秒)
32H	480	50	294	58
15H	230	50	112	21
7H	50	30	21	12

30

【 0 0 3 0 】

例 5

ICIからのEMKARATE RL 22H及び種々の気泡誘導剤を含む潤滑剤組成物 2 0 0 m l の気泡形成傾向及び気泡安定性を室温 (2 4 . 5) で測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 3 1 】

【表 5】

表 5

気泡誘導剤 (ppm)	空気中での気泡 形成傾向 (ml)	空気中での気泡 安定性 (秒)
Fomblin HC-OH (250ppm)	470	237
Fluorolink E10 (250ppm)	390	194
Fluorad FC430 (250ppm) (比較)	0	0
FS1265 (250ppm) (比較)	360	222
Fomblin Y Lvac (250ppm) (比較)	0	0
PDMS 1 (500ppm) (比較)	5	13
PDMS 2 (500ppm) (比較)	5	30

10

FS1265はDowからのトリフルオロメチルシロキサンである。

Fomblin Y LvacはAusimontからの分子量が約 2 4 0 0 であるペルフルオロアルキルエーテルである。 20

PDMS 1は粘度が 5 0 c S t のAkrochemからのSilicone Fluid SWS-101 50である。

PDMS 2は粘度が 3 5 0 c S t のAkrochemからのSilicone Fluid SWS-101 350である。

Fluorad FC430は3Mからのフッ素化界面活性剤である。

【 0 0 3 2 】

結果は本発明の潤滑剤組成物の優れた気泡形成傾向及び安定性を示す。

【 0 0 3 3 】

例 6

2 5 0 p p m の Fomblin HC-OH 及び 1 2 0 p p m の Akrochem からの 5 0 c S t Silicone Fluid SWS-101 50 の添加を用いて例 1 を繰り返した。結果を表 6 に示す。 30

【 0 0 3 4 】

【表 6】

表 6

気泡誘導剤 (ppm)	空気中での気泡 形成傾向 (ml)	空気中での気泡 安定性 (秒)
Fomblin HC-OH (250ppm) 及び Silicone (120ppm)	350	178
Silicone (120ppm) のみー比較	150	78

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 0 M 107/34	(2006.01)	C 1 0 M 107/34	
C 1 0 M 105/32	(2006.01)	C 1 0 M 105/32	
C 1 0 M 105/38	(2006.01)	C 1 0 M 105/38	
C 1 0 N 20/04	(2006.01)	C 1 0 N 20:04	
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00	A
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:00	Z
C 1 0 N 40/30	(2006.01)	C 1 0 N 30:06	
		C 1 0 N 40:30	

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147142

弁理士 石森 昭慶

(72)発明者 ボイド, スティーブン

イギリス国, クリーブランド ティーエス 1 4 6 エルエー, ガイズボロー, パーク レーン 2
5

F ターム(参考) 4H104 BA04A BB31A BB34A BD06C CB02A CB14A CD04C EA03C EB02 LA03

LA11 LA20

【外国語明細書】
2012132014000001.pdf