

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年9月4日 (04.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/105366 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 105/38 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)
C10M 105/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053182
- (22) 国際出願日: 2008年2月25日 (25.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-047592 2007年2月27日 (27.02.2007) JP
特願2007-221519 2007年8月28日 (28.08.2007) JP
特願2007-280594 2007年10月29日 (29.10.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 下村 裕司 (SHI-MOMURA, Yuji) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 瀧川 克也 (TAKIGAWA, Katsuya) [JP/JP]; 〒2310815
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番6号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: REFRIGERATOR OIL AND WORKING FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATOR

(54) 発明の名称: 冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物

(57) Abstract: Disclosed is a working fluid composition for refrigerator, which is characterized by containing an ester of a polyhydric alcohol and a fatty acid containing 50-100% by mole of a branched fatty acid having 5-9 carbon atoms, and a fluoropropene refrigerant and/or a trifluoriodomethane refrigerant. Also disclosed is a refrigerator oil, which is characterized by containing an ester of a polyhydric alcohol and a fatty acid containing 50-100% by mole of a branched fatty acid having 5-9 carbon atoms and being used together with a fluoropropene refrigerant and/or a trifluoriodomethane refrigerant.

(57) 要約: 本発明の冷凍機用作動流体組成物は、炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合が50～100モル%である脂肪酸と多価アルコールとのエステルと、フルオロプロペン冷媒および/または3フッ化ヨウ化メタン冷媒とを含有することを特徴とする。また、本発明の冷凍機油は、炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合が50～100モル%である脂肪酸と多価アルコールとのエステルを含有し、フルオロプロペン冷媒および/または3フッ化ヨウ化メタン冷媒と共に用いられることを特徴とする。

WO 2008/105366 A1

明 細 書

冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物に関する。

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、これらに代わって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を冷媒とする場合は、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。

[0004] HFC冷媒のうち、カーエアコン用冷媒として標準的に用いられているHFC-134a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、欧州では規制の対象となっている。そこで、HFC-134a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、HFC-134aに代わる冷媒として、ODPおよびGWP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HFC-134aとほぼ同等かそれ以上である、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）。

[0006] また、フルオロプロペン冷媒あるいは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と共に使用可能な冷凍機油としては、鉱油、アルキルベンゼン類、ポリアルファオレフィン類、ポリアルキレングリコール類、モノエステル類、ジエステル類、ポリオールエステル類、フタル酸エステル類、アルキルエーテル類、ケトン類、炭酸エステル類、ポリビニルエーテル類などを用いた冷凍機油が提案されている(特許文献5～7を参照)。

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:特表2006-512426号公報

特許文献7:国際公開WO2005/103190号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献5、6、7に記載されているように、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒を用いる冷凍システムにおいては、CFCやHCFCに使用されている鉱油やアルキルベンゼン等の炭化水素類、HFCに使用されている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などの冷凍機油のいずれも適用可能であると考えられている。しかし、本発明者らの検討によれば、CFCやHCFCなどの冷媒に使用されている従来の冷凍機油を当該システムにそのまま転用しただけでは、冷媒相溶性および熱・化学的安定性を高水準で達成することができない。

[0008] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒を用いる冷凍システムにおいて、冷媒相溶性と熱・化学的安定性との双方を高水準で達成することが可能な冷凍機油および冷凍機用動作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

- [0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の脂肪酸組成を有する特定の多価アルコールとのエステルを用いることによって、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒の共存下で十分な熱・化学的安定性を有し、かつ冷媒との十分な相溶性を有する冷凍機油を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] すなわち、本発明は、炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合が50～100モル％である脂肪酸と多価アルコールとのエステルと、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒とを含有することを特徴とする冷凍機用作動流体組成物を提供する。
- [0011] また、本発明は、炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合が50～100モル％である脂肪酸と多価アルコールとのエステルを含有し、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒と共に用いられることを特徴とする冷凍機油を提供する。
- [0012] 本発明の冷凍機用作動流体組成物は、フルオロプロペン冷媒として、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze)および2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。
- [0013] また、本発明の冷凍機用作動流体組成物は、フルオロプロペン冷媒の少なくとも1種(以下、「冷媒(A)」という。)と、飽和ハイドロフルオロカーボン、炭素数3～5の炭化水素、ジメチルエーテル、二酸化炭素、ビス(トリフルオロメチル)サルファイドおよび3フッ化ヨウ化メタン冷媒から選ばれる少なくとも1種(以下、「冷媒(B)」という。)とを含有することが好ましい。
- [0014] さらに、冷媒(A)と冷媒(B)との混合冷媒において、フルオロプロペン冷媒としては、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(HFC-1225ye)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFC-1234ze)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFC-1234yf)、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFC1234ye)および3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HFC-1243zf)から選ばれる少なくとも1種が好ましく；
飽和ハイドロフルオロカーボンとしては、ジフルオロメタン(HFC-32)、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-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-ヘプタフルオロプロパン(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-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)および1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)から選ばれる少なくとも1種が好ましく;

炭素数3~5の炭化水素としては、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、2-メチルブタンおよびノルマルペンタンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

発明の効果

[0015] 以上の通り、本発明によれば、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒を用いる冷凍システムにおいて、冷媒相溶性と熱・化学的安定性との双方を高水準で達成することが可能な冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物を提供することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0017] 本発明の冷凍機油は、炭素数5~9の分岐脂肪酸の割合が50~100モル%である脂肪酸と多価アルコールとのエステルを含有し、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒と共に用いられることを特徴とする。

[0018] また、本発明の冷凍機用作動流体組成物は、炭素数5~9の分岐脂肪酸の割合が50~100モル%である脂肪酸と多価アルコールとのエステルと、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒とを含有することを特徴とする。ここで、本発明の冷凍機用作動流体組成物には、本発明の冷凍機油と、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒とを含有する態様が包含される。

[0019] 本発明の冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物はそれぞれ炭素数5~9の分岐脂肪酸の割合が50~100モル%である脂肪酸と多価アルコールとのエステル(以下、「本発明にかかるポリオールエステル」という。)を含有する。

[0020] 本発明にかかるポリオールエステルを構成する脂肪酸(以下、「構成脂肪酸」という。)に占める炭素数5~9の分岐脂肪酸の割合は、前述の通り50~100モル%であり

、好ましくは60～100モル%、より好ましくは70～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%、もっとも好ましくは100モル%である。炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合が50モル%未満の場合、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒の共存下での熱・化学的安定性および冷媒相溶性が不十分となる。

[0021] 炭素数5～9の分岐脂肪酸としては、具体的には、分岐状のペンタン酸、分岐状のヘキサン酸、分岐状のヘプタン酸、分岐状のオクタン酸、分岐状のノナン酸が挙げられる。さらに具体的には、 α 位および／または β 位に分岐を有する脂肪酸が好ましく、2-メチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸などが好ましく、中でも2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合酸が最も好ましい。

[0022] また、構成脂肪酸は、炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合が上記条件を満たす限りにおいて、分岐脂肪酸のみを含むものであってもよく、あるいは分岐脂肪酸と直鎖脂肪酸との混合物であってもよい。さらに、構成脂肪酸は、炭素数5～9の分岐脂肪酸以外の脂肪酸を含んでいてもよい。炭素数5～9の分岐脂肪酸以外の脂肪酸としては、例えば、炭素数5～24の直鎖脂肪酸、炭素数10～24の分岐脂肪酸が挙げられ、より具体的には、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、直鎖状または分岐状のテトラコサン酸、直鎖状のペンタン酸、直鎖状のヘキサン酸、直鎖状のヘプタン酸、直鎖状のオクタン酸、直鎖状のノナン酸等が挙げられる。

[0023] また、本発明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。

[0024] 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

ープロパンジオール、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、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）などのヒンダードアルコールが好ましい。

[0025] なお、本発明にかかる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10mgKOH/g以下、さらに好ましくは5mgKOH/g以下、最も好ましくは3mgKOH/g以下であることが好ましい。

[0026] 本発明にかかるポリオールエステルとしては、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のエステルがさらにより好ましく、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコ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またはペンタエリスリトールとジエー（ペンタエリスリトール）の混合エステルが最も好ましい。

[0027] 本発明の冷凍機油および冷凍機用作動流体組成物はそれぞれ、本発明にかかる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。

[0028] また、本発明にかかるポリオールエステルは、1種の脂肪酸と1種の多価アルコールとのエステル、2種以上の脂肪酸と1種の多価アルコールとのエステル、1種の脂肪酸と2種以上の多価アルコールとのエステル、2種以上の脂肪酸と2種以上の多価アルコールとのエステルのいずれであってもよい。これらの中でも、混合脂肪酸を用いたポリオールエステル、特にエステル分子中に2種以上の脂肪酸を含んで構成されるポリオールエステルは、低温特性や冷媒との相溶性に優れるため特に好ましい。

[0029] 本発明の冷凍機油において、本発明にかかるポリオールエステルの含有量は特に制限されないが、潤滑性、冷媒相溶性、熱・化学的安定性、電気絶縁性等の各種性能により優れる点から、冷凍機油全量基準で、50質量%以上含有することが好ましく、70質量%以上含有することがより好ましく、80質量%以上含有することがさらにより好ましく、90質量%以上含有することが最も好ましい。

[0030] 本発明の冷凍機油は、本発明にかかるポリオールエステルのみからなるものであってもよいが、当該ポリオールエステル以外の基油および各種添加剤をさらに含有してもよい。また、本発明の冷凍機用作動流体組成物においても、本発明にかかるポリオールエステル以外の基油および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、本発明に係るポリオールエステル以外の基油および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。

[0031] 本発明にかかるポリオールエステル以外の基油としては、鉱油、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、並びに本発明にかかるポリオールエステル以外のエステル系基油（モノエステル、構成脂肪酸として直鎖脂肪酸のみを含むポリオールエステル等）、ポリグリコール、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などの酸素を含有する合成油を併用して用いても良い。酸素を含有する合成油としては、上記の中でもポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトンが好ましく用いられる。

[0032] また、本発明の冷凍機油は、必要に応じてさらに各種添加剤を配合した形で使用することもできる。なお、以下の説明において、添加剤の含有量については、冷凍機油組成物全量を基準として示すが、冷凍機用流体組成物におけるこれらの成分の含有量は、冷凍機油組成物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。

[0033] 本発明の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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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などのアミンとの塩が挙げられる。

[0038] 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、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。

[0039] 本発明の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。

[0040] また、本発明の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、グリシジルエ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。

[0041] 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

ー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。

[0042] 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などが例示できる。

[0043] 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、グリシジルメタクリレートなどが例示できる。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物およびエポキシ化脂肪酸モノエステルである。中でもフェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物およびグリシジルエステル型エポキシ化合物がより好ましく、フェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエステルもしくはこれらの混合物が特に好ましい。

[0050] 本発明の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、0.1～5.0質量%であることが好ましく、0.2～2.0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。

[0051] また、本発明の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、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。

[0052] 本発明の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 $3\sim 1000\text{mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $4\sim 500\text{mm}^2/\text{s}$ 、最も好ましくは $5\sim 400\text{mm}^2/\text{s}$ 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 $1\sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $2\sim 50\text{mm}^2/\text{s}$ とすることができる。

[0053] また、本発明の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、密閉型の冷凍機用を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。

[0054] また、本発明の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を用いる場合には、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。

[0055] また、本発明の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、および本発明の冷凍機油に含有されるエステルを分解を防止するため、好ましくは 0.1mgKOH/g 以下、より好ましくは 0.05mgKOH/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、JISK2501「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。

- [0056] また、本発明の冷凍機油の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油の熱・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100ppm以下、より好ましくは50ppm以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、JISK 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。
- [0057] 本発明の冷凍機油はフルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒と共に用いられるものであり、また、本発明の冷凍機用作動流体組成物はフルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒を含有するものである。本発明において使用される冷媒は、フルオロプロペン冷媒または3フッ化ヨウ化メタン冷媒のいずれか一方のみであってもよく、フルオロプロペン冷媒と3フッ化ヨウ化メタン冷媒との混合冷媒であってもよい。
- [0058] フルオロプロペン冷媒としては、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(HFC-1225ye)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFC-1234ze)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFC-1234yf)、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFC-1234ye)、および3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HFC-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。冷媒物性の観点からは、HFC-1225ye、HFC-1234zeおよびHFC-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。
- [0059] また、本発明において使用される冷媒は、フルオロプロペン冷媒および3フッ化ヨウ化メタン冷媒と他の冷媒との混合冷媒であってもよい。他の冷媒としては、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、アンモニアおよび炭化水素等の自然系冷媒が挙げられる。
- [0060] 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。具体的には例えば、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)、フルオロエタン(HFC-161)、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン(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-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、および1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(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%/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。

- [0061] また、HFC冷媒のうち、飽和ハイドロフルオロカーボンとしては、ジフルオロメタン(HFC-32)、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-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-ヘプタフルオロプロパン(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-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフ

ルオロブタン(HFC-365mfc)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く、冷媒物性の観点から、さらにHFC-32、HFC-125、HFC-134a、HFC-152a、またはHFC-32とHFC-134aの混合物であることが好ましい。

[0062] 炭化水素冷媒としては、炭素数3～5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、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。

[0063] 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。

[0064] 本発明において使用される冷媒が混合冷媒である場合、当該混合冷媒は、フルオロプロペン冷媒から選ばれる少なくとも1種(以下、「冷媒(A)」という。)と、飽和ハイドロフルオロカーボン、炭素数3～5の炭化水素、ジメチルエーテル、二酸化炭素、ビス(トリフルオロメチル)サルファイドおよび3フッ化ヨウ化メタン冷媒から選ばれる少なくとも1種(以下、「冷媒(B)」という。)とを含有することが好ましい。

[0065] また、本発明において使用される冷媒が冷媒(A)と冷媒(B)とを含有する混合冷媒である場合、当該混合冷媒は共沸混合物であることが好ましいが、冷媒として必要な物性を有していれば特に共沸混合物である必要はなく、両者の混合比は1:99～99:1が好ましく、5:95～95:5がより好ましい。

[0066] さらに、本発明において使用される冷媒が冷媒(A)と冷媒(B)とを含有する混合冷媒である場合、当該混合冷媒は、フルオロプロペン冷媒又は飽和ハイドロフルオロカーボン以外の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、炭素数3～5の炭化水素以外の炭化水素あるいはアンモニア等の自然系冷媒を更に含有してもよい。

[0067] 本発明の冷凍機油は、通常、冷凍空調機器において、上述したようなフルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒あるいは混合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。

[0068] 本発明の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、本発明の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、本発明の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。

実施例

[0069] 以下、実施例および比較例に基づき本発明を更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。

[0070] [実施例1～9、比較例1～4]

実施例1～9および比較例1～4においては、それぞれ以下に示す基油1～13を用いて冷凍機油を調製した。得られた冷凍機油の各種性状を表1～3に示す。

[0071] (基油)

基油1:2-エチルヘキサン酸とネオペンチルグリコールとのエステル

基油2:2-エチルヘキサン酸とトリメチロールプロパンとのエステル

基油3:2-エチルヘキサン酸とペンタエリスリトールとのエステル

基油4:2-エチルヘキサン酸および3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸(混合比(モル比):50/50)とペンタエリスリトールとのエステル

基油5:2-エチルヘキサン酸および3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸(混合比(モル比):50/50)とジペンタエリスリトールとのエステル

基油6:n-ヘプタン酸および3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸(混合比(モル比):15/85)とペンタエリスリトールとのエステル

基油7:基油1と基油3の混合物(混合比(質量比):基油1/基油3=35/65)

基油8:基油1と基油4の混合物(混合比(質量比):基油1/基油4=25/75)

基油9:基油4と基油5の混合物(混合比(質量比):基油4/基油5=75/25)

基油10:n-ヘプタン酸とペンタエリスリトールとのエステル

基油11:n-ペンタン酸、n-ヘプタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸(混合比(モル比):45/10/45)とペンタエリスリトールとのエステル

基油12:ナフテン系鉱油

基油13:ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル。

[0072] 次に、実施例1～9および比較例1～4の各冷凍機油について、以下に示す評価試験を実施した。

[0073] (冷媒相溶性の評価1)

JIS-K-2211「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと3フッ化ヨウ化メタンの混合冷媒(混合比(質量比):2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン/3フッ化ヨウ化メタン=70/30)18gに対して冷凍機油を2g配合し、冷媒と冷凍機油とが0℃において相互に溶解しているかを観察した。得られた結果を表1～3に示す。表1～3中、「相溶」は冷媒と冷凍機油とが相互に溶解したことを意味し、「分離」は冷媒と冷凍機油とが2層に分離したことを意味する。

(冷媒相溶性の評価2)

JIS-K-2211「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン18gに対して冷凍機油を2g配合し、冷媒と冷凍機油とが0℃において相互に溶解しているかを観察した。得られた結果を表1～3に示す。表1～3中、「相溶」は冷媒と冷凍機油とが相互に溶解したことを意味し、「分離」は冷媒と冷凍機油とが2層に分離したことを意味する。

[0074] (熱・化学的安定性の評価1)

JIS-K-2211に準拠し、水分を10ppm以下に調整した冷凍機油(初期色相L0.5)1gと、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと3フッ化ヨウ化メタンの混合冷媒(混合比(質量比):2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン/3フッ化ヨウ化メタン=70/30)1gと、触媒(鉄、銅、アルミの各線)とをガラス管に封入した後、150℃に加熱して1週

間保持し試験した。試験後は冷凍機油組成物の色相および触媒の色変化を評価した。色相は、ASTM D156に準拠して評価した。また、触媒の色変化は、外観を目視で観察し、変化なし、光沢なし、黒化のいずれに該当するかを評価した。得られた結果を表1～表3に示す。

[0075] (熱・化学的安定性の評価2)

JIS-K-2211に準拠し、水分を10ppm以下に調整した冷凍機油(初期色相L0.5)1gと、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン1gと、触媒(鉄、銅、アルミの各線)とをガラス管に封入した後、150℃に加熱して1週間保持し試験した。試験後は冷凍機油組成物の色相および触媒の色変化を評価した。色相は、ASTM D156に準拠して評価した。また、触媒の色変化は、外観を目視で観察し、変化なし、光沢なし、黒化のいずれに該当するかを評価した。得られた結果を表1～表3に示す。

[0076] [表1]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
基油番号			1	2	3	4	5
40℃における動粘度(mm ² /s)			7.3	24.1	45.3	68.3	244
100℃における動粘度(mm ² /s)			2.0	4.2	6.3	8.3	19.2
エステル構成脂肪酸に占める炭素数 5～9 の脂肪酸の割合(モル%)			100	100	100	100	100
冷媒相溶性 1			相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
熱・化学的安定性 1	色相 (ASTM D156)		L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	触媒の概観	Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
冷媒相溶性 2			相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
熱・化学的安定性 2	色相 (ASTM D156)		L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	触媒の概観	Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

[0077] [表2]

			実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
基油番号			6	7	8	9
40℃における動粘度(mm ² /s)			74.2	22.3	33.5	83.8
100℃における動粘度(mm ² /s)			9.2	4.1	5.4	9.6
エステル構成脂肪酸に占める炭素数 5～9 の脂肪酸の割合(モル%)			85	100	100	100
冷媒相溶性 1			相溶	相溶	相溶	相溶
熱・化学的安定性 1	色相 (ASTM D156)		L1.0	L0.5	L0.5	L0.5
	触媒の概観	Cu	光沢なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	光沢なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
冷媒相溶性 2			相溶	相溶	相溶	相溶
熱・化学的安定性 2	色相 (ASTM D156)		L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	触媒の概観	Cu	光沢なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	光沢なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

[0078] [表3]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
基油番号			10	11	12	13
40℃における動粘度(mm ² /s)			21.8	33.2	56.1	50.2
100℃における動粘度(mm ² /s)			4.7	5.8	5.9	9.9
エステル構成脂肪酸に占める炭素数 5～9 の脂肪酸の割合(モル%)			0	45	-	-
冷媒相溶性 1			相溶	相溶	分離	相溶
熱・化学的安定性 1	色相 (ASTM D156)		L4.0	L4.0	D8.0	D8.0
	触媒の概観	Cu	光沢なし	光沢なし	黒化	黒化
		Fe	黒化	黒化	黒化	黒化
			Al	変化なし	変化なし	黒化
冷媒相溶性 2			分離	相溶	分離	相溶
熱・化学的安定性 2	色相 (ASTM D156)		L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	触媒の概観	Cu	光沢なし	光沢なし	変化なし	変化なし
		Fe	光沢なし	光沢なし	変化なし	変化なし
			Al	変化なし	変化なし	変化なし

[0079] 表1～3に示した結果から明らかなように、実施例1～9の冷凍機油は、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒と共に用いた場合に、冷媒相溶性および熱・化学的安定性に優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明は、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒が用いられる冷凍機に使用される冷凍機油および作動流体組成物として有用である。

請求の範囲

- [1] 炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合が50～100モル%である脂肪酸と多価アルコールとのエステルと、
フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン冷媒と
を含有することを特徴とする冷凍機用作動流体組成物。
- [2] 前記フルオロプロペン冷媒として、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [3] フルオロプロペン冷媒の少なくとも1種と、
飽和ハイドロフルオロカーボン、炭素数3～5の炭化水素、ジメチルエーテル、二酸化炭素、ビス(トリフルオロメチル)サルファイドおよび3フッ化ヨウ化メタン冷媒から選ばれる少なくとも1種と
を含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [4] 前記フルオロプロペン冷媒が、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび3, 3, 3-トリフルオロプロペンから選ばれる少なくとも1種であり、
前記飽和ハイドロフルオロカーボンが、ジフルオロメタン、ペンタフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1-ジフルオロエタン、フルオロエタン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンから選ばれる少なくとも1種であり、
前記炭素数3～5の炭化水素が、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、2-メチルブタンおよびノルマルペンタンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項3に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [5] 炭素数5～9の分岐脂肪酸の割合が50～100モル%である脂肪酸と多価アルコールとのエステルを含有し、フルオロプロペン冷媒および／または3フッ化ヨウ化メタン

冷媒と共に用いられることを特徴とする冷凍機油。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M105/38(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10M105/40(2006.01)i, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M105/38, C09K5/04, C10M105/40, C10N30/00, C10N40/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/085402 A1 (Nippon Oil Corp.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims; Par. Nos. [0035], [0040] to [0053]; examples & JP 2005-248038 A & CN 1930276 A	1-5
Y	JP 9-169991 A (Kao Corp.), 30 June, 1997 (30.06.97), Claims; Par. No. [0046]; examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April, 2008 (21.04.08)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2008 (01.05.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053182

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-506672 A (Henkel Corp.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; page 9, lines 9 to 18; examples & WO 1996/040848 A1 & WO 1993/024585 A1 & WO 1993/024588 A1 & WO 1993/025628 A1 & WO 1993/025629 A2 & WO 1993/024587 A1 & WO 1993/024596 A1 & WO 1993/024597 A1	1-5
Y	JP 2006-512426 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.), 13 April, 2006 (13.04.06), Claims; example 2 & WO 2004/037913 A2 & WO 2004/037752 A2 & WO 2005/042663 A1 & WO 2005/105947 A2	1-5
Y	WO 2005/042663 A1 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.), 12 May, 2005 (12.05.05), Claims; page 11, lines 5 to 7; page 13, lines 1 to 14; examples & WO 2004/037752 A2 & WO 2004/037913 A2 & WO 2005/105947 A2	1-5
Y	WO 2006/069362 A2 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.), 29 June, 2006 (29.06.06), Claims; page 30, line 8 to page 31, line 3; example 5 (Family: none)	1-5
Y	WO 2005/103191 A2 (HONEYWELL INTERNATIONAL, INC.), 03 November, 2005 (03.11.05), Claims; page 5, line 28 to page 6, line 4; page 18, lines 27 to 30; examples & WO 2005/103187 A1 & WO 2005/103188 A1 & WO 2005/103189 A1 & WO 2005/103190 A1 & WO 2005/103192 A1 & WO 2006/112881 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10M105/38 (2006.01)i, C09K5/04 (2006.01)i, C10M105/40 (2006.01)i, C10N30/00 (2006.01)n, C10N40/30 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10M105/38, C09K5/04, C10M105/40, C10N30/00, C10N40/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2005/085402 A1 (新日本石油株式会社) 2005.09.15, 特許請求の範囲、段落【0035】、【0040】－【0053】、実施例等 & JP 2005-248038 A & CN 1930276 A	1-5
Y	JP 9-169991 A (花王株式会社) 1997.06.30, 特許請求の範囲、段落【0046】、実施例等 (ファミリーなし)	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4 H

3 8 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-506672 A (ヘンケル コーポレーション) 2001.05.22, 特許請求の範囲、第9頁第9-18行、実施例等 & WO 1996/040848 A1 & WO 1993/024585 A1 & WO 1993/024588 A1 & WO 1993/025628 A1 & WO 1993/025629 A2 & WO 1993/024587 A1 & WO 1993/024596 A1 & WO 1993/024597 A1	1-5
Y	JP 2006-512426 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド) 2006.04.13, 特許請求の範囲、実施例2等 & WO 2004/037913 A2 & WO 2004/037752 A2 & WO 2005/042663 A1 & WO 2005/105947 A2	1-5
Y	WO 2005/042663 A1 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 2005.05.12, 特許請求の範囲、第11頁第5-7行、第13頁第1-14行、実施例等 & WO 2004/037752 A2 & WO 2004/037913 A2 & WO 2005/105947 A2	1-5
Y	WO 2006/069362 A2 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 2006.06.29, 特許請求の範囲、第30頁第8行-第31頁第3行、実施例5等 (ファミリーなし)	1-5
Y	WO 2005/103191 A2 (HONEYWELL INTERNATIONAL, INC.) 2005.11.03, 特許請求の範囲、第5頁第28行-第6頁第4行、第18頁第27-30行、実施例等 & WO 2005/103187 A1 & WO 2005/103188 A1 & WO 2005/103189 A1 & WO 2005/103190 A1 & WO 2005/103192 A1 & WO 2006/112881 A1	1-5