I725095

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I725095 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：105142957　(22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl.：　***C10M105/38 (2006.01)***　***C10M131/04 (2006.01)***

C10N20/00 (2006.01)　*C10N20/02 (2006.01)*

C10N30/08 (2006.01)　*C10N40/30 (2006.01)*

(30)優先權：2015/12/25　日本　特願 2015-253706

(71)申請人：日商日油股份有限公司 (日本) NOF CORPORATION　(JP)

日本

(72)發明人：加治木武 KAJIKI, TAKESHI (JP) ；吉川文隆 YOSHIKAWA, FUMITAKA (JP) ；上田成大 UEDA, SEITA (JP)

(74)代理人：楊長峯

(56)參考文獻：

CN　104039941A　　US　5906769

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：2 項　圖式數：0　共 13 頁

(54)名稱

冷凍機油用酯

(57)摘要

本發明的冷凍機油用酯為由二季戊四醇和三季戊四醇的混合醇、與正戊酸和 2-甲基丁酸的混合一元羧酸形成的酯，二季戊四醇與三季戊四醇的質量比為 90/10~99.7/0.3，正戊酸與 2-甲基丁酸的質量比為 50/50~80/20，且該冷凍機油用酯在 40℃下的運動黏度為 50~150mm^2/s。

專利案號：105142957

公告本

109年08月03日 所提修正
申請日：
IPC 分類：

I725095

【發明摘要】

【中文發明名稱】冷凍機油用酯

【英文發明名稱】REFRIGERATION MACHINE OIL

【中文】

本發明的冷凍機油用酯為由二季戊四醇和三季戊四醇的混合醇、與正戊酸和2-甲基丁酸的混合一元羧酸形成的酯，二季戊四醇與三季戊四醇的質量比為90/10~99.7/0.3，正戊酸與2-甲基丁酸的質量比為50/50~80/20，且該冷凍機油用酯在40℃下的運動黏度為50~150mm^2/s。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】冷凍機油用酯

【英文發明名稱】REFRIGERATION MACHINE OIL

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種適用於使用R-32製冷劑的冷凍機用潤滑油的羧酸酯。

【先前技術】

【0002】近年來，由於溫室效應係數增高，人們為削減替代氟利昂製冷劑的使用量，而研究了作為替代的製冷劑。關於使用於家庭用冰箱的製冷劑，替換為如溫室效應係數低的R-600a製冷劑這樣的烴製冷劑。此外，關於室內空调用的製冷劑，人們正在仔細研究代替它的製冷劑。

【0003】現在，存在各種作為主要用作室內空调用製冷劑的R-410A製冷劑的替代製冷劑的候補，但其中R-32製冷劑為有力的候補，正開發一種具有與R-32製冷劑的相溶性的冷凍機油用酯。

【0004】作為這樣的酯，專利文獻1中，提出了一種使用作為碳原子数為4的脂肪族一元羧酸的丁酸或異丁酸及碳原子数為7~9的脂肪酸的酯。專利文獻2中，公開了一種由季戊四醇與異丁酸及3,5,5-三甲基己酸形成的冷凍機油用酯。

【0005】在如室內空調的空調系統的壓縮機中，使用有旋轉式或螺桿式的壓縮機，對這些壓縮機中所使用的冷凍機油要求高潤滑性。作為冷凍機油用酯，需要40℃下的運動黏度為50mm^2/s以上的黏度。並且，在最近，從提高節能性的觀點來看，通常藉由控制逆变器有效地根據狀

況而靈活地運轉機器。因此，壓縮機、凝集器、膨脹閥、蒸發器等冷凍裝置的各處運轉時的溫度，取從低溫至高溫比以往更寬的範圍。冷凍機油與製冷劑一起在冷凍裝置內迴圈，因此在寬的溫度及濃度範圍內要求與製冷劑相溶的性能。因此，要求一種運動黏度高、且具有與R-32製冷劑高相溶性的冷凍機油用酯。

【0006】 此外，已知R-32製冷劑，由於其温度特性而表現出比R-410A製冷劑更優異的冷卻性能。但是，為了發揮出該優異性能，需要在高温及高壓下比R-410A製冷劑更有效地運轉壓缩機，因此對使用的冷凍機油用酯要求高耐熱性。

【0007】 現有技術文献

專利文獻

專利文献1：WO 2012/026214號公報

【0008】 專利文献2：WO 2012/026303號公報

【發明內容】

【0009】 本發明要解決的技術問題

【0010】 因此，本發明的技術问题在於，提供一種與R-32製冷劑的相溶性高、潤滑性高、且具有優異的耐熱性的冷凍機油用酯。

【0011】 解決技術問題的技術手段

【0012】 本發明涉及一種冷凍機油用酯，其中，該冷凍機油用酯為由二季戊四醇和三季戊四醇的混合醇、與正戊酸和2-甲基丁酸的混合一元羧酸形成的酯，二季戊四醇與三季戊四醇的質量比為

90/10~99.7/0.3，正戊酸與2-甲基丁酸的質量比為50/50~80/20，且該冷凍機油用酯在40℃下的運動黏度為50~150mm^2/s。

【0013】 此外，本發明涉及一種冷凍機用工作流體組合物，其中，該冷凍機用工作流體組合物為上述的冷凍機油用酯與R-32製冷劑的混合物。

【0014】 發明效果

【0015】 根據本發明，能夠提供一種與R-32製冷劑的相溶性高、潤滑性高、且具有優異的耐熱性的冷凍機油用酯。

【圖式簡單說明】

【0016】 無

【實施方式】

【0017】 本發明中使用的冷凍機油用酯為，由二季戊四醇和三季戊四醇的混合醇與正戊酸和2-甲基丁酸的混合一元羧酸形成的酯。

【0018】 將二季戊四醇與三季戊四醇的總質量設為100質量%時，三季戊四醇的含有率為0.3質量%以上（較佳為0.5質量%以上），由此，能夠得到具有高潤滑性的冷凍機油用酯。

【0019】 此外，三季戊四醇的含量為10質量%以下（較佳為8質量%以下），由此，能夠得到與R-32製冷劑的相溶性高、能夠耐受使用R-32製冷劑的機器在高溫下的運轉的、具有高熱穩定性的冷凍機油用酯。

【0020】 關於用於本發明的冷凍機油用酯的正戊酸與2-甲基丁酸的比率，從對R-32製冷劑的溶解性、潤滑性、耐熱性的觀點來看，正戊酸的質量可以為50質量%~80質量%，2-甲基丁酸的質量可以為20質量

%~50質量%的範圍。但正戊酸與2-甲基丁酸的總質量為100質量%。正戊酸的比率若為50質量%以上（進一步較佳為55質量%以上），則能夠得到具有高潤滑性的冷凍機油用酯。正戊酸的比率若為80質量%以下（進一步較佳為75質量%以下），則能夠得到耐熱性優異的冷凍機油用酯。

【0021】本發明的冷凍機油用酯在40℃下的運動黏度為50~150mm2/s。40℃下的運動黏度小於50mm^2/s時，潤滑性不足。40℃下的運動黏度超過150mm2/s時，則與R-32製冷劑的相溶性變差，對機器的節能性產生不良影響。

【0022】關於本發明中所示的冷凍機油用酯，藉由下述公式所定義的比率R較佳為3以上，進一步較佳為6以上。此外，下述比率R較佳為200以下，進一步較佳為130以下。冷凍機油用酯的混合醇與混合羧酸的組合比率R在該範圍時，本發明所要求的與R-32製冷劑的相溶性高，能夠實現以高水準兼顧耐熱性與潤滑性的性能。

【0023】數學公式1

$$R=\frac{（\text{2-甲基丁酸的質量\%/正戊酸的質量\%}）}{（\text{三季戊四醇的質量\%/二季戊四醇的質量\%}）}$$

【0024】在本發明中，使用由混合醇和混合羧酸形成的冷凍機油用酯，其中所述混合醇含有二季戊四醇和三季戊四醇，所述混合羧酸由正戊酸和2-甲基丁酸組成，但使冷凍機油用酯的羥值為10.0mgKOH/g以下，酸值為0.1mgKOH/g以下為適宜。羥值較佳為5.0mgKOH/g以下，最較佳為1.0mgKOH/g以下。此外，酸值越低越好，較佳為0.05mgKOH/g，更佳為0.02mgKOH/g以下。

【0025】本發明的冷凍機油用酯能夠藉由羧酸與醇的通常的直接酯化反應而製備。具體而言，上述的特定的醇與羧酸的當量比通常為，相對於醇的羥基為1當量，過量加入羧酸的羧基即可，可以根據需要加入催化劑。此外，還可以根據需要使用溶劑。所使用的溶劑的沸點較佳為100℃以上~150℃，較佳為庚烷等烴類溶劑或甲苯等芳香族類溶劑。在氮氣氣流下，以120~260℃使其反應20小時，在羥值為例如3.0mgKOH/g以下的時間點，在減壓下除去過量的羧酸。然後，用鹼進行脫羧酸，單獨進行或者組合進行使用活性白土、酸性白土及合成類的吸附劑的吸附處理或蒸汽加工等操作，由此能夠得到冷凍機油用酯。

【0026】在本發明中，還可以混合使用利用上述方法合成的兩種以上的冷凍機用酯。

【0027】本發明的冷凍機用酯可以根據目的適當摻合習知的添加劑，例如苯酚類的抗氧化劑、苯並三唑、噻二唑或二硫代氨基甲酸酯等金屬鈍化劑、環氧化合物或碳二亞胺等酸捕捉劑、磷類的極壓劑等添加劑。

【0028】實施例

【0029】以下藉由實施例詳細地對本發明進行說明

【0030】合成方法

【0031】二季戊四醇與三季戊四醇使用KOEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.製造的“D-PE”、“T- PE”，正戊酸、2-甲基丁酸使用Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製造的試劑進行合成。

【0032】在安裝有温度計、氮氣導入管、攪拌機及迪姆羅特（Dimroth）冷卻管與容量為30mL的油水分離管的2L的四口燒瓶中，加入二季戊四醇440g（1.7mol）、三季戊四醇23g（0.06mol）。然後，相對於加入的醇的羥基，以羧酸為1.05倍的莫耳比的方式加入正戊酸700g（6.85mol）與2-甲基丁酸467g（4.57mol），最後，相對於加入的醇的羥基，加入0.2mol當量的鈦酸異丙酯6.2g（0.02mol）。

【0033】在氮氣氣流下加熱所加入的反應液，在220℃的温度下反應至酯的羥基為3以下。然後將反應器內冷卻至200℃，減壓至80Torr，蒸馏去除過量的脂肪酸至酸值為5mgKOH/g以下。

【0034】將反應器冷卻至85℃後，用離子交換水稀釋由酸值計算出的氫氧化鉀的1.5當量，製備10%的水溶液，將其加入至反應液，攪拌1小時。停止攪拌後，靜置30分鐘，除去分離到下層的水層。然後，重複對反應液加入20質量%的離子交換水，在85℃下攪拌10分鐘，靜置15分鐘後，除去分離的水層的操作，直至水層的pH變為7~8。然後藉由在100℃、30 Torr下攪拌1小時，進行脫水。最後，對反應液加入2質量%的活性白土，在80℃、30 Torr的條件下攪拌1小時，過濾，除去吸附劑，由此得到所期望的冷凍機油用酯。

【0035】組成分析方法：

【0036】在1g所得到的冷凍機油用酯中加入10mL的0.5N的KOH乙醇溶液，在80℃下進行皂化分解8小時。加入過量的鹽酸，中和所得到的樣品後，加入40mL己烷及20mL離子交換水，進行攪拌、靜置分層。

【0037】 對於己烷層，在蒸餾去除己烷後，加入2mL三氟化硼甲醇溶液，在60℃下加熱30分鐘，進行甲酯化，使用氣相色譜法定量一元羧酸。

【0038】 對於水層，在減壓蒸餾去除離子交換水並在105℃的恒溫槽中保管1小時進行乾燥後，使用10mL的異丙醇提取醇。蒸餾去除異丙醇，按照常規方法進行三甲基矽烷（TMS）化，使用氣相色譜法定量醇。

【0039】 色相：以JOCS 2.2.1.4-1996為標準進行測定。

【0040】 酸值：以JIS K-0070為標準進行測定。

【0041】 總酸值：以JIS C-2101為標準進行測定。

【0042】 羥值：以JIS K-0070為標準進行測定。

【0043】 使用與上述相同的操作，改變醇與羧酸的比率，合成冷凍機油用酯，對得到的冷凍機油用酯進行組成分析。將組成分析結果、上述的R值、各冷凍機油用酯的色相、酸值、羥值集中表示於表1。

【0044】 表1

	混合醇（GC%）		混合一元羧酸（GC%）		R	色相(APHA)	總酸值(mgKOH/g)	羥值(mgKOH/g)
	diPE	triPE	nC5	iC5				
實施例 1	95	5	58	42	14	30	0.01 以下	0.5
實施例 2	99.7	0.3	64	36	160	30	0.01 以下	0.4
實施例 3	91	9	69	31	5	40	0.01 以下	0.3
實施例 4	92	8	64	36	6	40	0.01 以下	0.4
實施例 5	99	1	78	22	51	30	0.01 以下	0.3
實施例 6	93	7	53	47	11	40	0.01 以下	0.8
實施例 7	98	2	68	32	20	30	0.01 以下	0.3
比較例 1	99.9	0.1	57	43	754	30	0.01 以下	0.5
比較例 2	84	16	58	42	4	50	0.01 以下	0.5
比較例 3	94	6	28	72	40	50	0.01 以下	0.9
比較例 4	95	5	87	13	3	30	0.01 以下	0.1

※） diPE：二季戊四醇

triPE：三季戊四醇

nC5：正戊酸

iC5：2-甲基丁酸

【0045】 按照以下的方法對各冷凍機油用酯進行評價。

【0046】 運動黏度

【0047】 以JIS K-2283為標準進行測定。

【0048】 兩層分離溫度

【0049】 以JIS K-2211為標準，在使R-32製冷劑與冷凍機油用酯的質量比為8：2的條件下，測定在低溫區域的兩層分離溫度，關於所得到的分離溫度，按照下述標準進行評價。

◎：-35℃以下。

○：超過-35℃且為-30℃以下。

△：超過-30℃且為-20℃以下。

×：超過-20℃。

【0050】 耐熱性試驗（密封管試驗（Sealed Tube Test））

【0051】 在壁厚PYREX（註冊商標）管（全長300mm、外徑10mm、內徑6mm）中，預先封入2g的將水分量調整至約1000ppm的冷凍機油用酯、3g的製冷劑R-32、及長度為10mm的鐵、銅、以及鋁的金屬片各一片，進行封管。將其在200℃下加熱10天後，開封，萃取製冷劑，以JIS C-2101為標準測定酸值。關於所得到的酸值，按照下述標準進行評價。

◎：為0.05mgKOH/g以下。

○：超過0.05mgKOH/g且為0.1mgKOH/g以下。

△：超過0.1mgKOH/g且為0.15mgKOH/g以下。

×：超過0.15mgKOH/g。

【0052】 潤滑性試驗

【0053】 法萊克斯（Falex）試驗銷（pin）磨損量：

【0054】 以ASTM D-2670為標準，以150ml/分鐘的比例向冷凍機油用酯中吹入R-32製冷劑，同時進行Falex磨損試驗。將樣品溫度設為100℃，以150磅的負載平均運轉1分鐘後，以300磅的負載運轉1小時，測定運轉結束後的銷的磨損量。關於所得到的銷磨損量，按照下述標準進行評價。

◎：為8.0mg以下。

○：超過8.0mg且為10.0mg以下。

△：超過10.0mg且為13.0mg以下。

×：超過13.0mg。

【0055】 將上述的評價結果集中表示於表2。

【0056】 表2

	40℃下的運動黏度(mm^2/s)	兩層分離溫度		耐熱性試驗		潤滑性試驗	
		(R-32，低溫，℃)	評價	酸值(mgKOH/g)	評價	(銷磨損量，mg)	評價
實施例 1	74	-37	◎	0.05	◎	7.1	◎
實施例 2	57	-36	◎	0.03	◎	9.3	○
實施例 3	79	-33	○	0.08	○	5.0	◎
實施例 4	79	-33	○	0.03	◎	6.0	◎
實施例 5	52	-33	○	0.05	◎	9.3	○
實施例 6	90	-40	◎	0.08	○	7.0	◎
實施例 7	60	-35	◎	0.04	◎	7.0	◎
比較例 1	59	-38	◎	0.03	◎	14.2	×
比較例 2	105	-35	◎	0.13	△	5.0	◎
比較例 3	98	-46	◎	0.04	◎	13.8	×
比較例 4	56	-28	△	0.13	△	4.0	◎

【0057】 如實施例1~7所示，根據本發明，能夠得到一種與R-32製冷劑的相溶性優異、且熱穩定性與潤滑性優異的冷凍機油用酯。

【0058】 在比較例1中，二季戊四醇的比率高，但潤滑性差。

【0059】 在比較例2中，二季戊四醇的比率低，但耐熱性差。

【0060】 在比較例3中，正戊酸的比率低，但潤滑性差。

【0061】 在比較例4中，正戊酸的比率高，但耐熱性差，且在低溫側的兩層分離溫度高。

【符號說明】

【0062】

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種冷凍機油用酯，由一混和醇和一混合一元羧酸形成的酯構成，其中該混合醇只由二季戊四醇和三季戊四醇所組成，該二季戊四醇和三季戊四醇的質量比為 90/10~99.7/0.3；該混合一元羧酸只由正戊酸和 2-甲基丁酸所組成，該正戊酸和 2-甲基丁酸的質量比為 50/50~80/20；以及該冷凍機油用酯在 40℃下的運動黏度為 50~150 mm^2/s。

【請求項2】一種冷凍機用工作流體組合物，其冷凍機用工作流體組合物含有請求項 1 所述之冷凍機油用酯及 R-32 製冷劑。