

PCT

世界知的所有
国際事



特許協力条約に基づいて

WO 9606839A1

<p>(51) 国際特許分類 C07D 317/18, 319/06, 493/04, C10M 105/18 // C10N 20:00, 20:02, 30:02, 30:06, 30:08, 40:16, 40:30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 96/06839</p> <p>(43) 国際公開日 1996年3月7日(07.03.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00304 (22) 国際出願日 1995年2月27日(27.02.95)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平6/228616 1994年8月29日(29.08.94) JP 特願平6/292431 1994年10月31日(31.10.94) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 萩原敏也(HAGIHARA, Toshiya)[JP/JP] 〒598 大阪府泉佐野市上町二丁目10番20号 Osaka, (JP) 中川庄次(NAKAGAWA, Shoji)[JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市西小二里一丁目3番27号 Wakayama, (JP) 小林勇一郎(KOBAYASHI, Yuichiro)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市島橋北ノ丁15番5号 Wakayama, (JP) 富樫博靖(TOGASHI, Hiroyasu)[JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市西浜1450番地 Wakayama, (JP)</p>	<p>平 幸治(TAIRA, Koji)[JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市内原1019番地の4 Wakayama, (JP) 酒井章充(SAKAI, Akimitsu)[JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市西浜1450番地 Wakayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title : SYNTHETIC LUBRICATING OIL</p> <p>(54) 発明の名称 合成潤滑油</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A synthetic lubricating oil containing a cyclic ketal or acetal prepared from at least one polyhydric alcohol selected from among tetra-, hexa-, octa- and decahydric alcohols and at least one member selected from among specified carbonyl compounds and ketals and acetals as reactive derivatives thereof; a refrigerator working fluid composition comprising a hydrofluorocarbon and a refrigerator oil containing the cyclic ketal or acetal; novel compounds among the cyclic acetals; and process for producing the same. The invention can provide an inexpensive synthetic lubricating oil which is excellent in heat and oxidation resistances, does not yield carboxylic acids upon hydrolysis, and is lowly hygroscopic. The invention provides also an inexpensive refrigerator working fluid composition which is excellent in electrical insulation and hygroscopicity and does not yield carboxylic acids upon hydrolysis.</p>		

(57) 要約

本発明は、4価以上10価以下の価数が偶数である多価アルコールの1種以上と、特定のカルボニル化合物またはその反応性誘導体であるケタールもしくはアセタールの1種以上、とから得られる環状ケタールあるいは環状アセタールを含有することを特徴とする合成潤滑油、当該環状ケタールあるいは環状アセタールを含む冷凍機油とハイドロフルオロカーボンを含む冷凍機作動流体組成物に関し、並びにこれらの環状アセタール類のうち新規な化合物およびその製法に関する。本発明によると、熱安定性、酸化安定性に優れ、加水分解によるカルボン酸の発生がなく、吸湿性が低く、かつ安価な合成潤滑油が提供される。また、電気絶縁性、吸湿性に優れ、加水分解によるカルボン酸の発生がなくかつ安価な冷凍機作動流体組成物を提供することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	EE	エストニア	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
BV	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トゴ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TR	トルコ
CI	コートジボワール	KE	ケニア	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UG	ウガンダ
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
		LI	リヒテンシュタイン			VN	ヴェトナム

明 細 書

合成潤滑油

技術分野

本発明は特定の構造を有する環状ケタールあるいは環状アセタール化合物を基油とする合成潤滑油に関する。また、この合成潤滑油を用いた冷凍機作動流体組成物に関する。

更に、本発明は、極性油、有機溶剤、潤滑剤、合成潤滑油、冷凍機油等として、又界面活性剤、有機溶剤、極性油、合成潤滑油、冷凍機油等の製造中間体として有用な環状アセタール類及びその製造方法に関する。

背景技術

近年、更油期間の延長並びに省エネルギー化に対する要望や機械装置の高性能化、小型化等に伴い、潤滑油に要求される性能もより過酷なものとなってきており、特に熱安定性並びに酸化安定性に優れた潤滑油が強く要望されている。また、フロンによるオゾン層の破壊や二酸化炭素、メタンガスによる地球の温暖化、排ガス中の亜硫酸ガスやNO_xによる森林破壊、化学物質の漏洩による土壌・湖沼の汚染等、地球環境汚染の問題がクローズアップされており、潤滑油においてもその対応が求められている。

熱安定性、酸化安定性向上の要望に応えるために、ポリアルキレングリコール等のエーテルや脂肪族ジエステルやヒンダードエステル等のエステルが開発され、エンジン油、作動油、グリース基油、ギヤ油、圧延油、精密機械油等に利用されている。

しかしながら、ポリアルキレングリコール等のエーテルは、従来使用されている鉱物油に比べ極性が高すぎるために、①吸湿性が大きい、②従来使用されている添加剤が溶解しない等の欠点を有している。このポリアルキレングリコールに比べ極性があまり高くないエーテルとしては特公平1-29240号公報に述べられているハロゲン化アルキルとポリオールから合成されるものがあるが、生成したエーテルにハロゲンが微量残留し、熱安定性、酸化安定性を悪くする可能性がある。

また、エステルにおいても、加水分解によりカルボン酸を生成し金属を腐食するという問題や、金属への吸着性が優れるために摩擦係数を下げるといった長所はあるが、逆に油性向上剤や極圧剤等の効果を阻害するという欠点を有している。

従って、このような極性があまり高くなく、熱安定性、酸化安定性に優れ、加水分解等によるカルボン酸の発生のない、吸湿性の低い合成潤滑油が求められている。

一方、地球環境の点からオゾン層保護のため冷蔵庫やカークーラーに使用されているジクロロジフルオロメタン(CFC12)が使用規制され、1995年末には使用禁止されることが決まった。また、続いてルームエアコン等に使用されているクロロジフルオロメタン(HCFC22)の使用も規制されようとしている。そのため、このCFC12やHCFC22の代替品として、オゾン層を破壊することのないハイドロフルオロカーボン、例えば1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)やジフルオロメタン(HFC32)やペンタフルオロエタン(HFC125)が開発されている。

しかし、ハイドロフルオロカーボンはCFC12やHCFC22

に比べて極性が高いため、冷凍機油として従来より一般に使用されているナフテン系鉱油やポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン等の潤滑油を用いると、これらの潤滑油とハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪く、低温において二層分離を起こす。二層分離を起こすと、オイル戻りが悪くなり、熱交換器としての凝縮器や蒸発器の付近に厚い油膜が付着して伝熱を妨げ、また潤滑不良や起動時の発泡の発生等の重要欠陥の原因となる。そのため、従来の冷凍機油はこれらの新しい冷媒雰囲気下での冷凍機油として使用することができない。したがって、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性が良い潤滑油が求められている。

また、潤滑性についてもCFC12やHCFC22においては、それが一部分解して塩化水素を発生させ、この塩化水素が摩擦面と反応して、塩化物皮膜を形成して潤滑性を良好にするという効果があった。しかしながら、塩素原子を含んでいないハイドロフルオロカーボンにはこのような効果が期待できないため、ハイドロフルオロカーボンと共に使用する冷凍機油には従来のものより一層潤滑性の優れた潤滑油が求められる。

また、更にハイドロフルオロカーボンと共に用いられる冷凍機油としては、ハイドロフルオロカーボン共存下での熱安定性の良いことが必要である。

また、この他、電気冷蔵庫やルームエアコン等の圧縮式冷凍機には、絶縁材やエナメル線などのモーターに用いられている有機材料が存在するため、ハイドロフルオロカーボンと冷凍機油からなる作動流体としては、これらの有機材料に悪影響を及ぼさないことが必要であるし、電気絶縁性も良好であることが必要である。

ハイドロフルオロカーボン、例えば 1,1,1,2-テトラフルオロエ

タン（HFC134a）と共に用いることができる冷凍機油として、米国特許第 4,755,316号明細書（特表平2-502385号公報）や特開平3-14894号公報（ヨーロッパ特許第377122号）、特開平2-182780号公報（WO90/05172号）等にポリアルキレングリコール系化合物が開示されている。

ポリアルキレングリコール系化合物はナフテン系鉱油に比べ極性が高いので、HFC134aとの低温での相溶性は確かに良好である。しかしながら、米国特許第 4,755,316号明細書に述べられているように、ポリアルキレングリコール系化合物は逆に温度が上昇すると二層分離を起こすという問題がある。また、ポリアルキレングリコール系化合物にはこの他にもいくつかの問題がある。一つは電気絶縁性が劣るということである。これは非常に大きな問題であり、モーターがコンプレッサーに内蔵されている電気冷蔵庫用冷凍機やエアコン用冷凍機には用いることができない。これらの化合物はそのような心配のないカーエアコン用途としての使用が示唆されている。もう一つの問題は吸湿性の大きいことである。ポリアルキレングリコール系化合物中の水分のために、HFC134aの共存下での熱安定性を悪くしたり、有機材料であるPETフィルム等が加水分解したりする。単位重量あたりのエーテル結合の数を小さくすることにより、電気絶縁性を良好にし、吸湿性を小さくできるが、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなる。このようにポリアルキレングリコールのようなエーテル系化合物は、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性と電気絶縁性、吸湿性の特性を両立させることはできない。

このような電気絶縁性、吸湿性等のポリアルキレングリコール系化合物の問題点を改善するためにエステル系化合物やカーボネート

系化合物が開発されている。例えば 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC 134a) と共に用いることができる冷凍機油として、米国特許第 4,851,144号明細書 (特開平 2-276894号公報) や特開平 2-158693号公報にポリアルキレングリコール化合物とエステル油の混合油が開示され、特表平 3-505602号公報 (WO 90/12849号)、特開平 3-128991号公報、特開平 3-128992号公報、特開平 3-88892号公報、特開平 3-179091号公報にエステル油が開示されている。また、特開平 2-132178号公報、特開平 3-149295号公報、ヨーロッパ特許第 421,298号明細書にカーボネート油が開示されている。

エステル系化合物やカーボネート系化合物は、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れ、ハイドロフルオロカーボン共存下での熱安定性にも優れている。ポリアルキレングリコール系化合物に比べ、電気絶縁性が極めて優れており、また吸湿性もかなり低い。しかしながら、従来の作動流体である CFC 12-鉱物油系に比べると、ハイドロフルオロカーボン-エステル油系やハイドロフルオロカーボン-カーボネート油系では、フロン、油とも極性が高くなり、水を含みやすい。そのため、エステルは加水分解を起こし、カルボン酸を生成し、生成したカルボン酸が金属を腐食し、磨耗を引き起こす問題がある。また、カーボネート油は加水分解を起こし、非凝縮性の二酸化炭素を生成し、冷凍能力を低下させるという問題も生じる。

特に、ルームエアコンでは冷媒の現場充填がもっぱら行われるので工場充填が行われる冷蔵庫の場合と異なり水分の混入を防止するのは不可能に近く、ハイドロフルオロカーボン-エステル油系やハ

イドロフルオロカーボン-カーボネート油系ではルームエアコンでの信頼性が心配される。

また、ポリアルキレングリコールの電気絶縁性の問題を改良したポリエーテル化合物として、WO 93/24435号公報においてポリビニルエーテル系化合物が開示されている。このポリビニルエーテル系化合物は、ビニルエーテル系モノマーを重合し水素添加することによって得られており、このものはイドロフルオロカーボンとの相溶性が良好で、電気絶縁性においても良好であることが開示されている。しかしながら、ポリビニルエーテル系化合物は重合法によって合成されており、生成物は分子量分布のバラツキを有するため、一部の高分子量物質がキャピラリー詰まりの原因となる可能性があり、イドロフルオロカーボンとの相溶性を悪化させる可能性がある。また、後処理方法が煩雑であったり、不安定なビニルエーテル系モノマーを原料に使用しており、必ずしも収率良く得られているとは言い難い。特に、低重合度のもの（重合度6付近）は収率が低くなってしまいうという欠点がある。また、ビニルエーテル系モノマーは構造によっては原料の入手が困難で、高価なものとなっている。

一方、環状ケタール、環状アセタールを冷凍機作動流体に用いる例は、特開平4-320498号公報、特開平6-57243号公報に述べられている。前者は、1価アルコール又は2価アルコールとケトン又はアルデヒドから得られるケタールあるいはアセタールであり、エステル又はポリアルキレングリコール系の合成潤滑油に配合して用いることが述べられており、後者は、分子内にケタール又はアセタール基を含有したグリセリン、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のエステルやカー

ボネートの誘導体である。前者のアセタール、ケタールは分子量が小さく、沸点、引火点が低いという欠点を有し、後者のアセタール、ケタールは、製造において2つ以上の反応工程を経るため高価なものとなるという欠点を有し、また、いくつかのものは高純度で得にくいという欠点がある。さらに後者のアセタール、ケタールとして具体的に開示されているものは、分子内にエーテル結合が2個以上含まれており、電気絶縁性の向上が充分でないという問題がある。

このように、今まで開発されたハイドロフルオロカーボン-ポリアルキレングリコール系は吸湿性・電気絶縁性に、ハイドロフルオロカーボン-エステル系、ハイドロフルオロカーボン-カーボネート系は耐加水分解性に問題があり、また、いずれの系も従来のCFC12-鉱物油系に比べ水を含みやすく、熱安定性の低下や有機材料の劣化、金属の腐食や磨耗等を引き起こし、冷凍機作動流体として満足できるものではない。また、ポリビニルエーテル系化合物は分子量分布を持つために一部高分子量化合物を含み、これが相溶性を低下させる欠点があり、原料種が限られ、高価なものとなってしまいうという欠点がある。また、今までに報告されているケタールやアセタールは分子量が低い、高価格であるという欠点を有する。

ところで、従来、環状アセタール類は主にケトンとしてアセトンを用いて、糖やポリオールの新分野で保護基として用いる場合が多かった。また、最近ではホルムアルデヒドとエチレングリコールより合成される1,3-ジオキサランが有機溶剤として上市されている。

一方、ソルビトールとベンズアルデヒドより合成される環状アセタールとして、ジベンジリデンソルビトールがゲル化剤として知ら

れていたり、不飽和アルデヒドとソルビトールから合成される環状アセタールがポリマー原料として利用されたりしている。

また、ソルビトールとアセトン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、あるいはブチルアルデヒドより合成される環状アセタール類が知られているが、これ以上の鎖長を持った直鎖のものや分岐のものは知られていない。またソルビトールとイソブチルアルデヒドより合成される環状アセタールも知られていない。

環状アセタール類の用途としては、上記のような有機溶剤やインク、塗料などの溶剤あるいは添加剤またゲル化剤、ポリマー原料の他、さらに吸収式冷凍機の吸収剤（特開昭59-25892号公報）、冷凍機油の脱水剤（特開平4-320498号公報、特開平6-57243号公報）などが知られている。

これまでに、6価アルコールであるソルビトールやマンニトールのような化合物を保護したり、或いは構造決定のためにアセトンとの環状ケタールが合成されているが、このものは高い融点を持ち、極性油、合成潤滑油や冷凍機油のような室温付近で液体の性状が要求される用途には使用が困難であった。また、アルキル鎖が不飽和のものは融点が下がるという特徴はあるものの、安定性に欠けるといふ欠点を有していた。また、フェニル基のような芳香環を持つものはゲル化するという特徴があり、極性油、合成潤滑油や冷凍機油のような用途には適していなかった。一方、エチレングリコールのように価数の低いアルコールを用いた環状アセタール類は粘度が低くなり、合成潤滑油や冷凍機油のような用途には適していなかった。

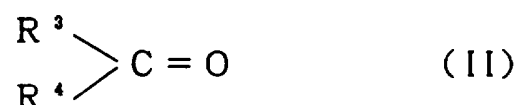
。

発明の開示

になって炭素数 2 ~ 36 のアルキレン基を示す。)

で表されるカルボニル化合物またはその反応性誘導体であるケタールもしくはアセタールの 1 種以上とから得られる環状ケタールあるいは環状アセタールを含有することを特徴とする合成潤滑油、

(2) 4 価以上 8 価以下の価数が偶数の多価アルコールの 1 種以上と、一般式 (II)



(式中、 R^3 は水素原子または炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、 R^4 は炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。あるいは、 R^3 と R^4 は一緒になって炭素数 2 ~ 13 のアルキレン基を示す。 R^3 と R^4 の合計炭素数は 1 ~ 13 である。)

で表されるカルボニル化合物またはその反応性誘導体であるケタールもしくはアセタールの 1 種以上とから得られる環状ケタールあるいは環状アセタールを含有することを特徴とする合成潤滑油、

(3) 多価アルコールがエーテル結合を持たないものである前記

(1) 又は (2) 記載の合成潤滑油、

(4) 多価アルコールがエーテル結合を 1 つもつものである前記

(1) 又は (2) 記載の合成潤滑油、

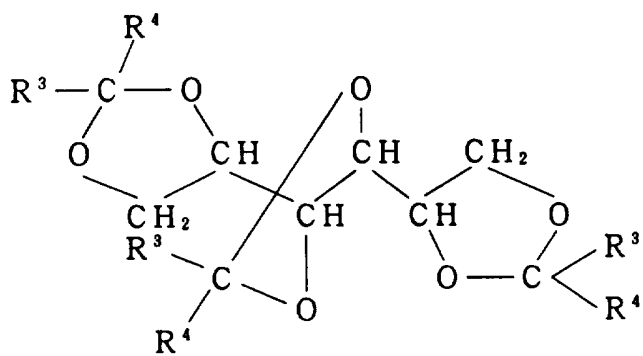
(5) 環状ケタールあるいは環状アセタールが 1, 3-ジオキソラン構造及び/又は 1, 3-ジオキサソラン構造を含むものである前記

(3) 又は (4) 記載の合成潤滑油、

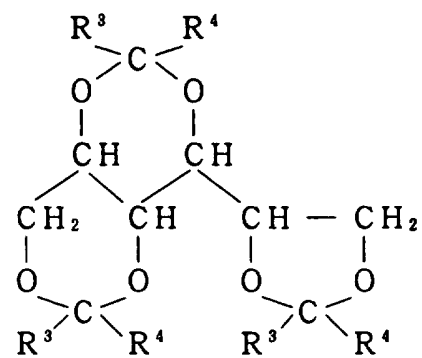
(6) 4 価または 6 価の炭素数 4 ~ 25 の飽和脂肪族アルコールと、一般式 (II) で表されるカルボニル化合物またはその反応性誘

導体であるケタールもしくはアセタールの1種以上とから得られる環状ケタールまたは環状アセタールを含有することを特徴とする前記(3)～(5)いずれか記載の合成潤滑油、

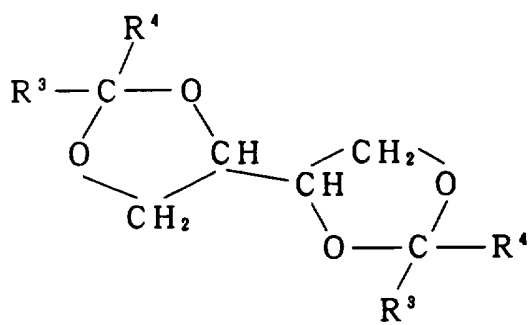
(7) 式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)又は(IVb)で表される環状ケタールまたは環状アセタールの1種以上を含有することを特徴とする合成潤滑油、



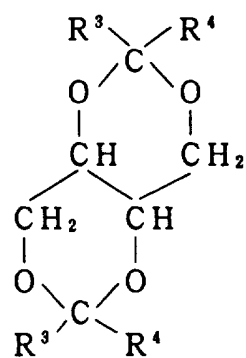
(IIIa)



(IIIb)



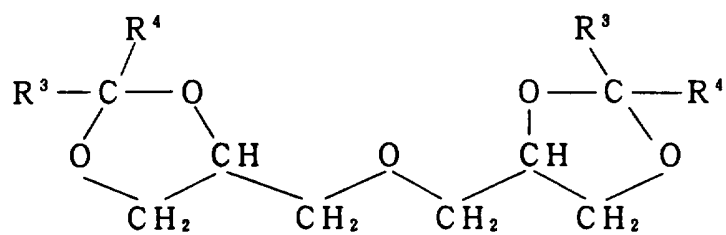
(IVa)



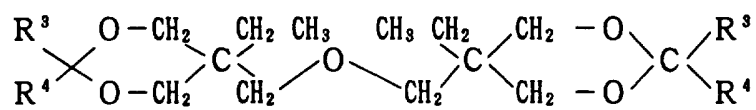
(IVb)

(式中、 R^3 は水素原子または炭素数 1～12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、 R^4 は炭素数 1～12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。あるいは、 R^3 と R^4 は一緒になって炭素数 2～13 のアルキレン基を示す。 R^3 と R^4 の合計炭素数は 1～13 である。)

(8) 式(V)又は(VI)で表される環状ケタールまたは環状アセタールの1種以上を含有することを特徴とする合成潤滑油、



(V)



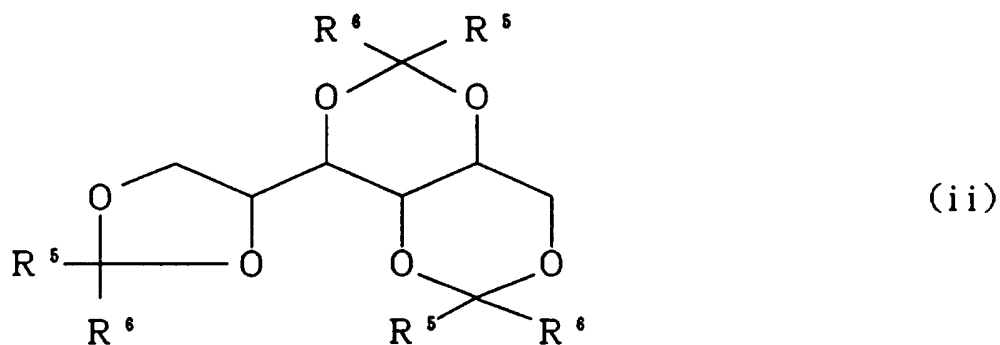
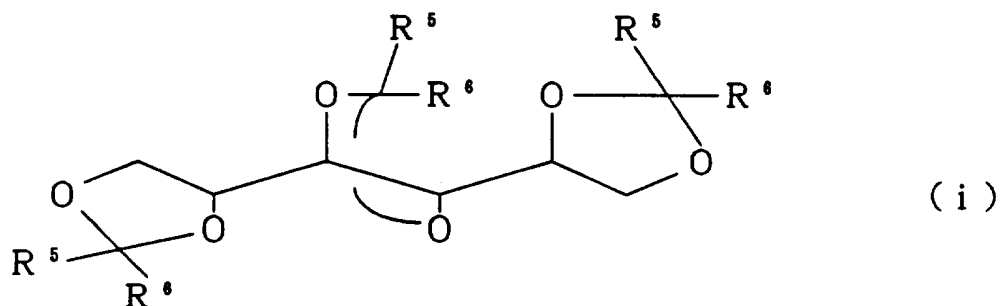
(VI)

(式中、R³ は水素原子または炭素数 1～12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、R⁴ は炭素数 1～12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。あるいは、R³ と R⁴ は一緒になって炭素数 2～13 のアルキレン基を示す。R³ と R⁴ の合計炭素数は 1～13 である。)

(9) 前記(2)～(8)いずれか記載の環状ケタールあるいは環状アセタールを含む冷凍機油とハイドロフルオロカーボンを含む冷凍機作動流体組成物、

(10) ハイドロフルオロカーボンと冷凍機油とを、ハイドロフルオロカーボン/冷凍機油 = 50/1～1/20 (重量比) で含む前記(9)記載の冷凍機作動流体組成物、

(11) 次の一般式(i)または(ii)



(式中、R⁵ は水素原子を示し、その場合、R⁶ は炭素数 3 の分岐アルキル基、又は炭素数 4 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。あるいは R⁵ は炭素数 1 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示し、その場合、R⁶ は炭素数 2 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。)

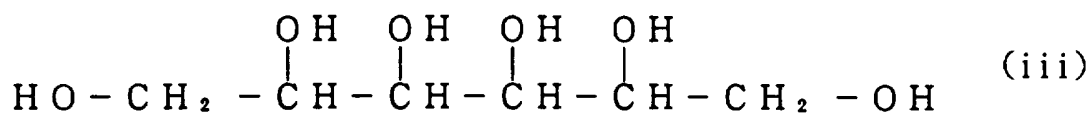
で表される環状アセタール類、

(12) R⁵ が水素原子で R⁶ が炭素数 3 の分岐アルキル基又は炭素数 4 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または R⁵ が炭素数 1 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基で R⁶ が炭素数 2 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基である前記 (11) 記載の環状アセタール類、

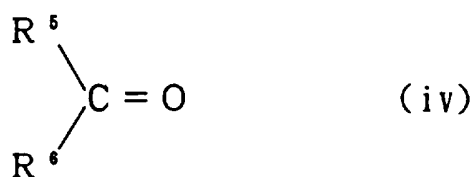
(13) R⁵ が水素原子で R⁶ が炭素数 3 ~ 12 の分岐のアルキル基、または R⁵ が炭素数 1 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基で R⁶ が炭素数 2 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基である前記 (11) 記載の環状アセタール類、

(14) 6 価アルコール残基がソルビトールにより与えられたものである前記 (11) ~ (13) いずれか記載の環状アセタール類、

(15) 下記の式 (iii)



で示される 6 価アルコールと一般式 (iv)



(式中、R⁵ は水素原子を示し、その場合、R⁶ は炭素数 3 の分岐アルキル基、又は炭素数 4 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。あるいは R⁵ は炭素数 1 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示し、その場合、R⁶ は炭素数 2 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。)

で表されるカルボニル化合物またはその反応性誘導体（ケタールあるいはアセタール）を酸触媒下に反応させることを特徴とする一般式 (i) または (ii) で表される前記 (11) 記載の環状アセタール類の製造方法、

(16) 6 価アルコールがソルビトールである前記 (15) 記載の製造方法、に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明は特定の環状ケタールあるいは環状アセタールを含有する合成潤滑油、および冷凍機作動流体組成物に関するもの、およびこれらの環状ケタールあるいは環状アセタールのうち特定の構造を有する新規化合物に関するものを包含している。本明細書においては、便宜上、前者を第 1 の発明、後者を第 2 の発明と称し、以下に各発明毎に説明する。まず、第 1 の発明について説明する。

第 1 の発明に用いられる多価アルコールは、4 ~ 10 価の価数が偶数である多価アルコールである。多価アルコールの価数が奇数の場合、必ず未反応の水酸基が残り、粘度が高くなるため、好ましくない。また、冷凍機作動流体に用いる場合、水酸基が残ると、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなるため好ましくない。未反応の水酸基をアルキル化反応によってエーテル構造にすることにより、粘度やハイドロフルオロカーボンとの相溶性を改善できるが

、製造における反応工程が増えるため好ましくない。また、そのため高純度のものが得にくくなる。具体的には、エリスリトール、ジグリセリン、アラビノース、リボース、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、イディトール、タリトール、アリトール、4, 7-ジオキサデカン-1, 2, 9, 10-テトラオール、5-メチル-4, 7-ジオキサデカン-1, 2, 9, 10-テトラオール、4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 2, 12, 13-テトラオール、1, 6-ジメトキシヘキサン-2, 3, 4, 5-テトラオール、3, 4-ジエトキシヘキサン-1, 2, 5, 6-テトラオール等の多価アルコールやペンタエリスリトール、ジトリメチロールエタン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、2, 9-ジエチル-2, 9-ジヒドロキシメチル-4, 7-ジオキサデカン-1, 10-ジオール、2, 12-ジエチル-2, 12-ジヒドロキシメチル-5, 8-ジメチル-4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 13-ジオール等のヒンダードアルコールである。このうち、4, 7-ジオキサデカン-1, 2, 9, 10-テトラオール、5-メチル-4, 7-ジオキサデカン-1, 2, 9, 10-テトラオール、4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 2, 12, 13-テトラオール、1, 6-ジメトキシヘキサン-2, 3, 4, 5-テトラオール、3, 4-ジエトキシヘキサン-1, 2, 5, 6-テトラオール、2, 9-ジエチル-2, 9-ジヒドロキシメチル-4, 7-ジオキサデカン-1, 10-ジオール、2, 12-ジエチル-2, 12-ジヒドロキシメチル-5, 8-ジメチル-4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 13-ジオールのようにエーテル結合を2個以上持つ多価アルコールは、工業的な入手が容易ではなく製造に数工程を要す

るため高価となり好ましくない。

第1の発明に用いられる多価アルコールの価数は4価、6価、8価、又は10価であるが、好ましくは4価、6価、又は8価、さらに好ましくは4価又は6価である。10価より大きいと得られる環状ケタールあるいは環状アセタールの粘度が高くなりすぎる。また、4価より小さいと分子量が低くなりすぎ、沸点、引火点が低くなり好ましくない。

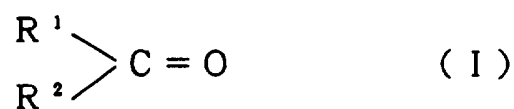
第1の発明に用いられる多価アルコールは炭素数が4～25のものであり、好ましくは4～20のものである。炭素数が25を超えると得られる環状ケタールあるいは環状アセタールの粘度が高くなりすぎる。また、炭素数が4より小さいと分子量が低くなりすぎて、沸点、引火点が低くなり好ましくない。

また、第1の発明に用いられる多価アルコールは飽和脂肪族アルコールである。不飽和結合を持つと熱安定性が悪くなるので好ましくない。

また、第1の発明に用いられる多価アルコールは、良好な電気絶縁性を持つという観点からすれば分子内にエーテル結合を持たないものが最も好ましい。また、エーテル結合を持っても1つが好ましい。2つ以上持つと、電気絶縁性が悪くなるため、第1の発明の環状ケタールあるいは環状アセタールを電気絶縁油や冷凍機作動流体等に用いる場合、好ましくない。分子内にエーテル結合を持たない多価アルコールの具体例は、エリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、イディトール、タリトール、アリトール、ペンタエリスリトール等であり、エーテル結合を1つ持つ多価アルコールの具体例は、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン等である。

また、第1の発明の環状ケタールあるいは環状アセタールを冷凍機作動流体に用いる場合には、多価アルコールの価数は4価、6価、又は8価が好ましく、さらに好ましくは4価あるいは6価である。多価アルコールの価数が8価より大きいと粘度が高くなりすぎ、またハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなる。また、多価アルコールの価数が4価より小さいと分子量が低くなりすぎて沸点、引火点が低くなるので好ましくない。また、炭素数も4～20が好ましく、さらに好ましくは4～15、特に好ましくは4～10である。炭素数が20より大きいとハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなり好ましくない。また、炭素数が4より小さいと分子量が低くなりすぎて、沸点、引火点が低くなり好ましくない。また、ペンタエリスリトールのような対称性の高いアルコールを用いた場合は、得られる環状ケタールあるいは環状アセタールの融点が高くなるため、冷凍機作動流体用途としては好ましくない。

第1の発明に用いられるカルボニル化合物は、一般式(I)で示されるケトンやアルデヒドである。



一般式(I)で示されるケトンやアルデヒドの炭素数は2～37、好ましくは炭素数2～25、さらに好ましくは炭素数2～17である。炭素数が37を超えると得られる環状ケタールあるいは環状アセタールの粘度が高くなりすぎ、好ましくない。

R¹は水素原子または炭素数1～18の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、好ましくは水素原子または炭素数1～12の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、さらに好ましく

は水素原子または炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。R² は炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。あるいは、R¹ と R² は一緒になって炭素数 2 ~ 36、好ましくは炭素数 2 ~ 24、さらに好ましくは炭素数 2 ~ 16 のアルキレン基を示す。また、R¹ と R² は同一でも異なっても良い。

R¹ あるいは R² の炭素数が 18 を超えると得られる環状ケタールあるいは環状アセタールの粘度が高くなりすぎ、好ましくない。また、R¹ と R² が一緒になって形成するアルキレン基の炭素数が 36 を超えると、得られる環状ケタールあるいは環状アセタールの粘度が高くなりすぎ好ましくない。

具体的には R¹ と R² がアルキル基であるケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、エチルプロピルケトン、メチル-sec-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソプロピルケトン、メチル-tert-ブチルケトン、メチルアミルケトン、エチルブチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルイソアミルケトン、ジプロピルケトン、イソプロピルプロピルケトン、メチルネオペンチルケトン、エチル-tert-ブチルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルペンチルケトン、6-メチル-2-ヘプタノン、4-メチル-3-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、メチルシクロヘキシルケトン、メチルヘブチルケトン、エチルヘキシルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルオクチルケトン、メ

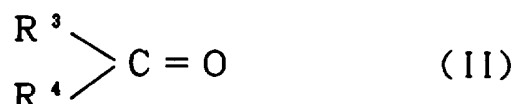
チルノニルケトン、ジペンチルケトン、メチルデシルケトン、メチルウンデシルケトン、ジヘキシルケトン、5-(2', 2', 5'-トリメチルシクロヘキシル)-2-ペンタノン、6,10-ジメチル-2-ウンデカノン、メチルトリデシルケトン、ジヘプチルケトン、メチルテトラデシルケトン、ジオクチルケトン、メチルペンタデシルケトン、ジイソクチルケトン、メチルヘキサデシルケトン、6,10,14-トリメチル-2-ペンタデカノン、ジノニルケトン、メチルヘプタデシルケトン、メチルオクタデシルケトン、ジデシルケトン等が挙げられる。

また、 R^1 と R^2 が一緒になってアルキレン基を形成するケトンとしては、シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2,4-ジメチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、シクロオクタノン、2-エチルシクロヘキサノン、3-エチルシクロヘキサノン、4-エチルシクロヘキサノン、3,5,5-トリメチルシクロヘキサノン、2-tert-ブチルシクロヘキサノン、4-tert-ブチルシクロヘキサノン、2-イソプロピル-4-メチルシクロヘキサノン、シクロデカノン、シクロドデカノン等が挙げられる。

また、 R^1 が水素原子であるアルデヒドとしては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、2-メチルペンタナール、3-メチルペンタナール、4-メチルペンタナール、2-エチルブタ

ナール、2,3-ジメチルブタナール、3,3-ジメチルブタナール、シクロペンチルアセトアルデヒド、ヘプタナール、2-メチルヘキサナール、3-メチルヘキサナール、4-メチルヘキサナール、5-メチルヘキサナール、2-エチルペンタナール、シクロヘキシルアセトアルデヒド、オクタナール、2-メチルヘプタナール、2-エチルヘキサナール、2-プロピルペンタナール、2,4,4-トリメチルペンタナール、ノニルアルデヒド、3,5,5-トリメチルヘキサナール、デシルアルデヒド、イソデシルアルデヒド、3,7-ジメチルオクタナール、2-イソプロピル-5-メチルヘキサナール、ウンデカナール、ドデカナール、トリデシルアルデヒド、イソトリデシルアルデヒド、ヘキサデカナール、イソオクタデカナール、オクタデカナール、2-メチルオクタデカナール等が挙げられる。

また、第1の発明の環状ケタールあるいは環状アセタールを冷凍機作動流体用の基油に用いる場合には、一般式(I)のうち一般式(II)で示されるケトンやアルデヒドの方が好ましい。



一般式(II)で示されるケトンやアルデヒドの炭素数は2~25、好ましくは炭素数2~17、さらに好ましくは2~11である。炭素数が25を越えると得られる環状ケタールあるいは環状アセタールのハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなるため好ましくない。

R³は水素原子または炭素数1~12の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、好ましくは水素原子または炭素数1~8の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、さらに好ましくは

水素原子または炭素数 1～5 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。R⁴ は炭素数 1～12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、好ましくは炭素数 1～8 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、さらに好ましくは炭素数 1～5 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。あるいは、R³ と R⁴ は一緒になって炭素数 2～13 のアルキレン基を示し、好ましくは炭素数 4～10 のアルキレン基を示し、さらに好ましくは炭素数 4～5 のアルキレン基を示す。R³ と R⁴ の合計炭素数は 1～13 であり、好ましくは 1～10 であり、さらに好ましくは 1～5 である。

R³ あるいは R⁴ の炭素数が 12 を超えると、得られる環状ケタールあるいは環状アセタールのハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなるため好ましくない。また、R³ と R⁴ が一緒になって形成するアルキレン基の炭素数が 13 を超えると、得られる環状ケタールあるいは環状アセタールのハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなるため好ましくない。また、R³ と R⁴ の合計炭素数が 13 を超えると、得られる環状ケタールあるいは環状アセタールのハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなるため好ましくない。

また、得られる環状ケタールあるいは環状アセタールのハイドロフルオロカーボンとの相溶性から、R³、R⁴ のアルキル基は直鎖構造より分岐や環状構造が好ましく、また、R³ と R⁴ は一緒になってアルキレン基を形成するよりは形成しない方が好ましい。

第 1 の発明に用いられる一般式 (I)、(II) で示されるケトン は脂肪酸の高温脱炭酸二量化反応やオレフィンの触媒酸化反応 (ワッカー法) や第 2 級アルコールの酸化、脱水素やシクロアルカンの

酸化等によって容易に得られる。ワッカー法の場合、得られるケトンは精密蒸留により単品に分離精製することができる。また、第1の発明に用いられる一般式(I)、(II)で示されるアルデヒドは、例えば脂肪アルコールの脱水素反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応(オキシ法)、脂肪酸クロライドのローゼムント還元や脂肪酸よりの直接水添等によって容易に得られる。オキシ法の場合、直鎖体と分岐体が生成するが精密蒸留により単品に分離精製することができる。

また、第1の発明に用いられるカルボニル化合物の反応性誘導体としては、上記に述べたケトン、アルデヒドと炭素数1~6の低級アルコールから酸触媒によって容易に合成されるケタール、アセタールがある。炭素数1~6の低級アルコールの具体例として、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ネオペンチルアルコール、1-メチルブタノール、1,1-ジメチルプロパノール、1-エチルプロパノール、ヘキサノール、イソヘキサノール、2-エチルブタノール、1-メチルアミルアルコール、1,3-ジメチルブタノール、1-エチルブタノール等が挙げられる。

第1の発明の環状ケタール、環状アセタールは以下のようにして得ることができる。多価アルコールと上記のケトンとの反応はケタール化反応であり、この反応は触媒としてパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸などの酸触媒を多価アルコールに対して0.1~10モル%、好ましくは1.0~7.0モル%、さらに好ましくは1.0~5.0モル%用いて行う。この反応は、無溶媒、あるいはキシレン、トルエン、ベンゼン、オクタン、イソオクタン

、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、リグロイン、石油エーテルなどの不活性溶媒中、あるいはこれらの混合溶液中で、使用するケトンの沸点にもよるが40～130℃、好ましくは60～100℃の温度にて生成する水を除去しながら行うのが好ましい。場合により、減圧下で反応を行うことも有効である。温度がこれより低いと反応が進行せず、高いと着色が激しく副反応が生じ好ましくない。また窒素流通条件下、窒素雰囲気下及び乾燥空気雰囲気下のいずれでも良い。反応時間は種々の条件によって変わりうるが通常5～200時間が好ましい。得られた環状ケタールは、中和した後、濾過、洗浄等の前処理を行い、その後、白土処理、晶析、蒸留などの操作によって精製することができる。

また、多価アルコールと上記のアルデヒドとの反応はアセタール化反応であり、この反応は、触媒としてパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸などの酸触媒を多価アルコールに対して0.01～5.0モル%、好ましくは0.1～2.0モル%用いて行う。この方法は、無溶媒、あるいはキシレン、トルエン、ベンゼン、オクタン、イソオクタン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、ブタン、リグロイン、石油エーテル等の不活性溶媒、あるいはこれらの混合溶媒中で、使用するアルデヒドの沸点にもよるが20～130℃、好ましくは40～100℃の温度にて生成する水を除去しながら行うのが好ましい。場合により、減圧下で反応を行うことも有効である。温度が低いと反応が進行せず、高いと着色が激しく副反応が生じる。また、窒素流通条件下、窒素雰囲気下及び乾燥空気雰囲気下のいずれでも良い。反応時間は、種々の条件によって変わりうるが通常1～30時間が好ましい。得られた環状アセタールは、中和した後、濾過、洗浄等の前処理を行い、その後

、白土処理、晶析、蒸留等の操作によって精製できる。

また、多価アルコールとケトンの反応性誘導体であるケタールとの反応はトランスケタール化反応であり、この反応は、触媒としてパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等の酸触媒を多価アルコールに対して0.1～10モル%、好ましくは1.0～7.0モル%、さらに好ましくは1.0～5.0モル%用いて行う。この反応は、無溶媒、あるいはキシレン、トルエン、ベンゼン、オクタン、イソオクタン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、リグロイン、石油エーテル等の不活性溶媒中あるいはこれらの混合溶媒中で、使用するケタール及び生成する低級アルコールの沸点にもよるが40～150℃、好ましくは70～130℃の温度にて生成する低級アルコールを除去しながら行うのが好ましい。場合により、減圧下で反応を行うことも有効である。温度がこれより低いと反応が進行せず、高いと着色が激しく副反応が生じ好ましくない。また窒素流通条件下、窒素雰囲気下及び乾燥空気雰囲気下のいずれでも良い。反応時間は種々の条件によって変わりうるが通常5～200時間が好ましい。得られた環状ケタールは中和した後、濾過、洗浄等の前処理を行い、その後、白土処理、晶析、蒸留等の操作によって精製することができる。

また、多価アルコールとアルデヒドの反応性誘導体であるアセタールとの反応はトランスアセタール化反応であり、この反応は触媒としてパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等の酸触媒を多価アルコールに対して0.01～5.0モル%、好ましくは0.1～2.0モル%用いて行う。この方法は、無溶媒、あるいはキシレン、トルエン、ベンゼン、オクタン、イソオクタン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、ブタン、リグロイン、

石油エーテル等の不活性触媒、あるいはこれらの混合溶媒中で、使用するアセタール及び生成する低級アルコールの沸点にもよるが20～150℃、好ましくは50～130℃の温度にて生成する低級アルコールを除去しながら行うのが好ましい。場合により、減圧下で反応を行うことも有効である。温度が低いと反応が進行せず、高いと着色が激しく副反応が生じる。また、窒素流通条件下、窒素雰囲気下及び乾燥空気雰囲気下のいずれでも良い。反応時間は、種々の条件によって変わりうるが通常1～30時間が好ましい。得られた環状アセタールは中和した後、濾過、洗浄等の前処理を行い、その後、白土処理、晶析、蒸留などの操作によって精製できる。

多価アルコールと反応させるケトン又はケトンの反応性誘導体であるケタール、あるいはアルデヒド又はアルデヒドの反応性誘導体であるアセタール（以下カルボニル化合物と略す）の比率は、多価アルコール1モルに対して、カルボニル化合物A/2モル（Aは多価アルコールの価数）である。反応速度を早めるために、A/2モルより過剰のカルボニル化合物を用いて反応を行い、反応終了後過剰のカルボニル化合物を除去する方法も有効である。

第1の発明の環状ケタールあるいは環状アセタールは、1種以上の多価アルコールと、1種以上のケトンもしくはケトンの反応性誘導体であるケタールまたはアルデヒドもしくはアルデヒドの反応性誘導体であるアセタールとを反応させて得ることができる。また、個々に得られた環状ケタールあるいは環状アセタールを混合して使用することもできる。例えば、ソルビトール1モルとメチルエチルケトン3モルから得られる環状ケタール（40℃粘度63.1 mm²/s）とジグリセリン1モルとメチルエチルケトン2モルから得られる環状ケタール（40℃粘度7.69 mm²/s）を個々に合

成し、両者を混合して望ましい粘度に調整することができる。具体的な例としては、ソルビトール1モルとメチルエチルケトン3モルから得られる環状ケタール1モルとジグリセリン1モルとメチルエチルケトン2モルから得られる環状ケタール1モルを混合してVG 22の潤滑油を得ることができる。あるいはソルビトール1モルとジグリセリン1モルとメチルエチルケトン5モルを反応させて上記の混合体を得ることもできる。また、ソルビトール1モルと2種類のケトンやアルデヒド、例えば、3,5,5-トリメチルヘキサナール2モル、メチルエチルケトン1モルを反応させて、第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを得ることもできる。

また、得られる環状ケタール、環状アセタール中に存在する未反応の水酸基は少ない方が好ましく、このような未反応の水酸基は平均して原料の多価アルコールの水酸基の数に対して20%以下、好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下、特に好ましくは3%以下である。20%を超える未反応の水酸基が残ると粘度が高くなりすぎたり、沸点や引火点が低くなりすぎたりするため好ましくない。この環状ケタールや環状アセタールを冷凍機作動流体の基油に用いる場合には、特に未反応の水酸基は少ないほど好ましく、10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは2%以下、最も好ましくは1%以下である。10%を超える未反応の水酸基が残るとハイドロフルオロカーボンとの相溶性や電気絶縁性が劣り好ましくない。

また、第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを電気絶縁油や冷凍機作動流体の基油に用いる場合、多価アルコールはエーテル結合を持たない構造のものが、電気絶縁性が高くなり好ましい。従って、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、イディトー

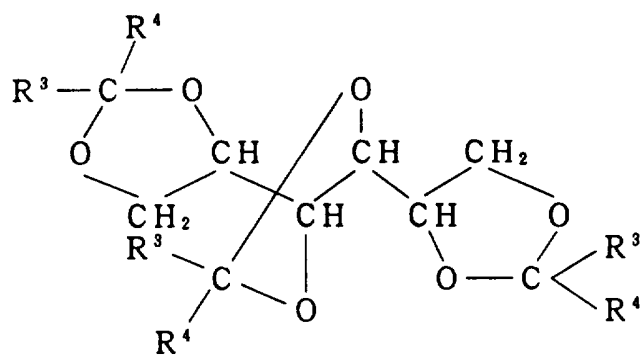
ル、タリトール、アリトール等の6価アルコールやエリスリトールのような多価アルコールから得られる環状ケタールや環状アセタールが、ジグリセリンやジトリメチロールプロパンのようなエーテル結合を1個持つアルコールから得られる環状ケタールや環状アセタールより好ましい。

また、第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを電気絶縁油や冷凍機作動流体の基油に用いる場合、1, 3-ジオキソラン構造及び/又は1, 3-ジオキサラン構造を含むものが、電気絶縁性を高くするため、好ましい。また、この中でも特に1, 3-ジオキソラン構造を含むものが特に好ましい。従って、エリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、イディトール、タリトール、アリトール等の隣接位に水酸基を持つアルコールを用いることが好ましい。また、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、イディトール、タリトール、アリトール等の6価アルコールを用いた場合、式 III a と式 III b に示す環状ケタールや環状アセタールが得られるが、3つの1, 3-ジオキソラン構造を持つ式 III a の方が、電気絶縁性が高くなるため好ましい。また、エリスリトールを用いた場合、式 IV a と式 IV b に示す環状ケタールや環状アセタールが得られるが、2つの1, 3-ジオキソラン構造を持つ式 IV a の方が、電気絶縁性が高くなるため好ましい。ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、イディトール、タリトール、アリトールの6価アルコールやエリスリトールは、ケトンもしくはケタールと反応させると式 III a、式 IV a の環状ケタールが生成しやすく、アルデヒドもしくはアセタールと反応させると式 III b、式 IV b の環状アセタールが生成しやすい。従って、これらのアルコールに対しては、ケトンもしくはケタールを用いて反応さ

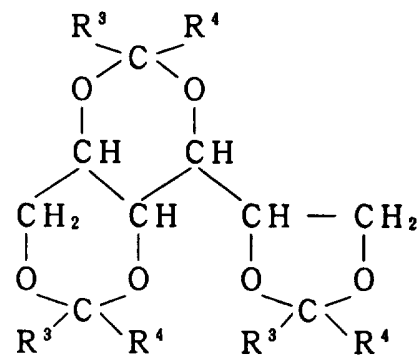
せるのが好ましい。

また、第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを冷凍機作動流体の基油に用いる場合は、多価アルコールの価数が偶数のものの中でも式(III)に示す6価アルコールの環状ケタールあるいは環状アセタールや、式(IV)～(VI)に示すエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン等の4価アルコールから得られる環状ケタールや環状アセタールが、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性や電気絶縁性、融点、粘度等の種々の物性のバランスがとれている点から特に好ましい。同じ4価アルコールでも、式(VIIa)または(VIIb)で示される対称性の良いペンタエリスリトールから得られる環状ケタールは共に室温で固体となるため好ましくない。式(III)～(VI)に示す化合物の中でも1,3-ジオキソラン構造を有する(IIIa)、(IIIb)、(IVa)、(V)に示す化合物が好ましく、この中でも特に1,3-ジオキソラン構造のみを持つ(IIIa)、(IVa)、(V)に示す化合物、さらにこの中でも多価アルコール部分がエーテル結合を持たない(IIIa)、(IVa)に示す化合物が好ましい。

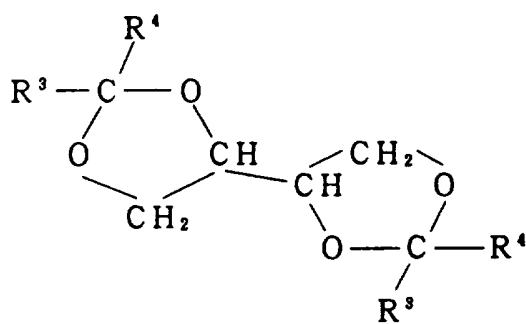
第1の発明の環状ケタールや環状アセタールの融点は10℃以下が好ましく、さらに好ましくは-10℃以下、特に好ましくは-30℃以下である。(VIIa)、(VIIb)のように融点が10℃を超える環状ケタールや環状アセタールは、潤滑油として単独で使用することは好ましくないが、融点の低い第1の発明の他の環状ケタールや環状アセタール、あるいは他の潤滑油と混合し、添加量を制限することにより使用できる。



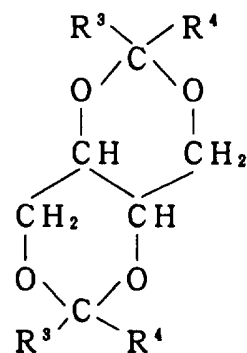
(IIIa)



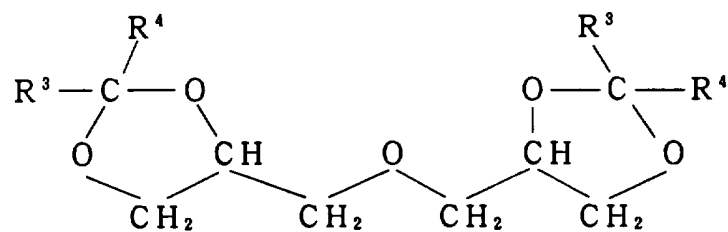
(IIIb)



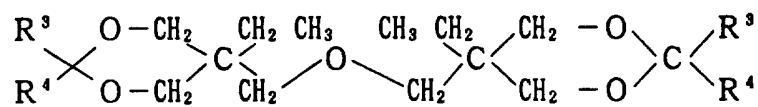
(IVa)



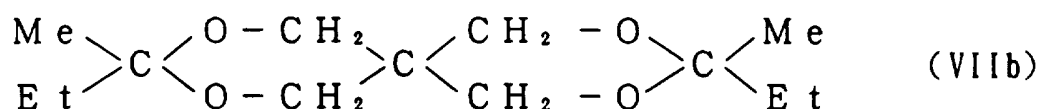
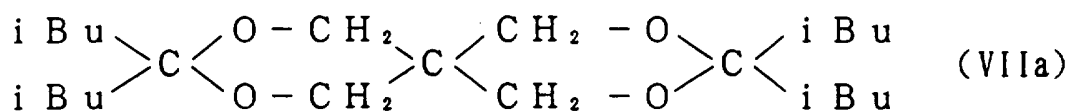
(IVb)



(V)



(VI)



第1の発明に用いられる環状ケタールや環状アセタールは100℃の粘度が1mm²/s以上、100mm²/s以下が好ましく、さらに好ましくは1mm²/s以上、50mm²/s以下、特に好ましくは1mm²/s以上、30mm²/s以下である。

また、第1の発明に用いられる環状ケタールや環状アセタールを冷凍機作動流体の基油に用いる場合は、ハイドロフルオロカーボンとの二相分離温度が低いことが望ましく、10℃以下、好ましくは0℃以下、さらに好ましくは-10℃以下、特に好ましくは-30℃以下であることが望ましい。

第1の発明の環状ケタールや環状アセタールは他の潤滑油と混合して用いることもできる。他の潤滑油としては鉱物油やポリブテン、ポリ α オレフィン、アルキルベンゼン等の炭化水素系合成油、脂肪族ジエステルやネオペンチルポリオールエステル、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、カーボネート、リン酸エステル、シリケートエステル、シリコン油、パーフルオロポリエーテル等があげられ、具体的な例は「新版 潤滑の物理化学」（幸書房）や「潤滑油の基礎と応用」（コロナ社）等に述べられている。

第1の発明の環状ケタールや環状アセタールと他の潤滑油の混合比率は、混合した潤滑油中に環状ケタールや環状アセタールが0.

1重量%以上、好ましくは1.0重量%以上、さらに好ましくは5.0重量%以上、特に好ましくは10重量%以上含まれることが望ましい。含まれる量が0.1重量%より少ないと潤滑性を向上させる効果や、エステルやカーボネート等の加水分解を防止する効果が十分に発揮できない。また第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを冷凍機作動流体の基油に用いる場合は、混合する他の潤滑油はハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れたものが好ましく、ネオペンチルポリオールエステルやポリアルキレングリコール、カーボネート等が好ましい。しかし、第1の発明の環状ケタールや環状アセタールのハイドロフルオロカーボンとの相溶性が十分優れている場合、例えば二相分離温度が -30°C 以下、好ましくは -50°C 以下の場合にはハイドロフルオロカーボンとの相溶性が劣る潤滑油、例えばアルキルベンゼンや鉱物油と二相分離温度が 10°C を超えない範囲で混合することもできる。

第1の発明の環状ケタールや環状アセタールはハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れ、電気絶縁性にも優れるため、ハイドロフルオロカーボンとの混合物として冷凍機作動流体に用いることができる。また、電気絶縁性に優れるため電気絶縁油に用いることができる。また、分子内に環構造を持つことから、トラクションオイルに用いることができる。また、潤滑性や耐熱性に優れることからエンジン油やタービン油、ギヤ油、作動油、軸受油、金属加工油、圧縮機油、グリース基油等に用いることができる。また、潤滑性に優れるため、低硫黄軽油の添加剤として用いることができる。また、さらに分子内に酸素原子を多く含むため、オクタン価ブスターのような燃料油添加剤として用いることができる。

第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを冷凍機作動流体に

用いる場合、本発明の冷凍機作動流体組成物中のハイドロフルオロカーボンと本発明に用いる環状ケタールや環状アセタールを含む冷凍機油との混合比率は、通常ハイドロフルオロカーボン／冷凍機油 = 50 / 1 ~ 1 / 20 (重量比)、好ましくは 10 / 1 ~ 1 / 5 (重量比) である。ハイドロフルオロカーボン／冷凍機油 = 50 / 1 よりハイドロフルオロカーボンの比率が高くなると、ハイドロフルオロカーボン-冷凍機油混合溶液の粘度が低くなり潤滑性が悪くなる可能性があり好ましくない。また、ハイドロフルオロカーボン／冷凍機油 = 1 / 20 よりハイドロフルオロカーボンの比率が低くなると、冷凍能力が不足する可能性があり好ましくない。

第1の発明に用いられるハイドロフルオロカーボンとはジフルオロメタン (HFC 32)、1,1-ジフルオロエタン (HFC 152a)、1,1,1-トリフルオロエタン (HFC 143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC 134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC 134)、ペンタフルオロエタン (HFC 125) 等であり、特に1,1,1,2-テトラフルオロエタン、ジフルオロメタン、ペンタフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタンが好ましい。これらのハイドロフルオロカーボンは単独で用いても良いし、2種類あるいは3種類以上のハイドロフルオロカーボンを混合して用いても良い。

第1の発明の環状ケタールや環状アセタールには、必要に応じて通常使用される酸化防止剤、極圧剤、油性向上剤、消泡剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、防錆剤、抗乳化剤等の潤滑油添加剤を添加することもできる。例えば、酸化防止剤として使用可能なものは、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)等である。

ール)等のフェノール系酸化防止剤や、p, p-ジオクチルフェニルアミン、モノオクチルジフェニルアミン、フェノチアジン、3,7-ジオクチルフェノチアジン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、アルキルフェニル-1-ナフチルアミン、アルキルフェニル-2-ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤や、アルキルジサルファイド、チオジプロピオン酸エステル、ベンゾチアゾール等の硫黄系酸化防止剤や、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛などである。その添加量は第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを含む潤滑油に対し0.05~2.0重量%である。

極圧剤、油性向上剤として使用可能なものは、例えばジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛などの亜鉛化合物や、チオジプロピオン酸エステル、ジアルキルサルファイド、ジベンジルサルファイド、ジアルキルポリサルファイド、アルキルメルカプタン、ジベンゾチオフェン、2,2'-ジチオビス(ベンゾチアゾール)等の硫黄化合物、トリアリールフォスフェートやトリアリールフォスファイト、トリアルキルフォスファイトやトリアルキルフォスフェート等の燐化合物、塩素化パラフィン等の塩素化合物、モリブデンジチオカーバメイト、モリブデンジチオフォスフェート、二硫化モリブデン等のモリブデン化合物、パーフルオロアルキルポリエーテルや、三沸化塩化エチレン重合体、フッ化黒鉛などのフッ素化合物、脂肪酸変性シリコンなどのケイ素化合物、グラファイト等である。その添加量は第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを含む潤滑油に対し0.05~10重量%である。

消泡剤としての使用されるものは、ジメチルポリシロキサン等のシリコン油やジエチルシリケート等のオルガノシリケート類等で

ある。その添加量は第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを含む潤滑油に対し0.0005～1重量%である。

清浄分散剤として使用されるものは、スルフォネート、フェネート、サリシレート、フォスフォネート、ポリブテニルコハク酸イミド、ポリブテニルコハク酸エステル等である。その添加量は第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを含む潤滑油に対し0.05～10重量%である。

第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを冷凍機作動流体に用いる場合は、添加剤として金属表面を保護するためのベンゾトリアゾール及び／又はベンゾトリアゾール誘導体を添加したり、潤滑性を向上させるためのトリアリールフォスフェート及び／又はトリアリールフォスファイトを添加したり、熱安定性を向上させるためのラジカルトラップ能を有するフェノール系化合物やキレート能を有する金属不活性剤を添加することが有効である。

第1の発明に用いられるトリアリールフォスフェートやトリアリールフォスファイトは、炭素数18～70のものであり、さらに好ましくは炭素数18～50のものである。具体的には、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート、トリス(トリプロモフェニル)フォスフェート、トリス(ジプロモフェニル)フォスフェート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、トリノニルフェニルフォスフェート等のトリアリールフォスフェートや、トリフェニルフォスファイト、トリクレジルフォスファイト、トリキシレニルフォスファイト、クレジルジフェニルフォスファイト、キシレニルジフェニルフォスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル

）フォスファイト、トリノニルフェニルフォスファイト、トリス（トリブロモフェニル）フォスファイト、トリス（ジブロモフェニル）フォスファイト等のトリアリールフォスファイトが挙げられ、好ましいのはトリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、トリフェニルフォスファイト、トリクレジルフォスファイト、トリキシレニルフォスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイトである。トリアリールフォスフェート及び／又はトリアリールフォスファイトの添加量は、第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを含む潤滑油に対し、通常0.1～5.0重量%であり、好ましくは0.5～2.0重量%である。

第1の発明に用いられるベンゾトリアゾール及び／又はベンゾトリアゾール誘導体の添加量は、本発明の環状ケタールや環状アセタールを含む潤滑油に対し、通常0.001～0.1重量%であり、好ましくは0.003～0.03重量%である。また、本発明に用いられるベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体は炭素数6～50のものであり、好ましくは6～30のものである。具体的には、ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチルベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチル-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾト

リアゾール、2-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタリミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられ、好ましくはベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール等である。

第1の発明に用いられる金属不活性剤の添加量は、本発明の環状ケタールや環状アセタールを含む潤滑油に対し、通常0.001~2.0重量%であり、好ましくは0.003~0.5重量%である。本発明に用いられる金属不活性剤はキレート能を持つものが好ましく、炭素数が5~50のものであり、好ましくは5~20である。具体的には、N,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノプロパン、N-サリチリデン-N'-ジメチル-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ジサリチリデンヒドラジン、N,N'-ビス(α ,5-ジメチルサリチリデン)-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ビス(α ,5-ジメチルサリチリデン)-1,3-プロパンジアミン、N,N'-ビス(α ,5-ジメチルサリチリデン)-1,6-ヘキサンジアミン、N,N'-ビス(α ,5-ジメチルサリチリデン)-1,10-デカンジアミン、N,N'-ビス(α ,5-ジメチルサリチリデン)エチレンテトラミン、サリチルアルドキシム、2-ヒドロキシ-5-メチルアセトフェノキシム、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-2-エチルヘキシル、マロン酸ジメ

チル、マロン酸ジエチル、マロン酸 2-エチルヘキシル、アントラニル酸、ニトリロ三酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、エチレンジアミン、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、アリザリン、キニザリン、メルカプトベンゾチアゾール等が挙げられ、好ましくはN,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノプロパン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、アリザリン、キニザリン等である。

第1の発明に用いられるラジカルトラップ能を有するフェノール系化合物の添加量は、本発明の環状ケタールや環状アセタールを含む潤滑油に対し、通常0.05~2.0重量%であり、好ましくは0.05~0.5重量%である。本発明に用いられるフェノール系化合物は、炭素数が6~100のものであり、好ましくは10~80のものである。具体的には、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、2,4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(α -メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチル-ジフェニルメタン、2,2'-イ

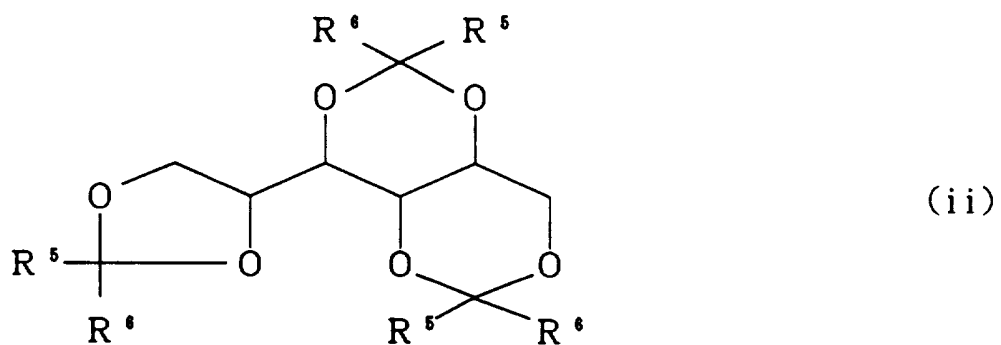
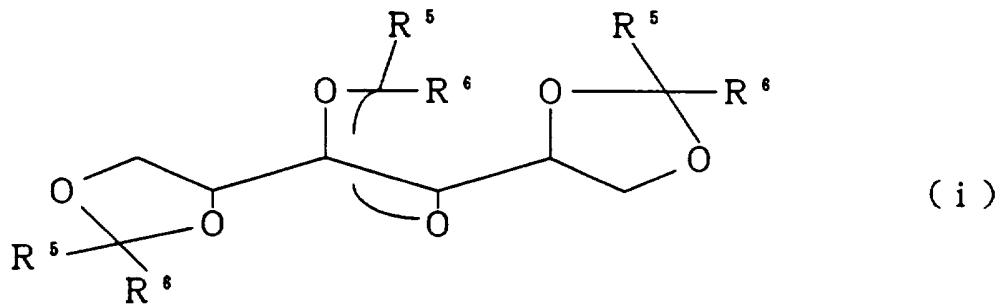
ソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、ビス〔3,3-ビス
 - (4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル)ブチリックアシッ
 ドグリコールエステル、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブ
 チル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、1,1'-ビス
 (4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキササン、2,5-ジ-t-アミ
 ルヒドロキノン、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、1,4-ジヒ
 ドロキシアントラキノン、3-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソ
 ール、2-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2,4-ジベン
 ゾイルレゾルシノール、4-t-ブチルカテコール、2,6-ジ-t
 -ブチル-4-エチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-メトキシ
 ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒ
 ドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシ
 ベンゾフェノン、 α -トコフェロール、ビス〔2-(2-ヒドロキシ
 -5-メチル-3-t-ブチルベンジル)-4-メチル-6-t-
 ブチルフェニル〕テレフタレート、トリエチレングリコール-ビス
 〔3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ
 ピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ
 -t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、3,9
 -ビス〔2-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニ
 ル)プロピオニロキシ〕-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テ
 トラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン等が挙げられ、好ましくは、
 2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メ
 チルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノ
 ール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェ
 ノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェ
 ノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェ

ノール)、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、ビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-t-ブチルベンジル)-4-メチル-6-t-ブチルフェニル〕テレフタレート、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサシジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等である。

また、有機錫化合物、ホウ素化合物等のフロン冷媒を安定させる添加剤を加えてもよい。その添加量は第1の発明の環状ケタールや環状アセタールを含む潤滑油に対し0.001~10重量%である。

次に、第2の発明について説明する。

第1の発明における環状ケタールおよび環状アセタールのうち、式(IIIa)、式(IIIb)で示される化合物は新規な化合物であり、これらの化合物を包含する環状アセタール類(一般式(i)又は(ii)に示される化合物)に関する発明を第2の発明として以下に説明する。第2の発明においては、第1の発明でいう環状ケタール、環状アセタールをまとめて「環状アセタール類」と表示した。



(式中、 R^5 は水素原子を示し、その場合、 R^6 は炭素数 3 の分岐アルキル基、又は炭素数 4 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。あるいは R^5 は炭素数 1 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示し、その場合、 R^6 は炭素数 2 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。)

一般式 (i) または (ii) に示される化合物において、6 価アルコール残基を与える 6 価アルコールとしては、具体的には以下に示すような 6 価アルコールが例示される。すなわち、ヘキソースの還元で得られるヘキシトールであるソルビトール、マンニトール、ガラクトチトール、イディトール、タリトール、アリトール等である。

このうち、入手性や価格の点からソルビトールが最も好ましい。

一般式 (i) または (ii) において、 R^5 が水素原子の場合、 R^6 は炭素数 3 の分岐アルキル基、又は炭素数 4 ~ 21 の直鎖もしくは

は分岐のアルキル基であり、好ましくは炭素数3の分岐飽和アルキル基又は炭素数4～12の直鎖もしくは分岐の飽和アルキル基であり、より好ましくは炭素数3～12の分岐の飽和アルキル基である。

R⁶で示される炭素数3の分岐アルキル基とは、具体的にはイソプロピル基である。

また、炭素数4～21の直鎖もしくは分岐のアルキル基としては具体的には以下のものが挙げられる。

すなわち、直鎖のアルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、ノナデシル基、ヘンエイコシル基等が挙げられる。

α -メチル分岐のアルキル基としては、1-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、1-メチルオクチル基、1-メチルノニル基、1-メチルデシル基、1-メチルウンデシル基、1-メチルオクタデシル基等が挙げられる。

α -分岐のアルキル基としては1-エチルプロピル基、1-エチルブチル基、1-エチルペンチル基、1-プロピルブチル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、1-ペンチルヘキシル基、1-ヘキシルヘプチル基、1-オクチルノニル基、1-ヘキシルウンデシル基、1-デシルウンデシル基等が挙げられる。

α -分岐と α -分岐以外にさらに1個以上の分岐が存在するような α -多分岐のアルキル基としては、1,2-ジメチルプロピル基、

1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、ジイソプロピルメチル基、1,4-ジメチルペンチル基、1-イソプロピルブチル基、1,3,3-トリメチルブチル基、1,5-ジメチルヘキシル基、1-エチル-2-メチルペンチル基、1-ブチル-2-メチルプロピル基、1-エチル-3-メチルペンチル基、ジイソブチルメチル基、1,5,9-トリメチルデシル基等が挙げられる。

β -分岐のアルキル基としては、2-メチルプロピル基、2-メチルブチル基、2-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、2-メチルヘブチル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルペンチル基等が挙げられる。

β -分岐と α -分岐および β -分岐以外にさらに1個以上の分岐が存在するような β -多分岐のアルキル基としては、2,3-ジメチルブチル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、2-イソプロピル-5-メチルヘキシル基等が挙げられる。

α -分岐および β -分岐以外に1個以上の分岐が存在するようなその他の分岐のアルキル基としては、3-メチルブチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、イソデシル基、3,7-ジメチルオクチル基、イソヘプタデシル基等が挙げられる。

α -位に水素原子が存在せず、 α -位が3級炭素を持ったようなアルキル基としては、1,1-ジメチルエチル基、1-メチルシクロプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルシクロブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1

ーメチルシクロペンチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1-メチル-1-エチルブチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジエチルブチル基等が挙げられる。

β -位に水素原子が存在せず、 β -位が3級炭素を持ったようなアルキル基としては、2,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルブチル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1-エチル-2,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチル-2-イソプロピルブチル基等が挙げられる。

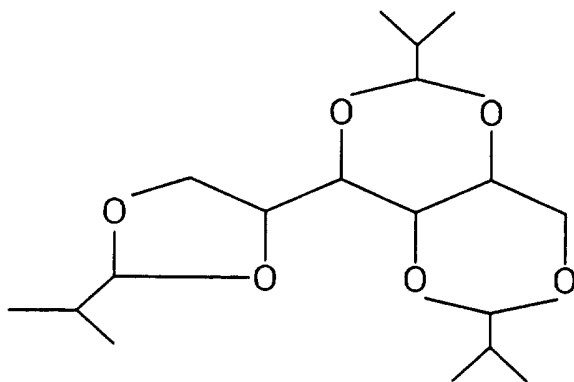
α -位、 β -位共に水素原子が存在せず α -位、 β -位が共に3級炭素を持ったようなアルキル基としては、1,1,2,2-テトラメチルプロピル基、1,1,2,2-テトラメチルブチル基、1,1,2,2-テトラメチルヘキシル基等が挙げられる。

また、一般式(i)または(ii)において、 R^5 が炭素数1~21の直鎖もしくは分岐のアルキル基である場合、 R^6 は炭素数2~21の直鎖もしくは分岐のアルキル基となる。好ましくは、 R^5 が炭素数1~12の直鎖もしくは分岐の飽和アルキル基である場合であり、その場合、 R^6 が炭素数2~12の直鎖もしくは分岐の飽和アルキル基であることが好ましい。

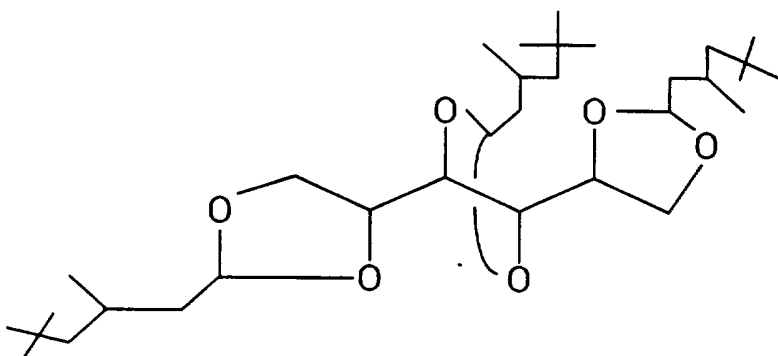
上記の場合、 R^5 で示される炭素数1~21の直鎖もしくは分岐のアルキル基としては、具体的には前述した炭素数4~21の直鎖もしくは分岐のアルキル基の具体例に加えて、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

そして、 R^6 で示される炭素数2~21の直鎖もしくは分岐のアルキル基としては、具体的には前述した炭素数4~21の直鎖もしくは分岐のアルキル基の具体例に加えてエチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

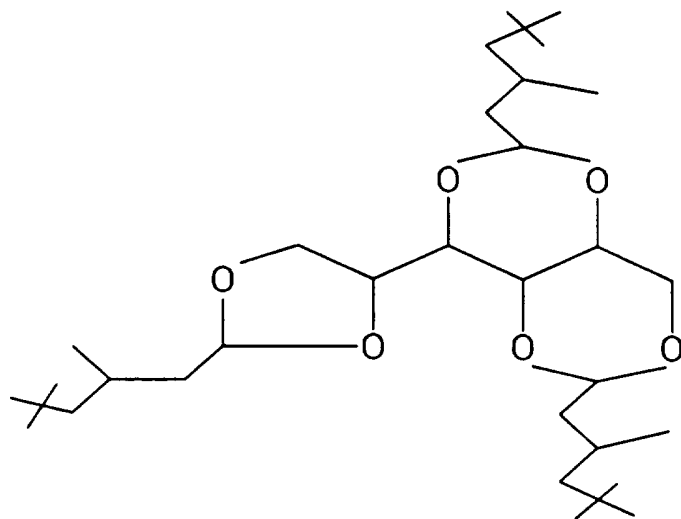
(2) 1.3:2.4:5.6-トリ-0-(2-メチルプロピリデン)ソルビトール



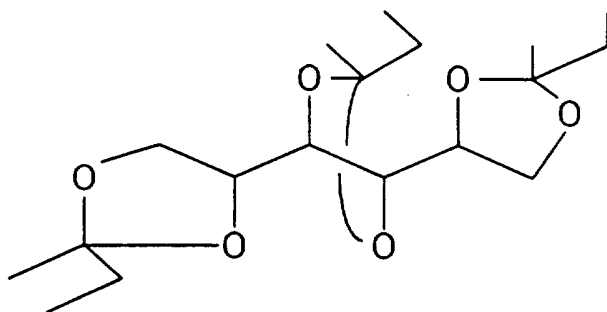
(3) 1.2:3.4:5.6-トリ-0-(3,5,5-トリメチルヘキシリデン)ソルビトール



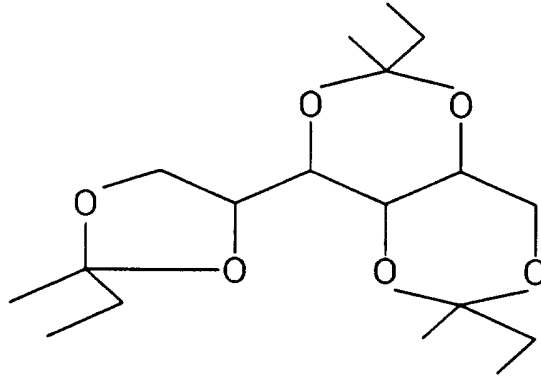
(4) 1,3:2,4:5,6-トリ-O-(3,5,5-トリメチルヘキシリデン)ソルビトール



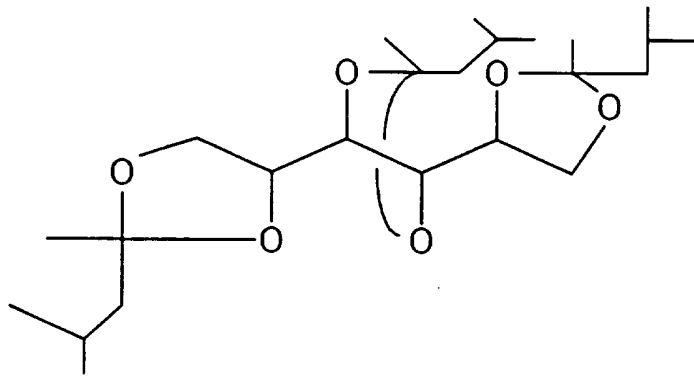
(5) 1,2:3,4:5,6-トリ-O-(1-メチルプロピリデン)ソルビトール



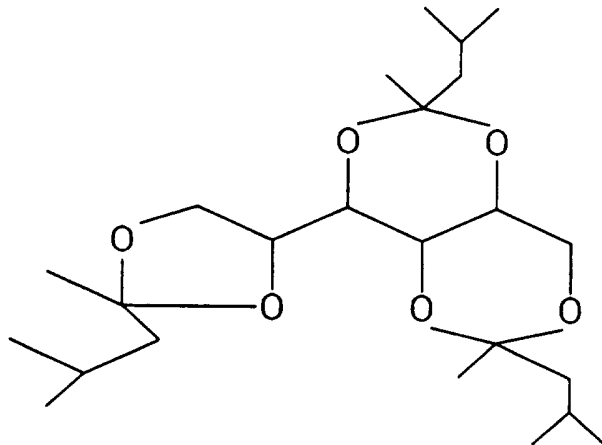
(6) 1.3:2.4:5.6-トリ-0-(1-メチルプロピリデン)ソルビトール



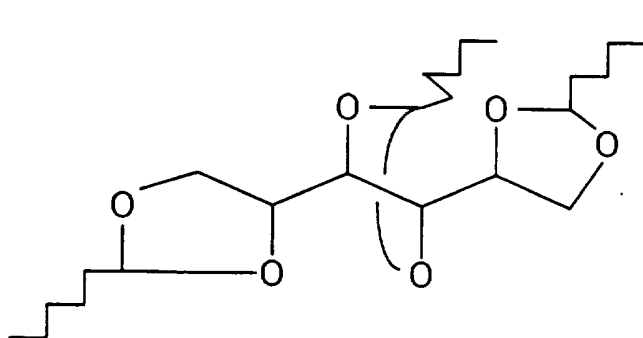
(7) 1.2:3.4:5.6-トリ-0-(1,3-ジメチルブチリデン)ソルビトール



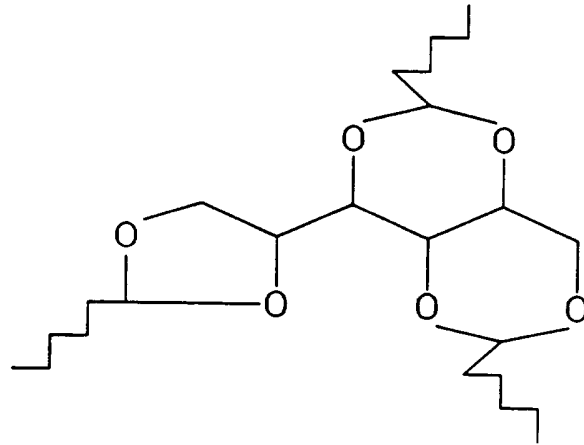
(8) 1,3:2,4:5,6-トリ-O-(1,3-ジメチルブチリデン)ソルビトール



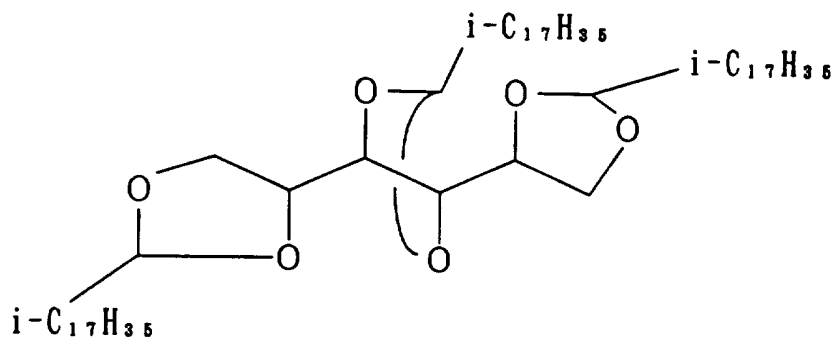
(9) 1,2:3,4:5,6-トリ-O-(ヘキシリデン)ソルビトール



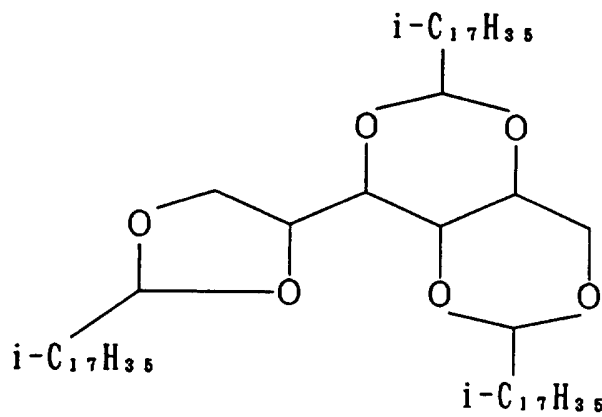
(10) 1.3:2.4:5.6-トリ-0-(ヘキシリデン)ソルビトール



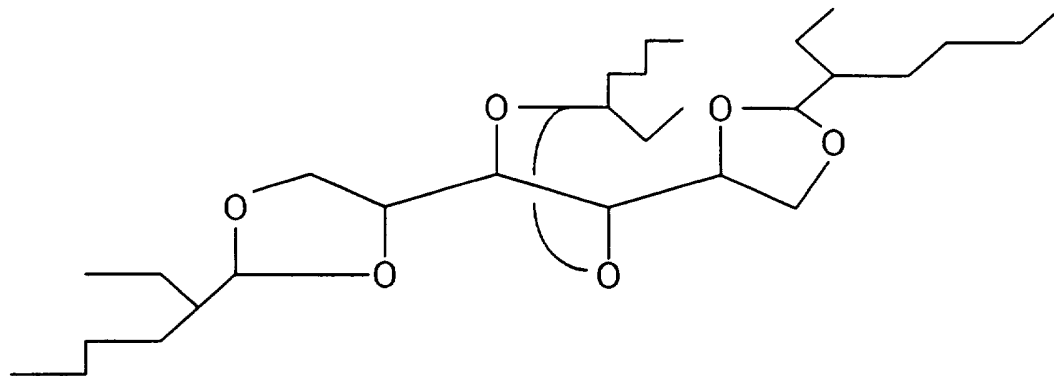
(11) 1.2:3.4:5.6-トリ-0-(イソオクタデシリデン)ソルビトール



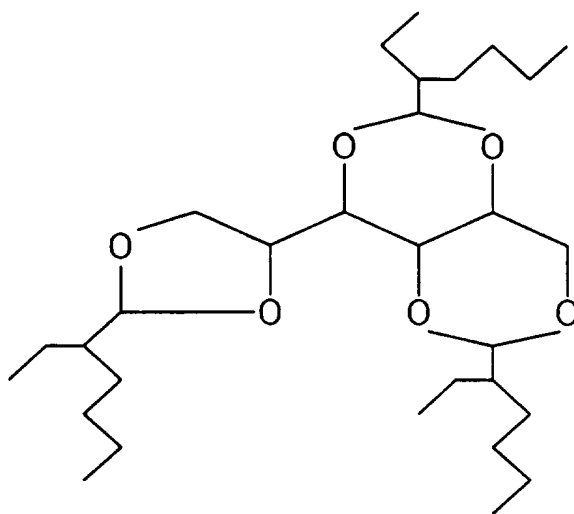
(12) 1.3:2.4:5.6-トリ-0-(イソオクタデシリデン)ソルビトール



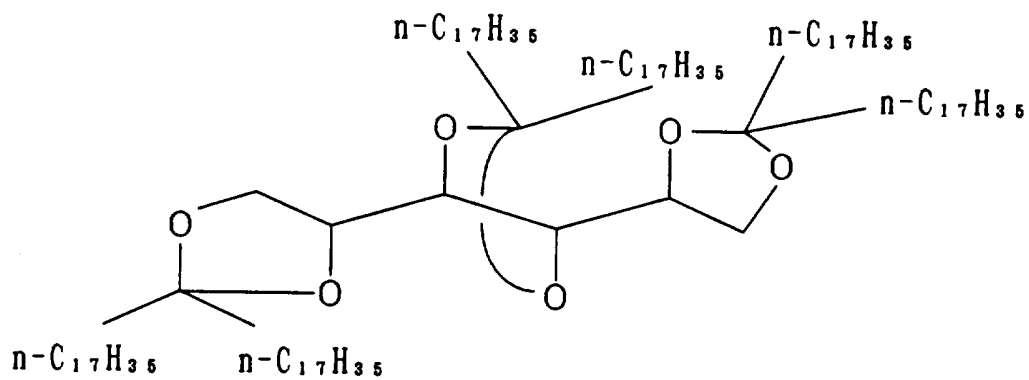
(13) 1.2:3.4:5.6-トリ-O-(2-エチルヘキシリデン)ソルビトール



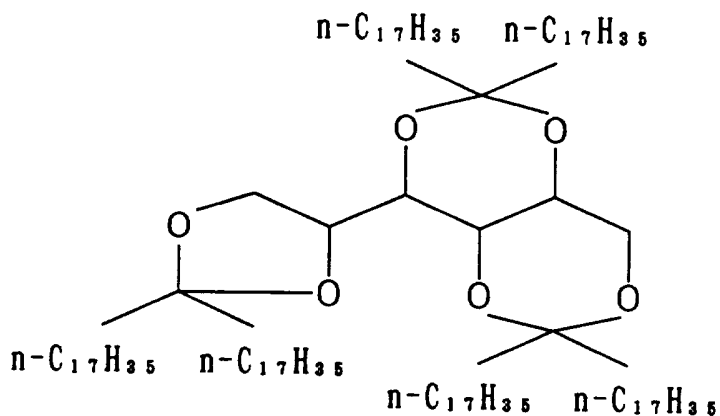
(14) 1.3:2.4:5.6-トリ-O-(2-エチルヘキシリデン)ソルビトール



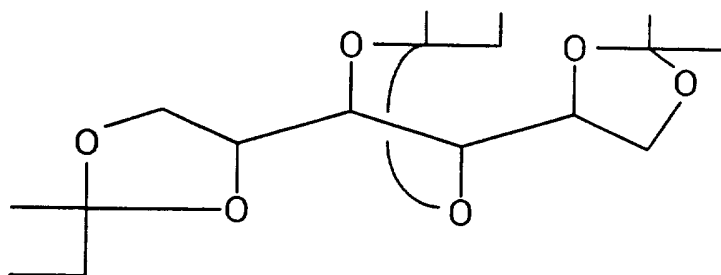
(15) 1.2:3.4:5.6-トリ-0-(1-ヘプタデシルオクタデシリデン)ソルビトール



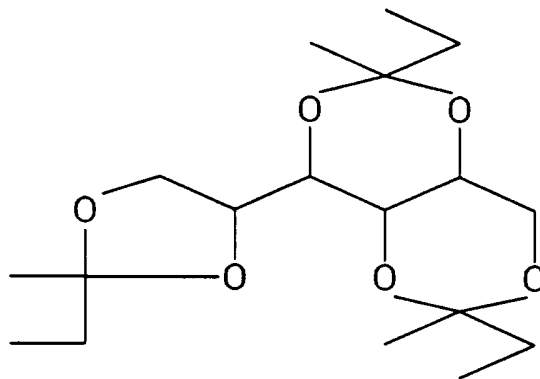
(16) 1.3:2.4:5.6-トリ-0-(1-ヘプタデシルオクタデシリデン)ソルビトール



(17) 1.2:3.4:5.6-トリ-0-(1-メチルプロピリデン)マンニトール



(18) 1.3:2.4:5.6-トリ-O-(1-メチルプロピリデン)マソニトール

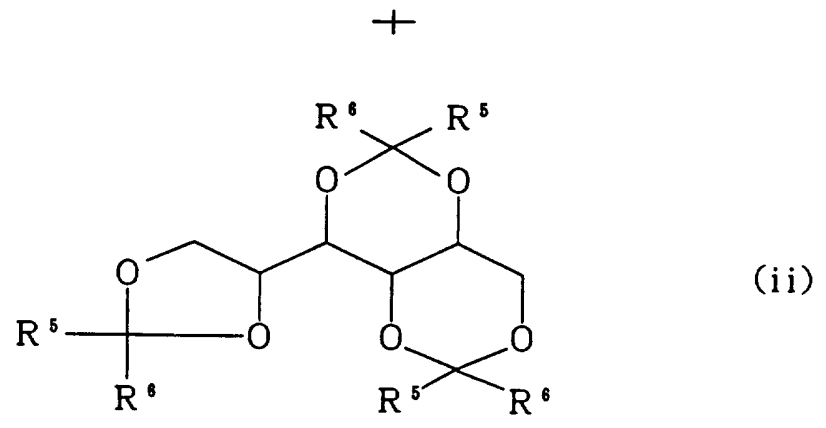
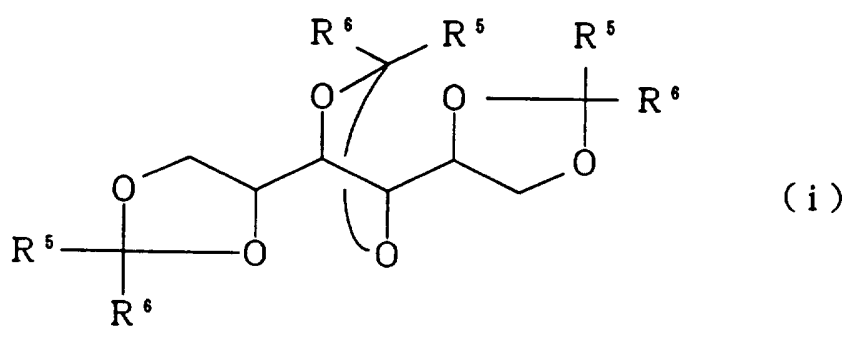
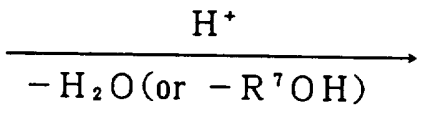
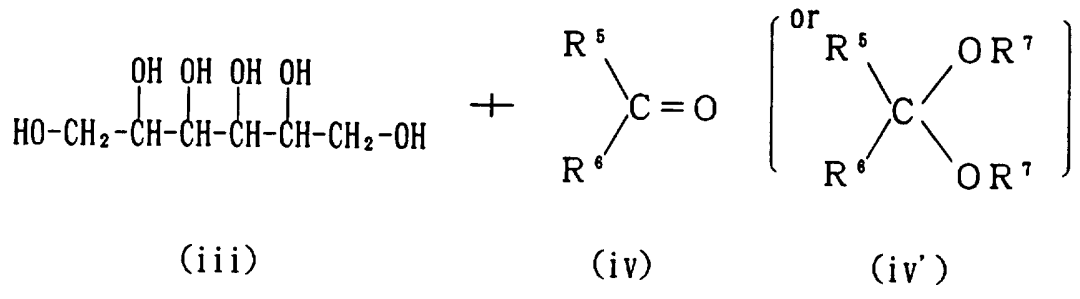


以上の環状アセタール類は、第2の発明の製造方法により、好適に製造することができるが、それに限定されるものではない。

また、第2の発明の環状アセタール類は、極性油、有機溶剤、潤滑剤、合成潤滑油、冷凍機油等として、又界面活性剤、有機溶剤、極性油、合成潤滑油、冷凍機油等の製造中間体として有用である。

次に、第2の発明の環状アセタール類の製造方法について説明する。

本発明の製造方法は、6価アルコールとカルボニル化合物（ケトン又はアルデヒド）またはその反応性誘導体（ケタールあるいはアセタール）を酸触媒下に反応させることを特徴とするものである。当該反応の反応式を示すと次のようになる。



(式中、 R^5 と R^6 は上記と同じ意味を示す。また、 R^7 は炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。)

すなわち、式 (iii) で表されるソルビトールやマンニトール等の 6 価アルコールと一般式 (iv) で表されるケトンやアルデヒドのようなカルボニル化合物、或いはその反応性誘導体から酸触媒を用いて脱水反応、或いは脱アルコール反応をすることによって、一般式 (i) または (ii) の環状アセタール類が得られる。ケトンを用いた場合には、主に一般式 (i) が得られ、アルデヒドを用いた場合には、一般式 (i) と (ii) の混合物で得られる。アルデヒドの中でも α -分岐アルキルのものは一般式 (i) の含量が多くなる。また、短時間の反応では一般式 (ii) の含量が多くなる。

用いられる 6 価アルコールとしては、前記の式 (iii) で示されるものが挙げられ、具体的にはヘキソースの還元で得られるヘキシトールであるソルビトール、マンニトール、ガラクトール、イディトール、タリトール、アリトール等が挙げられる。このうち、入手性や価格の点からソルビトールが最も好ましい。

第 2 の発明の方法に用いられるカルボニル化合物にはケトン及びアルデヒドがあるが、このうちケトンは、脂肪酸の高温脱炭酸二量化反応やオレフィンの触媒酸化反応（ワッカー法）や第 2 級アルコールの酸化、脱水素やシクロアルカンの酸化等によって容易に得られる。ワッカー法の場合、得られるケトンは分布を持つが精密蒸留により単品に分離精製することができる。ケトンの具体例を挙げると以下のようなになるが必ずしもこれらに限定されるものではない。

例えば、メチルアルキルケトンとしてメチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルヘプチルケトン、メチルオクチルケト

ン、メチルノニルケトン、メチルウンデシルケトン、メチルヘプタデシルケトン等が挙げられる。

ジアルキルケトンとして、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、エチルペンチルケトン、エチルヘキシルケトン、ジブチルケトン、ジペンチルケトン、ジヘキシルケトン、ジウンデシルケトン、ジヘプタデシルケトン等が挙げられる。

多分岐ケトンとして、メチルイソプロピルケトン、メチル-sec-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソプロピルケトン、メチル-tert-ブチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルイソアミルケトン、イソプロピルプロピルケトン、メチルネオペンチルケトン、エチル-tert-ブチルケトン、6-メチル-2-ヘプタノン、4-メチル-3-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、6,10-ジメチル-2-ウンデカノン等が挙げられる。

また、用いられるアルデヒドは、例えば脂肪アルコールの脱水素反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応（オキシ法）、脂肪酸クロライドのローゼムント還元や脂肪酸よりの直接水添等によって容易に得られる。オキシ法の場合、直鎖体と分岐体が生成するが精密蒸留により単品に分離精製することができる。当該アルキルアルデヒドの具体例を挙げると以下のようなになるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

例えば、直鎖アルキルアルデヒドとして、バレルアルデヒド、カプロアルデヒド、ヘプタナール、オクタナール、デシルアルデヒド、ドデカナール、テトラデカナール、オクタデカナール、ベヘニンアルデヒド等が挙げられる。

α -分岐アルキルアルデヒドとして、イソブチルアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、2-メチルペンタナール、2-エチルブタナール、2-メチルヘキサナール、2-エチルペンタナール、2-メチルヘプタナール、2-エチルヘキサナール、2-プロピルペンタナール等が挙げられる。

α -分岐で α -分岐以外にさらに1個以上の分岐が存在するような α -多分岐のアルキル基としては、2,3-ジメチルブタナール、2,4,4-トリメチルペンタナール、2-イソプロピル-5-メチルヘキサナール等が挙げられる。

α -分岐以外に1個以上の分岐が存在するような、その他の分岐アルキルアルデヒドとしては、イソバレルアルデヒド、3-メチルペンタナール、4-メチルペンタナール、3,3-ジメチルブタナール、3-メチルヘキサナール、4-メチルヘキサナール、5-メチルヘキサナール、3,5,5-トリメチルヘキサナール、イソデシルアルデヒド、3,7-ジメチルオクタナール、イソオクタデカナール等が挙げられる。

また、第2の発明に用いられるカルボニル化合物の反応性誘導体としては、上記に述べたケトン、アルデヒドと炭素数1~6の低級アルコールから酸触媒によって容易に合成される一般式(iv')で示されるケタールと、アセタールがある。R⁷残基を与える、炭素数1~6の低級アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ネオペンチルアルコール、1-メチルブタノール、1,1-ジメチルプロパノール、1-エチルプロパノール、ヘキサノール、イソヘキサノール、2-エチルブタノール、1

ーメチルアミルアルコール、1,3-ジメチルブタノール、1-エチルブタノール等が挙げられる。

第2の発明において、式(iii)で示される6価アルコールとケトンとの反応はケタール化反応であり、式(iii)で示される6価アルコールに対するケトンのモル比は1.5~15、好ましくは2.7~7.5である。この反応は、触媒としてパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸などの酸触媒を式(iii)で示される6価アルコールに対して0.1~10モル%、好ましくは1.0~5モル%用いて行う。

この反応は無溶媒あるいはキシレン、トルエン、ベンゼン、オクタン、イソオクタン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、リグロイン、石油エーテルなどの不活性溶媒中あるいはこれらの混合溶媒中で、使用するケトンの沸点にもよるが30~130℃、好ましくは60~100℃の温度にて生成する水を除去しながら行うのが好ましい。温度がこれらの範囲であると、反応が好適に進行し、副反応による着色も少ない傾向があるからである。また窒素流通条件下、窒素雰囲気下及び乾燥空気雰囲気下のいずれでもよい。反応時間は種々の条件によって変わりうるが通常5~200時間が好ましい。得られた環状ケタール(i)または(ii)は中和したのち濾過、洗浄等の前処理を行ったのち、吸着処理、晶析、蒸留などの操作によって精製することができる。

また、式(iii)で示される6価アルコールとアルデヒドとの反応はアセタール化反応であり、式(iii)で示される6価アルコールに対するアルデヒドのモル比は1.5~6好ましくは2.7~3.8である。この反応は触媒としてパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸などの酸触媒を式(iii)で示される6価アルコール

に対して0.01～5モル%、好ましくは0.1～2モル%用いて行う。

この反応は無溶媒あるいはキシレン、トルエン、ベンゼン、オクタン、イソオクタン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、ブタン、リグロイン、石油エーテルなどの不活性溶媒あるいはこれらの混合溶媒中で、使用するアルデヒドの沸点にもよるが20～130℃、好ましくは40～100℃の温度にて生成する水を除去しながら行うのが好ましい。温度がこれらの範囲であると、反応が好適に進行し、副反応による着色も少ない傾向があるからである。また、窒素流通条件下、窒素雰囲気下及び乾燥空気雰囲気下のいずれでもよい。反応時間は、種々の条件によって変わりうるが通常1～30時間が好ましい。得られた環状アセタール(i)または(ii)は中和したのち濾過、洗浄等の前処理を行ったのち、吸着処理、晶析、蒸留などの操作によって精製できる。

また、式(iii)で示される6価アルコールとケトンの反応性誘導体であるケタール(iv')との反応はトランスケタール化反応であって、式(iii)で示される6価アルコールに対するケタール(iv')のモル比は1.5～15、好ましくは2.7～7.5である。この反応は触媒としてパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸などの酸触媒を式(iii)で示される6価アルコールに対して0.1～10モル%、好ましくは1.0～5モル%用いて行う。

この反応は無溶媒あるいはキシレン、トルエン、ベンゼン、オクタン、イソオクタン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、リグロイン、石油エーテルなどの不活性溶媒中あるいはこれらの混合溶媒中で、使用するケタール(iv')及び生成する低級アルコールの沸点にもよるが40～150℃、好ましくは70～130

℃の温度にて生成する低級アルコールを除去しながら行うのが好ましい。温度がこれらの範囲であると、反応が好適に進行し、副反応による着色も少ない傾向があるからである。また窒素流通条件下、窒素雰囲気下及び乾燥空気雰囲気下のいずれでもよい。反応時間は、種々の条件によって変わりうるが通常5～200時間が好ましい。得られた環状ケタール(i)または(ii)は中和したのち濾過、洗浄等の前処理を行ったのち、吸着処理、晶析、蒸留などの操作によって精製することができる。

また、式(iii)で示される6価アルコールとアルデヒドの反応性誘導体であるアセタール(iv')との反応はトランスアセタール化反応であって、式(iii)で示される6価アルコールに対するアセタール(iv')のモル比は1.5～6、好ましくは2.7～3.8である。この反応は触媒としてパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸などの酸触媒を式(iii)で示される6価アルコールに対して0.01～5モル%、好ましくは0.1～2モル%用いて行う。

この反応は無溶媒あるいはキシレン、トルエン、ベンゼン、オクタン、イソオクタン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、ブタン、リグロイン、石油エーテルなどの不活性溶媒あるいはこれらの混合溶媒中で、使用するアセタール(iv')及び生成する低級アルコールの沸点にもよるが20～150℃、好ましくは50～130℃の温度にて生成する低級アルコールを除去しながら行うのが好ましい。温度がこれらの範囲であると、反応が好適に進行し、副反応による着色も少ない傾向があるからである。また窒素流通条件下、窒素雰囲気下及び乾燥空気雰囲気下のいずれでもよい。反応時間は、種々の条件によって変わりうるが通常1～30時間が好ましい。得られた環状アセタール(i)または(ii)は中和したの

ち濾過、洗浄等の前処理を行ったのち、吸着処理、晶析、蒸留などの操作によって精製できる。

第2の発明の製造方法では、前述のように、アルデヒドを用いた場合には、一般式(i)と(ii)の混合物が得られるが、両者を単離する方法としては、通常の有機化合物の分離精製手段に従って行えばよく、例えば精密蒸留、カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、分別晶析、分取HPLC(液体クロマトグラフィー)、分取ガスクロマトグラフィーによる単離等を行えばよい。但し、両者は、物性等が近似しているため、両者を分離することなく、そのまま合成潤滑油、冷凍機油等として使用することができる。

第2の発明の製造方法によると、簡単な方法により高収率で前述の環状アセタール類を得ることができる。

以下、本発明の製造例、実施例、合成例、及び試験例を説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。なお、製造例および実施例は第1の発明に関するものであり、合成例および試験例は第2の発明に関するものである。

製造例1

3リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。D-ソルビトール336.8g(1.85mol)、メチルエチルケトン800.0g(11.1mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物17.6g(0.092mol)、及びヘキサン200mlを前記フラスコに取った。窒素雰囲気下常圧で69~79℃で8時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60℃に冷却し、炭酸ナトリウム19.6g(0.185mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量)を加えて中和し、60℃で30分間攪拌した。水200gを加えて、60℃

で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水200gで洗浄し、ヘキサン及び過剰のメチルエチルケトンを用いて減圧下で除去した。さらに減圧蒸留し、環状ケタールA₁(水酸基価12.9mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度97.3%)を得た。そして、さらに環状ケタールA₁の一部をカラムクロマトグラフィーにより精製して、環状ケタールA₂(水酸基価0.0mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度99.8%)を得た。

製造例 2

3リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、塩化カルシウム管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。D-ソルビトール450.0g(2.47mol)、イソブチルアルデヒド588.0g(8.15mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物4.7g(0.025mol)、及び沸点が30~60℃の石油エーテル400mlを前記フラスコに取った。乾燥空気雰囲気下常圧で40~65℃で15時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60℃に冷却し、炭酸ナトリウム5.24g(0.049mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量)を加えて中和し、60℃で30分間攪拌した。水100gを加えて、60℃で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水100gで洗浄し、石油エーテル及び過剰のイソブチルアルデヒドを用いて減圧下で除去し、さらに減圧蒸留して、環状アセタールB(水酸基価6.0mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度99.0%)を得た。

製造例 3

3リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、塩化カルシウム

管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。D-ソルビトール450.0g(2.47mol)、n-ブチルアルデヒド588.0g(8.15mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物4.7g(0.025mol)、及びヘキサン400mlを前記フラスコに取った。乾燥空気雰囲気下常圧で62~83℃で5時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60℃に冷却し、炭酸ナトリウム5.24g(0.049mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量)を加えて中和し、60℃で30分間攪拌した。水100gを加えて、60℃で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水100gで洗浄し、ヘキサン及び過剰のn-ブチルアルデヒドをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去し、さらに減圧蒸留して、環状アセタールC₁(水酸基価13.1mgKOH/g, ガスクロマトグラフィー純度97.8%)を得た。そして、さらに環状アセタールC₁の一部をカラムクロマトグラフィーにより精製して、環状アセタールC₂(水酸基価4.1mgKOH/g, ガスクロマトグラフィー純度99.3%)を得た。

製造例4

3リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、塩化カルシウム管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。D-ソルビトール363.8g(2.00mol)、メチルイソブチルケトン1200g(12.0mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物18.99g(0.100mol)、及びヘキサン300mlを前記フラスコに取った。乾燥空気雰囲気下常圧で93~98℃で23時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60℃に冷却し、炭酸ナトリウム21.16g(0.200mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量)を加えて中和し、60℃で30分間攪拌した。水200gを

加えて、60℃で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水200gで洗浄し、ヘキサン及び過剰のメチルイソブチルケトンを用いて減圧下で除去し、さらに低沸点分を減圧蒸留により除去した。得られた粗ケタール657.6gを活性白土を通した濾過を行い、環状ケタールD₁(水酸基価34.3mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度93.1%)を得た。さらに、環状ケタールD₁の一部をカラムクロマトグラフィーにより精製し、環状ケタールD₂(水酸基価0.0mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度99.6%)を得た。

製造例5

3リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、塩化カルシウム管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。D-ソルビトール170.8g(0.937mol)、3,5,5-トリメチルヘキサナール400.0g(2.81mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物1.78g(0.0094mol)、及びヘキサン400mlを前記フラスコに取った。乾燥空気雰囲気下常圧で79~81℃で8時間反応を行い水を留去した。反応終了後、70℃に冷却し、炭酸ナトリウム1.99g(0.019mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量)を加えて中和し、70℃で30分間攪拌した。水100gを加えて、60℃で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水100gで洗浄し、ヘキサンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去し、さらに低沸点分を減圧蒸留により除去した。得られた粗アセタール500.9gにヘキサン500mlを加え、活性白土を通して濾過を行った後、ヘキサンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去して、環状アセタールE(水酸基価27.2mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー

—純度 93.2%）を得た。

製造例 6

1リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。ジグリセリン166.0g (1.00mol)、メチルエチルケトン288.0g (4.00mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物3.80g (0.020mol)、及びヘキサン100mlを前記フラスコに取った。窒素雰囲気下常圧で66~81°Cで15時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60°Cに冷却し、炭酸ナトリウム4.24g (0.040mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量)を加えて中和し、60°Cで30分間攪拌した。水100gを加えて、60°Cで30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、水100gで洗浄し、ヘキサン及び過剰のメチルエチルケトンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去し、さらに低沸点分を減圧蒸留により除去した。得られた粗ケタール223.0gに、活性アルミナ0.6gを加え、50°Cで30分間攪拌した。濾過を行った後、環状ケタールF₁ (水酸基価15.7mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度96.7%)を得た。そして、さらに環状ケタールF₁の一部をカラムクロマトグラフィーにより精製して、環状ケタールF₂ (水酸基価0.0mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度99.7%)を得た。

製造例 7

1リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。ジグリセリン100.0g (0.602mol)、メチルイソブチルケトン180.8g (1.81mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物2.29g (

0.012 mol)、及びトルエン300 mlを前記フラスコに取った。窒素雰囲気下常圧で110~119℃で55時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60℃に冷却し、炭酸ナトリウム2.54 g (0.024 mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量)を加えて中和し、60℃で30分間攪拌した。水100 gを加えて、60℃で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水50 gで洗浄し、トルエン及び過剰のメチルイソブチルケトンを用いて減圧下で除去し、さらに減圧蒸留により、環状ケタールG₁ (水酸基価26.2 mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度95.1%)を得た。そして、さらに環状ケタールG₁の一部をカラムクロマトグラフィーにより精製して、環状ケタールG₂ (水酸基価1.6 mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度99.5%)を得た。

製造例 8

3リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、塩化カルシウム管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。ジグリセリン332.4 g (2.00 mol)、ジイソブチルケトン853.4 g (6.00 mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物7.61 g (0.040 mol)、及びヘキサン500 mlを前記フラスコに取った。乾燥空気気流下常圧で96~97℃で123時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60℃に冷却し、炭酸ナトリウム8.48 g (0.080 mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量)を加えて中和し、60℃で30分間攪拌した。水100 gを加えて、60℃で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水100 gで洗浄し、ヘキサンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去し、さらに減圧蒸留により、ジイソブチルケトン

を除去した。得られた粗ケタール 666.7 g に、ヘキサン 400 ml を加え、活性白土を通して濾過を行った後、ヘキサンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去し、環状ケタール H (水酸基価 4.0 mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度 98.0%) を得た。

製造例 9

1 リットルの 4 つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。ジグリセリン 166.0 g (1.00 mol)、3,5,5-トリメチルヘキサナール 289.7 g (2.04 mol)、パラトルエンスルホン酸 1 水和物 1.90 g (0.010 mol)、及びヘキサン 150 ml を前記フラスコに取った。窒素気流下常圧で 75~92°C で 8 時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60°C に冷却し、炭酸ナトリウム 2.12 g (0.020 mol、パラトルエンスルホン酸の 2 倍当量) を加えて中和し、60°C で 30 分間攪拌した。水 100 g を加えて、60°C で 30 分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水 100 g で洗浄し、ヘキサンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去し、さらに低沸点分を減圧蒸留により除去した。得られた粗アセタール 405.5 g に、活性アルミナ 1.2 g を加え、50°C で 30 分間攪拌した。濾過を行った後、環状アセタール I₁ (水酸基価 23.1 mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度 94.3%) を得た。そして、さらに環状アセタール I₁ の一部をカラムクロマトグラフィーにより精製して、環状アセタール I₂ (水酸基価 2.7 mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度 99.1%) を得た。

製造例 10

1 リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。ジグリセリン100.0 g (0.602 mol)、6-ウンデカノン205.0 g (1.20 mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物2.29 g (0.012 mol)、及びトルエン300 mlを前記フラスコに取った。窒素気流下常圧で122~124℃で48時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60℃に冷却し、炭酸ナトリウム2.54 g (0.024 mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量)を加えて中和し、60℃で30分間攪拌した。水100 gを加えて、60℃で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水50 gで洗浄し、トルエンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去し、さらに減圧蒸留を行って、環状ケタールJ₁ (水酸基価13.2 mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度96.5%)を得た。そして、さらに環状ケタールJ₁の一部をカラムクロマトグラフィーにより精製して、環状ケタールJ₂ (水酸基価0.9 mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度99.0%)を得た。

製造例11

1 リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。meso-エリスリトール122.0 g (1.00 mol)、メチルエチルケトン288.0 g (4.00 mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物3.80 g (0.020 mol)、及びヘキサン100 mlを前記フラスコに取った。窒素雰囲気下常圧で63~78℃で15時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60℃に冷却し、炭酸ナトリウム4.24 g (0.040 mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量

)を加えて中和し、60℃で30分間攪拌した。水100gを加えて、60℃で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、水100gで洗浄し、ヘキサン及び過剰のメチルエチルケトンを用いて減圧下で除去し、さらに減圧蒸留を行って、環状ケタールK（水酸基価1.0mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度99.4%）を得た。

製造例12

3リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、塩化カルシウム管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。meso-エリスリトール270.0g（2.21mol）、3,5,5-トリメチルヘキサナール629.0g（4.42mol）、パラトルエンスルホン酸1水和物4.21g（0.022mol）、及びヘキサン600mlを前記フラスコに取った。乾燥空気雰囲気下常圧で76~83℃で7時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60℃に冷却し、炭酸ナトリウム4.68g（0.044mol、パラトルエンスルホン酸の2倍当量）を加えて中和し、60℃で30分間攪拌した。水100gを加えて、60℃で30分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水100gで洗浄し、ヘキサンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去し、さらに低沸点分を減圧蒸留により除去した。得られた粗アセタール781.8gにヘキサン400mlを加え、活性白土を通して濾過を行った後、ヘキサンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去し、環状アセタールL₁（水酸基価20.2mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度95.3%）を得た。そして、さらに環状アセタールL₁の一部をカラムクロマトグラフィーにより精製して、環状アセタールL₂（水酸基価5.1mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー

—純度 98.0%）を得た。

製造例 13

3リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。D-マンニトール 336.8 g (1.85 mol)、メチルエチルケトン 800.0 g (1.1 mol)、パラトルエンスルホン酸 1水和物 17.6 g (0.092 mol)、及びヘキサン 200 ml を前記フラスコに取った。窒素雰囲気下常圧で 68~76°C で 10 時間反応を行い水を留去した。反応終了後、60°C に冷却し、炭酸ナトリウム 19.6 g (0.185 mol、パラトルエンスルホン酸の 2 倍当量) を加えて中和し、60°C で 30 分間攪拌した。水 200 g を加えて、60°C で 30 分間攪拌し静置して分層した。下層を除いた後、飽和食塩水 200 g で洗浄し、ヘキサン及び過剰のメチルエチルケトンをロータリーエバポレーターを用いて減圧下で除去した。さらに減圧蒸留し、カラムクロマトグラフィーにより精製して、環状ケタール M (水酸基価 0.2 mg KOH/g, ガスクロマトグラフィー純度 99.6%) を得た。

製造例 14

3リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。トリメチロールプロパン 500 g (3.73 mol)、2,2-ジメトキシプロパン 777 g (7.46 mol)、及びパラトルエンスルホン酸 1水和物 14.17 g (0.075 mol) を前記フラスコに取った。窒素雰囲気下常圧で 60~70°C で 2 時間反応を行いメタノールを留去した。反応終了後、製造例 13 と同様の後処理を行い、さらに減圧蒸留を行って、1,3-ジオキサ-5-エチル-2,2-ジメチル-5-シクロヘキシル

ーメタノール (Na) 584.9 g を得た (収率 90%, 水酸基価 322.6 mg KOH/g)。

2 リットルの 4 つ口フラスコに攪拌機、温度計、冷却器、及び滴下ロートを取り付け窒素置換した。水素化ナトリウム (60% 含量、油性) 20.0 g (0.5 mol)、1, 2-ジメトキシエタン 450 ml、及びジメチルスルホキシド 150 ml を前記フラスコに取った。窒素雰囲気下で、上記で得られた化合物 (Na) 87.1 g (0.5 mol) を室温で 15 分間かけて滴下し、さらに 1 時間攪拌し、続いてエチレングリコールジ-*p*-トシレート (東京化成 (株) 製) の粉末 77.0 g (0.208 mol) を 30 分間かけて添加した。一晩、窒素雰囲気下、70°C で攪拌したのち、水 750 ml、ジエチルエーテル 500 ml を加えて分層し、水層をジエチルエーテル 300 ml で 2 回抽出した。有機層を合わせて 5% 炭酸ナトリウム水溶液 300 ml で 3 回洗浄し、無水硫酸ナトリウム及び無水炭酸ナトリウムの混合物で乾燥した。ロータリーエバポレーターで溶媒を除き油状物質 115.3 g を得た。さらにこれをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチルを展開溶媒) により精製し、エチレングリコールジ- (1, 3-ジオキサ-5-エチル-2, 2-ジメチル-5-シクロヘキシル) メチルエーテル (Nb) 51 g を得た (カラムクロマトグラフィー純度 99%, 水酸基価 0.0 mg KOH/g)。

1 リットルの 4 つ口フラスコに攪拌機、温度計、及び冷却器を取り付けた。上記で得られた化合物 (Nb) 50 g (0.13 mol)、エタノール 500 ml、及び 1 N 塩酸 50 ml を前記フラスコに取った。窒素雰囲気下にて 80~100°C 還流下で 5 時間反応を行ったのち、室温に冷却して、1 N 水酸化ナトリウムで中和した。

減圧下に溶媒を完全に留去して得たものを水に溶解し、電気透析を行ったのち水分を除去し、2, 9-ジエチル-2, 9-ジヒドロキシメチル-4, 7-ジオキサデカン-1, 10-ジオール (Nc) 37.6 gを得た。

300 mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。上記で得られた化合物 (Nc) 37 g (0.13 mol)、メチルエチルケトン28.1 g (0.39 mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物0.49 g (0.0026 mol)、及びヘキサン50 gを前記フラスコに取った。窒素雰囲気下常圧で60~70℃で8時間反応を行い水を留去した。反応終了後、製造例13と同様の後処理を行い、ロータリーエバポレーターで溶媒を除き油状物質52.3 gを得た。さらにこれをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチルを展開溶媒) により精製し、エチレングリコールジ-〔1, 3-ジオキサ-2, 5-ジエチル-2-メチル-5-シクロヘキシル〕メチルエーテル (環状ケタールN) 45 gを得た (カラムクロマトグラフィー純度98.5%。水酸基価0.0 mg KOH/g)。

製造例15

3リットルの反応容器にトリメチロールプロパン292.1 g (2.18 mol)、アセトン474.0 g (8.17 mol)、パラトルエンスルホン酸1水和物6.0 g (0.0315 mol)、及びヘキサン900 mlを入れ24時間還流させ、発生する水を系外へ除去した。反応物を水酸化ナトリウム水溶液で中和後、減圧で蒸留することにより5-ヒドロキシメチル-5-エチル-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサンを合成した。

次に、500 mlステンレス製オートクレーブ (攪拌機、液導入

管、ガス排出管、温度計付)に前記の5-ヒドロキシメチル-5-エチル-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン17.4g(0.1mol)、28重量%ナトリウムメチラートメタノール溶液0.19g(0.001mol)及びトルエン5mlを入れ110℃加熱下1時間かけて常圧から徐々に減圧(0.4mmHg)にし、低沸点分をガス排出管より留去した。密閉後110℃で液導入管よりプロピレンオキサイド58.0g(1.0mol)を8時間かけてオートクレーブに圧入した。冷却後、反応物に28重量%ナトリウムメチラートメタノール溶液21.2g(0.11mol)及びトルエン150mlを加え、110℃加熱下、2時間かけて常圧から徐々に減圧(0.4mmHg)にし、低沸点分をガス排出管より留去した。

冷却後、ヨウ化メチル15.6g(0.11mol)を加えて密閉し、60℃で3時間、さらに90℃で5時間加熱した。冷却後キョワード600(アルカリ吸着剤、協和化学工業(株)製)を2.8g添加して1時間攪拌後、濾過することにより比較品に用いる油faを得た(ガスクロマトグラフィー純度78%)。さらに、faの一部をカラムクロマトグラフィーにより精製し、比較品に用いる油f(ガスクロマトグラフィー純度85%)を得た。

実施例 1

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールや環状アセタール A₁ ~ N の水酸基価 (JIS K-0070) 及びこの水酸基価より求めた原料多価アルコールの水酸基数に対する未反応水酸基の割合、40 °C 及び 100 °C における動粘度 (JIS K-2283)、流動点 (JIS K-2269) を測定した。その結果を表 1 に示す。また、比較品に用いる油 a ~ f の 40 °C 及び 100 °C における動粘度 (JIS K-2283)、流動点 (JIS K-2269) を測定した。その結果を表 2 に示す。

表 1

	環状ケタール・アセタール					40℃粘度 (mm ² /s)	100℃粘度 (mm ² /s)	流動点 (°C)
	原料アルコール	原料ケトン・アルデヒド	水酸基価 (mgKOH/g)	未反応水酸基 (%)				
A ₁	ソルビトール	メチルエチルケトン	12.9	1.3	66.9	4.62	-32.5	
A ₂	ソルビトール	メチルエチルケトン	0.0	0.0	63.1	4.54	-32.5	
B	ソルビトール	イソブチルアルデヒド	6.0	0.61	167.8	5.81	-25.0	
C ₁	ソルビトール	n-ブチルアルデヒド	13.1	1.3	68.2	5.49	-37.5	
C ₂	ソルビトール	n-ブチルアルデヒド	4.1	0.42	65.6	5.42	-37.5	
D ₁	ソルビトール	メチルイソブチルケトン	34.3	4.2	62.3	5.61	-27.5	
D ₂	ソルビトール	メチルイソブチルケトン	0.0	0.0	53.9	5.36	-27.5	
E	ソルビトール	3,5,5-トリメチルヘキサナール	27.2	4.3	394.6	15.5	-20.0 >	
F ₁	ジグリセリン	メチルエチルケトン	15.7	1.9	7.69	1.97	-45.0 >	
F ₂	ジグリセリン	メチルエチルケトン	0.0	0.0	6.82	1.87	-45.0 >	
G ₁	ジグリセリン	メチルイソブチルケトン	26.2	3.8	9.08	2.35	-20.0 >	
G ₂	ジグリセリン	メチルイソブチルケトン	1.6	0.24	7.83	2.16	-20.0 >	

表 1 の 続 き


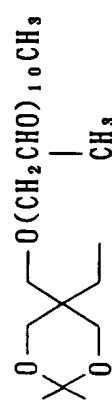
	環状ケタール・アセタール					40℃粘度 (mm ² /s)	100℃粘度 (mm ² /s)	流動点 (℃)
	原料アルコール	原料ケトン・アルデヒド	水酸基価 (mgKOH/g)	未反応水酸基 (%)				
H	ジグリセリン	ジイソブチルケトン	4.0	0.73	14.5	2.99	-20.0 >	
I ₁	ジグリセリン	3,5,5-トリメチルヘキサナール	23.1	4.2	32.4	5.05	-45.0 >	
I ₂	ジグリセリン	3,5,5-トリメチルヘキサナール	2.7	0.50	29.5	4.94	-45.0 >	
J ₁	ジグリセリン	6-ウンデカノン	13.2	2.7	32.7	5.16	-20.0 >	
J ₂	ジグリセリン	6-ウンデカノン	0.9	0.19	31.5	4.77	-20.0 >	
K	エリスリトール	メチルエチルケトン	1.0	0.10	3.99	1.26	-32.5	
L ₁	エリスリトール	3,5,5-トリメチルヘキサナール	20.2	3.2	36.6	4.96	-37.5	
L ₂	エリスリトール	3,5,5-トリメチルヘキサナール	5.1	0.84	37.7	5.05	-37.5	
M	マンニトール	メチルエチルケトン	0.2	0.02	35.2	3.63	-45.0	
N			0.0	0.0	62.8	5.29	-20.0 >	

表 2

比較品に用いる油		40℃粘度 (mm ² /s)	100℃粘度 (mm ² /s)	流動点 (℃)
a	ナフテン油 (日本サン石油(株): SUNISO 4GS)	55.5	5.87	-40.0
b	ポリアルキレングリコール (三洋化成工業(株): ニューポール LB-285)	60.3	11.4	-40.0
c	ペンタ 2-メチルヘキサン酸 / 2-エチルペンタン酸 エステル エリスリトール 2-エチルヘキサン酸	30.9	5.21	-45.0 >
d	トリメチロール 2-メチルヘキサン酸 / 2-エチルペンタン酸 エステル プロパン 3,5,5-トリメチルヘキサン酸	31.4	5.31	-45.0 >
e	ペンタ 2-エチルヘキサン酸 / エリスリトール 3,5,5-トリメチルヘキサン酸 エステル	62.2	7.99	-45.0 >
f		24.5	5.5	-45.0 >

実施例 2

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールや環状アセタール A₁ ~ D₂、F₁ ~ I₂、K、M、N と 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC 134a) あるいは 1,1,1,2-テトラフルオロエタンとジフルオロメタン (HFC 32) との混合冷媒あるいは 1,1,1,2-テトラフルオロエタンとジフルオロメタンとペンタフルオロエタン (HFC 125) との混合冷媒の相溶性を調べた。

表 3 に示した環状ケタールや環状アセタール A₁ ~ D₂、F₁ ~ I₂、K、M、N と 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC 134a) あるいは 1,1,1,2-テトラフルオロエタンとジフルオロメタン (HFC 32) の混合冷媒あるいは 1,1,1,2-テトラフルオロエタンとジフルオロメタンとペンタフルオロエタン (HFC 125) の混合冷媒との組成物である本発明品 1 ~ 20 及び比較品に用いる油 a (ナフテン油) と 1,1,1,2-テトラフルオロエタンとの組成物である比較品 1 の低温での二相分離温度を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3 から明らかなように、本発明品はハイドロフルオロカーボンとの低温での相溶性に優れている。本発明品の中でも、環状ケタールや環状アセタール A₁、A₂、B、D₁、D₂、F₁、F₂、G₂、K、M の組成物が特に優れている。また、環状ケタール A₁ と A₂ (本発明品 1 と 2)、D₁ と D₂ (本発明品 6 と 7)、環状アセタール I₁ と I₂ (本発明品 11 と 17) を比較してわかるように、未反応水酸基が少ないほど、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性が良好である。

表 3

	組 成		二相分離温度 (°C)							
	油 種	ハイドロフルオロカーボン	油 濃 度 (体積%)							
			1	6	10	20	30	40	50	
本 発 明 品	1	環状ケタールA ₁	HFC134a	-67	-55	-60	-67	-66	-68	-69
	2	環状ケタールA ₂	HFC134a			-70>	-70>	-70>	-70>	-70>
	3	環状ケタールA ₂	HFC134a/HFC32 (70/30重量比)	-70>		-70>	-57	-53	-54	-57
	4	環状アセタールB	HFC134a	-70>		-62	-44	-39	-39	-42
	5	環状アセタールC ₁	HFC134a			9	13	14	15	15
	6	環状ケタールD ₁	HFC134a			-4	2	6	5.5	5
	7	環状ケタールD ₂	HFC134a			-17	-1	5	4.5	2
	8	環状ケタールF ₁	HFC134a	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>
	9	環状ケタールF ₁	HFC134a/HFC32 (70/30重量比)			-70>	-70>	-70>	-70>	-70>
	10	環状ケタールH	HFC134a			-10	13	16	13	4
	11	環状アセタールI ₁	HFC134a			-13	10	14	11	-2
比較品 1	a (ナフテン油)	HFC134a	20<		20<	20<	20<	20<	20<	

表 3 の 続 き

	組 成		二相分離温度 (°C)							
	油 種	ハイドロフルオロカーボン	油 濃 度 (体積%)							
			1	6	10	20	30	40	50	
12	環状ケタールA ₂	HFC134a/HFC32/HFC125 (52/23/25重量比)	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>
13	環状ケタールF ₂	HFC134a	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>
14	環状ケタールF ₂	HFC134a/HFC32 (70/30重量比)	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>
15	環状ケタールF ₂	HFC134a/HFC32/HFC125 (52/23/25重量比)	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>
16	環状ケタールG ₂	HFC134a	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>
17	環状ケタールI ₂	HFC134a			-19	9	9	12	9	3
18	環状ケタールK	HFC134a			-27	-20	-20	-17	-15	-15
19	環状ケタールM	HFC134a			-46	-38	-38	-30	-27	-28
20	環状ケタールN	HFC134a			-70>	-70>	-70>	-70>	-70>	-70>

本 発 明 品

実施例 3

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールA₂と1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)の組成物である本発明品2の高温での相溶性を調べた。内容積372cm³ののぞき窓の付いたオートクレーブに環状ケタールA₂60.0gとHFC134a240.0gを取り、適宜、攪拌しながら、室温から100℃まで加熱し、混合溶液の分離状態を目視により調べた。

本発明品2(油濃度20重量%)は室温より100℃まで均一に溶解しており分離状態は観察されなかった。同様に、環状ケタールA₂20.0gとHFC134a380.0gを取り、分離状態を調べたが、本発明品2(油濃度5重量%)は室温より100℃まで均一に溶解しており分離状態は観察されなかった。

同様に、油濃度10重量%、30重量%、40重量%、50重量%の本発明品2についても室温より100℃まで均一に溶解しており、分離状態は観察されなかった。

実施例 4

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールA₁、A₂、B、C₂、D₁、D₂、F₂、I₂、J₂、K、L₂、M、Nと比較品に用いる油b(ポリアルキレングリコール)、fの電気絶縁性を調べた。また、環状ケタールA₂と比較品に用いる油bの混合物(50:50重量比)についても同様に電気絶縁性を調べた。

JIS C-2101に基づき、25℃における体積抵抗率を測定した。結果を表4に示す。

表 4

油 種		体 積 抵 抗 率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
本 発 明 品 に 用 い る 油	環状ケタール A ₁	1.7 × 10 ¹⁵
	環状ケタール A ₂	9.4 × 10 ¹⁵
	環状ケタール D ₁	4.7 × 10 ¹⁴
	環状ケタール D ₂	5.8 × 10 ¹⁵
	環状ケタール A ₂ + 比較品に用いる油 b (50 : 50 重量比)	1.5 × 10 ¹³
	環状アセタール B	3.6 × 10 ¹⁴
	環状アセタール C ₂	1.7 × 10 ¹³
	環状ケタール F ₂	2.1 × 10 ¹⁵
	環状アセタール I ₂	1.8 × 10 ¹⁴
	環状ケタール J ₂	1.3 × 10 ¹⁴
	環状ケタール K	8.9 × 10 ¹⁵
	環状アセタール L ₂	7.8 × 10 ¹⁵
	環状ケタール M	3.9 × 10 ¹⁵
	環状ケタール N	5.4 × 10 ¹²
比 較 例 に 用 い る 油	b (ポリアルキレングリコール)	7.8 × 10 ¹¹
	f	8.3 × 10 ¹¹

表 4 から明らかなように、本発明品は体積抵抗率が高く、比較例 b、f に比べいずれも電気絶縁性が良好であった。また、本発明品

に用いる環状ケタールや環状アセタールをポリアルキレングリコールに混合することにより、ポリアルキレングリコールの電気絶縁性を改良することができる。また、環状ケタールA₁とA₂、D₁とD₂を比較するとわかるように、未反応水酸基が少ないほど電気絶縁性が良好である。また、環状ケタールA₂と環状アセタールB、C₂を比較するとわかるように、ケトンから得られる環状ケタールA₂は、アルデヒドから得られる環状アセタールB、C₂より電気絶縁性が良好である。NMR分析及びガスクロマトグラフィー分析により、環状ケタールA₂はすべて III a 構造であり、環状アセタールB、Cは III a 構造 / III b 構造比がそれぞれ 5 6 / 4 4、3 4 / 6 6 である。従って、1, 3 - ジオキソラン構造を有するほど電気絶縁性が優れている。一方、多価アルコール部分にエーテル結合を2つ持つ環状ケタールNは、多価アルコール部にエーテル結合を1つ持つあるいはエーテル結合を持たない環状ケタールあるいは環状アセタールA ~ M に比べ、電気絶縁性が劣る。

実施例 5

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールや環状アセタールA₁、A₂、B、D₂、F₁、G₂、K、Mと1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC 134a)、あるいは1,1,1,2-テトラフルオロエタンとジフルオロメタンの混合冷媒、あるいは1,1,1,2-テトラフルオロエタンとジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの混合冷媒との組成物である本発明品1、2、3、4、7、8、12、16、18、19について、熱安定性を調べるために以下に示す条件でシールドチューブ試験を行った。

すなわち、予め水分濃度を10 ppm以下、酸価を0.03 (mg KOH/g)以下に調製した潤滑油10g、及びハイドロフルオ

ロカーボン 5 g をガラス管に取り、触媒として鉄、銅、アルミニウムを加えて封管した。175℃で14日間試験した後、ハイドロフルオロカーボンと油の組成物の外観と析出物の有無を調べ、封管を開けてハイドロフルオロカーボンを除去した後、油の酸価を調べた。結果を表5に示す。

表5から明らかのように、本発明品はいずれも外観は良好であり、析出物もなく、また、酸価の上昇もなく、熱安定性は良好であった。

表5

		試験後の物性		
		外観	析出物の有無	油の酸価(mgKOH/g)
本 発 明 品	1	変化無し	無し	0.03 >
	2	変化無し	無し	0.03 >
	3	変化無し	無し	0.03 >
	4	変化無し	無し	0.03 >
	7	変化無し	無し	0.03 >
	8	変化無し	無し	0.03 >
	12	変化無し	無し	0.03 >
	16	変化無し	無し	0.03 >
	18	変化無し	無し	0.03 >
	19	変化無し	無し	0.03 >

実施例6

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールや環状アセター

ルA₁、A₂、B、D₂、F₁、G₂、K、Mと1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)あるいは1,1,1,2-テトラフルオロエタンとジフルオロメタンの混合冷媒、あるいは1,1,1,2-テトラフルオロエタンとジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの混合冷媒との組成物である本発明品1、2、3、4、7、8、12、16、18、19及び比較品に用いる油c、d(エステル)と1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)との組成物である比較品2、3について、水存在下での熱安定性を調べるために以下に示す条件でシールドチューブ試験を行った。また、環状ケタールA₁と比較品に用いる油cの混合物(50:50重量比)と1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)との組成物である本発明品21についても同様に試験を行った。

すなわち、予め水分濃度を3000ppm、酸価を0.03(mgKOH/g)以下に調製した潤滑油10g、及びハイドロフルオロカーボン5gをガラス管に取り、触媒として鉄、銅、アルミニウムを加えて封管した。175℃で14日間試験した後、ハイドロフルオロカーボンと油の組成物の外観と析出物の有無を調べ、封管を開けてハイドロフルオロカーボンを除去した後、油の酸価を調べた。結果を表6に示す。

表6から明らかのように、本発明品はいずれも外観は良好であり、析出物もなく、また、酸価の上昇もなく、水存在下での熱安定性は良好であった。また、本発明品21に示されるように、エステルに本発明の環状ケタールや環状アセタールを加えることにより、エステルの加水分解が防止された。

表 6

		試験後の物性		
		外 観	析出物の有無	油の酸価 (mgKOH/g)
本 発 明 品	1	変化無し	無し	0.03 >
	2	変化無し	無し	0.03 >
	3	変化無し	無し	0.03 >
	4	変化無し	無し	0.03 >
	7	変化無し	無し	0.03 >
	8	変化無し	無し	0.03 >
	12	変化無し	無し	0.03 >
	16	変化無し	無し	0.03 >
	18	変化無し	無し	0.03 >
	19	変化無し	無し	0.03 >
	21	変化無し	無し	0.03 >
比 較 品	2	変化無し	無し	6.7
	3	変化無し	無し	4.4

実施例 7

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールや環状アセタール A₁、B と 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC134a) との組成物である本発明品 1、4、及び比較品に用いる油 d、e (エステル) と 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC134a) との組成物である比較品 3、4 について、耐摩耗性を F a l e x 試験を用いて調べた。

油 100ml を 80℃ に加温し、1,1,1,2-テトラフルオロエタ

ン（HFC134a）を毎時10リットル吹き込み、150（1b）の荷重で4時間運転し、運転後のVブロックとピンの磨耗量を調べた。結果を表7に示す。

表7から明らかなように、本発明品はいずれも磨耗量が少なく耐磨耗性に優れている。

表7

	磨耗量 (mg)
本発明品 1	3.7
本発明品 4	1.5
比較品 3	16.4
比較品 4	8.1

実施例 8

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールA₂と比較品に用いる油b（ポリアルキレングリコール）、c（エステル）の吸湿性を調べた。

内径18mm、内容積約10mlのガラス管に、予め水分濃度50ppm以下に調製した油2gを取り、25℃、湿度80%の恒温槽に入れた。一定時間放置後、油の水分濃度をカールフィッシャー法（JIS K-2275）により測定した。結果を表8に示す。

表8から明らかなように、本発明品に用いる環状ケタールや環状アセタールは、ポリアルキレングリコールに比べ非常に吸湿性が低く、エステルと同等程度である。

表 8

	水分濃度 (ppm)				
	0日	1日	3日	6日	9日
本発明に用いる油 A ₂	45	1.965	2.575	2.588	2.697
比較品に用いる油 b	47	13.400	17.600	19.100	19.800
比較品に用いる油 c	23	1.352	1.742	1.780	1.779

実施例 9

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタール A₁、A₂ と比較品に用いる油 e (エステル) について、市販のロータリーコンプレッサを用いてコンプレッサ試験を行った。

ロータリーコンプレッサに、予め水分濃度を 20 ppm 以下に調製した油 170 g、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC 134a) 60 g を仕込み、コンプレッサシェル温度 140 °C で、500 時間の連続運転を行った。

500 時間終了後、環状ケタール A₁、A₂ は比較品に用いる油 e に比べ着色が少なく、水酸基価の変化もなく、また、ガスクロマトグラフィー分析やゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析においても分解物や重合物の存在は見られず、油の安定性は良好であった。また、摺動部の磨耗も表 9 に示すように、環状ケタール A₁、A₂ は比較品に用いる油 e に比べ、磨耗が少なく潤滑性に優れている。また、吐出部のスラッジ付着状態も、環状ケタール A₁、A₂ は比較品に用いる油 e に比べ、少なく良好である。

表 9

	ベーン先端磨耗	ベーン側面凝着
本発明に用いる油 A ₁	5 μm	なし
本発明に用いる油 A ₂	5 μm	なし
比較品に用いる油 e	20 μm	有り

実施例 10

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタール A₂ について、潤滑性を F a l e x 試験を用いて調べた。

低硫黄軽油 (S = 0.04%) に環状ケタール A₂ を 50 ppm になるように添加し、25℃の雰囲気下で 150 (1b) の荷重で 3 時間運転し、運転後の V ブロックとピンの磨耗量を調べた。結果を表 10 に示す。

表 10 から明らかのように、環状ケタール A₂ を添加した本発明品 22 は、添加しない比較品 5 よりも磨耗量が少なく、またさらに、硫黄濃度が 0.2% の軽油 (比較品 6) よりも磨耗量が少なく、潤滑性に優れている。

表 10

		磨耗量 (mg)
本発明品 22	低硫黄軽油 (S = 0.04%) + 環状ケタール A ₂ 50ppm	20.0
比較品 5	低硫黄軽油 (S = 0.04%)	38.0
比較品 6	軽油 (0.2%)	24.8

実施例 1 1

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールA₂について、潤滑性を曾田式振り子試験を用いて調べた。

低硫黄軽油（S = 0.04%）に環状ケタールA₂を50ppmになるように添加し、25℃の摩擦係数を測定した。結果を表11に示す。

表11から明らかのように、環状ケタールA₂を添加した本発明品22は、添加しない比較品5よりも摩擦係数が小さく、またさらに、硫黄濃度が0.2%の軽油（比較品6）よりも摩擦係数が低く、潤滑性に優れている。

表 1 1

	摩 擦 係 数
本発明品 2 2	0.164
比 較 品 5	0.328
比 較 品 6	0.304

実施例 1 2

製造例で得られた本発明品に用いる環状ケタールA₂、D₂、F₂、I₂、K、L₂、Mと比較品に用いる油b（ポリアルキレングリコール）の電気絶縁性を調べるために、JIS C-2101に基づき、25℃における比誘電率を測定した。結果を表12に示す。

表12から明らかのように、本発明品は比誘電率が低く、いずれも電気絶縁性が良好であった。

また、エーテル結合を1つ含む環状ケタールF₂、環状アセタールI₂に比べ、エーテル結合を含まない環状ケタールA₂、D₂、K、M、環状アセタールL₂は比誘電率が低く、電気絶縁性に優れていた。

表 1 2

油 種		比誘電率
本発明品に用いる油	環状ケタールA ₂	2.92
	環状ケタールD ₂	2.78
	環状ケタールF ₂	3.47
	環状アセタールI ₂	3.22
	環状ケタールK	2.65
	環状アセタールL ₂	2.50
	環状ケタールM	2.89
比較品に用いる油	b (ポリアルキレングリコール)	5.31

合成例 1

1. 2:3. 4:5. 6-トリ-0-(2-メチルプロピリデン)ソルビトール (1)

1. 3:2. 4:5. 6-トリ-0-(2-メチルプロピリデン)ソルビトール (2)

の混合物の合成:

温度計、還流冷却器、ディーン-スタークトラップ、塩化カルシウム管及び攪拌器を備えた3リットルの反応容器にD-ソルビトール450g(2.470モル)、イソブチルアルデヒド588g(8.154モル)、パラトルエンスルホン酸1水和物4.70g(0.0247モル)及び石油エーテル(b.p. 30~60°C)400

m l を仕込んだ。攪拌しながら昇温し、40～65℃で15時間反応を行ない、計算量の水を留去した。反応終了後60℃に冷却し、炭酸ナトリウム5.24g(0.0494モル)を加えて60℃で30分間攪拌したのち、水100gを加えて60℃で30分間攪拌し、静置分層した。下層をのぞいたのち、飽和食塩水100gで洗浄し、エバポレートして粗標記化合物(1)、(2)の混合物868.03gを得た。このものを減圧蒸留して標記化合物(1)、(2)の混合物800.17gを得た。

収率 94.0%、b.p. 137～149℃/0.3～0.6mmHg、ガスクロマトグラフィー純度 99.0% (標記化合物(1) / (2)の混合比は88/12<重量比>)、水酸基価 6.0mg KOH/g (理論値0)。

標記化合物(1)、(2)の混合物のスペクトル

IR(NEAT, cm^{-1}): 2972, 2936, 2884 (C-H伸縮), 1476, 1406, 1368 (C-H変角), 1194, 1106, 1038 (C-O-C伸縮), 722 (CH_2 横ゆれ)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$:

0.58～1.49 (18H, 多重線, $-\text{CH}_3$)

1.53～2.13 (3H, 多重線, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

3.32～3.70, 4.50～4.97 (3H, 多重線, $(-\text{O}-)_2\text{CH}-$)

3.70～4.50 (8H, 多重線, $-\text{CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2-$)

標記化合物(1)、(2)の混合物1.0gよりプレパラティブシリカゲル薄層クロマトグラフィーにより、ヘキサン/酢酸エチル=9/1を展開溶媒として用い、Rf値0.6～0.7の部分として標記化合物(1)0.63g、Rf値0.5の部分として標記化合物(2)0.09gをそれぞれ得た。

標記化合物(1)の $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 107.

7~109.1は5員環アセタール構造を示した。

標記化合物(2)の¹³C NMR (CDC1₃, δ ppm): 107.7~109.1, 104.9はそれぞれ5員環アセタール、6員環アセタール構造を示した(107.7~109.1のピークと104.9のピークの強度比は1対2であった)。

合成例 2

1.2:3.4:5.6-トリ-O-(3,5,5-トリメチルヘキシリデン)ソルビトール (3)

1.3:2.4:5.6-トリ-O-(3,5,5-トリメチルヘキシリデン)ソルビトール (4)

の混合物の合成:

温度計、還流冷却器、ディーンスタークトラップ、塩化カルシウム管及び攪拌器を備えた3リットルの反応容器にD-ソルビトール170.76g(0.937モル)、3,5,5-トリメチルヘキサナール400g(2.812モル)、パラトルエンスルホン酸1水和物1.78g(0.00936モル)及びヘキサン400mlを仕込んだ。攪拌しながら昇温し、79~81℃で8時間反応を行ない、計算量の水を留去した。反応終了後70℃に冷却し、炭酸ナトリウム1.99g(0.0188モル)を加えて中和し、70℃で30分間攪拌したのち、水100gを加えて60℃で30分間攪拌し、静置分層した。下層をのぞいたのち、飽和食塩水100gで洗浄し、エバポレートして粗標記化合物(3)、(4)の混合物529.51gを得た。このものを減圧蒸留(b.p. 27~85℃/0.5~0.9mmHg)によってトップカットして得た残渣500.87gをヘキサン500mlに溶解し、活性白土25.04g(5重量%対残渣)を通して加圧濾過(PTFE, 0.2μm)を行ない、ヘキサン洗浄して得たヘキサン溶液からヘキサンを完全にエバポレートし、標記化合物(3)、(4)の混合物501.14gを

得た。

収率 96.4%、ガスクロマトグラフィー純度 93.2% (標記化合物 (3) / (4) の混合比は 31 / 69 <重量比>)、水酸基価 27.2 mg KOH / g (理論値 0)。

IR (NEAT, cm^{-1}): 2960, 2908, 2876 (C-H伸縮), 1476, 1414, 1396, 1368 (C-H変角), 1132, 1098, 1042 (C-O-C伸縮), 714 (CH_2 横ゆれ)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm):

0.77~1.40 (42H, 多重線, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

1.40~2.49 (9H, 多重線,

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

3.38~3.68, 4.48~5.15 (3H, 多重線, $(-\text{O}-)_2\text{CH}-$)

3.68~4.42 (8H, 多重線, $-\text{CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2-$)

合成例 3

1,2:3,4:5,6-トリ-O-(1-メチルプロピリデン)ソルビトール (5) の合成:

温度計、還流冷却器、ディーン-スタークトラップ、窒素吹き込み管及び攪拌器を備えた3リットルの反応容器にD-ソルビトール 336.84 g (1.849モル)、メチルエチルケトン 800 g (11.094モル)、パラトルエンスルホン酸1水和物 17.58 g (0.092モル)及びヘキサン 200 mlを仕込んだ。攪拌しながら昇温し、69~79°Cで8時間反応を行ない、計算量の水を留去した。反応終了後60°Cに冷却し、炭酸ナトリウム 19.60 g (0.185モル)を加えて中和し、60°Cで30分間攪拌したのち、水 200 gを加えて60°Cで30分間攪拌し、静置分層した。下層をのぞいたのち、飽和食塩水 200 gで洗浄し、エバポレートして粗標記化合物 (5) 643.75 gを得た。このものを減

圧蒸留して標記化合物 (5) 606.71 g を得た。

収率 95.3%、b.p. 136~140°C/0.6 mmHg、ガスクロマトグラフィー純度 97.3%、水酸基価 12.9 mg KOH/g (理論値 0)。

合成例 4

1,2:3,4:5,6-トリ-O-(1-メチルプロピレン)ソルビトール (5) の合成：

温度計、還流冷却器、ディーン-スタークトラップ及び攪拌器を備えた2リットルの反応容器にD-ソルビトール168.4 g (0.93 モル)、メチルエチルケトン400 g (5.6 モル)、パラトルエンスルホン酸1水和物8.8 g (0.046 モル)及びヘキサン100 gを仕込んだ。窒素雰囲気下、攪拌しながら昇温し、65~72°Cで7時間反応を行ない、計算量の水を留去した。反応終了後60°Cに冷却し、炭酸ナトリウム9.8 g (0.09 モル)を加えて中和し、60°Cで30分間攪拌したのち、水100 gを加えて60°Cで30分間攪拌し、静置分層した。下層をのぞいたのち、飽和食塩水で中性になるまで洗浄したのち、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過してヘキサンを留去し、粗標記化合物 (5) 293.5 g を得た。

粗収率 92.2%、水酸基価 18.0 mg KOH/g (理論値 0)。

このもの100 gをヘキサン100 mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。ヘキサン/酢酸エチル=8/2で溶出する画分を集めてエバポレートし、標記化合物 (5) 95 g を得た。

ガスクロマトグラフィー純度 99.7%、水酸基価 0 mg KOH/g (理論値 0)。

IR(NEAT, cm^{-1}): 2980, 2938, 2890 (C-H伸縮), 1470, 1380 (C-H変角), 1242, 1194, 1140, 1080 (C-O-C伸縮), 717 (CH_2 横ゆれ)

^1H NMR(CDCl_3 , δ ppm):

0.72~1.10 (9H, 多重線, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

1.10~1.48 (9H, 多重線, $(-\text{O}-)_2\text{C}(\text{CH}_3)-$)

1.48~1.90 (6H, 多重線, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

3.71~4.31 (8H, 多重線, $-\text{CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2-$)

合成例 5

1.2:3.4:5.6-トリ-0-(1,3-ジメチルブチリデン)ソルビトール(7)の合成:

温度計、還流冷却器、ディーン-スタークトラップ、塩化カルシウム管及び攪拌器を備えた3リットルの反応容器にD-ソルビトール363.76g(1.997モル)、メチルイソブチルケトン1200g(11.981モル)、パラトルエンスルホン酸1水和物18.99g(0.0998モル)及びヘキサン300mlを仕込んだ。攪拌しながら昇温し、93~98°Cで23時間反応を行ない、計算量の水を留去した。反応終了後60°Cに冷却し、炭酸ナトリウム21.16g(0.1996モル)を加えて中和し、60°Cで30分間攪拌したのち、水200gを加えて60°Cで30分間攪拌し、静置分層した。下層をのぞいたのち、飽和食塩水200gで洗浄し、エバポレートして粗標記化合物(7)736.65gを得た。このものを減圧蒸留(b.p. 30.5~141°C/2~0.7mmHg)によってトップカットして得た残渣657.62gを活性白土33g(5重量%対残渣)を通して加圧濾過(PTFE, 0.2 μm)を行ない、標記化合物(7)637.44gを得た。

収率 74.5%、ガスクロマトグラフィー純度 93.1%、
水酸基価 34.3mg KOH/g(理論値0)。

合成例 6

1,2:3,4:5,6-トリ-0-(1,3-ジメチルブチリデン)ソルビトール (7) の合成 :

温度計、還流冷却器、ディーン-スタークトラップ、窒素吹き込み管及び攪拌器を備えた1リットルの反応容器にD-ソルビトール 127.5 g (0.7モル)、メチルイソブチルケトン 420.7 g (4.2モル)、パラトルエンスルホン酸1水和物 6.7 g (0.035モル) 及びトルエン 100 g を仕込んだ。窒素気流下、攪拌しながら昇温し、92°Cで減圧脱水反応を8時間行った。反応終了後60°Cに冷却し、炭酸ナトリウム 10.6 g (0.1モル) を加えて中和し、60°Cで30分間攪拌したのち、水 60 g を加えて60°Cで30分間攪拌し、静置分層した。下層をのぞいたのち、飽和食塩水で中性になるまで洗浄した。トルエンを留去し、粗標記化合物 (7) 247.2 g を得た。

粗収率 82.4%、水酸基価 33.2 mg KOH/g (理論値0)。

このもの 100 g をヘキサン 100 ml に溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。ヘキサン/酢酸エチル = 8/2 で溶出する画分を集めてエバポレートし、標記化合物 (7) 90 g を得た。

ガスクロマトグラフィー純度 99.4%、水酸基価 0 mg KOH/g (理論値0)。

IR(NEAT, cm^{-1}): 2984, 2956, 2876 (C-H伸縮), 1470, 1378 (C-H変角), 1242, 1186, 1148, 1096 (C-O-C伸縮), 718 (CH_2 横ゆれ)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$:

0.78~1.10 (18H, 多重線, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

1.22~1.47 (9H, 多重線, $(-\text{O}-)_2\text{C}(\text{CH}_3)-$)

1.47~1.68 (6H, 多重線, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

1.68~2.03 (3H, 多重線, $-\text{CH}_2 \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$)

3.71~4.38 (8H, 多重線, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-$)

合成例 7

1,2:3,4:5,6-トリ-O-(1-メチルプロピリデン)マニトール (17) の合成:

温度計、還流冷却器、ディーン-スタークトラップ及び攪拌器を備えた3リットルの反応容器にD-マンニトール336.84g (1.849モル)、メチルエチルケトン800.0g (11.094モル)、パラトルエンスルホン酸1水和物17.58g (0.092モル)及びヘキサン200mlを仕込んだ。窒素雰囲気下、攪拌しながら昇温し、68~76°Cで10時間反応を行ない、計算量の水を留去した。反応終了後60°Cに冷却し、炭酸ナトリウム19.6g (0.185モル)を加えて中和し、60°Cで30分間攪拌したのち、水200gを加えて60°Cで30分間攪拌し、静置分層した。下層をのぞいたのち、飽和食塩水200gで洗浄し、エバポレートして粗標記化合物(17)639.06gを得た。このものを減圧蒸留して部分的に精製された標記化合物(17)605.76gを得た(収率95.1%)。

b. p. 136~140°C/0.3mmHg、ガスクロマトグラフィー純度 94.2%、水酸基価 12.7mgKOH/g (理論値0)。

40°Cにおける動粘度 37.65mm²/s、100°Cにおける動粘度 3.726mm²/s

このもの150gをヘキサン150mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。ヘキサン/酢酸エチル=8/2で溶出する画分を集めてエバポレートし、標記化合物(17)

135 gを得た。

ガスクロマトグラフィー純度 99.6%、水酸基価 0.2 mg KOH/g (理論値0)。

IR(NEAT, cm^{-1}): 2986, 2944, 2890 (C-H伸縮), 1467, 1377 (C-H変角), 1242, 1191, 1137, 1077 (C-O-C伸縮), 708 (CH_2 横ゆれ)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$:

0.72~1.13 (9H, 多重線, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

1.13~1.50 (9H, 多重線, $(-\text{O}-)_2\text{C}(\text{CH}_3)-$)

1.50~1.90 (6H, 多重線, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

3.88~4.37 (8H, 多重線, $-\text{CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2-$)

試験例 1

合成例で得られた本発明の環状アセタール類の40℃及び100℃における動粘度(JIS K-2283)、流動点(JIS K-2269)を測定した。その結果を表13に示す。

表 1 3

化 合 物	40°C粘度 (mm ² /s)	100 °C粘度 (mm ² /s)	流動点 (°C)
本発明化合物(1) 及び(2) の 混合物 (合成例 1 により合成)	167.8	5.81	-25.0
本発明化合物(3) 及び(4) の 混合物 (合成例 2 により合成)	394.6	15.5	<-20.0
本発明化合物(5) (合成例 4 により合成)	63.1	4.54	-32.5
本発明化合物(7) (合成例 6 により合成)	53.9	5.36	-27.5
本発明化合物(17) (合成例 7 により合成)	35.2	3.63	-45.0
比較品 1 (ナフテン油: SUNISO 4GS 日本サン石油(株)製)	55.5	5.87	-40.0
比較品 2 (ポリアルキレングリコール: ニューポール LB-285 三洋化成工業(株)製)	60.3	11.4	-40.0
比較品 3 (トリメチロールプロパン/ 2-メチルヘキサン酸, 2-エチルペンタン酸, 3,5,5-トリメチルヘキサン酸 エステル)	31.4	5.31	<-45.0
比較品 4 (ペンタエリスリトール/ 2-エチルヘキサン酸, 3,5,5-トリメチルヘキサン酸 エステル)	62.2	7.99	<-45.0

試験例 2

合成例で得られた本発明の環状アセタール類及び比較品と 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC 134a) との相溶性を測定した。すなわち、1,1,1,2-テトラフルオロエタンに対する各油濃度 10 vol%、20 vol%、30 vol%、40 vol%、50 vol% における低温での二相分離温度を測定した。その結果を表 14 に示す。

表 1 4

化 合 物	低温分離温度 (°C)				
	10Vol%	20Vol%	30Vol%	40Vol%	50Vol%
本発明化合物(1) 及び (2) の混合物 (合成例 1 により合成)	-62	-44	-39	-39	-42
本発明化合物(5) (合成例 4 により合成)	<-70	<-70	<-70	<-70	<-70
本発明化合物(7) (合成例 6 により合成)	-17	-1	5	4.5	2
本発明化合物(17) (合成例 7 により合成)	-46	-38	-30	-27	-28
比較品 1 (ナフテン油: SUNISO 4GS 日本サン石油(株)製)	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20

表 1 4 から明らかなように、本発明品は比較品に比べて相溶性に優れていた。

試験例 3

合成例で得られた本発明の環状アセタール類及び比較品の 25 °C における体積抵抗率 (J I S C - 2 1 0 1 に基づいて測定) を測定した。その結果を表 1 5 に示す。

表 1 5

化 合 物	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
本発明化合物(1)及び(2)の混合物 (合成例 1 により合成)	3.6×10^{14}
本発明化合物(5) (合成例 4 により合成)	9.4×10^{15}
本発明化合物(7) (合成例 6 により合成)	5.8×10^{15}
本発明化合物(17) (合成例 7 により合成)	3.9×10^{15}
比較品 2 (ポリアルキレングリコール: ニューポール LB-285, 三洋化成工業(株)製)	7.8×10^{11}

表 1 5 から明らかなように、本発明品は比較品に比べて体積抵抗率に優れていた。

試験例 4

合成例で得られた本発明の環状アセタール類と 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (H F C 1 3 4 a) との組成物と比較品であるエステルと 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (H F C 1 3 4 a) との組成物について耐磨耗性を F a l e x 試験を用いて調べた。

油 100 ml を 80 °C に加温し、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC 134a) を毎時 10 リットル 吹き込み、150 (1b) の荷重で 4 時間 運転し、運転後の V ブロック と ピンの 磨耗量 を 調べた。その結果を 表 16 に示す。

表 16 から 明らか な よう に、本 発 明 品 は い ず れ も 磨 耗 量 が 少 な く 耐 磨 耗 性 に 優 れ て い た。

表 16

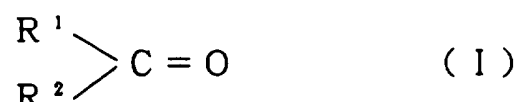
化 合 物	磨 耗 量 (mg)
本 発 明 化 合 物 (1) 及 び (2) の 混 合 物 (合 成 例 1 に よ り 合 成)	1.5
本 発 明 化 合 物 (5) (合 成 例 3 に よ り 合 成)	3.7
比 較 品 3 (ト リ メ チ ル プ ロ パ ン / 2 - メ チ ル ヘ キ サ ン 酸 , 2 - エ チ ル ベ ン タ ン 酸 , 3,5,5 - ト リ メ チ ル ヘ キ サ ン 酸 エ ス テ ル)	16.4
比 較 品 4 (ベ ン タ エ リ ス ト ル / 2 - エ チ ル ヘ キ サ ン 酸 , 3,5,5 - ト リ メ チ ル ヘ キ サ ン 酸 エ ス テ ル)	8.1

産 業 上 の 利 用 可 能 性

本 発 明 に よ り、熱 安 定 性、酸 化 安 定 性 に 優 れ、加 水 分 解 に よ る カ ル ボ ン 酸 の 発 生 が な く、吸 湿 性 が 低 く、か つ 安 価 な 合 成 潤 滑 油 が 提 供 さ れ る。ま た、か か る 合 成 潤 滑 油 と ハ イ ド ロ フ ル オ ロ カ ー ボ ン を 配 合 す る こ と に よ り、電 気 絶 縁 性、吸 湿 性 に 優 れ、加 水 分 解 に よ る カ ル ボ ン 酸 の 発 生 が な く か つ 安 価 な 冷 凍 機 作 動 流 体 組 成 物 を 提 供 す る こ と が で き る。さ ら に 本 発 明 に よ り、合 成 潤 滑 油 と し て 有 用 な 新 規 環 状 ア セ タ ー ル 類 が 安 価 な 原 料 か ら 簡 便 な 方 法 に よ り 高 収 率、高 純 度 で 得 ら れ る。

請求の範囲

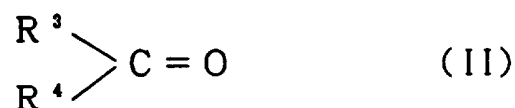
1. 4価以上10価以下の価数が偶数である多価アルコールの1種以上と、一般式(I)



(式中、R¹ は水素原子または炭素数1～18の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、R² は炭素数1～18の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。あるいは、R¹ とR² は一緒になって炭素数2～36のアルキレン基を示す。)

で表されるカルボニル化合物またはその反応性誘導体であるケタールもしくはアセタールの1種以上とから得られる環状ケタールあるいは環状アセタールを含有することを特徴とする合成潤滑油。

2. 4価以上8価以下の価数が偶数の多価アルコールの1種以上と、一般式(II)



(式中、R³ は水素原子または炭素数1～12の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、R⁴ は炭素数1～12の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。あるいは、R³ とR⁴ は一緒になって炭素数2～13のアルキレン基を示す。R³ とR⁴ の合計炭素数は1～13である。)

で表されるカルボニル化合物またはその反応性誘導体であるケタールもしくはアセタールの1種以上とから得られる環状ケタールあるいは環状アセタールを含有することを特徴とする合成潤滑油。

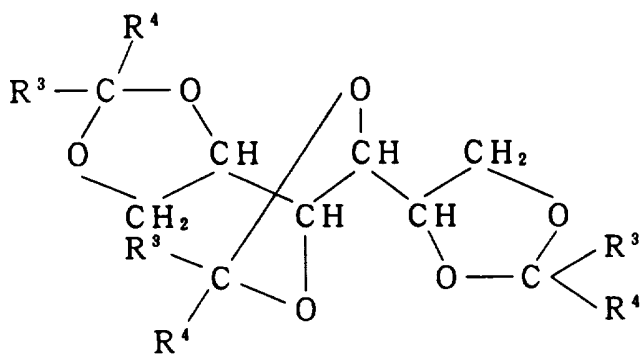
3. 多価アルコールがエーテル結合を持たないものである請求項1又は2記載の合成潤滑油。

4. 多価アルコールがエーテル結合を1つもつものである請求項1又は2記載の合成潤滑油。

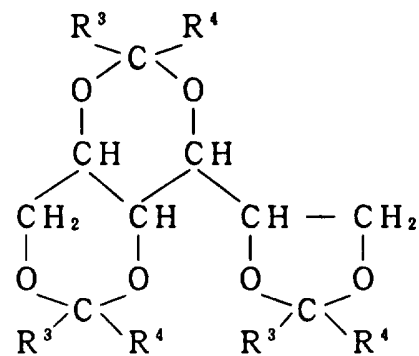
5. 環状ケタールあるいは環状アセタールが1, 3-ジオキサラン構造及び/又は1, 3-ジオキササン構造を含むものである請求項3又は4記載の合成潤滑油。

6. 4価または6価の炭素数4~25の飽和脂肪族アルコールと、一般式(II)で表されるカルボニル化合物またはその反応性誘導体であるケタールもしくはアセタールの1種以上とから得られる環状ケタールまたは環状アセタールを含有することを特徴とする請求項3~5いずれか記載の合成潤滑油。

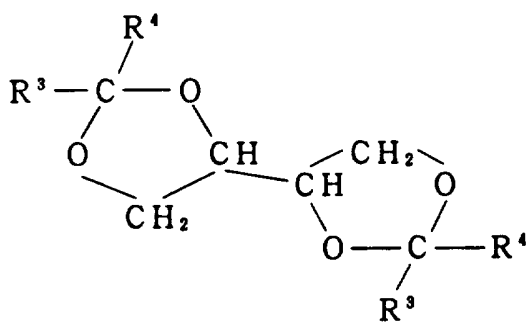
7. 式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)又は(IVb)で表される環状ケタールまたは環状アセタールの1種以上を含有することを特徴とする合成潤滑油。



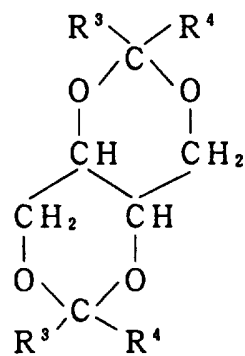
(IIIa)



(IIIb)



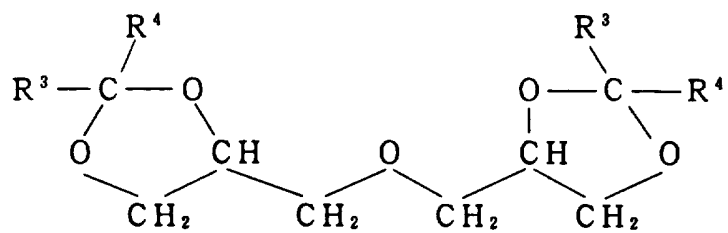
(IVa)



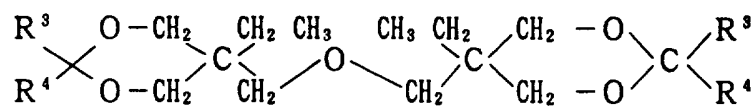
(IVb)

(式中、 R^3 は水素原子または炭素数 1～12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、 R^4 は炭素数 1～12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。あるいは、 R^3 と R^4 は一緒になって炭素数 2～13 のアルキレン基を示す。 R^3 と R^4 の合計炭素数は 1～13 である。)

8. 式 (V) 又は (VI) で表される環状ケタールまたは環状アセタールの 1 種以上を含有することを特徴とする合成潤滑油。



(V)



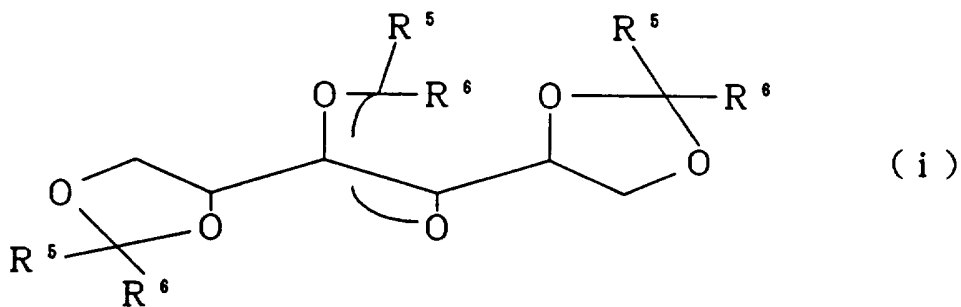
(VI)

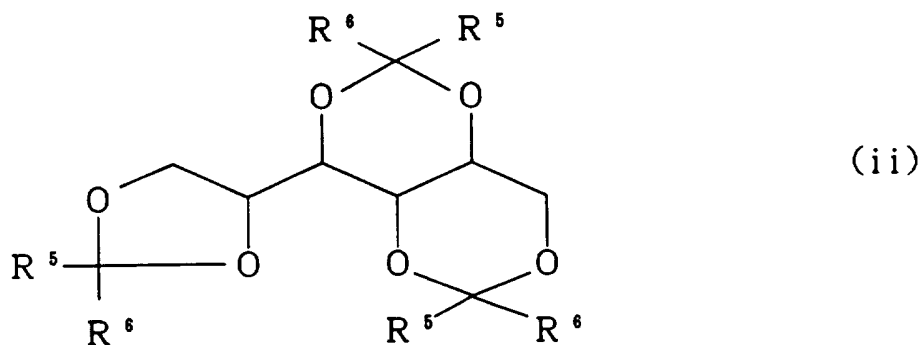
(式中、 R^3 は水素原子または炭素数 1～12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示し、 R^4 は炭素数 1～12 の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基を示す。あるいは、 R^3 と R^4 は一緒になって炭素数 2～13 のアルキレン基を示す。 R^3 と R^4 の合計炭素数は 1～13 である。)

9. 請求項 2～8 いずれか記載の環状ケタールあるいは環状アセタールを含む冷凍機油とハイドロフルオロカーボンを含む冷凍機作動流体組成物。

10. ハイドロフルオロカーボンと冷凍機油とを、ハイドロフルオロカーボン/冷凍機油 = 50/1～1/20 (重量比) で含有する請求項 9 記載の冷凍機作動流体組成物。

11. 次の一般式 (i) または (ii)





(式中、 R^5 は水素原子を示し、その場合、 R^6 は炭素数 3 の分岐アルキル基、又は炭素数 4 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。あるいは R^5 は炭素数 1 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示し、その場合、 R^6 は炭素数 2 ~ 21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。)

で表される環状アセタール類。

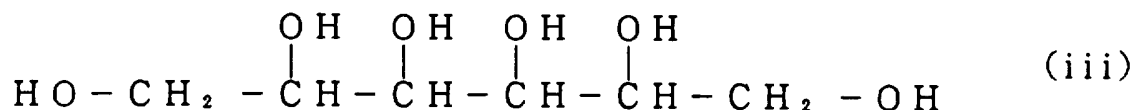
1 2. R^5 が水素原子で R^6 が炭素数 3 の分岐アルキル基又は炭素数 4 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または R^5 が炭素数 1 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基で R^6 が炭素数 2 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基である請求項 1 1 記載の環状アセタール類。

1 3. R^5 が水素原子で R^6 が炭素数 3 ~ 12 の分岐のアルキル基、または R^5 が炭素数 1 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基で R^6 が炭素数 2 ~ 12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基である請求項 1 1 記載の環状アセタール類。

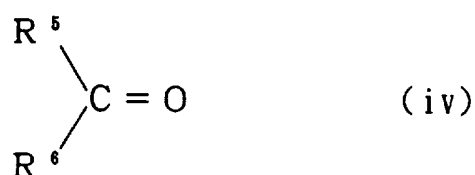
1 4. 6 価アルコール残基がソルビトールにより与えられたもので

ある請求項 11～13 いずれか記載の環状アセタール類。

15. 下記の式 (iii)



で示される 6 価アルコールと一般式 (iv)



(式中、 R^5 は水素原子を示し、その場合、 R^6 は炭素数 3 の分岐アルキル基、又は炭素数 4～21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。あるいは R^5 は炭素数 1～21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示し、その場合、 R^6 は炭素数 2～21 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を示す。)

で表されるカルボニル化合物またはその反応性誘導体（ケタールあるいはアセタール）を酸触媒下に反応させることを特徴とする一般式 (i) または (ii) で表される請求項 11 記載の環状アセタール類の製造方法。

16. 6 価アルコールがソルビトールである請求項 15 記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07D317/18, 319/06, 493/04, C10M105/18, C10N20:00,
20:02, 30:02, 30:06, 30:08, 40:16, 40:30

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)

Int. Cl⁶ C07D317/18, 319/06, 493/04, C10M105/18, C10N20:00,
20:02, 30:02, 30:06, 30:08, 40:16, 40:30

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

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

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 4-178343 (Daily K.K.), June 25, 1992 (25. 06. 92), Line 12, lower left column to line 5, lower right column, page 11 (Family: none)	7 - 16
A	JP, A, 2-169534 (Sakamoto Yakuhin Kogyo K.K.), June 29, 1990 (29. 06. 90), Claim (Family: none)	7 - 16
A	JP, A, 64-75565 (Nitto Denko Corp.), March 22, 1989 (22. 03. 89) Claim (Family: none)	7 - 16

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 document 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
April 19, 1995 (19. 04. 95)

Date of mailing of the international search report
May 16, 1995 (16. 05. 95)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00304

Continuation of Box No. I-2

description thereof, these claims cannot be subjected to effective International Search.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00304

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 1 - 6
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 1 to 6 are utterly unclear with respect to the structural features of the compounds used as the synthetic lubricating oil component and include an extremely wide range of compound groups, Therefore, owing to the remarkably indefinite
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ C07D317/18.319/06.493/04.
C10M105/18.C10N20:00.20:02.30:02.
30:06.30:08.40:16.40:30

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 (IPC))
Int. Cl.⁸ C07D317/18.319/06.493/04.
C10M105/18.C10N20:00.20:02.30:02.
30:06.30:08.40:16.40:30

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

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

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
A	JP, A, 4-178343 (ダイリー株式会社), 25. 6月. 1992 (25. 06. 92), 第11頁左下欄第12行-右下欄第5行 (ファミリーなし)	7-16
A	JP, A, 2-169534 (阪本薬品工業株式会社), 29. 6月. 1990 (29. 06. 90) クレーム (ファミリーなし)	7-16

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」 先行文献ではあるが、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 **19. 04. 95** 国際調査報告の発送日 **16. 05. 95**

名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 佐伯 とも子 ㊟	4 C 9 4 5 4
	電話番号 03-3581-1101 内線 3454	

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
A	JP, A, 64-75565 (日東電工株式会社), 22. 3月. 1989 (22. 03. 89) クレーム (ファミリーなし)	7-16

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見(第1ページの1の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. 請求の範囲 **1-6** は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
合成潤滑油の成分である化合物の構造上の特徴点が全く不明であり、極めて広範な化合物群を包含している。そこで、その記載が著しく不明確であるため、この請求の範囲について、有効な国際調査をすることができない。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの2の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。