

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 25 日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/133000 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 169/04 (2006.01) C10M 129/66 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) C10N 30/08 (2006.01)
C10M 129/18 (2006.01) C10N 40/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054009
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 10 日(10.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-032161 2015 年 2 月 20 日(20.02.2015) JP
特願 2015-217634 2015 年 11 月 5 日(05.11.2015) JP
- (71) 出願人: J X エネルギー株式会社 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 水谷 祐也(MIZUTANI Yuya); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 大城戸 武(OKIDO Takeshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 尾形 英俊(OGATA Hidetoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: 冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物

(57) Abstract: The present invention provides a refrigerator oil which is used in combination with a difluoromethane coolant, and which contains: a base oil that contains an ester of dipentaerythritol, 2-methylbutanoic acid and n-pentanoic acid; and an alicyclic epoxy compound.

(57) 要約: 本発明は、ジペンタエリスリトールと 2-メチルブタン酸及び n-ペンタン酸とのエステルを含有する基油と、脂環式エポキシ化合物と、を含有し、ジフルオロメタン冷媒と共に用いられる、冷凍機油を提供する。



WO 2016/133000 A1

明 細 書

発明の名称： 冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物に関する。

背景技術

[0002] 冷蔵庫、カーエアコン、ルームエアコン、自動販売機などの冷凍機は、冷媒を冷凍サイクル内に循環させるためのコンプレッサを備える。そして、コンプレッサには、摺動部材を潤滑するための冷凍機油が充填される。冷凍機油は、冷凍サイクル内で冷媒と共存しながら使用されるため、冷凍機油に対しては、冷媒存在下での潤滑性、熱・化学的安定性、電気絶縁性や、冷媒との相溶性といった様々な特性が要求される。そして、このような冷凍機油の特性は共存する冷媒の種類によって予想し得ない挙動を示すため、冷凍機油の開発は冷媒ごとに行う必要がある。

[0003] 例えば、ジフルオロメタン冷媒存在下での耐摩耗性を向上させる冷凍機油として、特許文献1には、所定の特性を有するポリオールエステル油、ポリビニルエーテル油等が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2012／086518号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、電気絶縁性に優れる冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、まず、冷凍機油の電気絶縁性の影響因子について検討した。その結果、熱・化学的安定性の向上の観点から通常使用される酸捕捉剤が電気絶縁性に影響し得ること、更には基油及び酸捕捉剤の種類によって電気

絶縁性が変化し得ることを見出した。

[0007] そして、本発明者らは、上記の知見に基づき更に検討を重ねた結果、特定の基油と特定の酸捕捉剤とを組み合わせることによって、高い電気絶縁性を有する冷凍機油が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明は、ジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸とのエステルを含有する基油と、脂環式エポキシ化合物と、を含有し、ジフルオロメタン冷媒と共に用いられる、冷凍機油を提供する。

[0009] 基油に占めるエステルの割合は、30質量%以上であることが好ましい。

[0010] エポキシ化合物の含有量は、冷凍機油全量基準で0.01～5.0質量%であることが好ましい。

[0011] 本発明はまた、上記の冷凍機油と、ジフルオロメタン冷媒と、を含有する冷凍機用作動流体組成物を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、電気絶縁性に優れる冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0014] 冷凍機油は、ジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸とのエステルを含有する基油と、脂環式エポキシ化合物と、を含有する。

[0015] 基油は、ジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸とのエステルを含有する。当該エステルは、例えば、ジペンタエリスリトールと、2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸の混合酸とを反応させることにより得られる。当該エステルを構成する脂肪酸における2-メチルブタン酸とn-ペンタン酸とのモル比（2-メチルブタン酸：n-ペンタン酸）は、電気絶縁性に更に優れる観点から、好ましくは9：1～1：9、より好ましくは8：2～2：8、更に好ましくは7：3～3：7である。

[0016] 基油は、ジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸及びn-ペンタン

酸とのエステルに加えて、その他の基油を更に含有していてもよい。その他の基油としては、例えば、鉱油、オレフィン重合体、ナフタレン化合物、アルキルベンゼン等の炭化水素系油、上記エステル以外のエステル、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテルなどの含酸素合成油が挙げられる。含酸素合成油は、好ましくは上記エステル以外のエステル、ポリグリコール、ポリビニルエーテルであり、より好ましくは上記エステル以外のエステルである。

[0017] 上記エステル以外のエステルは、好ましくは多価アルコールと脂肪酸とのエステルである。当該エステルを構成する多価アルコールは、例えば2～6個の水酸基を有する多価アルコールであり、好ましくは、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジエー（トリメチロールプロパン）、トリー（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのヒンダードアルコールである。多価アルコールは、冷媒との相溶性及び加水分解安定性に特に優れることから、より好ましくはペンタエリスリトールである。

[0018] 上記エステルを構成する脂肪酸は、好ましくは飽和脂肪酸である。脂肪酸の炭素数は、好ましくは4～20、より好ましくは4～18、更に好ましくは4～9、特に好ましくは5～9である。炭素数4～20の脂肪酸としては、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸等が挙げられる。これらの炭素数4～20の脂肪酸は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、好ましくは分岐状である。炭素数4～20の分岐脂肪酸は、好ましくは α 位及び/又は β 位に分岐を有する脂肪酸であり、より好ましくは、2-メチルプロパン酸、2-メチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチル

ヘキサン酸、又は2-エチルヘキサデカン酸であり、更に好ましくは2-エチルヘキサン酸、又は3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸である。

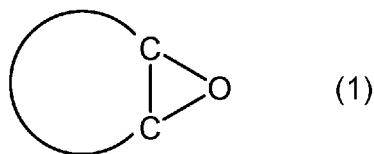
[0019] 基油に占めるジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸とのエステル割合は、電気絶縁性に更に優れる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、特に好ましくは40質量%以上、最も好ましくは50質量%以上であり、また、100質量%以下であってよい。基油に占めるジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸とのエステル割合は、ジペンタエリスリトール1分子に2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸の両方が結合したエステルと、ジペンタエリスリトール1分子に2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸の一方が結合したエステルとの合計量の基油全量に対する割合を意味する。

[0020] 基油の含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であってよい。

[0021] 基油の40℃における動粘度は、好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよく、また、好ましくは $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。基油の100℃における動粘度は、好ましくは $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよく、また、好ましくは $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。本発明における動粘度は、JIS K2283:2000に準拠して測定された動粘度を意味する。

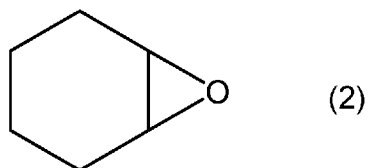
[0022] 冷凍機油は、脂環式エポキシ化合物を含有する。脂環式エポキシ化合物は、下記式(1)で表される、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している部分構造を有する化合物である。脂環式エポキシ化合物は、当該部分構造を1つ有していてもよく、2つ以上有していてもよい。

[化1]



[0023] 脂環式エポキシ化合物としては、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプト-3-イル)ースピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-[7]オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサンが挙げられる。これらの中でも、下記式(2)で表される部分構造(エポキシシクロヘキサン構造)を有する脂環式エポキシ化合物が好ましい。

[化2]



[0024] 脂環式エポキシ化合物の含有量は、安定性に優れる観点から、冷凍機油全量基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。脂環式エポキシ化合物の含有量は、潤滑性に優れる観点から、冷凍機油全量基準で、好ましくは10.0質量%以下、より好ましくは7.0質量%以下、更に好ましくは5.0質量%以下である。脂環式エポキシ化合物の含有量は、安定性及び潤滑性の両立の観点から、冷凍機油全量基準で、好ましくは、0.01~10.0質量%、0.01~7.0質量%、0.01~5.0質量%、0.05~10.0質量%、0.05~7.0質量%、0.05~5.0質量%、0.1~1

0.0質量%、0.1～7.0質量%、又は0.1～5.0質量%である。

[0025] 冷凍機油は、脂環式エポキシ化合物に加えて、その他の添加剤を更に含有していてもよい。その他の添加剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系酸化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系酸化防止剤、塩素化パラフィン、リン化合物、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、摩耗防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤などが挙げられる。これらの添加剤の含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であってよい。

[0026] 冷凍機油の40℃における動粘度は、潤滑性に優れる観点から、好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。冷凍機油の40℃における動粘度は、油戻り性に優れる観点から、好ましくは $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。冷凍機油の冷凍機油の40℃における動粘度は、潤滑性及び油戻り性の両立の観点から、好ましくは、 $3\sim1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $3\sim500\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $3\sim400\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $4\sim1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $4\sim500\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $4\sim400\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $5\sim1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $5\sim500\text{ mm}^2/\text{s}$ 、又は $5\sim400\text{ mm}^2/\text{s}$ である。

[0027] 冷凍機油の100℃における動粘度は、潤滑性に優れる観点から、好ましくは $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。冷凍機油の100℃における動粘度は、油戻り性に優れる観点から、好ましくは $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。冷凍機油の100℃における動粘度は、潤滑性及び油戻り性の両立の観点から、好ましくは、 $1\sim100\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $1\sim50\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $2\sim100\text{ mm}^2/\text{s}$ 、又は $2\sim50\text{ mm}^2/\text{s}$ である。

- [0028] 冷凍機油の体積抵抗率は、好ましくは $0.1 \text{ T}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $1.0 \text{ T}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更に好ましくは $10.0 \text{ T}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。特に密閉型の冷凍機に冷凍機油を用いる場合には、冷凍機油の電気絶縁性は高いことが好ましい。ここでいう体積抵抗率は、JIS C 2101:1999に準拠して測定された 25°C での体積抵抗率を意味する。
- [0029] 冷凍機油の水分含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは 300 ppm 以下、より好ましくは 200 ppm 以下、更に好ましくは 100 ppm 以下である。特に密閉型の冷凍機に冷凍機油を用いる場合には、冷凍機油の熱・化学的安定性や電気絶縁性に更に優れる観点から、水分含有量が少ないことが好ましい。
- [0030] 冷凍機油の酸価は、好ましくは 0.1 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.05 mg KOH/g 以下である。冷凍機油の水酸基価は、好ましくは 5.0 mg KOH/g 以下、より好ましくは 2.0 mg KOH/g 以下である。冷凍機油の酸価及び水酸基価が上記の条件を満たすと、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食をより防止できる。本発明における酸価は、JIS K 2501:2003に準拠して測定された酸価を意味する。本発明における水酸基価は、JIS K 0070-1992に準拠して測定されて水酸基価を意味する。
- [0031] 冷凍機油の灰分は、冷凍機油の熱・化学的安定性を高め、スラッジ等の発生を抑制する観点から、好ましくは 100 ppm 以下、より好ましくは 50 ppm 以下である。本発明における灰分は、JIS K 2272:1998に準拠して測定された灰分を意味する。
- [0032] 冷凍機油の流動点は、好ましくは -10°C 以下、より好ましくは -20°C 以下、更に好ましくは -30°C 以下であってよい。本発明における流動点は、JIS K 2269:1987に準拠して測定された流動点を意味する。
- [0033] 本実施形態に係る冷凍機油は、ジフルオロメタン冷媒（ $\text{HFC}-32$ ）と共に用いられる。本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、上述の冷凍機油と、ジフルオロメタン冷媒とを含有する。

[0034] すなわち、ジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸とのエステル、並びに、脂環式エポキシ化合物を含有する組成物は、ジフルオロメタン冷媒と共に用いられる冷凍機油の構成成分、又は、冷凍機油とジフルオロメタン冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物の構成成分として好適に用いられる。また、ジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸とのエステル、並びに、脂環式エポキシ化合物を含有する組成物は、ジフルオロメタン冷媒と共に用いられる冷凍機油の製造、又は、冷凍機油とジフルオロメタン冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物の製造に好適に用いられる。

[0035] 冷媒は、ジフルオロメタンのみからなってもよく、ジフルオロメタンに加えてその他の冷媒を含有していてもよい。その他の冷媒としては、ジフルオロメタン以外の飽和フッ化炭化水素冷媒、不飽和フッ化炭化水素冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ビス（トリフルオロメチル）サルファイド冷媒、3フッ化ヨウ化メタン冷媒、ジメチルエーテル、二酸化炭素、アンモニア及び炭化水素等の自然系冷媒が例示される。

[0036] ジフルオロメタン以外の飽和フッ化炭化水素冷媒としては、ペンタフルオロエタン（HFC-125）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、1, 1-ジフルオロエタン（HFC-152a）、フルオロエタン（HFC-161）、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン（HFC-227ea）、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン（HFC-236ea）、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン（HFC-236fa）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）、及び1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc）が挙げられる。これらの中でも、冷媒雰囲気下における冷凍機油の安定性及びGWP低減の観点から、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）が好ましい。

[0037] 不飽和フッ化炭化水素冷媒としては、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオ

ロプロペン（HFO-1225ye）、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze）、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ye）、及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HFO-1243zf）が挙げられる。これらの中でも、冷媒雰囲気下における冷凍機油の安定性及びGWP低減の観点から、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze）及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）が好ましく、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）がより好ましい。

[0038] ジフルオロメタンの含有量は、冷媒全量基準で、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であってよい。

[0039] 冷凍機用作動流体組成物における冷凍機油の含有量は、冷媒100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であってよく、また、好ましくは500質量部以下、より好ましくは400質量部以下であってよい。

[0040] 冷凍機用作動流体組成物の体積抵抗率は、高いことが望ましく、例えば冷凍機用作動流体組成物における冷凍機油とジフルオロメタン冷媒との体積比が8:2の場合、好ましくは $0.01\text{ T}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、より好ましくは $0.1\text{ T}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、更に好ましくは $1.0\text{ T}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である。ここでいう体積抵抗率は、ジフルオロメタン冷媒雰囲気下（冷凍機油とジフルオロメタンとの体積比が8:2）において、JIS C2101:1999に準拠して測定された25℃での体積抵抗率を意味する。

[0041] 冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物は、往復動式や回転式の密閉型圧縮機を有するエアコン、冷蔵庫、又は開放型若しくは密閉型のカーエアコンに好ましく用いられる。冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物は、除湿機、給湯器、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等に好ましく用いられる。冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物

は、遠心式の圧縮機を有する冷凍機にも好ましく用いられる。

実施例

[0042] 以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0043] 表 1 に示す多価アルコールと脂肪酸とのエステル（基油）、及び以下に示す添加剤を用いて、表 2～4 に示す組成を有する冷凍機油を調製した。なお、表 2～4 中、基油の組成は基油全量基準での質量%、冷凍機油の組成は冷凍機油全量基準での質量%によりそれぞれ示されている。

[0044] [表1]

基油番号		A1	A2	A3
多価アルコール		ジペンタ エリスリトール	ジペンタ エリスリトール	ペンタ エリスリトール
脂肪酸 A	種類	2-メチルブタン酸	2-メチルブタン酸	n-ヘプタン酸
	割合（モル%）	35	65	20
脂肪酸 B	種類	n-ペンタン酸	n-ペンタン酸	3,5,5-トリメチル ヘキサン酸
	割合（モル%）	65	35	80
動粘度 （mm ² /s）	40℃	68	90	74
	100℃	9.7	11	9.2

[0045] （添加剤）

B 1 : 3' , 4' -エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

B 2 : ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート

B 3 : 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

[0046] 各冷凍機油について、以下のとおり電気絶縁性（体積抵抗率）を評価した。結果を表 2～4 に示す。

[0047] （電気絶縁性（体積抵抗率））

J I S C 2 1 0 1 : 1 9 9 9 に準拠して、ジフルオロメタン冷媒雰囲気下（冷凍機油とジフルオロメタンとの体積比は 8 : 2）での体積抵抗率を測定した。測定された体積抵抗率が、 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の場合を A、 $0.1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合を B、 $0.1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合を C として、結果を表 2～4 に示す。

[0048] [表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
基油の組成 (質量%)	A1	100	—	100	—	—
	A2	—	100	—	100	60
	A3	—	—	—	—	40
冷凍機油の組成 (質量%)	基油	99.9	99.5	97.0	95.0	98.5
	B1	0.1	—	3.0	—	1.5
	B2	—	0.5	—	5.0	—
	B3	—	—	—	—	—
動粘度 (mm ² /s)	40°C	68	90	68	89	83
	100°C	9.7	11	9.7	11	10
電気絶縁性		A	A	A	A	A

[0049] [表3]

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
基油の組成 (質量%)	A1	—	100	—	100	100
	A2	30	—	100	—	—
	A3	70	—	—	—	—
冷凍機油の組成 (質量%)	基油	98.0	99.9	99.9	97.0	99.5
	B1	—	—	0.1	—	—
	B2	2.0	0.1	—	—	—
	B3	—	—	—	3.0	0.5
動粘度 (mm ² /s)	40°C	78	68	90	56	66
	100°C	10	9.7	11	8.5	9.5
電気絶縁性		A	A	A	C	B

[0050] [表4]

		比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
基油の組成 (質量%)	A1	—	100	—	—	—
	A2	100	—	100	—	—
	A3	—	—	—	100	100
冷凍機油の組成 (質量%)	基油	99.5	100	100	99.5	99.5
	B1	—	—	—	0.5	—
	B2	—	—	—	—	0.5
	B3	0.5	—	—	—	—
動粘度 (mm ² /s)	40°C	87	68	90	74	74
	100°C	11	9.7	11	9.2	9.2
電気絶縁性		C	B	B	B	B

請求の範囲

- [請求項1] ジペンタエリスリトールと2-メチルブタン酸及びn-ペンタン酸とのエステルを含有する基油と、
脂環式エポキシ化合物と、
を含有し、ジフルオロメタン冷媒と共に用いられる、冷凍機油。
- [請求項2] 前記基油に占める前記エステルの割合が30質量%以上である、請求項1に記載の冷凍機油。
- [請求項3] 前記脂環式エポキシ化合物の含有量が、前記冷凍機油全量基準で0.01～5.0質量%である、請求項1又は2に記載の冷凍機油。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の冷凍機油と、ジフルオロメタン冷媒と、を含有する冷凍機用作動流体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M169/04(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)n, C10M105/38(2006.01)n,
C10M129/18(2006.01)n, C10M129/66(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n,
C10N30/08(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M169/04, C09K5/04, C10M105/38, C10M129/18, C10M129/66, C10N30/00,
C10N30/08, C10N40/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-503975 A (Henkel Corp.), 30 April 1996 (30.04.1996), entire text & US 5976399 A entire text & WO 1993/024585 A1 & EP 982393 A1	1-4
A	JP 3-227397 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 08 October 1991 (08.10.1991), entire text & EP 430657 A1 entire text	1-4
A	JP 2002-129178 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 09 May 2002 (09.05.2002), entire text (Family: none)	1-4

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February 2016 (25.02.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054009

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-14395 A (Hitachi Appliances, Inc.), 22 January 2015 (22.01.2015), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M169/04(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)n, C10M105/38(2006.01)n, C10M129/18(2006.01)n,
C10M129/66(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M169/04, C09K5/04, C10M105/38, C10M129/18, C10M129/66, C10N30/00, C10N30/08, C10N40/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Cplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
A	JP 8-503975 A (ヘンケル・コーポレーション) 1996.04.30, 全文 & US 5976399 A, 全文 & WO 1993/024585 A1 & EP 982393 A1	1-4
A	JP 3-227397 A (旭電化工業株式会社) 1991.10.08, 全文 & EP 430657 A1, 全文	1-4
A	JP 2002-129178 A (日石三菱株式会社) 2002.05.09, 全文 (ファミリーなし)	1-4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.02.2016

国際調査報告の発送日

15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

馬籠 朋広

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

4510

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 請求項の番号
A	JP 2015-14395 A (日立アプライアンス株式会社) 2015.01.22, 全文 (ファミリーなし)	1-4