

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5989989号
(P5989989)

(45) 発行日 平成28年9月7日(2016.9.7)

(24) 登録日 平成28年8月19日(2016.8.19)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 M 105/38	(2006.01)	C 10 M 105/38
C 09 K 5/04	(2006.01)	C 09 K 5/04
C 10 M 169/04	(2006.01)	C 10 M 169/04
C 10 M 129/18	(2006.01)	C 10 M 129/18
C 10 N 20/00	(2006.01)	C 10 N 20:00

F

A

請求項の数 6 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2011-286045 (P2011-286045)

(22) 出願日

平成23年12月27日(2011.12.27)

(65) 公開番号

特開2013-133443 (P2013-133443A)

(43) 公開日

平成25年7月8日(2013.7.8)

審査請求日

平成26年12月22日(2014.12.22)

(73) 特許権者 591084816

日本サン石油株式会社

東京都千代田区麹町3丁目4番地

(74) 代理人 110002000

特許業務法人栄光特許事務所

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(72) 発明者 斎藤 玲

東京都千代田区麹町3丁目4番地 日本サン石油株式会社内

(72) 発明者 田中 修一朗

東京都千代田区麹町3丁目4番地 日本サン石油株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】冷凍機油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

R - 3 2、R - 4 1 0 A、H F O - 1 2 3 4 y f 及び H F O - 1 2 3 4 z e (E) から選ばれる少なくとも 1 種を含むハイドロフルオロカーボン系冷媒と相溶するポリオールエステル油からなる冷凍機油組成物であって、

前記ポリオールエステル油が、ペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとからなるアルコール成分と、

炭素数 5 の分岐型脂肪酸と、炭素数 8 の分岐型脂肪酸及び炭素数 9 の分岐型脂肪酸の少なくとも一方と、炭素数 5 の分岐型脂肪酸が脂肪酸成分全量の 20 ~ 90 モル%となるように混合した脂肪酸成分とのエステル化物であることを特徴とする冷凍機油組成物。

10

【請求項 2】

冷媒が R - 3 2 であることを特徴とする請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

【請求項 3】

脂肪酸成分が 2 - メチルブタン酸と、2 - エチルヘキサン酸及び 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸の少なくとも一方との混合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の冷凍機油組成物。

【請求項 4】

脂肪酸成分が 2 - メチルブタン酸と、2 - エチルヘキサン酸との混合物であることを特徴とする請求項 3 記載の冷凍機油組成物。

【請求項 5】

20

油分率 20 重量 % でのそれぞれのハイドロフルオロカーボン系冷媒に対する低温二層分離温度が +20 度以下であり、高温二層分離温度が +35 度以上であることを特徴とする請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載の冷凍機油組成物。

【請求項 6】

酸化防止剤、エポキシ系酸捕捉剤及び極圧剤の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載の冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハイドロフルオロカーボン系冷媒と相溶するポリオールエステル油からなる 10 冷凍機油組成物に関するもの。

【背景技術】

【0002】

カーエアコンや家庭用エアコン、ビル空調、冷凍倉庫、冷蔵庫等の冷凍サイクルでは、冷媒を冷凍機油に溶解させた冷凍機油組成物が作動流体として使用されているが、環境面を配慮して塩素を含有せず、水素、炭素及びフッ素からなるハイドロフルオロカーボン系冷媒が使用されている。それに合わせて、ハイドロフルオロカーボン系冷媒を溶解する冷凍機油には、ポリオールエステル油が使用されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

しかし、同じハイドロフルオロカーボン系冷媒を含む冷凍機油組成物であっても、用途や目的によって、冷凍機油と冷媒とに分離する温度（二層分離温度）や、動粘度等の要求が異なるのが普通である。一般的にハイドロフルオロカーボン系冷媒の溶解性を高めるにはポリオールエステル油の動粘度を下げる必要があるが、動粘度が下がると冷凍機油組成物としての潤滑性が低下するようになる。また、ポリオールエステル油の動粘度を高めて潤滑性を向上させると、ハイドロフルオロカーボン系冷媒が分離するようになる。

【0004】

そこで、用途や目的に適した溶解度や動粘度になるように、ハイドロフルオロカーボン系冷媒の溶解性に優れるポリオールエステル油と、潤滑性に優れるポリオールエステル油とを混合して使用することも行われている（例えば、特許文献 2、3 参照）。しかし、両ポリオールエステル油の冷媒に対する相溶性が著しく異なる場合、用いる冷媒によっては冷凍サイクル内を循環する間に冷媒に溶解しにくいポリオールエステル油が分離するようになる。

【0005】

また、冷凍機油の製造現場では、用途や目的、ハイドロフルオロカーボン系冷媒の種類の違いに対応できるように、いくつもの原料からなる多品種のポリオールエステル油を用意しておく必要があり、原料の調達や生産管理、製品管理の複雑化を招いている。特許文献 2、3 に記載されているポリオールエステル油も、それぞれ特定の冷媒や特定の装置に適合するものであり、他の冷媒や他の装置では冷媒との相溶性の過不足、粘性の過不足がある。特にジフルオロエタン（R-32）冷媒のような相溶しにくい冷媒に対し、必要な粘性を確保した上で適切な相溶性を得ることができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特許第 2787083 号公報

【特許文献 2】特許第 3510888 号公報

【特許文献 3】特開 2010-235960 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、用途や目的、ハイドロフルオロカー 50

ポン系冷媒の種類の違いに対応できるように多種類の様々な原料からなるポリオールエステル油を用意しておく必要がなく、しかもポリオールエステル油の混合油を用いた場合のような油同士の分離が無く、特定の原料の組成比を変更することで様々なハイドロフルオロカーボン系冷媒と様々な冷凍装置に合わせた適切な相溶性と粘性が得られる冷凍機油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】

【0008】

上記目的を達成するために本発明は、下記の冷凍機油組成物を提供する。

(1) R - 32、R - 410A、HFO - 1234yf 及び HFO - 1234ze (E) 10
から選ばれる少なくとも 1 種を含むハイドロフルオロカーボン系冷媒と相溶するポリオールエステル油からなる冷凍機油組成物であって、

前記ポリオールエステル油が、ペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとからなるアルコール成分と、

炭素数 5 の分岐型脂肪酸と、炭素数 8 の分岐型脂肪酸及び炭素数 9 の分岐型脂肪酸の少なくとも一方とを、炭素数 5 の分岐型脂肪酸が脂肪酸成分全量の 20 ~ 90 モル%となるように混合した脂肪酸成分とのエステル化物であることを特徴とする冷凍機油組成物。

(2) 冷媒が R - 32 であることを特徴とする上記(1)記載の冷凍機油組成物。

(3) 脂肪酸成分が 2 - メチルブタン酸と、2 - エチルヘキサン酸及び 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸の少なくとも一方との混合物であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の冷凍機油組成物。 20

(4) 脂肪酸成分が 2 - メチルブタン酸と、2 - エチルヘキサン酸との混合物であることを特徴とする上記(3)記載の冷凍機油組成物。

(5) 油分率 20 重量%でのそれぞれのハイドロフルオロカーボン系冷媒に対する低温二層分離温度が +20 度以下であり、高温二層分離温度が +35 度以上であることを特徴とする上記(1)から(4)の何れか 1 項に記載の冷凍機油組成物。

(6) 酸化防止剤、エポキシ系酸捕捉剤及び極圧剤の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする上記(1)から(5)の何れか 1 項に記載の冷凍機油組成物。

尚、以降の説明では、R - 32、R - 410A、HFO - 1234yf 及び HFO - 1234ze (E) 30
から選ばれる少なくとも 1 種を含むハイドロフルオロカーボン系冷媒を、「特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒」ともいう。

【発明の効果】

【0009】

本発明の冷凍機油組成物において、ポリオールエステル油は特定のアルコール成分と特定の脂肪酸成分とのエステル化物であり、分子中に、特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒との親和性に優れる成分と、潤滑性に優れる成分とを具備する。そのため、複数種のポリオールエステル油を混合して用いた場合のような冷媒共存下でのそれぞれの油の冷媒との相溶性の違いによる油同士の分離が無く、また、特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒と分離し冷凍回路内に滞留することもなく、特定の原料の組成比を変更することで特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒と様々な冷凍装置に合わせた適切な相溶性と粘性が得られるため、冷凍装置での潤滑性能と冷却性能とを良好に安定して発現できる。 40

【0010】

また、特定のアルコール成分及び特定の脂肪酸成分を形成する各アルコール及び各脂肪酸は、特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒の何れにも用いることができるため、従来のように冷媒毎にポリオールエステル油原料を用意する必要も無く、原料の調達や生産管理の複雑化を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】開放時間と油中水分量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

10

20

30

40

50

本発明の冷凍機油組成物は、ポリオールエステル油と、特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒とを必須成分として含むが、ポリオールエステル油として、ペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとからなるアルコール成分と、炭素数5の分岐型脂肪酸と、炭素数8の分岐型脂肪酸及び炭素数9の分岐型脂肪酸の少なくとも一方とからなる脂肪酸成分とのエステル化物を用いる。このポリオールエステル油は、原料である上記アルコール成分、脂肪酸成分のうち特定の組合せにて、その組成比を変更するだけで、相溶性の異なる特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒や要求動粘度の異なる様々な冷凍装置に適用できるものとして合成できるものである。

【0013】

アルコール成分に用いるペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールは、エステル化した際には、潤滑性に加えて、エステル化合物の弱点とされる水分の影響を受けにくく非常に高い耐加水分解性を持つ。またエステル化する際に用いる脂肪酸の種類によって特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性を調節できる。ジペンタエリスリトールはペンタエリスリトールの2量体であるため、ペンタエリスリトールとの組み合わせは安定性にも優れる。ペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールの比率によって潤滑油として冷凍装置が必要とする粘性に設定でき、更に高温側での二層分離温度をより適切に調整することで圧縮機内での潤滑性を確保することができる。

【0014】

脂肪酸成分は、炭素数5の分岐型脂肪酸（以下、総称して「ペンタン酸」と）、炭素数8の分岐型脂肪酸（以下、総称して「オクタン酸」）及び炭素数9の分岐型脂肪酸（以下、総称して「ノナン酸」）とから構成される。ペンタン酸は冷媒との相溶性を向上させるための脂肪酸成分であり、炭素数が小さいほうが相溶性は向上するが、加水分解安定性及び粘性をある程度確保するために炭素数5の脂肪酸としている。特に相溶性の乏しいR-32冷媒に対してポリオールエステル油の相溶性を確保するためには、この成分の炭素鎖長は炭素数5が上限である。オクタン酸及びノナン酸の少なくとも一方は粘性及び潤滑性を確保するための脂肪酸成分であり、炭素数が大きいほうが粘性は向上するが、相溶性の低下を考慮し従来の冷凍機油で実績のある炭素数8乃至9の脂肪酸としている。特に相溶性に対する悪影響を低減し、加水分解安定性及び粘性を向上するため分岐型脂肪酸を用いる。従って、何れも直鎖型よりも分岐型の方が特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒の溶解度を高めやすく、低温側での二層分離温度をより低温にできる。更に直鎖型よりも分岐型の方が粘性を高くすることができるため冷凍装置が必要とする粘性に設定しやすい。加えて直鎖型よりも分岐型のほうが加水分解安定性を向上することができる。そのため、脂肪酸成分を構成する脂肪酸成分の全てが直鎖型の組み合わせよりも、全てが分岐型である組み合わせが好ましい。

【0015】

また、脂肪酸の分岐鎖としてはメチル基またはエチル基が好ましく、分岐数は1～3が好ましい。更に、分岐位置としてはカルボキシル基の隣である2位が好ましい。中でも、分岐ペンタン酸としては2-メチルブタン酸、分岐オクタン酸としては2-エチルヘキサン酸、分岐ノナン酸としては3,5,5-トリメチルヘキサン酸が好ましい。従って、脂肪酸成分としては、2-メチルブタン酸と、2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の少なくとも一方との混合物が好ましく、2-メチルブタン酸と2-エチルヘキサン酸の混合物が特に好ましい

【0016】

また、本発明において、ポリオールエステル油の動粘度は15～350mm²/s(40)であり、使用される装置や用途に応じて適宜選択される。特に空調機器に対しては、ポリオールエステル油の動粘度は46～100mm²/s(40)であることが好ましい。動粘度が46mm²/s(40)未満では潤滑性に劣るようになり、100mm²/s(40)を超えると粘性抵抗が高すぎ、性能低下が著しくなる。より好ましい動粘度は、50～80mm²/s(40)である。小型冷凍装置に対しては、ポリオールエステル油の動粘度は22～68mm²/s(40)であることが好ましい。動粘度が

10

20

30

40

50

22 mm² / s (40) 未満では潤滑性に劣るようになり、68 mm² / s (40) を超えると粘性抵抗が高すぎ、性能低下が著しくなる。より好ましい動粘度は、30 ~ 50 mm² / s (40) である。大型冷凍装置に対しては、ポリオールエステル油の動粘度は68 ~ 320 mm² / s (40) であることが好ましい。動粘度が68 mm² / s (40) 未満では潤滑性や圧縮室のシール性に劣るようになり、320 mm² / s (40) を超えると粘性抵抗が高すぎ、性能低下が著しくなる。大型冷凍装置では圧縮機や冷凍システムによって必要とする動粘度が大幅に異なるため、装置の要求する動粘度に合わせる必要がある。このような動粘度にするには、ペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとの混合比率を調整すればよく、アルコール成分全量に対してペンタエリスリトールを10 ~ 90モル%、残部をジペンタエリスリトールとする。動粘度を調節するために複数の異なる動粘度の上記本発明のポリオールエステル油を混合する必要がある場合は、それぞれのポリオールエステル油と対象となる冷媒の相溶性が適切であれば、油同士の分離を起こすことなく使用できる。特に空調機器に対しては、アルコール成分全量に対してペンタエリスリトールを40 ~ 80モル%、残部をジペンタエリスリトールとする比率が好ましい。小型冷凍装置に対しては、アルコール成分全量に対してペンタエリスリトールを60 ~ 90モル%、残部をジペンタエリスリトールとする比率が好ましい。大型冷凍装置に対しては、アルコール成分全量に対してペンタエリスリトールを10 ~ 40モル%、残部をジペンタエリスリトールとする比率が好ましい。
10

【0017】

一方、ハイドロフルオロカーボン系冷媒は、R - 32、R - 410A、HFO - 1234yf 及び HFO - 1234ze (E) から選ばれる少なくとも 1 種を含む。環境保全への要求はより厳しくなってきており、特に欧州では 2011 年以降に生産される自動車のカーエアコンには、新冷媒として HFO - 1234yf (2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペン) を使用することが決定している (2nd International Workshop on Mobile Air Conditioning and Auxiliary Systems - Trono, Italy Nov. 29, 2007 及び European Automotive A/C Convention, Sep. 22 - 23, 2008)。その他にも、HFO - 1234ze (E) (トランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン) や R - 32 (ジフルオロメタン)、HFO - 1234yf (2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン) と R - 32 (ジフルオロメタン) の混合物、及び HFO - 1234ze (E) (トランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン) と R - 32 (ジフルオロメタン) の混合物が次世代冷媒として注目されている。本発明でも、ハイドロフルオロカーボン系冷媒として HFO - 1234yf や HFO - 1234ze (E)、R - 32 を用いる。更に従来使用されている冷媒である R - 410A も含めそれぞれ単独で、もしくは 2 種以上を混合して用いる。
20
30

【0018】

特に、R - 32 は、地球温暖化係数 (GWP) が低く、混合冷媒ではないこと、比較的安価であることから次世代冷媒として注目されているが、従来のポリオールエステル油との相溶性が低く、二層分離しやすい。しかし、本発明によれば、アルコール成分及び脂肪酸成分の各組成や混合比率を調整することにより、R - 32 を用いても二層分離することなく、潤滑性も良好な冷凍機油組成物となる。
40

【0019】

本発明の冷凍機油組成物を製造するには、先ず、特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒を選択する。そして、選択されたハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性及び潤滑性を考慮して、ペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとの混合比率、ペンタン酸とオクタン酸及びノナン酸の少なくとも一方の混合比率、アルコール成分と脂肪酸成分との混合比率を設定し、アルコール成分と脂肪酸成分とをエステル反応させてポリオールエステル油を調製する。そして、ポリオールエステル油に選択されたハイドロフルオロカーボン系冷媒を溶解させることで、冷凍機油組成物が得られる。

【0020】

冷凍機油組成物において、特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒に対し、高温側の二層分離温度が+35以上、特に+40～+65の範囲であることが好ましく、低温側の二層分離温度が+20以下、特に0以下となることが好ましい。冷凍装置や大型空調装置では-30以下、-50以下といった要求もある。このような溶解性を得るために、脂肪酸成分におけるペンタン酸とオクタン酸及びノナン酸の少なくとも一方の混合比率を調整すればよく、脂肪酸成分全量に対しペンタン酸を20～90モル%、残部をオクタン酸及びノナン酸の少なくとも一方とする。特にR-32を使用する家庭用空調機器に対しては2-メチルブタン酸を40～60モル%、残部を2-エチルヘキサン酸とする比率が好ましい。R-32を使用する冷凍装置や大型空調機器に対しては2-メチルブタン酸を60～90モル%、残部を2-エチルヘキサン酸とする比率が好ましい。10 HFO-1234ze(E)

【0021】

高温側の二層分離温度が+35以上で、低温側の二層分離温度が+20以下でないといふ、ポリオールエステル油と特定のハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性が十分でなく、冷凍サイクルの凝縮器など高温部及び蒸発器など低温部で両者が分離するようになる。分離すると、凝縮器や蒸発器など熱交換器にポリオールエステル油が残留し熱交換を阻害する、圧縮機へのポリオールエステル油の戻り量が少くなり潤滑不足による圧縮機故障を起こす、冷媒循環を阻害することで冷却性能を著しく低下させる、といった悪影響を発生する。尚、アルコール1種類、脂肪酸1種類からなるポリオールエステル油は常温から低温で結晶化若しくは固化しやすいため採用できない。20

【0022】

尚、エステル反応には制限はなく、実用化されている方法に従うことができる。エステル反応では、アルコールの全ての水酸基に脂肪酸のカルボキシル基が反応する。そのため、アルコール成分におけるペニタエリスリトールとジペニタエリスリトールとの混合比率が決まれば混合物中の水酸基の全量も決まるため、この水酸基の全量に合わせて脂肪酸成分の使用量を設定すればよい。

【0023】

冷凍機油組成物の製造方法を具体的に示すと、例えば、小型冷凍装置用にハイドロフルオロカーボン系冷媒としてHFO-1234ze(E)を選択した場合で求められる40での動粘度が15mm²/sから60mm²/sである場合では、ペニタエリスリトール60～100モル%で、残部がジペニタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸20～90モル%で、残部が2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の少なくとも一方である脂肪酸成分とを用い、両者をエステル化してポリオールエステル油を調製する。そして、このポリオールエステル油にHFO-1234ze(E)を溶解して冷凍機油組成物を得る。このような冷凍機油組成物は、上記した高温側の二層分離温度、低温側の二層分離温度及び動粘度を満足し、冷凍性能及び潤滑性能に優れたものとなる。30

【0024】

また、例えば、大型冷凍装置にHFO-1234ze(E)を選択した場合で求められる40での動粘度が90mm²/sから240mm²/sである場合では、ペニタエリスリトール0～70モル%で、残部がジペニタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸が20～60モル%で、残部が2-エチルヘキサン酸である脂肪酸成分とをエステル化したポリオールエステル油やペニタエリスリトール40～100モル%で、残部がジペニタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸が20～60モル%で、残部が3,5,5-トリメチルヘキサン酸である脂肪酸成分をエステル化したポリオールエステル油を用いる。そして、このポリオールエステル油にHFO-1234ze(E)を溶解して冷凍機油組成物を得る。40

【0025】

また、例えば、家庭用空調機器にR-32を選択した場合で求められる40での動粘50

度が $40\text{ mm}^2/\text{s}$ から $80\text{ mm}^2/\text{s}$ である場合では、ペンタエリスリトール40～80モル%で、残部がジペンタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸40～70モル%で、残部が2-エチルヘキサン酸である脂肪酸成分をエステル化したポリオールエステル油やペンタエリスリトール50～100モル%で、残部がジペンタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸30～70モル%で、残部が3,5,5-トリメチルヘキサン酸である脂肪酸成分をエステル化したポリオールエステル油を用いる。そして、このポリオールエステル油にR-32を溶解して冷凍機油組成物を得る。

【0026】

また、例えば、家庭用空調機器にR-410Aを選択する従来仕様に対しても、ペンタエリスリトール40～80モル%で、残部がジペンタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸40～70モル%で、残部が2-エチルヘキサン酸である脂肪酸成分とをエステル化したポリオールエステル油を用いることが出来る。そして、このポリオールエステル油にR-410Aを溶解して冷凍機油組成物を得る。

10

【0027】

また、例えば、大型空調機器にR-410Aを選択する従来仕様に対しても、ペンタエリスリトール40～80モル%で、残部がジペンタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸40～60モル%で、残部が2-エチルヘキサン酸である脂肪酸成分とをエステル化したポリオールエステル油を用いることが出来る。そして、このポリオールエステル油にR-410Aを溶解して冷凍機油組成物を得る。

20

【0028】

また、大型空調機器にて次世代冷媒のR-32と従来冷媒のR-410Aが設備の都合などで混合してしまう場合でも、ペンタエリスリトール40～80モル%で、残部がジペンタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸40～60モル%で、残部が2-エチルヘキサン酸である脂肪酸成分とをエステル化したポリオールエステル油を用いることが出来る。そして、このポリオールエステル油にR-32とR-410Aとの混合冷媒を溶解して冷凍機油組成物を得る。

【0029】

また、例えば、家庭用空調機器にR-32と、HFO-1234yfまたはHFO-1234ze(E)との混合冷媒を選択した場合で求められる40での動粘度が $40\text{ mm}^2/\text{s}$ から $80\text{ mm}^2/\text{s}$ である場合では、ペンタエリスリトール40～80モル%で、残部がジペンタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸20～50モル%で、残部が2-エチルヘキサン酸である脂肪酸成分をエステル化したポリオールエステル油やペンタエリスリトール50～100モル%で、残部がジペンタエリスリトールであるアルコール成分と、2-メチルブタン酸30～70モル%で、残部が3,5,5-トリメチルヘキサン酸である脂肪酸成分をエステル化したポリオールエステル油を用いる。そして、このポリオールエステル油にR-32と、HFO-1234yfまたはHFO-1234ze(E)との混合冷媒を溶解して冷凍機油組成物を得る。

30

【0030】

このように、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ペンタン酸とオクタン酸及びノナン酸の少なくとも一方は共通で、これらの混合比率を変えるだけで種々のハイドロフルオロカーボン系冷媒に対応できるポリオールエステル油が得られる。そのため、製造現場では、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ペンタン酸とオクタン酸及びノナン酸の少なくとも一方を用意しておくだけによく、多種類のポリオールエステル油を用意する場合に比べて原料の調達や生産管理の複雑化を大幅に低減することができる。

40

【0031】

本発明の冷凍機油組成物には、種々の添加剤を添加することができるが、ポリオールエステル油は冷凍サイクルへ浸入した外気や水分、冷凍サイクル内に残留する防錆剤などの残渣物の影響で酸化劣化や加水分解を起こす可能性があり、劣化や分解により酸性成分が

50

発生してシステム内を腐食することが懸念されるため、またHFO-1234yfやHFO-1234ze(E)のような分子中に二重結合を持つ冷媒は他のハイドロフルオロカーボン系冷媒より熱や冷凍サイクルへ浸入した外気や水分、冷凍サイクル内に残留する防錆剤などの残渣物の影響により酸化劣化や分解を起こしやすく、劣化や分解により酸性成分が発生してシステム内を腐食することが懸念されるため、エポキシ系酸捕捉剤を添加することが好ましい。中でも、酸捕捉効果が高いことから、グリシジルエーテルやグリシジルエステルのようなエポキシ系酸捕捉剤が好ましく、また、ポリオールエステル油及びハイドロフルオロカーボン系冷媒との親和性からエポキシシクロアルキル基を持つエポキシ系酸捕捉剤や、ポリプロピレングリコールの末端をグリシジル化したエポキシ系酸捕捉剤を用いることが好ましい。また、炭素数10以下のアルコールや脂肪酸をグリシジル化したエポキシ系酸捕捉剤は、ハイドロフルオロカーボン系冷媒中の分散性が高いことから酸捕捉能力が向上して好ましい。

【0032】

また、極圧剤や油性剤といった潤滑性向上剤を添加することにより、摺動部分の金属面の摩耗や焼付きを防止することができ、更には潤滑性が高まり摩擦熱が少なくなり、HFO-1234yfやHFO-1234ze(E)のような分子中に二重結合を持つ冷媒の分解を抑えることもできる。極圧剤としては、冷凍空調装置の要求に応じてリン酸系極圧剤やチオリン酸系極圧剤が用いられる。チオリン酸系極圧剤は状況によって硫黄化合物が析出するため必要な場合は極力添加量を抑える必要があるので、リン酸系極圧剤が好ましい。リン酸系極圧剤としてはトリクレジルホスフェイト、トリフェニルホスフェイト、トリス-(ターシャリーブチルフェニル)ホスフェイト、モノフェニル-ビス-(ターシャリーブチルフェニル)ホスフェイト、ジフェニル-(ターシャリーブチルフェニル)ホスフェイトなどが挙げられる。油性剤としては、長鎖のアルキルアルコール、アルキルモノグリセリド、脂肪酸メチルといった、リンや硫黄などの活性元素を持たず酸素と金属の親和性を利用するものが用いられ、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルモノグリセリド、リノレニルモノグリセリド、オレイン酸メチルなどが挙げられる。

【0033】

また、HFO-1234yfやHFO-1234ze(E)のような分子中に二重結合を持つ冷媒の分解を抑えるために、または冷凍サイクルへの外気の進入により発生する酸化劣化を抑えるために酸化防止剤を添加することも好ましい。酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のフェノール系の酸化防止剤を挙げることができる。フェニル- -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系酸化防止剤についてはHFO-1234yfやHFO-1234ze(E)のような分子中に二重結合を持つ冷媒に対する反応性がある場合があるため、その他のハイドロフルオロカーボン冷媒に適用する冷凍機油に用いるのが好ましい。

【0034】

上記のエポキシ系酸捕捉剤、潤滑性向上剤及び酸化防止剤は、それぞれ単独で添加してもよいし、3者を併用することもできる。また、それぞれの添加量は、効果が現れる限り制限はないが、冷凍機油組成物全量に対してエポキシ系酸捕捉剤は0.25~2質量%、潤滑性向上剤は0.5~4質量%、酸化防止剤は0.1~1質量%とすることが好ましい。添加量がこれより少ないとそれぞれの効果が十分に発現できず、これより多くても効果が飽和するだけでなく、相対的にポリオールエステル油の含有量が減って潤滑性が劣るようになる。

【0035】

その他にも、上記以外の性能を向上させる目的で通常用いられる添加剤を添加してもよい。

【実施例】

【0036】

10

20

30

40

50

以下に試験例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

【0037】

表1に示すアルコール成分と、脂肪酸成分とをエステル化してポリオールエステル油を調整した。尚、表中のP Eはペンタエリスリトール、D i P Eはジペンタエリスリトール、L P tはノルマルペタン酸(ペタン酸類)、2 M B uはD L - 2 - メチルブタン酸(ペタン酸類)、L H xはノルマルヘキサン酸(ヘキサン酸類)、2 M P tはD L - 2 - メチルペタン酸(ヘキサン酸類)、2 E B uは2 - エチルブタン酸(ヘキサン酸類)、2 E H xは2 - エチルヘキサン酸(オクタン酸類)、T M H xは3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸(ノナン酸類)を示し、アルコール成分及び脂肪酸成分における混合比率はモル比である。また、比較油として上記アルコール成分、脂肪酸成分からなるエステル油以外に現在冷凍機油として使用されているポリビニルエーテル油(比較油15)を加えた。さらに混合油として比較油18、19、20を加えた。混合油に使用した冷凍機油AはHFC冷蔵庫用冷凍機油に採用されており、R - 32冷媒との相溶性が高いが粘性が極めて低く、そのままでは本発明の該当する冷凍空調機器に使用できない。

【0038】

【表1】

表1 (実施例及び比較例に用いたポリオールエステル油)

油種番号	アルコール成分		脂肪酸成分	
	P E	D i P E	酸-1	酸-2
合成油1	0. 60	0. 40	2MBu : 0. 4	2EHx : 0. 6
合成油2	0. 55	0. 45	2MBu : 0. 5	2EHx : 0. 5
合成油3	0. 55	0. 45	2MBu : 0. 7	2EHx : 0. 3
合成油4	0. 55	0. 45	2MBu : 0. 85	2EHx : 0. 15
合成油5	0. 30	0. 70	2MBu : 0. 5	2EHx : 0. 5
合成油6	0. 55	0. 45	2MBu : 0. 45	2EHx : 0. 55
合成油10	0. 85	0. 15	2MBu : 0. 6	TMHx : 0. 4
合成油20	0. 70	0. 30	2MBu : 0. 5	TMHx : 0. 5
合成油21	0. 50	0. 50	2MBu : 0. 5	TMHx : 0. 5
合成油22	0. 30	0. 70	2MBu : 0. 5	TMHx : 0. 5
合成油32	0. 70	0. 30	2MBu : 0. 85	2EHx : 0. 15

【0039】

10

20

30

【表2】

表1 (つづき)

油種番号	アルコール成分		脂肪酸成分	
	P E	D i P E	酸-1	酸-2
比較油1	1. 0	0. 0	2EHx : 0. 5	TMHx : 0. 5
比較油2	1. 0	0. 0	LHx : 0. 25	TMHx : 0. 75
比較油3	0. 0	1. 0	LHx : 0. 65	TMHx : 0. 35
比較油4	0. 0	1. 0	LHx : 1. 0	—
比較油5	1. 0	0. 0	2EBu : 1. 0	—
比較油6	0. 65	0. 35	2EHx : 1. 0	—
比較油7	0. 0	1. 0	LHx : 0. 35	TMHx : 0. 65
比較油8	1. 0	0. 0	TMHx : 1. 0	—
比較油9	0. 0	1. 0	2EHx : 0. 5	TMHx : 0. 5
比較油10	0. 0	1. 0	2MPt : 0. 35	2EHx : 0. 65
比較油11	1. 0	0. 0	2EHx : 1. 0	—
比較油12	1. 0	0. 0	LPt : 0. 25	2EHx : 0. 75
比較油13	1. 0	0. 0	LHx : 0. 5	TMHx : 0. 5
比較油14	1. 0	0. 0	2MPt : 0. 25	2EHx : 0. 75
比較油15	R-410A冷媒／空調用エーテル油			
比較油16	P E、2EHx、アジピン酸等からなるコンプレックスエステル			
比較油17	0. 8	0. 2	LPt : 0. 4 ノルマルヘプタン酸 : 0. 4 TMHx : 0. 2	
比較油18	混合油 (冷凍機油A 25重量% + 比較油1 75重量%) 冷凍機油Aの組成 アルコール : ネオペンチルグリコール 脂肪酸 : 2EHx			
比較油19	混合油 (冷凍機油A 50重量% + 比較油9 50重量%) 冷凍機油Aの組成 アルコール : ネオペンチルグリコール 脂肪酸 : 2EHx			
比較油20	混合油 (冷凍機油A 30重量% + 比較油16 70重量%) 冷凍機油Aの組成 アルコール : ネオペンチルグリコール 脂肪酸 : 2EHx			

注1) 比較油1、及び比較油15は現行冷媒であるR-410A冷媒を用いる空調機器に採用されている。

注2) 比較油16は現行冷媒であるR-410Aや407C、134a、404A冷媒を用いる大型冷凍空調装置に採用されている。

注3) 合成油17は現行冷媒であるR-134aや404A冷媒を用いる冷凍空調装置に採用されている。

注4) 比較油18から20に用いた冷凍機油Aは、HFC冷媒用冷蔵庫の冷凍機油に使用されている。

冷凍機油AとR-32冷媒の二層分離温度(油分率20重量%)：高温+70°C以上、低温-20°C

冷凍機油Aの動粘度：7.56(40°C)、2.07(100°C)

【0040】

(試験例1：合成した各ポリオールエステル油の動粘度について)

各ポリオールエステル油および比較油の40、100における動粘度を測定した。

【0041】

10

20

30

【表3】

表3

実施例番号	油種番号	動粘度		備考
		mm ² /s (40°C)	mm ² /s (100°C)	
実施例1	合成油1	69.7	8.67	—
実施例2	合成油2	66.9	8.42	—
実施例3	合成油3	66.0	8.39	—
実施例4	合成油4	64.5	8.20	—
実施例5	合成油5	97.8	10.9	—
実施例6	合成油6	75.1	9.10	—
実施例10	合成油10	62.5	7.98	—
実施例20	合成油20	108	11.4	—
実施例21	合成油21	149	14.0	—
実施例22	合成油22	196	16.7	—
実施例32	合成油32	47.3	6.48	—

10

【0042】

【表4】

表3 (つづき)

比較例番号	油種番号	動粘度		備考
		mm ² /s (40°C)	mm ² /s (100°C)	
比較例1	比較油1	67.8	8.34	—
比較例2	比較油2	64.6	8.50	—
比較例3	比較油3	88.0	11.9	—
比較例4	比較油4	53.0	8.72	常温固化
比較例5	比較油5	54.0	6.36	常温固化
比較例6	比較油6	70.4	8.74	—
比較例7	比較油7	181	17.6	—
比較例8	比較油8	114	11.5	常温固化
比較例9	比較油9	228	19.2	—
比較例10	比較油10	116	12.9	—
比較例11	比較油11	44.3	6.26	—
比較例12	比較油12	34.1	5.44	—
比較例13	比較油13	40.5	6.58	—
比較例14	比較油14	36.4	5.60	—
比較例15	比較油15	64.7	7.95	—
比較例16	比較油16	226	21.8	—
比較例17	比較油17	30.3	5.73	—
比較例18	比較油18	33.8	5.44	—
比較例19	比較油19	32.4	5.42	—
比較例20	比較油20	67.4	9.42	—

20

30

40

【0043】

(試験2: R-32との相溶性について)

ポリオールエステル油とR-32とを油分率20重量%となるようガラス管に封入し、ガラス管を振ってR-32をポリオールエステル油に溶解させた。溶解後、ガラス管を湯浴に入れてゆっくり加熱し、均一な層から油層と冷媒層とに分かれる温度（高温側の二層分離温度）を測定した。また、ガラス管を冷却槽に入れてゆっくりと冷却し、均一な層から油層と冷媒層とに分かれる温度（低温側の二層分離温度）を測定した。

【0044】

上記の各測定結果及び表3、表4の動粘度を、表5から表7に併記する。

50

【0045】

【表5】

R-32冷媒／空調機器

(40°C動粘度範囲50から100mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例36	合成油1	+48	+16	69.7
実施例37	合成油2	+58	-6	66.9
実施例38	合成油3	+68	-30	66.0
実施例39	合成油4	+70以上	-50	64.5
実施例40	合成油5	+52	+4	97.8
実施例41	合成油6	+51	+9	75.1
実施例45	合成油10	+68	-24	62.5
比較例18	比較油1	全域分離	全域分離	67.8
比較例19	比較油2	全域分離	全域分離	64.6
比較例20	比較油3	全域分離	全域分離	88.0
比較例21	比較油4	全域分離	全域分離	53.0
比較例22	比較油5	+70以上	-14	54.0 常温固化
比較例23	比較油6	全域分離	全域分離	70.4
比較例24	比較油15	全域分離	全域分離	64.7
比較例25	比較油20	全域分離	全域分離	67.4

10

【0046】

【表6】

R-32冷媒／大型冷凍空調機器

(40°C動粘度範囲100から320mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例55	合成油20	+61	-3	108
実施例56	合成油21	+56	-1	149
実施例57	合成油22	+52	+8	196
比較例26	比較油7	全域分離	全域分離	181
比較例27	比較油8	全域分離	全域分離	114 常温固化
比較例28	比較油9	全域分離	全域分離	228
比較例29	比較油10	全域分離	全域分離	116
比較例30	比較油16	全域分離	全域分離	226

20

【0047】

30

40

【表7】

R-32冷媒／小型冷凍機器
(40°Cの動粘度が22から50mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例67	合成油32	+70以上	-50以下	47.2
比較例31	比較油11	全域分離	全域分離	44.3
比較例32	比較油12	+48	+27	34.1
比較例33	比較油13	+41	+25	40.5
比較例34	比較油14	+44	+32	36.4
比較例35	比較油17	+43	+24	30.3
比較例36	比較油18	全域分離	全域分離	33.8
比較例37	比較油19	全域分離	全域分離	32.4

【0048】

(試験例3: R-410Aとの相溶性と動粘度について)

ハイドロフルオロカーボン系冷媒としてR-410Aを用いた以外は試験例1と同様にし、高温側の二層分離温度及び低温側の二層分離温度を測定した。測定結果及び表3、表4の動粘度を、表8および表9に併記する。

【0049】

【表8】

R-410A冷媒／空調機器
(40°C動粘度範囲50から100mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例71	合成油1	+51	-35	69.7
実施例72	合成油2	+60	-50	66.9
実施例73	合成油3	+65	-50以下	66.0
実施例74	合成油4	+70以上	-50	64.5
実施例75	合成油5	+54	-41	97.8
実施例76	合成油6	+53	-39	75.1
実施例80	合成油10	+66	-50以下	62.5
比較例38	比較油3	全域分離	全域分離	88.0
比較例39	比較油5	+64	-50以下	54.0 常温固化
比較例40	比較油6	全域分離	全域分離	70.4

【0050】

10

20

30

【表9】

R-410A冷媒／大型冷凍空調機器

(40°C動粘度範囲100から320mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例86	合成油16	+47	-35	140
実施例87	合成油17	+70以上	-50以下	139
実施例90	合成油20	+58	-43	108
実施例91	合成油21	+53	-41	149
実施例92	合成油22	+50	-32	196
比較例41	比較油7	全域分離	全域分離	181
比較例42	比較油8	+27	+7	114 常温固化
比較例43	比較油9	全域分離	全域分離	228
比較例44	比較油10	全域分離	全域分離	116

【0051】

(試験例4:HFO-1234yfとの相溶性と動粘度について)

ハイドロフルオロカーボン系冷媒としてHFO-1234yfを用いた以外は試験例1と同様にし、高温側の二層分離温度及び低温側の二層分離温度を測定した。測定結果及び表3、表4の動粘度を、表10から表12に併記する。

【0052】

【表10】

HFO-1234yf冷媒／空調機器

(40°C動粘度範囲50から100mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例96	合成油1	+70以上	-50以下	69.7
実施例97	合成油2	+70以上	-50以下	66.9
実施例98	合成油3	+70以上	-50以下	66.0
実施例99	合成油4	+70以上	-50以下	64.5
実施例100	合成油5	+70以上	-50以下	97.8
実施例101	合成油6	+70以上	-50以下	75.1
実施例105	合成油10	+70以上	-50以下	62.5
比較例45	比較油4	+70以上	-50以下	53.0 常温固化
比較例46	比較油5	+70以上	-50以下	54.0 常温固化

【0053】

【表11】

HFO-1234yf冷媒／大型冷凍空調機器

(40°C動粘度範囲100から320mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例115	合成油20	+70以上	-50以下	108
実施例116	合成油21	+70以上	-50以下	149
実施例117	合成油22	+70以上	-50以下	196
比較例47	比較油8	全域分離	全域分離	114 常温固化

10

20

30

40

50

【0054】

【表12】

HFO-1234yf冷媒／小型冷凍機器

(40°Cの動粘度が22から50mm²/sの冷凍機油として)

		物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例127	合成油32	+70以上	-50以下	47.2
比較例48	比較油11	+70以上	-50以下	17.2
比較例49	比較油12	+70以上	-50以下	19.7
比較例50	比較油13	+70以上	-50以下	18.8

10

【0055】

(試験例5:HFO-1234ze(E)との相溶性と動粘度について)

ハイドロフルオロカーボン系冷媒としてHFO-1234ze(E)を用いた以外は試験例1と同様にし、高温側の二層分離温度及び低温側の二層分離温度を測定した。測定結果及び表3、表4の動粘度を、表13から表15に併記する。

【0056】

【表13】

HFO-1234ze(E)冷媒／空調機器

20

(40°C動粘度範囲50から100mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例131	合成油1	+70以上	-50以下	69.7
実施例132	合成油2	+70以上	-50以下	66.9
実施例133	合成油3	+70以上	-50以下	66.0
実施例134	合成油4	+70以上	-50以下	64.5
実施例135	合成油5	+70以上	-50以下	97.8
実施例136	合成油6	+70以上	-50以下	75.1
実施例140	合成油10	+70以上	-50以下	62.5
比較例51	比較油4	+70以上	-50以下	53.0 常温固化
比較例52	比較油5	+70以上	-50以下	54.0 常温固化

30

【0057】

【表14】

HFO-1234ze(E)冷媒／大型冷凍空調機器

(40°C動粘度範囲100から320mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度(40°C) mm ² /s
実施例150	合成油20	+70以上	-50以下	108
実施例151	合成油21	+70以上	-50以下	149
実施例152	合成油22	+70以上	-50以下	196
比較例53	比較油8	全域分離	全域分離	114 常温固化

40

【0058】

【表 1 5】

HFO-1234ze (E) 冷媒／小型冷凍機器
(40°Cの動粘度が22から50mm²/sの冷凍機油として)

実施例 比較例 番号	油種番号	物性		
		高温二層分離温度 °C	低温二層分離温度 °C	動粘度 (40°C) mm ² /s
実施例 162	合成油32	+70以上	-50以下	47.2
比較例 54	比較油11	+70以上	-50以下	17.2
比較例 55	比較油12	+70以上	-50以下	19.7
比較例 56	比較油13	+70以上	-50以下	18.8

10

【0059】

(試験例6：冷凍機油の潤滑性について)

実施例1, 2, 3, 4, 8 及び R-410A 空調機器用の現行冷凍機油である比較例1を用いて、ファレックス試験装置による評価を行った。結果を表16に示す。

【0060】

(試験条件)

試験装置：ファレックス試験装置 (PIN - VEE BLOCK)

試験温度：80

試験荷重：1501bs

20

試験時間：4時間

回転数：290 rpm

【0061】

【表 16】

実施例・比較例番号	実施例 166	実施例 167	実施例 168	実施例 169	比較例57
油種番号	合成油1	合成油2	合成油3	合成油4	比較油1
2EHx mol比	1	0.5	0.32	0.15	0.52
DiPE mol比	0.34	0.44	0.46	0.45	0
平均分子量	766	700	670	632	668
摩耗比 比較例1(現行油) を1とした場合	0.61	0.92	0.63	0.98	1

30

【0062】

(試験例7：吸湿性について)

実施例2及びR-410A空調機器用の現行冷凍機油である比較例1を用いて、吸湿性試験による評価を行った。結果を表17に示す。

【0063】

(試験条件)

試験装置：加湿器、アクリルケース、ターンテーブル、ファン、ヒーター、湿度計、温度計を組み合わせた吸湿性試験装置を作成、使用

40

試験温度：30

試験湿度：80RH%

試料表面積：21.2 cm²

【0064】

【表17】

試験時間、 時間	実施例171	比較例58	実施例171／比較例58
	合成油2 水分, ppm	比較油1 水分, ppm	水分比
0	24	22	1.09
1	148	174	0.85
2	261	350	0.74
3	334	500	0.67
4	431	640	0.67
6	605	790	0.77
8	780	921	0.85
10	932	1030	0.90
15	1200	1180	1.02
26	1587	1336	1.19
48	2150	1459	1.47
72	2296	1580	1.52
96	2523	1622	1.55

10

【0065】

表15のうち設備業者が冷凍機油を使用する際に想定される開放時間を0.5から3時間と想定し、その前後を含めた範囲での吸湿度合いを比較した。結果を図1に示す。

【0066】

20

(試験例8：耐加水分解性について)

水分500 ppmを含むポリオールエステル油に添加剤として酸化防止剤、酸捕捉剤を添加したもの、R-32冷媒、更に触媒として鉄線、銅線、アルミ線をガラス管に封入し、175の恒温槽で14日間加熱試験を行った。加熱期間終了後、外観観察、色相、触媒変化、沈殿物有無の確認を行った。更に試験後のポリオールエステル油を取り出し、その酸価を測定した。結果を表18および表19に示す。

【0067】

【表18】

実施例・比較例番号	実施例 172	実施例 173	実施例 174	実施例 175	実施例 176	実施例 177
油種番号	合成油1	合成油2	合成油3	合成油4	合成油5	合成油6
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
色相 (ASTM)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
触媒変化 鉄	薄茶	薄茶	薄茶	薄茶	薄茶	薄茶
触媒変化 銅	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
触媒変化 アルミ	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
沈殿物の有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし
酸価, mg KOH/g	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04

30

【0068】

40

【表 1 9】

実施例・比較例番号	実施例 181	比較例 59	比較例 60
油種番号	合成油10	比較油1	比較油15
外観	透明	透明	透明
色相 (ASTM)	L0.5	L0.5	L0.5
触媒変化 鉄	薄茶	薄茶	薄茶
触媒変化 銅	変化なし	変化なし	変化なし
触媒変化 アルミ	変化なし	変化なし	変化なし
沈殿物の有無	なし	なし	なし
酸価, mg KOH/g	0.05	0.04	0.05

注1) 比較油1、及び比較油15は現行冷媒であるR-410A冷媒を用いる空調機器に採用されている。

【0069】

(試験例9: その他性状について)

冷凍機油に求められる性状として、実施例および比較例に基づき密度、色相、引火点、流動点、動粘度、粘度指数、全酸価を表20から表24に示す。

【0070】

【表20】

10

20

(40°C動粘度範囲50から100mm²/sの冷凍機油として)

実施例・比較例番号	実施例182	実施例183	実施例184	実施例185	実施例186
油種番号	合成油1	合成油2	合成油3	合成油4	合成油5
密度, 15°C g/cm ³	0.99	1.00	1.01	1.02	1.00
色相 (ASTM)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
引火点, COC °C 以上	250 以上	250 以上	250 以上	250 以上	250 以上
流動点, °C	-35	-37.5	-40	-42.5	-35
動粘度, 40°C mm ² /s	69.7	66.9	66.0	64.5	97.8
動粘度, 100°C mm ² /s	8.67	8.42	8.39	8.20	10.9
粘度指数	95	94	95	95	96
水分, ppm	25	25	25	25	25
全酸価, mg KOH/g	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

30

【0071】

【表 2 1】

(40°C動粘度範囲50から100mm²/sの冷凍機油として)

実施例・比較例番号	実施例187	実施例191
油種番号	合成油6	合成油10
密度, 15°C g/cm ³	1.02	1.00
色相 (ASTM)	L0.5	L0.5
引火点, COC °C	250以上	250以上
流動点, °C	-35	-35
動粘度, 40°C mm ² /s	75.1	62.5
動粘度, 100°C mm ² /s	9.10	7.98
粘度指数	94	92
水分, ppm	25	25
全酸価, mg KOH/g	0.01	0.01

10

【0072】

20

【表 2 2】

実施例・比較例番号	比較例61
油種番号	比較油1
密度, 15°C g/cm ³	0.959
色相 (ASTM)	L0.5
引火点, COC °C	250以上
流動点, °C	-40
動粘度, 40°C mm ² /s	67.8
動粘度, 100°C mm ² /s	8.34
粘度指数	90
水分, ppm	25
全酸価, mg KOH/g	0.01

30

注1) 比較油1は現行冷媒であるR-410A冷媒を用いる空調機器に採用されているポリオールエステルである。

【0073】

【表23】

(40°C動粘度範囲100から320mm²/sの冷凍機油として)

実施例・比較例番号	比較例62
油種番号	比較油16
密度, 15°C g/cm ³	1.02
色相 (ASTM)	L0.5
引火点, COC °C	224
流動点, °C	-32.5
動粘度, 40°C mm ² /s	226
動粘度, 100°C mm ² /s	21.8
粘度指数	116
水分, ppm	25
全酸価, mg KOH/g	0.01

10

注1) 比較油16は現行冷媒であるR-410A冷媒、R-134a冷媒等を用いる大型冷凍空調機器に採用されているポリオールエステルである。

【0074】

【表24】

20

(40°Cの動粘度が22から50mm²/sの冷凍機油として)

実施例・比較例番号	比較例63
油種番号	比較油17
密度, 15°C g/cm ³	0.99
色相 (ASTM)	L0.5
引火点, COC °C	250以上
流動点, °C	-50
動粘度, 40°C mm ² /s	30.3
動粘度, 100°C mm ² /s	5.73
粘度指数	133
水分, ppm	50
全酸価, mg KOH/g	0.02

30

注1) 比較油17は現行冷媒であるR-134a冷媒、R-404A冷媒等を用いる小型冷凍機器に採用されているポリオールエステルである。

【0075】

(原料組合せ別ポリオールエステル油一覧)

40

原料組合せ毎に実施例、比較例を整理し、組成比の変更で様々な粘性、様々な冷媒との相溶性が得られることを示す。原料組合せと、動粘度及び適用冷凍空調機器の関係は下記表25から表34に示す通りである。

【0076】

【表 2 5】

原料組合せ① アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2MBu 酸-2: 2EHx

油種番号	PE	DiPE	2MBu	2EHx	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
合成油1	0. 60	0. 40	0. 4	0. 6	69. 7	空調機器
合成油2	0. 55	0. 45	0. 5	0. 5	66. 9	空調機器
合成油3	0. 55	0. 45	0. 7	0. 3	66. 0	空調機器
合成油4	0. 55	0. 45	0. 85	0. 15	64. 5	空調機器
合成油5	0. 30	0. 70	0. 5	0. 5	97. 8	空調機器
合成油6	0. 55	0. 45	0. 45	0. 55	75. 1	空調機器
合成油32	0. 70	0. 30	0. 85	0. 15	47. 2	小型冷凍機器
比較油6	0. 65	0. 35	0. 0	1. 0	70. 4	—
比較油11	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	44. 3	—

10

【0077】

【表 2 6】

原料組合せ② アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2MBu 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	2MBu	TMHx	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
合成油10	0. 85	0. 15	0. 6	0. 4	62. 5	空調機器
合成油20	0. 70	0. 30	0. 5	0. 5	108	大型冷凍空調機器
合成油21	0. 50	0. 50	0. 5	0. 5	149	大型冷凍空調機器
合成油22	0. 30	0. 70	0. 5	0. 5	196	大型冷凍空調機器
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	114 常温固化	—

20

【0078】

【表 2 7】

原料組合せ③ アルコール: PE、DiPE 酸-1: LPt 酸-2: 2EHx

油種番号	PE	DiPE	LPT	2EHx	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
比較油6	0. 65	0. 35	0. 0	1. 0	70. 4	—
比較油11	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	44. 3	—
比較油12	1. 0	0. 0	0. 25	0. 75	34. 1	—

30

【0079】

【表 2 8】

原料組合せ④ アルコール: PE、DiPE 酸-1: LPt 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	LPT	TMHx	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	114 常温固化	—

40

【0080】

【表 2 9】

原料組合せ⑥ アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2MPT 酸-2: 2EHx

油種番号	PE	DiPE	2MPT	2EHx	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
比較油6	0. 65	0. 35	0. 0	1. 0	70. 4	—
比較油10	0. 0	1. 0	0. 35	0. 65	116	—
比較油11	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	44. 3	—
比較油14	1. 0	0. 0	0. 25	0. 75	36. 4	—

【0081】

10

【表 3 0】

原料組合せ⑥ アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2MPT 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	2MPT	TMHx	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	114 常温固化	—

【0082】

20

【表 3 1】

原料組合せ⑦ アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2EBu 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	2EBu	TMHx	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	114 常温固化	—

【0083】

30

【表 3 2】

原料組合せ⑧ アルコール: PE、DiPE 酸-1: LHx 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	LHx	TMHx	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
比較油2	1. 0	0. 0	0. 25	0. 75	64. 6	—
比較油3	0. 0	1. 0	0. 65	0. 35	88. 0	—
比較油4	0. 0	1. 0	1. 0	0. 0	53. 0 常温固化	—
比較油7	0. 0	1. 0	0. 35	0. 65	181	—
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	114 常温固化	—
比較油13	1. 0	0. 0	0. 5	0. 5	40. 5	—

【0084】

40

【表33】

原料組合せ⑨ アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2EHx 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	2EHx	TMHx	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
比較油1	1.0	0.0	0.5	0.5	67.8	空調機器
比較油6	0.65	0.35	1.0	0.0	70.4	—
比較油8	1.0	0.0	0.0	1.0	114 常温固化	—
比較油9	0.0	1.0	0.5	0.5	228	—
比較油11	1.0	0.0	1.0	0.0	44.3	—

10

【0085】

【表34】

その他組合せ(従来冷凍機油)

油種番号	PE	DiPE	酸	動粘度 (40°C) mm ² /s	冷凍装置
比較油17	0.8	0.2	L Pt: 0.4 ノルマルヘプタン酸: 0.4 MHx: 0.2	30.3	小型冷凍装置
比較油15	R-410A	冷媒/空調用エーテル油		64.7	空調機器
比較油16	PE、2EHx、アジピン酸等 からなるコンプレックスエステル			226	大型冷凍空調機器
冷凍機油A	アルコール: ネオペンチルグリコール、 脂肪酸: 2EHx			7.56	家庭用冷蔵庫

20

【0086】

また、原料組合せと各冷媒との相溶性(低温二層分離温度)の関係は下記表35から表44に示す通りである。

【0087】

【表35】

アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2MBu 酸-2: 2EHx

30

油種番号	PE	DiPE	2MBu	2EHx	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
					R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
合成油1	0.60	0.40	0.4	0.6	+16	-35	-50以下
合成油2	0.55	0.45	0.5	0.5	-6	-50	-50以下
合成油3	0.55	0.45	0.7	0.3	-30	-50以下	-50以下
合成油4	0.55	0.45	0.85	0.15	-50	-50	-50以下
合成油5	0.30	0.70	0.5	0.5	+4	-41	-50以下
合成油6	0.55	0.45	0.45	0.55	+9	-39	-50以下
合成油32	0.70	0.30	0.85	0.15	-50以下	-50以下	-50以下
比較油6	0.65	0.35	0.0	1.0	全域分離	全域分離	-50以下
比較油11	1.0	0.0	0.0	1.0	全域分離	+17	-50以下

40

【0088】

【表 3 6】

アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2MBu 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	2MBu	TMHx	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
					R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
合成油10	0. 85	0. 15	0. 6	0. 4	-24	-50以下	-50以下
合成油20	0. 70	0. 30	0. 5	0. 5	-3	-43	-50以下
合成油21	0. 50	0. 50	0. 5	0. 5	-1	-41	-50以下
合成油22	0. 30	0. 70	0. 5	0. 5	+8	-32	-50以下
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	全域分離	+7	-50以下

10

【0089】

【表 3 7】

アルコール: PE、DiPE 酸-1: LPt 酸-2: 2EHx

油種番号	PE	DiPE	LPt	2EHx	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
					R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
比較油6	0. 65	0. 35	0. 0	1. 0	全域分離	全域分離	-50以下
比較油11	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	全域分離	+17	-50以下
比較油12	1. 0	0. 0	0. 25	0. 75	+27	-20	-50以下

20

【0090】

【表 3 8】

アルコール: PE、DiPE 酸-1: LPt 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	LPt	TMHx	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
					R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	全域分離	+7	-50以下

30

【0091】

【表 3 9】

アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2MPt 酸-2: 2EHx

油種番号	PE	DiPE	2MPt	2EHx	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
					R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
比較油6	0. 65	0. 35	0. 0	1. 0	全域分離	全域分離	-50以下
比較油10	0. 0	1. 0	0. 35	0. 65	全域分離	全域分離	-50以下
比較油11	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	全域分離	+17	-50以下
比較油14	1. 0	0. 0	0. 25	0. 75	+32	-19	-50以下

40

【0092】

【表 4 0】

アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2MPt 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	2MPt	2EHx	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
					R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	全域分離	+7	-50以下

【0093】

【表41】

アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2EBu 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	2EBu	TMHx	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
					R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	全域分離	+7	-50以下

【0094】

【表42】

10

アルコール: PE、DiPE 酸-1: LHX 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	LHX	TMHx	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
					R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
比較油2	1. 0	0. 0	0. 25	0. 75	全域分離	-8	-50以下
比較油3	0. 0	1. 0	0. 65	0. 35	全域分離	全域分離	-50以下
比較油7	0. 0	1. 0	0. 35	0. 65	全域分離	全域分離	-50以下
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	全域分離	+7	-50以下
比較油13	1. 0	0. 0	0. 5	0. 5	+25	-19	-50以下

【0095】

20

【表43】

アルコール: PE、DiPE 酸-1: 2EHx 酸-2: TMHx

油種番号	PE	DiPE	2EHx	TMHx	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
					R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
比較油1	1. 0	0. 0	0. 5	0. 5	全域分離	+8	-50以下
比較油6	0. 65	0. 35	1. 0	0. 0	全域分離	全域分離	-50以下
比較油8	1. 0	0. 0	0. 0	1. 0	全域分離	+7	-50以下
比較油9	0. 0	1. 0	0. 5	0. 5	全域分離	全域分離	-50以下
比較油11	1. 0	0. 0	1. 0	0. 0	全域分離	+17	-50以下

【0096】

【表44】

その他組合せ

油種番号	PE	DiPE	酸	低温二層分離温度(油分率20%), °C		
				R-32	R-410A	HFO-1234ze(E)
比較油17	0. 8	0. 2	Lpt: 0. 4 ノルマルヘプタン酸: 0. 4 TMHx: 0. 2	+24	-23	-50以下
比較油15	R-410A冷媒/空調用エーテル油			全域分離	-51	-50以下
比較油16	PE、2EHx、アジピン酸等 からなるコンプレックスエステル			全域分離	-44	-50以下
冷凍機油A	アルコール: ネオペンチルグリコール、 脂肪酸: 2EHx			-20	-50以下	-50以下

40

【0097】

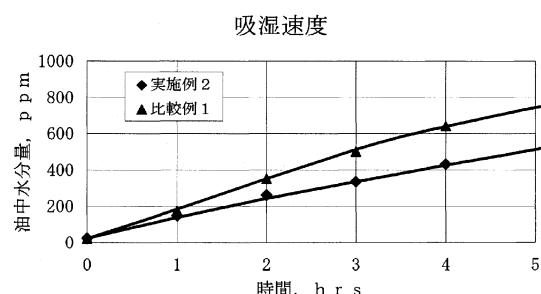
表23から表32に示すように、ペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとを混合したアルコール成分と、ペンタン酸及びヘキサン酸の少なくとも一方とオクタン酸及びノナン酸の少なくとも一方からなる脂肪酸成分とをエステル化したポリオールエステル油は、それぞれ特定の原料組合せ毎に、原料比率を変更することで様々な粘性が得られる。

【0098】

50

また、試験例 1 から 4 および表 3 3 から表 4 2 に示すように、ハイドロフルオロカーボン系冷媒の種類に応じて、ペンタエリスリトールとジペンタエリスリトールとを混合したアルコール成分と、ペンタン酸及びヘキサン酸の少なくとも一方とオクタン酸及びノナン酸の少なくとも一方からなる脂肪酸成分とをエステル化したポリオールエステル油を用いることにより、溶解性及び潤滑性に優れる冷凍機油組成物を調製することができる。更に試験例 5 ~ 8 に示すように、調整されたポリオールエステル油は、他の性能も従来の冷凍機油と同等若しくはそれ以上であり、従来製品同様の添加剤処方により、R - 3 2 冷媒など地球温暖化係数の低い冷媒を用いる冷凍装置に対しても、従来品である R - 4 1 0 A 冷媒を用いる機器と同様に使用することが出来る。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 10 N 40/30 (2006.01) C 10 N 40:30

(72)発明者 鈴木 良典
東京都千代田区麹町3丁目4番地 日本サン石油株式会社内

(72)発明者 宮倉 敏夫
東京都千代田区麹町3丁目4番地 日本サン石油株式会社内

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 国際公開第2012/026303 (WO, A1)

特開2002-356694 (JP, A)
特開2011-195630 (JP, A)
特開2005-171233 (JP, A)
特開2011-195631 (JP, A)
特開2003-041278 (JP, A)
特表2003-501614 (JP, A)
特表2000-502391 (JP, A)
特表平08-503975 (JP, A)
特表平07-507346 (JP, A)
国際公開第97/011933 (WO, A1)
特開平05-132684 (JP, A)
特開2002-129178 (JP, A)
特開2011-190319 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 10 M 105 / 38
C 10 M 169 / 04
C 10 M 129 / 10
C 10 M 129 / 74
C 10 M 133 / 12
C 10 M 137 / 04
C 10 N 30 / 00
C 10 N 40 / 30