

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-19868

(P2017-19868A)

(43) 公開日 平成29年1月26日(2017.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 69/33 (2006.01)	C07C 69/33	CSP 4H006
C10M 105/38 (2006.01)	C10M 105/38	4H104
C10N 20/02 (2006.01)	C10N 20:02	
C10N 30/00 (2006.01)	C10N 30:00	A
C10N 40/30 (2006.01)	C10N 40:30	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-211214 (P2016-211214)	(71) 出願人	312004880 KHネオケム株式会社 東京都中央区日本橋本町一丁目6番5号
(22) 出願日	平成28年10月28日 (2016.10.28)	(74) 代理人	110000774 特許業務法人 もえぎ特許事務所
(62) 分割の表示	特願2013-525595 (P2013-525595) の分割	(72) 発明者	日吉 聡 三重県四日市市大協町二丁目3番地 KH ネオケム株式会社 四日市研究所内
原出願日	平成24年2月22日 (2012.2.22)	(72) 発明者	西村 拓也 三重県四日市市大協町二丁目3番地 KH ネオケム株式会社 四日市研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2011-164135 (P2011-164135)	(72) 発明者	稲山 俊宏 三重県四日市市大協町二丁目3番地 KH ネオケム株式会社 四日市研究所内
(32) 優先日	平成23年7月27日 (2011.7.27)	Fターム(参考)	4H006 AA01 AB60 4H104 BB34A EA02A EB02 LA11 PA20
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 ペンタエリスリトールのテトラエステル

(57) 【要約】

【課題】ジフルオロメタン冷媒に対する優れた相溶性等を有する冷凍機油等に用いられるペンタエリスリトールのテトラエステルを提供する。

【解決手段】ペンタエリスリトールとカルボン酸との混合エステルであり、前記カルボン酸が、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、炭素数5~7の脂肪族カルボン酸、およびその他のカルボン酸を含有し、酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と炭素数5~7の脂肪族カルボン酸との和に対するその他のカルボン酸のモル比〔その他のカルボン酸/(酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸および炭素数5~7の脂肪族カルボン酸)比〕は、0/100~5/100の範囲にある、ジフルオロメタン冷媒に対する優れた相溶性等を有する冷凍機油等に用いられるペンタエリスリトールのテトラエステルを提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ペンタエリスリトールとカルボン酸との混合エステルであり、前記カルボン酸が、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、炭素数5~7の脂肪族カルボン酸、およびその他のカルボン酸を含有し、酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と炭素数5~7の脂肪族カルボン酸との和に対するその他のカルボン酸のモル比〔その他のカルボン酸/(酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸および炭素数5~7の脂肪族カルボン酸)比〕は、0/100~5/100の範囲にあるペンタエリスリトールのテトラエステル。

【請求項 2】

前記カルボン酸が、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、および炭素数5~7の脂肪族カルボン酸からなる請求項1に記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

10

【請求項 3】

前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、炭素数5または6の分岐脂肪族カルボン酸である請求項1または2に記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

【請求項 4】

前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、2-メチル酪酸である請求項1~3のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

【請求項 5】

前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、3-メチル酪酸である請求項1~3のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

20

【請求項 6】

前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、2-メチルペンタン酸である請求項1~3のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

【請求項 7】

前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、炭素数5~7の直鎖脂肪族カルボン酸である請求項1または2に記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

【請求項 8】

前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、ペンタン酸である請求項1、2および7のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

【請求項 9】

100の動粘度が4.6~8.2mm²/秒の範囲にある請求項1~8のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、冷凍機油等の工業用潤滑油等に用いられるペンタエリスリトールのテトラエステルに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、オゾン破壊係数がゼロであり、地球温暖化係数(GWP)がより低いハイドロフルオロカーボン(HFC)が冷凍機用の冷媒として使用されている。ジフルオロメタン冷媒(HFC-32)は、GWPが現在用いられている冷媒[R-410A(ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンとの混合物)、R-407C(ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンと1,1,1,2-テトラフルオロエタンとの混合物)等]の約1/3~1/4と低く、かつ成績係数(COP)もR-410A、R-407C等に対して約5~13%向上するため省エネルギー化の観点から好ましい冷媒である(非特許文献1)。

40

【0003】

特許文献1には、ジフルオロメタン冷媒用冷凍機油に用いられるペンタエリスリトールと脂肪酸とのエステルが開示されているが、該エステルのジフルオロメタン冷媒に対する相溶性等は十分でない。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-129177号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】「潤滑経済」, 2004年6月号(No. 460), p. 17

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

本発明の目的は、ジフルオロメタン冷媒に対する優れた相溶性等を有する冷凍機油等に用いられるペンタエリスリトールのテトラエステルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の[1]~[9]を提供する。

[1] ペンタエリスリトールとカルボン酸との混合エステルであり、前記カルボン酸が、酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、および炭素数5~7の脂肪族カルボン酸を含有するペンタエリスリトールのテトラエステル。

[2] 前記カルボン酸が、酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、および炭素数5~7の脂肪族カルボン酸からなる[1]に記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

20

[3] 前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、炭素数5または6の分岐脂肪族カルボン酸である[1]または[2]に記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

[4] 前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、2-メチル酪酸である[1]~[3]のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

[5] 前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、3-メチル酪酸である[1]~[3]のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

[6] 前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、2-メチルペンタン酸である[1]~[3]のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

[7] 前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、炭素数5~7の直鎖脂肪族カルボン酸である[1]または[2]に記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

30

[8] 前記炭素数5~7の脂肪族カルボン酸が、ペンタン酸である[1]、[2]、および[7]のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

[9] 100の動粘度が4.6~8.2 mm²/秒の範囲にある[1]~[8]のいずれかに記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、ジフルオロメタン冷媒に対する優れた相溶性等を有する冷凍機油等に用いられるペンタエリスリトールのテトラエステルを提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

40

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルは、ペンタエリスリトールと、酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、および炭素数5~7の脂肪族カルボン酸を含有するカルボン酸との混合エステルである。ここで、ペンタエリスリトールのテトラエステルとは、ペンタエリスリトールに対してエステルを形成するカルボン酸を複数種用いてエステル化して得られる化合物を意味する。

【0010】

また、本発明でいう「混合エステル」には、下記(i)~(vi)：

(i) 同一分子における構成カルボン酸が酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、および炭素数5~7の脂肪族カルボン酸を含むペンタエリスリトールのテトラエステル

(ii) 同一分子における構成カルボン酸が酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸

50

、および炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸の群から選ばれる 2 つを含むペンタエリスリトールのテトラエステル

(i i i) ペンタエリスリトールと酪酸を含有するカルボン酸とのテトラエステル

(i v) ペンタエリスリトールと 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸を含有するカルボン酸とのテトラエステル

(v) ペンタエリスリトールと炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸を含有するカルボン酸とのテトラエステル

(v i) 上記 (i) ~ (v) の群から選ばれる 2 つ以上のテトラエステルの混合物

の各態様が包含される (ただし混合エステルを構成するカルボン酸は、酪酸、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸、および炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸を含む)。

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステル中にペンタエリスリトールのトリエステル等が不純物として含まれていてもよい。

【 0 0 1 1 】

本発明では、カルボン酸として酪酸と 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸と炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸を用いていることにより、ジフルオロメタン冷媒に対する相溶性が向上し、また、幅広い温度範囲での粘度変化を小さくすることができる。

【 0 0 1 2 】

混合エステルを構成するカルボン酸には、酪酸、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸、および炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸以外のその他のカルボン酸が含まれていてもよい。その他のカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸等の直鎖の脂肪族カルボン酸、2 - メチルヘプタン酸、2 - エチルヘキサン酸、3 - エチルヘキサン酸、2 - エチル - 2 - メチルペンタン酸、2 - メチルオクタン酸、2 , 2 - ジメチルヘプタン酸、イソデカン酸、イソトリデカン酸、イソステアリン酸等の分岐状の脂肪族カルボン酸等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

前記の酪酸、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸、および炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸を含有するカルボン酸中のその他のカルボン酸の含量は、本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルが低温流動性、ジフルオロメタン冷媒等に対する相溶性等の優れた特性を損なわない範囲であればよい。酪酸と 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸と炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸との和に対するその他のカルボン酸のモル比 [その他のカルボン酸 / (酪酸、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸および炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸) 比] は、0 / 1 0 0 ~ 5 / 1 0 0 の範囲にあるのが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明においては、混合エステルを構成するカルボン酸が、酪酸、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸、および炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸からなるものであるのがより好ましい。

【 0 0 1 5 】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルを構成する炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸としては、炭素数 5 ~ 7 の直鎖脂肪族カルボン酸または炭素数 5 ~ 7 の分岐脂肪族カルボン酸が挙げられる。炭素数 5 ~ 7 の直鎖脂肪族カルボン酸としては、具体的には、ペンタン酸、ヘキサン酸およびヘプタン酸が挙げられ、中でも、ペンタン酸またはヘキサン酸が好ましく、ペンタン酸がより好ましい。炭素数 5 ~ 7 の分岐脂肪族カルボン酸としては、2 - メチル酪酸、3 - メチル酪酸、2 - メチル酪酸と 3 - メチル酪酸の混合物、2 , 2 - ジメチルプロピオン酸、2 - メチルペンタン酸、2 - エチル酪酸、2 - メチルヘキサン酸、3 - メチルヘキサン酸、ネオヘプタン酸などが挙げられ、中でも 2 - メチル酪酸、3 - メチル酪酸、2 - メチル酪酸と 3 - メチル酪酸の混合物または 2 - メチルペンタン酸が好ましく、2 - メチル酪酸または 3 - メチル酪酸がより好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルを構成する炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カル

10

20

30

40

50

ボン酸としては、炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸から選ばれる 1 種の脂肪族カルボン酸、または炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸から選ばれる 2 種以上のカルボン酸の混合物であり、中でも、炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸から選ばれる 1 種の脂肪族カルボン酸であることが好ましい。

【0017】

炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸としては、炭素数 5 または 6 の分岐脂肪族カルボン酸であってもよい。炭素数 5 または 6 の分岐脂肪族カルボン酸としては、前記の炭素数 5 ~ 7 の分岐脂肪族カルボン酸の中で、炭素数 5 または 6 の分岐脂肪族カルボン酸が挙げられる。

【0018】

炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸がペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2 - メチル酪酸、3 - メチル酪酸、2 - メチルペンタン酸または 2 - エチル酪酸であるとき、本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルは、ジフルオロメタン冷媒に対する幅広い濃度での相溶性、粘度-温度特性、低温流動性、低温特性等の優れた特性および十分な安定性をバランスよく有する。

【0019】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルを構成する炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸がペンタン酸、2 - メチル酪酸、3 - メチル酪酸または 2 - メチルペンタン酸であるとき、酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸との和に対するペンタン酸、2 - メチル酪酸、3 - メチル酪酸または 2 - メチルペンタン酸のモル比[(ペンタン酸、2 - メチル酪酸、3 - メチル酪酸または 2 - メチルペンタン酸) / (酪酸および 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸) 比]が、5 / 100 ~ 250 / 100 の範囲であるのが好ましい。

【0020】

本発明のテトラエステルを潤滑油として使用する場合、該テトラエステルの粘度が低すぎると摩耗が増大し潤滑油を用いる機器等の寿命が短くなる傾向があり、一方、該テトラエステルの粘度が高すぎると摩擦係数が増大しエネルギー効率が低下する傾向があるため、該テトラエステルは適切な粘度範囲が要求される。本発明のテトラエステルは、適切な粘度範囲の観点から、酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸との和に対する 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸のモル比[3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / (酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸) 比]が、15 / 100 ~ 65 / 100 の範囲であるのが好ましい。

【0021】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルは、例えば、ペンタエリスリトールと、酪酸と、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と、炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸と、所望によりその他のカルボン酸とを 120 ~ 250 で、5 ~ 60 時間反応させることにより製造することができる。

【0022】

前記反応において触媒を用いてもよく、触媒としては、例えば、鉱酸、有機酸、ルイス酸、有機金属、固体酸等が挙げられる。鉱酸の具体例としては、例えば、塩酸、フッ化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸等が挙げられる。有機酸の具体例としては、例えば、p - トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ブタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、エタンスルホン酸、メタンスルホン酸等が挙げられる。ルイス酸の具体例としては、例えば、三フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化スズ、四塩化チタン等が挙げられる。有機金属の具体例としては、例えば、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラキス(2 - エチルヘキシルオキシ)チタン等が挙げられる。固体酸の具体例としては、例えば、陽イオン交換樹脂等が挙げられる。

【0023】

酪酸の使用量と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸の使用量と炭素数 5 ~ 7 の脂肪族カルボン酸の使用量とその他のカルボン酸の使用量との和が、使用するペンタエリスリトールの水酸基に対して、1.1 ~ 1.4 倍モルであるのが好ましい。

10

20

30

40

50

【0024】

前記反応において溶媒を用いてもよく、溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、イソヘキサン、イソオクタン、イソノナン、デカン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0025】

反応により生成する水を反応混合物から取り除きながら反応を行うことが好ましい。反応により生成する水を反応混合物から取り除くとき、同時に酪酸および/または炭素数5~7の脂肪族カルボン酸も反応混合物から取り除いてしまうことがある。

【0026】

また、ペンタエリスリトールに対する、酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と炭素数5~7の脂肪族カルボン酸との反応性の差から、得られたテトラエステルを構成する酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と炭素数5~7の脂肪族カルボン酸のモル比が、テトラエステルの製造に使用した量におけるそれとは異なることがある。

【0027】

反応後、必要に応じて、本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルを有機合成化学で通常用いられる方法(水および/またはアルカリ水溶液を用いた洗浄、活性炭、吸着剤等による処理、各種クロマトグラフィー法、蒸留法等)で精製してもよい。

【0028】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルは、従来のジフルオロメタン混合溶媒(R-410A、R-407C)に対してだけでなく、ジフルオロメタン冷媒単独に対する相溶性に優れている。また、優れた低温流動性、優れた低温特性、十分な粘度-温度特性、優れた潤滑性、十分な安定性等を有する。

【0029】

また、ジフルオロメタン冷媒に対する相溶性は、一般に二層分離温度を用いて表す。低温側での相溶性は二層分離温度が低いものほど良好であると言える。該テトラエステルが冷凍機油に用いられる場合は、例えば冷媒に対し該テトラエステルを10%添加した場合の二層分離温度が-10以下であるのが好ましく、-20以下であるのがより好ましい。また、冷媒に対するエステルの相溶性は、該エステルの性質と相関がある。

【0030】

粘度-温度特性とは、潤滑油などの油剤の温度変化に対する動粘度の変化のことである。粘度-温度特性が良好なものとは、温度変化に対して粘度変化が小さく、一方不良なものとは、低温域での急激な増粘や、高温域で動粘度が想定以上に低くなるようなものである。一般にこの特性は粘度指数として表わされ、数値が高い方が粘度-温度特性が良好であると言える。潤滑油などの油剤で使用される場合には、粘度指数は80以上であるのが好ましく、90以上であるのがより好ましい。

また、低温域での粘度特性は低温流動性とも言われ、流動点や凝固点、チャンネル点などで表わされる。

【0031】

流動点は、日本工業規格(JIS)K2269の方法に準じて潤滑油などの油剤を冷却したときに、油剤が流動する最低の温度をいう。流動点が低い油剤は、冬季または寒冷地などの低温の環境下や、冷凍機油として使用する場合において冷凍機内の蒸発器などが低温となる運転条件であっても流動性が悪化しないため、油剤を使用する機器の作動不良を生じない等の点で好ましい。

【0032】

また、潤滑油などの油剤を温度差が大きい場所で長期間保管するまたは使用する場合には、高温域では揮発性等が無く、低温域では固化や析出等のない油剤が好ましい。温度範囲としては特に制限は無いが、高温側では150程度、低温側では-20程度で安定して使用できる油剤が好ましい。低温域で、固化や析出物が出ない特性を低温特性と定義する。

【0033】

10

20

30

40

50

安定性には、例えば潤滑油用途では熱安定性、酸化安定性、酸化・加水分解安定性、せん断安定性などが挙げられる。

【0034】

潤滑性には、摩擦低減性や摩耗低減性、極圧性などが挙げられる。

【0035】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルを冷凍機油に用いるときの該テトラエステルの100における動粘度は、 $4.6 \sim 8.2 \text{ mm}^2 / \text{秒}$ の範囲にあるのが好ましく $5.6 \sim 8.2 \text{ mm}^2 / \text{秒}$ の範囲にあるのがより好ましい。

【0036】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルを冷凍機油に用いるとき、該テトラエステルの水酸基の残存量が多いと、冷凍機油が低温で白濁し、冷凍サイクルのキャピラリー装置を閉塞させる等、好ましくない現象が起こるため、該混合エステルの水酸基価は $10 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下であるのが好ましく、 $5 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下であるのがより好ましい。

10

【0037】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルは、冷凍機油に用いられる他、エンジン油、ギア油、ハイブリッド車や電気自動車に利用されるモーター油、グリース、金属部品の洗浄剤、可塑剤等にも用いることができる。

【0038】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルを用いた冷凍機油としては、例えば、ペンタエリスリトールのテトラエステルと、潤滑油用添加剤とを含有する冷凍機油等が挙げられる。本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルを用いた冷凍機油において、該テトラエステルは潤滑油基油として用いられる。

20

【0039】

潤滑油用添加剤としては、例えば、酸化防止剤、摩耗低減剤(耐摩耗剤、焼付き防止剤、極圧剤など)、摩擦調整剤、酸捕捉剤、金属不活性化剤、消泡剤等の、通常潤滑油添加剤として用いられているもの等が挙げられる。これらの添加剤の含有量は、冷凍機油中、それぞれ、 $0.001 \sim 5$ 重量%であるのが好ましい。

【0040】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルと、その他の潤滑油基油とを併用して用いてもよい。その他の潤滑油基油としては、例えば、鉱物油、合成基油などが挙げられる。

30

【0041】

鉱物油としては、例えば、パラフィン系原油、中間系原油、ナフテン系原油等が挙げられる。また、これらを蒸留などにより精製した精製油も使用可能である。

【0042】

合成基油としては、例えば、ポリ- α -オレフィン(ポリブテン、ポリプロピレン、炭素数 $8 \sim 14$ の α -オレフィンオリゴマー等)、本発明のテトラエステル以外の脂肪族エステル(脂肪酸モノエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル、脂肪族多塩基酸エステル等)、芳香族エステル(芳香族モノエステル、多価アルコールの芳香族エステル、芳香族多塩基酸エステル等)、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリフェニルエーテル、アルキルベンゼン、カーボネート、合成ナフテン等が挙げられる。

40

【0043】

また、本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルは、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、シリコーン系消泡剤等の潤滑油用添加剤を溶解する能力に優れる。該潤滑油用添加剤は、例えば、潤滑油、潤滑油を用いる機器等の寿命を長くするために潤滑油に溶解して用いられる。該潤滑油用添加剤は、一般的にペンタエリスリトールエステルに対する溶解性が低い(特開平10-259394号公報)。また、ベンゾトリアゾールは、鉱油および/または合成油に対する溶解度が低い(特開昭59-189195号公報)。しかし、例えば、本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルであるテトラエステル4

50

(後述の実施例4)中におけるベンゾトリアゾールの溶解度(25)は0.030g/g以上であり、ペンタエリスリトールのテトラエステルにおいてもベンゾトリアゾールの高い溶解度を示す。一方、テトラエステルA(後述の比較例1)中におけるベンゾトリアゾールの溶解度(25)は0.021g/gであった。本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルは、ベンゾトリアゾールを溶解させたときにおいて、優れた低温流動性、優れた耐摩耗性を有する。

【実施例】

【0044】

以下、実施例、比較例および試験例により、本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

核磁気共鳴スペクトルは、以下の測定機器、測定手法により測定した。

測定機器；日本電子社製GSX-400(400MHz)

測定手法；¹H-NMR、標準物(テトラメチルシラン)、溶媒(CDC1₃)

【0045】

以下の実施例1~9および比較例1において製造したペンタエリスリトールのテトラエステルのそれぞれについて、核磁気共鳴スペクトルを測定し、ペンタエリスリトールのテトラエステルにおける酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチル酪酸とのモル比を以下の式により算出した。

酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸 = (ピークXの積分値/2) / (ピークYの積分値 / (ピークQの積分値/2))

ここでピークXは酪酸におけるカルボニル基の 位のメチレン基上の水素原子のピークに相当し、ピークYは3,5,5-トリメチルヘキサン酸におけるメチン基上の水素原子に相当し、ピークQは2-メチル酪酸におけるカルボニル基の 位のメチレン基上の水素原子のピークに相当する。

【0046】

以下の実施例10および11において製造したペンタエリスリトールのテトラエステルのそれぞれについて、核磁気共鳴スペクトルを測定し、ペンタエリスリトールのテトラエステルにおける酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と3-メチル酪酸とのモル比を以下の式により算出した。

酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/3-メチル酪酸 = (ピークXの積分値/2) / (ピークZの積分値/2) / (ピークRの積分値/2)

ここでピークXは前記と同義であり、ピークZは3,5,5-トリメチルヘキサン酸におけるカルボニル基の 位のメチレン基上の水素原子のピークに相当し、ピークRは3-メチル酪酸におけるカルボニル基の 位のメチレン基上の水素原子のピークに相当する。

【0047】

以下の実施例12~15において製造したペンタエリスリトールのテトラエステルについて、核磁気共鳴スペクトルを測定し、ペンタエリスリトールのテトラエステルにおける酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸とのモル比を以下の式により算出した。

酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/ペンタン酸 = (ピークXの積分値/2) / (ピークYの積分値 / (ピークSの積分値/2))

ここでピークXおよびピークYは前記と同義であり、ピークSはペンタン酸におけるカルボニル基の 位のメチレン基上の水素原子のピークに相当する。

【0048】

以下の実施例16~22において製造したペンタエリスリトールのテトラエステルのそれぞれについて、核磁気共鳴スペクトルを測定し、ペンタエリスリトールのテトラエステルにおける酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチルペンタン酸とのモル比を以下の式により算出した。

酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチルペンタン酸 = (ピークXの積分値/2) / (ピークYの積分値 / (ピークTの積分値

10

20

30

40

50

ここでピーク X およびピーク Y は前記と同義であり、ピーク T は 2 - メチルペンタン酸におけるメチン基上の水素原子のピークに相当する。

【 0 0 4 9 】

以下の実施例 2 3 において製造したペンタエリスリトールのテトラエステルについて、核磁気共鳴スペクトルを測定し、ペンタエリスリトールのテトラエステルにおける酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と 2 - エチル酪酸とのモル比を以下の式により算出した。

$$\text{酪酸} / 3, 5, 5 - \text{トリメチルヘキサン酸} / 2 - \text{エチル酪酸} = (\text{ピーク X の積分値} / 2) / \text{ピーク Y の積分値} / (\text{ピーク U の積分値} / 4)$$

ここでピーク X およびピーク Y は前記と同義であり、ピーク U は 2 - エチル酪酸におけるカルボニル基の 位のメチレン基上の水素原子のピークに相当する。

【 0 0 5 0 】

以下の実施例 2 4 において製造したペンタエリスリトールのテトラエステルについて、核磁気共鳴スペクトルを測定し、ペンタエリスリトールのテトラエステルにおける酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸とヘキサン酸とのモル比を以下の式により算出した。

$$\text{酪酸} / 3, 5, 5 - \text{トリメチルヘキサン酸} / \text{ヘキサン酸} = (\text{ピーク X の積分値} / 2) / \text{ピーク Y の積分値} / (\text{ピーク V の積分値} / 4)$$

ここでピーク X およびピーク Y は前記と同義であり、ピーク V はヘキサン酸におけるカルボニル基の 位および 位のメチレン基上の水素原子のピークに相当する。

【 0 0 5 1 】

以下の実施例 2 5 において製造したペンタエリスリトールのテトラエステルについて、核磁気共鳴スペクトルを測定し、ペンタエリスリトールのテトラエステルにおける酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸とヘプタン酸とのモル比を以下の式により算出した。

$$\text{酪酸} / 3, 5, 5 - \text{トリメチルヘキサン酸} / \text{ヘプタン酸} = (\text{ピーク X の積分値} / 2) / \text{ピーク Y の積分値} / (\text{ピーク W の積分値} / 6)$$

ここでピーク X およびピーク Y は前記と同義であり、ピーク W はヘプタン酸におけるカルボニル基の 位、 位および 位のメチレン基上の水素原子のピークに相当する。

【 0 0 5 2 】

[実施例 1]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と 2 - メチル酪酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチル酪酸比) が 80 / 20 / 7 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル 1)の製造]

吸着剤としては、協和化学工業社製キョーワード 500 を用いた。

活性炭としては、日本エンパイロケミカルズ社製白鷺 P を用いた。

ディーンスタークトラップの付いた反応器にペンタエリスリトール 32.5g (2.4 モル、広栄パーストープ社製)、酪酸 72.7g (8.3 モル、東京化成社製)、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 36.2g (2.3 モル、協和発酵ケミカル社製)、および 2 - メチル酪酸 9.4g (0.9 モル、和光純薬社製) を仕込み、混合物を攪拌しながら室温で 30 分間窒素バブリングを行うことにより混合物を脱気した。

次いで、窒素バブリングを行いながら混合物を 151 ~ 225 で 23 時間攪拌した。反応後、反応生成物を 0.1 kPa の減圧下、207 で 1 時間攪拌することにより、反応生成物中の未反応のカルボン酸を留去した。反応生成物を、該反応生成物の酸価に対して 2 倍モルの水酸化ナトリウムを含むアルカリ水溶液 400 mL で、88 で 2 時間洗浄した。次いで、反応生成物を、水 400 mL で 61 で 1 時間、3 回洗浄した。次いで、窒素バブリングを行いながら反応生成物を 0.1 kPa の減圧下、116 で 2 時間攪拌することにより反応生成物を乾燥した。

反応生成物に吸着剤 8.0 g (反応生成物の重量 0.7 % に相当する) および活性炭 5.7 g (反応生成物の重量 0.5 % に相当する) を添加し、窒素バブリングを行いながら反応生成物を 0.1 kPa の減圧下、111 で 2 時間攪拌した後、濾過助剤を用いて濾過することにより、テトラエステル 1 を 93.8 g 得た。

10

20

30

40

50

【0053】

[実施例2]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチル酪酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)が69/31/59であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル2)の製造]

ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸および2-メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)を1/1.92/0.96/1.92にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル2を得た。

【0054】

[実施例3]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチル酪酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)が38/62/224であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル3)の製造]

ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸および2-メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)を1/0.38/0.96/3.46にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル3を得た。

【0055】

[実施例4]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチル酪酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)が25/75/138であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル4)の製造]

ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸および2-メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)を1/0.45/1.35/3.00にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル4を得た。

【0056】

[実施例5]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチル酪酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)が46/54/33であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル5)の製造]

ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸および2-メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)を1/1.44/1.92/1.44にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル5を得た。

【0057】

[実施例6]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチル酪酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)が32/68/92であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル6)の製造]

ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸および2-メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)を1/0.72/1.68/2.40にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル6を得た。

【0058】

[実施例7]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチル酪酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)が41/59/8であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル7)の製造]

10

20

30

40

50

ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および2 - メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチル酪酸比)を1 / 1.62 / 3.00 / 0.18にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル7を得た。

【0059】

[実施例8]

[酪酸と3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と2 - メチル酪酸のモル比(酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチル酪酸比)が25 / 75 / 33であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル8)の製造]

ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および2 - メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチル酪酸比)を1 / 0.90 / 3.00 / 0.90にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル8を得た。

10

【0060】

[実施例9]

[酪酸と3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と2 - メチル酪酸のモル比(酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチル酪酸比)が23 / 77 / 54であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル9)の製造]

ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および2 - メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチル酪酸比)を1 / 0.72 / 2.40 / 1.68にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル9を得た。

20

【0061】

[実施例10]

[酪酸と3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と3 - メチル酪酸のモル比(酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 3 - メチル酪酸比)が62 / 38 / 37であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル10)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりに3 - メチル酪酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および3 - メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 3 - メチル酪酸比)を1 / 2.16 / 1.20 / 1.44にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル10を得た。

30

【0062】

[実施例11]

[酪酸と3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と3 - メチル酪酸のモル比(酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 3 - メチル酪酸比)が36 / 64 / 76であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル11)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりに3 - メチル酪酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および3 - メチル酪酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 3 - メチル酪酸比)を1 / 0.72 / 1.68 / 2.40にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル11を得た。

40

【0063】

[実施例12]

[酪酸と3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸とペンタン酸のモル比(酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / ペンタン酸比)が63 / 37 / 65であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル12)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりにペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸およびペンタン酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / ペンタン酸比)を1 / 1.92 / 0.96 /

50

1.92にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル12を得た。

【0064】

[実施例13]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/ペンタン酸比)が56/44/57であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル13)の製造]

2-メチル酪酸の代わりにペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸およびペンタン酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/ペンタン酸比)を1/1.63/1.54/1.63にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル13を得た。

【0065】

[実施例14]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/ペンタン酸比)が49/51/41であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル14)の製造]

2-メチル酪酸の代わりにペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸およびペンタン酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/ペンタン酸比)を1/1.39/2.02/1.39にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル14を得た。

【0066】

[実施例15]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/ペンタン酸比)が33/67/32であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル15)の製造]

2-メチル酪酸の代わりにペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸およびペンタン酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/ペンタン酸比)を1/1.08/2.64/1.08にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル15を得た。

【0067】

[実施例16]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチルペンタン酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチルペンタン酸比)が81/19/6であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル16)の製造]

2-メチル酪酸の代わりに2-メチルペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸および2-メチルペンタン酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチルペンタン酸比)を1/3.46/0.96/0.38にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル16を得た。

【0068】

[実施例17]

[酪酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸と2-メチルペンタン酸のモル比(酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチルペンタン酸比)が71/29/53であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル17)の製造]

2-メチル酪酸の代わりに2-メチルペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸および2-メチルペンタン酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/酪酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸/2-メチルペンタン酸比)を1/1.92/0.96/1.92にする以外は、実施例1と同様に操作して、テトラエステル17を得た。

【0069】

10

20

30

40

50

[実施例 18]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と 2 - メチルペンタン酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) が 33 / 67 / 237 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル 18)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりに 2 - メチルペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および 2 - メチルペンタン酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) を 1 / 0.38 / 0.96 / 3.46 にする以外は、実施例 1 と同様に操作して、テトラエステル 18 を得た。

【0070】

[実施例 19]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と 2 - メチルペンタン酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) が 31 / 69 / 105 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル 19)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりに 2 - メチルペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および 2 - メチルペンタン酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) を 1 / 0.72 / 1.68 / 2.40 にする以外は、実施例 1 と同様に操作して、テトラエステル 19 を得た。

【0071】

[実施例 20]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と 2 - メチルペンタン酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) が 43 / 57 / 32 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル 20)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりに 2 - メチルペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および 2 - メチルペンタン酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) を 1 / 1.44 / 1.92 / 1.44 にする以外は、実施例 1 と同様に操作して、テトラエステル 20 を得た。

【0072】

[実施例 21]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と 2 - メチルペンタン酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) が 36 / 64 / 6 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル 21)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりに 2 - メチルペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および 2 - メチルペンタン酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) を 1 / 1.62 / 3.00 / 0.18 にする以外は、実施例 1 と同様に操作して、テトラエステル 21 を得た。

【0073】

[実施例 22]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と 2 - メチルペンタン酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) が 26 / 74 / 19 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル 22)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりに 2 - メチルペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および 2 - メチルペンタン酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチルペンタン酸比) を 1 / 0.90 / 3.00 / 0.90 にする以外は、実施例 1 と同様に操作して、テトラエステル 22 を得た。

【0074】

10

20

30

40

50

[実施例 2 3]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸と 2 - エチル酪酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - エチル酪酸比) が 35 / 65 / 40 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル 2 3)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりに 2 - エチル酪酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および 2 - エチル酪酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - エチル酪酸比) を 1 / 1.20 / 2.00 / 1.60 にする以外は、実施例 1 と同様に操作して、テトラエステル 2 3 を得た。

【0075】

10

[実施例 2 4]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸とヘキサン酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / ヘキサン酸比) が 73 / 27 / 76 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル 2 4)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりにヘキサン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸およびヘキサン酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / ヘキサン酸比) を 1 / 1.92 / 0.96 / 1.92 にする以外は、実施例 1 と同様に操作して、テトラエステル 2 4 を得た。

【0076】

20

[実施例 2 5]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸とヘプタン酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / ヘプタン酸比) が 71 / 29 / 70 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル 2 5)の製造]

2 - メチル酪酸の代わりにヘプタン酸を用い、ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸およびヘプタン酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / ヘプタン酸比) を 1 / 1.92 / 0.96 / 1.92 にする以外は、実施例 1 と同様に操作して、テトラエステル 2 5 を得た。

【0077】

[比較例 1]

[酪酸と 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸のモル比 (酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸比) が 25 / 75 であるペンタエリスリトールのテトラエステル(テトラエステル A)の製造]

ペンタエリスリトール、酪酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸および 2 - メチル酪酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 酪酸 / 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 / 2 - メチル酪酸比) を 1 / 1.20 / 3.60 / 0 にする以外は、実施例 1 と同様に操作して、テトラエステル A を得た。

【0078】

(試験例 1) 流動点の測定

自動流動点測定器 R P C - 0 1 C M L (離合社製)を用い、J I S K 2 2 6 9 - 1 9 8 7 の方法に準じてテトラエステル 1 ~ 2 5 および A の流動点を測定した。結果を表 1 ~ 5 に示す。

40

【0079】

(試験例 2) テトラエステル溶液の流動点の測定

テトラエステル 1 ~ 2 5 および A のそれぞれ 43.65 g に、ベンゾトリアゾール 1.35 g を混合し、60 で加熱して、ベンゾトリアゾールの 3 重量% テトラエステル溶液を調製した。試験例 1 と同様に、該 3 重量% テトラエステル溶液のそれぞれの流動点を測定した。結果を表 1 ~ 5 に示す。表 1 ~ 5 において、B Z T はベンゾトリアゾールを示す。

【0080】

(試験例 3) 動粘度の測定

50

キャノン・フェンスケ粘度計を用い、JIS K 2283 : 2000の方法に準じてテトラエステル1～25およびAの40 および100 における動粘度を測定した。また、同方法に準じて粘度指数を算出した。結果を表1～5に示す。

【0081】

(試験例4)二層分離温度の測定

JIS K 2211 : 2009の方法に準じてテトラエステル1～25およびAの二層分離温度を測定した。テトラエステル1～25およびAのそれぞれ0.4gとジフルオロメタン冷媒3.6gを耐圧ガラス管に封入し、混合物を30 から毎分0.5 の速度で冷却し、混合物が二層分離または白濁する温度を二層分離温度とした。結果を表1～5に示す。

10

【0082】

(試験例5) -20 での固化、析出物有無の確認(低温特性の評価)

テトラエステル1～25をそれぞれ1.0gガラス容器に入れ、-20 に設定した恒温器中で96時間静置した。静置後の固化、析出物有無を目視にて確認した。結果を以下に示す。

【0083】

(試験例6) R B O T 寿命の測定(酸化・加水分解安定性、酸化安定性の評価)

「条件1」

回転ポンベ式酸化安定度試験器R B O T - 02(離合社製)を用い、JIS K 2514 - 1996の方法に準じて酸化安定度試験を行った。テトラエステル1～25のそれぞれ49.50gと、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)(東京化成工業社製)0.25gと、IRGANOX L57(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.25gと、水5mLと、紙やすり#400で磨いた電解銅線(直径1.6mm、長さ3m)を耐圧容器に入れた。次いで、該耐圧容器に酸素を620kPaまで圧入し、該耐圧容器を150 の恒温槽に入れ、毎分100回転で回転させた。該耐圧容器の圧力が最高になったときから175kPaの圧力降下をするまでに要する時間(R B O T 寿命)を測定した。ここでR B O T 寿命が長いほどテトラエステルの酸化・加水分解安定性が優れていることを表わす。結果を以下に示す。

20

【0084】

「条件2」

4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)とIRGANOX L57と水を耐圧容器に入れず、それ以外は条件1と同様の操作を行い、該耐圧容器の圧力が最高になったときから175kPaの圧力降下をするまでに要する時間(R B O T 寿命)を測定した。ここで、R B O T 寿命が長いほどテトラエステルの酸化安定性が優れていることを表わす。結果を以下に示す。

30

【0085】

(試験例7)重量減少温度の測定(熱安定性の評価)

熱重量/示差熱量計Tg-DTA6200(セイコー・インスツルメント社製)を用い、以下の条件で、テトラエステル1～25の5%重量減少温度を測定した。結果を以下に示す。

40

測定温度; 40～420 、昇温速度; 10 /分、雰囲気; 窒素通気(300mL/分)、試料容器; アルミニウム製15μl(開放)、サンプル量; 3mg

【0086】

【表 1】

		テトラ エステル1 (実施例1)	テトラ エステル2 (実施例2)	テトラ エステル3 (実施例3)	テトラ エステル4 (実施例4)	テトラ エステル5 (実施例5)	テトラ エステル6 (実施例6)
カルボン酸 の割合 (モル比)	酪酸	80	69	38	25	46	32
	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	20	31	62	75	54	68
	2-メチル酪酸	7	59	224	138	33	92
	3-メチル酪酸	-	-	-	-	-	-
	ペンタン酸	-	-	-	-	-	-
	2-メチルペンタン酸	-	-	-	-	-	-
	2-エチル酪酸	-	-	-	-	-	-
	ヘキサン酸 ヘプタン酸	- -	- -	- -	- -	- -	- -
構成するすべてのカルボン酸の和に対する 3,5,5-トリメチルヘキサン酸の割合(モル%)		19	20	19	32	41	35
動粘度 (mm ² /秒)	40°C	26.1	30.5	36.3	43.3	44.7	44.9
	100°C	4.8	5.2	5.6	6.3	6.6	6.5
粘度指数		101	97	91	93	98	94
流動点(°C)		-57.5	-55.0	-55.0	-50.0	-42.5	-45.0
BZTの3重量%テトラエステル溶液の流動点(°C)		-57.5	-55.0	-52.5	-50.0	-47.5	-47.5
二層分離温度(°C)		≤-50	≤-50	≤-50	-38	-31	-35

10

20

【 0 0 8 7 】

【表 2】

		テトラ エステル7 (実施例7)	テトラ エステル8 (実施例8)	テトラ エステル9 (実施例9)	テトラ エステル10 (実施例10)	テトラ エステル11 (実施例11)	テトラ エステル12 (実施例12)
カルボン酸 の割合 (モル比)	酪酸	41	25	23	62	36	63
	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	59	75	77	38	64	37
	2-メチル酪酸	8	33	54	-	-	-
	3-メチル酪酸	-	-	-	37	76	-
	ペンタン酸	-	-	-	-	-	65
	2-メチルペンタン酸	-	-	-	-	-	-
	2-エチル酪酸	-	-	-	-	-	-
	ヘキサン酸 ヘプタン酸	- -	- -	- -	- -	- -	- -
構成するすべてのカルボン酸の和に対する 3,5,5-トリメチルヘキサン酸の割合(モル%)		55	56	50	28	36	22
動粘度 (mm ² /秒)	40°C	58.0	53.7	56.8	35.7	54.1	23.4
	100°C	7.8	8.2	7.6	5.6	7.0	4.6
粘度指数		98	95	94	93	83	111
流動点(°C)		-40.0	-40.0	-45.0	-52.5	-45.0	≤-60
BZTの3重量%テトラエステル溶液の流動点(°C)		-42.5	-32.5	-47.5	-50.0	-40.0	≤-60
二層分離温度(°C)		-18	-15	-23	≤-50	-40	≤-50

30

40

【 0 0 8 8 】

【表 3】

		テトラ エステル13 (実施例13)	テトラ エステル14 (実施例14)	テトラ エステル15 (実施例15)	テトラ エステル16 (実施例16)	テトラ エステル17 (実施例17)	テトラ エステル18 (実施例18)
カルボン酸 の割合 (モル比)	酪酸	56	49	33	81	71	33
	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	44	51	67	19	29	67
	2-メチル酪酸	-	-	-	-	-	-
	3-メチル酪酸	-	-	-	-	-	-
	ペンタン酸	57	41	32	-	-	-
	2-メチルペンタン酸	-	-	-	6	53	237
	2-エチル酪酸	-	-	-	-	-	-
	ヘキサン酸	-	-	-	-	-	-
	ヘプタン酸	-	-	-	-	-	-
構成するすべてのカルボン酸の和に対する 3,5,5-トリメチルヘキサン酸の割合(モル%)		28	36	51	18	19	20
動粘度 (mm ² /秒)	40°C	29.3	36.0	47.3	24.8	27.1	29.9
	100°C	5.2	6.0	7.0	4.6	4.9	5.2
粘度指数		111	109	105	101	103	103
流動点(°C)		-55.0	-50.0	-50.0	≤-60	≤-60	-57.5
BZTの3重量%テトラエステル溶液の流動点(°C)		-50.0	-55.0	-47.5	-57.5	≤-60	-57.5
二層分離温度(°C)		-43	-32	-19	≤-50	-46	-32

10

20

【 0 0 8 9 】

【表 4】

		テトラ エステル19 (実施例19)	テトラ エステル20 (実施例20)	テトラ エステル21 (実施例21)	テトラ エステル22 (実施例22)	テトラ エステル23 (実施例23)	テトラ エステル24 (実施例24)
カルボン酸 の割合 (モル比)	酪酸	31	43	36	26	35	73
	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	69	57	64	74	65	27
	2-メチル酪酸	-	-	-	-	-	-
	3-メチル酪酸	-	-	-	-	-	-
	ペンタン酸	-	-	-	-	-	-
	2-メチルペンタン酸	105	32	6	19	-	-
	2-エチル酪酸	-	-	-	-	40	-
	ヘキサン酸	-	-	-	-	-	76
	ヘプタン酸	-	-	-	-	-	-
構成するすべてのカルボン酸の和に対する 3,5,5-トリメチルヘキサン酸の割合(モル%)		34	43	60	62	46	15
動粘度 (mm ² /秒)	40°C	36.7	42.2	57.3	59.2	54.2	23.4
	100°C	5.9	6.5	7.8	7.9	7.3	4.6
粘度指数		104	103	99	99	97	115
流動点(°C)		-47.5	-50.0	-45.0	-40.0	-42.5	≤-60
BZTの3重量%テトラエステル溶液の流動点(°C)		-52.5	-47.5	-42.5	-40.0	-45.0	≤-60
二層分離温度(°C)		-27	-23	-15	-10	-22	-35

30

40

【 0 0 9 0 】

【表 5】

		テトラ エステル25 (実施例25)	テトラ エステルA (比較例1)
カルボン酸 の割合 (モル比)	酪酸	71	25
	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	29	75
	2-メチル酪酸	-	-
	3-メチル酪酸	-	-
	ペンタン酸	-	-
	2-メチルペンタン酸	-	-
	2-エチル酪酸	-	-
	ヘキサン酸 ヘプタン酸	- 70	- -
構成するすべてのカルボン酸の和に対する 3,5,5-トリメチルヘキサン酸の割合(モル%)		17	75
動粘度 (mm ² /秒)	40°C	26.1	76.5
	100°C	5.0	9.2
粘度指数		122	94
流動点(°C)		≤-60	-40.0
BZTの3重量%テトラエステル溶液の流動点(°C)		≤-60	-15.0
二層分離温度(°C)		-11	-1

10

20

30

40

50

【0091】

表1～5より、テトラエステル1～25は、100における動粘度が4.6～8.2 mm²/秒であって、粘度指数が83以上と十分な粘度-温度特性を有し、流動点が-40.0以下と優れた低温流動性を有することがわかる。また、二層分離温度が-10以下とジフルオロメタン冷媒に対する優れた相溶性を有することがわかる。さらに、ベンゾトリアゾールの3重量%テトラエステル溶液の流動点が-32.5以下と、ベンゾトリアゾールを溶かしたときにおいても、優れた低温流動性を有することがわかる。

【0092】

試験例5において、テトラエステル1～25は、固化せずまた析出物も確認されなかった。本発明のテトラエステルは、低温域で長期間保管するまたは使用する場合にも、好ましく使用できることがわかる。

【0093】

試験例6の「条件1」において、テトラエステル1～25は、RBOT寿命が716分間以上であり、中でもテトラエステル4は1546分間であり、テトラエステル6は1510分間であり、テトラエステル9は1440分間であり、テトラエステル10は996分間であり、テトラエステル11は1355分間であり、テトラエステル14は912分間であり、テトラエステル15は1140分間であり、テトラエステル22は1500分間であった。本発明のテトラエステルは、十分な酸化・加水分解安定性を有することがわかる。

【0094】

試験例6の「条件2」におけるRBOT寿命は、テトラエステル4は180分間であり、テトラエステル6は218分間であり、テトラエステル11は421分間であり、テトラエステル12は401分間であり、テトラエステル22は195分間であり、テトラエステル24は282分間であり、テトラエステル25は180分間であった。本発明のテ

トラエステルは十分な酸化安定性を有することがわかる。

【 0 0 9 5 】

試験例 7 において、テトラエステル 1 ~ 2 5 は、T g - D T A の測定における 5 % 重量減少温度が 2 0 9 . 5 以上であった。本発明のテトラエステルは十分な熱安定性を有することがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 6 】

本発明により、ジフルオロメタン冷媒に対する優れた相溶性等を有する冷凍機油等に用いられるペンタエリスリトールのテトラエステルを提供できる。