

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5979764号
(P5979764)

(45) 発行日 平成28年8月31日(2016. 8. 31)

(24) 登録日 平成28年8月5日(2016. 8. 5)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 69/33 (2006. 01)

C O 7 C 69/33 C S P

C 1 O M 105/38 (2006. 01)

C 1 O M 105/38

C 1 O N 20/02 (2006. 01)

C 1 O N 20:02

C 1 O N 30/00 (2006. 01)

C 1 O N 30:00

A

C 1 O N 30/02 (2006. 01)

C 1 O N 30:00

C

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-529911 (P2013-529911)
 (86) (22) 出願日 平成24年2月22日(2012. 2. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/054189
 (87) 国際公開番号 W02013/027428
 (87) 国際公開日 平成25年2月28日(2013. 2. 28)
 審査請求日 平成27年1月15日(2015. 1. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-179348 (P2011-179348)
 (32) 優先日 平成23年8月19日(2011. 8. 19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 312004880
 K H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
 (74) 代理人 110000774
 特許業務法人 もえぎ特許事務所
 (72) 発明者 中山 真吾
 東京都中央区日本橋室町三丁目2番15号
 K Hネオケム株式会社 本社内
 (72) 発明者 日吉 聡
 三重県四日市市大協町二丁目3番地 K H
 ネオケム株式会社 四日市研究所内
 (72) 発明者 稲山 俊宏
 三重県四日市市大協町二丁目3番地 K H
 ネオケム株式会社 四日市研究所内

最終頁に続く

(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) 【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、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、または3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とからなるペンタエリスリトールのテトラエステルであって、前記カルボン酸が、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とからなるとき、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸に対する3-メチル酪酸のモル比(3-メチル酪酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸比)が45/55~85/15の範囲であり、または前記カルボン酸が、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とからなるとき、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸との和に対する3-メチル酪酸のモル比〔3-メチル酪酸/(3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸との和)比〕が、20/80~65/35の範囲であり、または前記カルボン酸が、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸とからなるとき、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸との和に対する3-メチル酪酸のモル比〔3-メチル酪酸/(3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸との和)比〕が、30/70~50/50の範囲であるペンタエリスリトールのテトラエステル。

10

20

【請求項 2】

前記カルボン酸が、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサ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。

【請求項 3】

前記カルボン酸が、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とからなる請求項1に記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

【請求項 4】

100℃の動粘度が5.5～9.0 mm²/秒の範囲にある請求項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。

10

【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）。

20

【0003】

冷凍機の冷媒循環サイクルにおいては、通常冷媒圧縮機を潤滑する冷媒とともに冷凍機油がサイクル内を循環する構造となっている。その為、冷凍機油には冷媒との相溶性が要求され、また冷凍機の稼働部分を潤滑する目的で用いられることから、潤滑性能も当然重要となる。冷凍機油が冷媒と相分離を生じると、冷媒圧縮機から出された冷凍機油がサイクル内に滞留しやすくなり、その結果、冷媒圧縮機内の冷凍機油量が低下し潤滑不良を起こしたり、キャピラリー等の膨張機構を閉塞するといった問題を生じる。冷凍機内における潤滑性能は、特に高温となる圧縮機内での油膜の保持が重要であり、油膜を保持するためには冷凍機油の粘度が重要となる。粘度が低いと油膜が薄くなり潤滑不良を起こしやすく、粘度が高いと熱交換の効率が低下する（特許文献1、特許文献2）。

30

【0004】

特許文献2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。

【0005】

特許文献3には、冷凍機作動流体用組成物に用いられる炭素数5～15の2～9価のヒンダードアルコールと、炭素数3～20の飽和脂肪族1価カルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル化合物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言及されていない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3429031号公報

【特許文献2】特開2002-129177号公報

【特許文献3】国際公開第97/11933号パンフレット

【非特許文献】

50

【0007】

【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】

【0008】

本発明の目的は、冷凍機油として必要な粘度範囲を確保しながら、かつ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】

【0009】

10

本発明は、以下の〔1〕～〔4〕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、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、または3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とからな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、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸からなる〔1〕に記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

〔3〕前記カルボン酸が、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とからなる〔1〕に記載のペンタエリスリトールのテトラエステル。

20

〔4〕100℃の動粘度が5. 5～9. 0mm²/秒の範囲にある〔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。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、冷凍機油として必要な粘度範囲を確保しながら、かつ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】

【0011】

30

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3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、またはペンタエリスリトールと3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とからなる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。

【0012】

また、本発明でいう「ペンタエリスリトールと3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸からなる混合エステル」には、下記(i)～(iii)：

40

(i) 同一分子における構成カルボン酸が、3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の双方からなるペンタエリスリトールのテトラエステル

(ii) ペンタエリスリトールと3-メチル酪酸とのテトラエステル、およびペンタエリスリトールと3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのテトラエステルの混合物

(iii) 上記(i)および(ii)の混合物
の各態様が包含される。

【0013】

また、本発明でいう「ペンタエリスリトールと3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とからなる混合エステル」には、下記(iv)～(

50

i x) :

(i v) 同一分子における構成カルボン酸が 3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および 2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか 1 種のカルボン酸とからなるペンタエリスリトールのテトラエステル

(v) 同一分子における構成カルボン酸が 3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および 2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか 1 種のカルボン酸と、から選ばれる 2 種からなるペンタエリスリトールのテトラエステル

(v i) ペンタエリスリトールと 3-メチル酪酸からなるテトラエステル

(v i i) ペンタエリスリトールと 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸からなるテトラエステル

(v i i i) ペンタエリスリトールと、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および 2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか 1 種のカルボン酸からなるテトラエステル

(i x) 上記 (i v) ~ (v i i i) 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、3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および 2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか 1 種のカルボン酸とからなる)。

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。

【0014】

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カルボン酸が 3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とからなるとき、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸に対する 3-メチル酪酸のモル比 (3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸比) が $20/80 \sim 95/5$ の範囲にあるのが好ましく、 $45/55 \sim 85/15$ の範囲であるのがより好ましい。

【0015】

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カルボン酸が、3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および 2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか 1 種のカルボン酸とからなるとき、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および 2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか 1 種のカルボン酸としては、イソ酪酸、またはペンタン酸であることが好ましい。

【0016】

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カルボン酸が 3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、2-メチル酪酸および 2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか 1 種のカルボン酸とからなるとき、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、2-メチル酪酸および 2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか 1 種のカルボン酸との和に対する 3-メチル酪酸のモル比 [3-メチル酪酸 / (3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、2-メチル酪酸および 2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか 1 種のカルボン酸との和) 比] が、 $5/95 \sim 95/5$ の範囲であるのが好ましく、 $20/80 \sim 65/35$ の範囲であるのがより好ましい。

【0017】

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カルボン酸が 3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸とからなるとき、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸との和に対する 3-メチル酪酸のモル比 [3-メチル酪酸 / (3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸との和) 比] が、 $5/95 \sim 95/5$ の範囲であるのが好ましく、 $30/70 \sim 50/50$ の範囲であるのがより好ましい。

【0018】

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カルボン酸が 3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸およ

10

20

30

40

50

び2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とからなるとき、3-メチル酪酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種の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/(3-メチル酪酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸との和)比]が、5/95~80/20の範囲にあるのが好ましく、15/85~60/40の範囲であるのがより好ましい。

【0019】

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3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とを、またはペンタエリスリトールと3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とを、120~300℃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。

10

【0020】

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。

20

【0021】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルにおいて、構成するカルボン酸が3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とからなるテトラエステルを製造するとき、3-メチル酪酸の使用量と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。

【0022】

本発明のペンタエリスリトールのテトラエステルにおいて、構成するカルボン酸が3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とからなるテトラエステルを製造するとき、3-メチル酪酸の使用量と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の使用量と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種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。

30

【0023】

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。

40

【0024】

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3-メチル酪酸および/またはイソ酪酸および/またはペンタン酸および/または2-メチル酪酸も反応混合物から取り除いてしまうことがある。

【0025】

また、ペンタエリスリトールに対する3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸との反応性の差、または3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか

50

1種の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3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのモル比、または3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と、イソ酪酸、ペンタン酸、2-メチル酪酸および2-メチルペンタン酸から選ばれるいずれか1種のカルボン酸とのモル比が、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。

【0026】

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。

【0027】

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に対する相溶性に優れている。また、本発明のテトラエステルを冷凍機油として使用する場合は、テトラエステルの摩擦低減性や摩耗低減性などの潤滑性も重要となる。一般的に潤滑性はテトラエステルの粘度に影響され、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、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。テトラエステルは冷凍機油として必要な粘度範囲が要求される。しかし、従来のテトラエステルは、潤滑性の観点から冷凍機油として必要な粘度範囲にすると、ジフルオロメタン冷媒に対する相溶性が悪化する傾向がある。

本発明のテトラエステルは、テトラエステルを構成するカルボン酸の1成分として3-メチル酪酸を含んでいるので、冷凍機油として必要な粘度範囲を確保しながら、かつジフルオロメタン冷媒に対する優れた相溶性を有する。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、優れた酸化・加水分解安定性、優れた低温特性、十分な低温流動性、十分な潤滑性、十分な酸化安定性、十分な熱安定性等を有する。

【0028】

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。

【0029】

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、5.5～9.0mm²/秒の範囲にあるのが好ましく、5.9～8.7mm²/秒の範囲にあるのがより好ましく、6.0～6.7mm²/秒の範囲にあるのがさらに好ましい。

【0030】

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10mg KOH/g以下であるのが好ましく、5mg KOH/g以下であるのがより好ましい。

【0031】

酸化・加水分解安定性とは酸化および加水分解に対する安定性のことである。カルボン酸のエステルの酸化安定性は、直鎖構造を有するカルボン酸のエステルが分岐構造を有するカルボン酸のエステルよりも優れることが知られている。また、加水分解安定性は、分岐構造を有するカルボン酸のエステルが直鎖構造を有するカルボン酸のエステルよりも優れることが知られている〔例えば、Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology、レスリー(Leslie R. Rudnick)著、47ページ

ージ】。

【0032】

低温流動性とは液体が低温になるに従い流動しにくくなる性質のことであり、流動点や凝固点、チャンネル点などで表わされる。

【0033】

流動点は、日本工業規格（J I S）K 2 2 6 9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。流動点が高い油剤は、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。

10

【0034】

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、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。

【0035】

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。

【0036】

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。

20

【0037】

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。

【0038】

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、0.001～5重量%であるのが好ましい。

30

【0039】

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。

【0040】

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。

【0041】

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8～14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

【0042】

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剤、シリコ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

50

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2（後述の実施例2）中におけるベンゾトリアゾールの溶解度（25℃）は0.024 g/g以上であり、テトラエステル5（後述の実施例5）中におけるベンゾトリアゾールの溶解度（25℃）は0.026 g/g以上であり、テトラエステル6（後述の実施例6）中におけるベンゾトリアゾールの溶解度（25℃）は0.022 g/g以上であり、いずれの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。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、十分な低温流動性、十分な耐摩耗性を有する。

10

【実施例】

【0043】

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（CDCl₃）

【0044】

以下の実施例1～3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3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのモル比を以下の式により算出した。

20

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

ここでピークXは3-メチル酪酸におけるカルボニル基のα位のメチレン基上の水素原子のピークに相当し、ピークU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γ位のメチレン基上の水素原子のピークに相当する。

【0045】

以下の実施例4～6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3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とイソ酪酸とのモル比を以下の式により算出した。

30

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

ここでピークXは前記と同義であり、ピークY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α位のメチレン基上の水素原子のピークに相当し、ピークTはイソ酪酸におけるメチン基上の水素原子のピークに相当する。

【0046】

以下の実施例7～9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3-メチル酪酸と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。

40

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

ここでピークXおよびピークUは前記と同義であり、ピークVはペンタン酸におけるカルボニル基のβ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

50

ける 3-メチル酪酸と 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。

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

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 W は 2-メチル酪酸におけるカルボニル基の β 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 12 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 3-メチル酪酸と 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。

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

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 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。

【0049】

以下の比較例 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 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。

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

ここでピーク Y およびピーク V は前記と同義である。

【0050】

以下の比較例 2 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ペンタン酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と 2-メチル酪酸のモル比を以下の式により算出した。

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

ここでピーク V、ピーク Y およびピーク W は前記と同義である。

【0051】

[実施例 1]

[3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸のモル比 (3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸比) が 81 / 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 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、日本エンバ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 123g (0.9 モル、広栄パーストープ社製)、3-メチル酪酸 353g (3.5 モル、和光純薬社製) および 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 137g (0.9 モル、協和発酵ケミカル社製) を仕込み、混合物を攪拌しながら室温で 20 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 156 ~ 225℃ で 15.5 時間攪拌した。反応後、反応生成物を 1.0 kPa の減圧下、200℃ 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 200 mL で、80℃ で 1 時間洗浄した。次いで、反応生成物を、水 200 mL で 75℃ で 30 分間、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 1.0 kPa の減圧下、113℃ で 30 分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 1.4 g (反応生成物の重量 0.3% に相当する) および活性炭 1.

10

20

30

40

50

4 g (反応生成物の重量 0.3% 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 1.0 kPa の減圧下、100℃ で 1 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 397 g 得た。

【0052】**[実施例 2]**

[3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸のモル比 (3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸比) が 59 / 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 2) の製造]

ペンタエリスリトール、3-メチル酪酸および 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸比) を 1 / 2.74 / 2.06 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。

10

【0053】**[実施例 3]**

[3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸のモル比 (3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸比) が 50 / 50 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、3-メチル酪酸および 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸比) を 1 / 2.16 / 2.64 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。

20

【0054】**[実施例 4]**

[3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸とイソ酪酸のモル比 (3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸 / イソ酪酸比) が 50 / 36 / 14 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]

3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸の代わりに、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸およびイソ酪酸を用い、ペンタエリスリトール、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸およびイソ酪酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸 / イソ酪酸比) を 1 / 2.40 / 1.68 / 0.72 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。

30

【0055】**[実施例 5]**

[3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸とイソ酪酸のモル比 (3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸 / イソ酪酸比) が 31 / 41 / 28 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]

3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸の代わりに、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸およびイソ酪酸を用い、ペンタエリスリトール、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸およびイソ酪酸の使用量のモル比 (ペンタエリスリトール / 3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸 / イソ酪酸比) を 1 / 1.46 / 2.04 / 1.30 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。

40

【0056】**[実施例 6]**

[3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸とイソ酪酸のモル比 (3-メチル酪酸 / 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸 / イソ酪酸比) が 25 / 54 / 21 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]

3-メチル酪酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸の代わりに、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸およびイソ酪酸を用い、ペンタエリスリトール、3-メ

50

チル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸およびイソ酪酸の使用量のモル比（ペンタエリスリトール／3-メチル酪酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸／イソ酪酸比）を1／1.20／2.64／0.96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。

【0057】

[実施例7]

[3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸とペンタン酸のモル比（3-メチル酪酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸／ペンタン酸比）が46／35／19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7)の製造]

3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸の代わりに、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸およびペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ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／3-メチル酪酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸／ペンタン酸比）を1／2.16／1.80／0.84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。

【0058】

[実施例8]

[3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸とペンタン酸のモル比（3-メチル酪酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸／ペンタン酸比）が37／40／23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]

3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸の代わりに、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸およびペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ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／3-メチル酪酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸／ペンタン酸比）を1／1.75／2.03／1.02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。

【0059】

[実施例9]

[3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸とペンタン酸のモル比（3-メチル酪酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸／ペンタン酸比）が33／58／9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]

3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸の代わりに、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸およびペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ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／3-メチル酪酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸／ペンタン酸比）を1／1.73／2.59／0.48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。

【0060】

[実施例10]

[3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸と2-メチル酪酸のモル比（3-メチル酪酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸／2-メチル酪酸比）が22／20／58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]

3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸の代わりに、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸および2-メチル酪酸を用い、ペンタエリスリトール、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸および2-メチル酪酸の使用量のモル比（ペンタエリスリトール／3-メチル酪酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸／2-メチル酪酸比）を1／0.96／0.96／2.88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。

【0061】

[実施例11]

10

20

30

40

50

[3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と2-メチル酪酸のモル比(3-メチル酪酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)が62/18/20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]

3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の代わりに、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸および2-メチル酪酸を用い、ペンタエリスリトール、3-メチル酪酸、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/3-メチル酪酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)を1/2.88/0.96/0.96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。

【0062】

10

[実施例12]

[3-メチル酪酸と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(3-メチル酪酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸/2-メチルペンタン酸比)が40/22/38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]

3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の代わりに、3-メチル酪酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸および2-メチルペンタン酸を用い、ペンタエリスリトール、3-メチル酪酸、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/3-メチル酪酸/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12を得た。

20

【0063】

[比較例1]

[3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とペンタン酸のモル比(3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸/ペンタン酸比)が60/40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A)の製造]

3-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、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、ペンタン酸の使用量のモル比(ペンタエリスリトール/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸/ペンタン酸比)を1/3.00/1.80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。

30

【0064】

[比較例2]

[ペンタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸と2-メチル酪酸のモル比(ペンタン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)が61/20/19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B)の製造]

3-メチル酪酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の代わりにペンタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸および2-メチル酪酸を用い、ペンタエリスリトール、ペンタン酸、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/ペンタン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸/2-メチル酪酸比)を1/2.68/1.04/1.08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Bを得た。

40

【0065】

(試験例1)動粘度の測定

キャノン-フェンスケ粘度計を用い、JIS K2283:2000の方法に準じてテトラエステル1~12、AおよびBの40℃および100℃における動粘度を測定した。結果を表1~3に示す。

【0066】

(試験例2)二層分離温度の測定

JIS K2211:2009の方法に準じてテトラエステル1~12、AおよびBの二層分離温度を測定した。テトラエステル1~12、AおよびBのそれぞれ0.28gと

50

ジフルオロメタン冷媒 2.52 g 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 1～3 に示す。

【0067】

(試験例 3) 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 1～12 の流動点を測定した。結果を以下に示す。

【0068】

(試験例 4) テトラエステル溶液の流動点の測定

テトラエステル 2、テトラエステル 5、テトラエステル 6、テトラエステル 10 および
テトラエステル 12 のそれぞれ 44.10 g に、ベンゾトリアゾール 0.90 g を混合し、
60℃ で加熱して、ベンゾトリアゾールの 2 重量% テトラエステル溶液を調製した。試
験例 3 と同様にして該 2 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
を以下に示す。

【0069】

(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 1～12 をそれぞれ 1.0 g ガラス容器に入れ、-20℃ に設定した恒
温器中で 2 4 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。

【0070】

(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」

回転ボンベ式酸化安定度試験器 R B O T - 0 2 (離合社製) を用い、J I S K 2 5 1 4 : 1 9 9 6 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 1～12、A および B のそれぞれ 49.50 g 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) 0.25 g と、I R G A N O X L 5 7 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 0.25 g と、水 5 m L と、紙やすり # 4 0 0 で磨いた電解銅線 (直径 1.6 mm、長さ 3 m) を耐圧容器に入れた。次いで、該耐圧容器に酸素を 620 k P a 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 175 k P a 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。結果を表 1～3 に示す。

【0071】

「条件 2」

4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール) と I R G A N O X L 5 7 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、テトラエステル 4、テトラエステル 9 において、該耐圧容器の圧力が最高になったときから 175 k P a 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。

【0072】

(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 T g - D T A 6 2 0 0 (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 1～12 の 5% 重量減少温度を測定した。結果を以下に示す。

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

【0073】

【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)
カルボン酸 の割合 (モル比)	3-メチル 酪酸	81	59	50	50	31
	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	19	41	50	36	41
	イノ酪酸	-	-	-	14	28
	ペンタン酸	-	-	-	-	-
	2-メチル 酪酸	-	-	-	-	-
	2-メチルペンタン酸	-	-	-	-	-
動粘度 (mm ² /秒)	40°C	53.4	68.5	77.3	58.3	56.3
	100°C	6.7	8.0	8.7	7.2	7.1
二層分離温度(°C)		≤ -50	-29	-20	-39	-38
RBOT「条件1」/RBOT寿命(min)		1440	1629	1739	1429	1348

10

【0074】

【表 2】

		テトラ エステル6 (実施例6)	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)
カルボン酸 の割合 (モル比)	3-メチル 酪酸	25	46	37	33	22
	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	54	35	40	58	20
	イノ酪酸	21	-	-	-	-
	ペンタン酸	-	19	23	9	-
	2-メチル 酪酸	-	-	-	-	58
	2-メチルペンタン酸	-	-	-	-	-
動粘度 (mm ² /秒)	40°C	67.8	50.2	50.4	67.3	42.1
	100°C	8.1	6.9	7.0	8.3	6.0
二層分離温度(°C)		-26	-34	-29	-19	≤ -50
RBOT「条件1」/RBOT寿命(min)		1546	1400	1358	1582	1550

20

30

【0075】

【表 3】

		テトラ エステル11 (実施例11)	テトラ エステル12 (実施例12)	テトラ エステルA (比較例1)	テトラ エステルB (比較例2)
カルボン酸 の割合 (モル比)	3-メチル 酪酸	62	40	-	-
	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	18	22	60	20
	イノ酪酸	-	-	-	-
	ペンタン酸	-	-	40	61
	2-メチル 酪酸	20	-	-	19
	2-メチルペンタン酸	-	38	-	-
動粘度 (mm ² /秒)	40°C	48.7	39.0	51.5	25.9
	100°C	6.4	5.9	7.4	4.9
二層分離温度(°C)		≤ -50	-42.3	-7	-41
RBOT「条件1」/RBOT寿命(min)		1531	1568	1180	852

40

【0076】

表 1～3 より、テトラエステル 1～12 は、100 °C における動粘度が 5.9～8.7

50

mm²/秒であって、二層分離温度が−19℃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。

【0077】

表1～3より、テトラエステル1～12は、100℃における動粘度が5.9～8.7 mm²/秒であって、条件1におけるRBO T寿命が1348分間以上と優れた酸化・加水分解安定性を有することがわかる。

【0078】

試験例3において、テトラエステル1～12の流動点は−40.0℃以下であった。本発明のテトラエステルは、十分な低温流動性を有することがわかる。

【0079】

試験例4において、テトラエステル2を溶媒としたときの流動点は−37.5℃であり、テトラエステル5を溶媒としたときの流動点は−40.0℃であり、テトラエステル6を溶媒としたときの流動点は−37.5℃であり、テトラエステル10を溶媒としたときの流動点は−42.5℃であり、テトラエステル12を溶媒としたときの流動点は−50.0℃であった。本発明のテトラエステルは、ベンゾトリアゾールを溶かしたときにおいても、十分な低温流動性を有することがわかる。

【0080】

試験例5において、テトラエステル1～12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。

【0081】

試験例6の「条件2」において、テトラエステル4のRBO T寿命は364分間であり、テトラエステル9のRBO T寿命は337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。

【0082】

試験例7において、テトラエステル1～12の5%重量減少温度は214.4℃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】

【0083】

本発明により、冷凍機油として必要な粘度範囲を確保しながら、かつ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。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 N	30/08 (2006.01)	C 1 0 N 30:02
C 1 0 N	30/10 (2006.01)	C 1 0 N 30:08
C 1 0 N	40/30 (2006.01)	C 1 0 N 30:10
		C 1 0 N 40:30

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特表2003-501614 (JP, A)
国際公開第2010/085545 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C	6 9 / 0 0 - 6 9 / 9 6
C 1 0 M	1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0
C 1 0 N	1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0
CAplus/REGISTRY (STN)	
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)	
JCHEM (JDreamIII)	