

(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
2014年10月2日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/156737 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 105/32 (2006.01) C10N 20/02 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) C10N 40/30 (2006.01)
C10M 105/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056970
- (22) 国際出願日: 2014年3月14日(14.03.2014)
- (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 2013-062527 2013年3月25日(25.03.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石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二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大城戸 武(OKIDO Takeshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 今野 聡一郎(KONNO Souichirou); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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: WORKING FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATOR

(54) 発明の名称: 冷凍機用作動流体組成物

(57) Abstract: The present invention provides a working fluid composition for a refrigerator, said working fluid composition including: tetrafluoropropene as a refrigerant; and a refrigerant oil including, as a base oil, a mixed ester obtained by mixing a complex ester (A), which is synthesized from a prescribed polyalcohol, a C6-12 polybasic acid, and a C4-18 monovalent alcohol or a C4-18 monovalent fatty acid, with a polyol ester (B), which is synthesized from a prescribed polyalcohol and a C4-18 monovalent fatty acid, at a mass ratio (the complex ester (A)/the polyol ester (B)) in the range of 5/95 to 95/5. The viscosity of the dissolved refrigerant at a temperature of 80°C and an absolute pressure of 1.6 MPa is at least 1.5 mm²/s.

(57) 要約: 本発明は、(A) 所定の多価アルコールと、炭素数 6 ~ 12 の多塩基酸と、炭素数 4 ~ 18 の一価アルコール又は炭素数が 4 ~ 18 の一価脂肪酸とから合成されるコンプレックスエステル、並びに、(B) 所定の多価アルコールと、炭素数 4 ~ 18 の一価脂肪酸とから合成されるポリオールエステルを、前記 (A) コンプレックスエステル/前記 (B) ポリオールエステルの質量比 5 / 95 ~ 95 / 5 で混合した混合エステルを基油として含有する冷凍機油と、冷媒としてテトラフルオロプロペンと、を含有し、温度 80°C、絶対圧力 1.6 MPa における冷媒溶解粘度が 1.5 mm²/s 以上である、冷凍機用作動流体組成物を提供する。



WO 2014/156737 A1

明 細 書

発明の名称： 冷凍機用作動流体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機用作動流体組成物に関する。なお、本発明でいう「冷凍機」には、自動車用エアコン、除湿器、冷蔵庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等における冷却装置、住宅用エアコンディショナー、パッケージエアコンディショナー、給湯用ヒートポンプなどが包含される。

背景技術

[0002] 冷凍・空調の分野では、現在、冷蔵庫、カーエアコン、ルームエアコン、産業用冷凍機などの冷媒として、ハイドロフルオロカーボン（HFC）である1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（R134a）や、ジフルオロメタン（R32）とペンタフルオロエタン（R125）の質量比で1/1の混合冷媒であるR410Aなどが広く使用されている。しかし、これらのHFC冷媒はオゾン破壊係数（ODP）がゼロであるものの、地球温暖化係数（GWP）が1000以上と高いことから、地球環境保護をめざす、いわゆるF-ガス規制により使用が制限されてくる。

[0003] GWPの高い冷媒の代替としてはテトラフルオロプロペンが、その熱力学的特性から候補として検討されている。2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）のGWPは4と低く、有力候補として検討されている。

[0004] 一般的な工業用潤滑油の基油に関して、特許文献1では、トリメチロールプロパンを90質量%以上含むアルコール成分と、炭素数8～12の一価脂肪酸及びアジピン酸を含み、かつ、カプリル酸及び／又はカプリン酸を総量で90質量%以上含む炭素数8～12の1価脂肪酸、及びアジピン酸を総量で90質量%以上含むカルボン酸成分とを反応させて得られる合成エステルからなる潤滑油基油が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-102235号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、今後、冷凍機器のしゅう動部での負荷条件がより厳しくなる方向であることから、テトラフルオロプロペン冷媒が共存し、冷凍機油に溶解した場合において耐摩耗性に優れる作動流体が求められている。

[0007] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、冷媒が共存し冷凍機油に溶解して生じる厳しい潤滑条件でも、厚い油膜を維持でき、耐摩耗の効果が大きく、長期信頼性に優れる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

[0008] 本発明者らは、特定の多価アルコール、多塩基酸、一価アルコールあるいは一価脂肪酸から合成されるコンプレックスエステルと、特定の多価アルコールと一価脂肪酸から合成されるポリオールエステルを配合したエステルを基油とする冷凍機油と、冷媒としてテトラフルオロプロペンを含有し、特定条件下における冷媒溶解粘度が高い冷凍・空調用の作動流体が、厚い油膜を形成し高い耐摩耗性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明は、下記〔1〕～〔6〕に記載の冷凍機用作動流体組成物を提供する。

〔1〕（A）ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも1種の多価アルコールと、炭素数6～12の多塩基酸と、炭素数4～18の一価アルコール又は炭素数が4～18の一価脂肪酸とから合成されるコンプレックスエステル、並びに、（B）ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも1種の多価アルコール

と、炭素数4～18の一価脂肪酸とから合成されるポリオールエステルを、前記(A)コンプレックスエステル／前記(B)ポリオールエステルの質量比5／95～95／5で混合した混合エステルを基油として含有する冷凍機油と、

冷媒としてテトラフルオロプロペンと、
を含有し、

温度80℃、絶対圧力1.6MPaにおける冷媒溶解粘度が $1.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である、冷凍機用作動流体組成物。

[2] 前記(A)コンプレックスエステルを構成する前記多価アルコールがネオペンチルグリコール及び／又はトリメチロールプロパンである、[1]に記載の冷凍機用作動流体組成物。

[3] 前記(A)コンプレックスエステルを構成する多塩基酸がアジピン酸及び／又はセバシン酸である、[1]又は[2]に記載の冷凍機用作動流体組成物。

[4] 前記(A)コンプレックスエステルを構成する前記一価アルコールが炭素数8～10のアルコールである、[1]～[3]のいずれか一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。

[5] 前記(B)ポリオールエステルが、ネオペンチルグリコール及び／又はペンタエリスリトールと、炭素数4～9の一価脂肪酸とから合成されるエステルである、[1]～[4]のいずれか一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。

[6] 前記(B)ポリオールエステルが、ペンタエリスリトールと、炭素数4の一価脂肪酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合酸、炭素数5の一価脂肪酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合酸、又は、炭素数4の一価脂肪酸、炭素数5の一価脂肪酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合酸のいずれかの混合酸とから合成されるエステルである、[1]～[5]のいずれか一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。

発明の効果

[0010] 本発明の冷凍機用作動流体組成物は、テトラフルオロプロペン冷媒が溶解して冷凍機油の粘度が低下する厳しい潤滑条件でも耐摩耗性が高く、安定性が良好であり、機器を長期にわたり安定的に使用できるという格別な効果を発揮する。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0012] 本発明の実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、(A) ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも1種の多価アルコールと、炭素数6～12の多塩基酸と、炭素数4～18の一価アルコール又は炭素数4～18の一価脂肪酸とから合成されるコンプレックスエステル、並びに、(B) ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも1種の多価アルコールと、炭素数4～18の一価脂肪酸とから合成されるポリオールエステルを、前記(A)コンプレックスエステル/前記(B)ポリオールエステルの質量比5/95～95/5で混合した混合エステルを基油として含有する冷凍機油と、冷媒としてテトラフルオロプロペンと、を含有し、温度80℃、絶対圧力1.6MPaにおける冷媒溶解粘度が1.5mm²/s以上のものである。

[0013] 上記のコンプレックスエステルは、従来の冷凍機油と比べて、冷媒が溶けにくいため冷媒との相溶性は低いものの、油膜を厚く維持することができる特性を有する。また、上記のポリオールエステルは、冷媒との相溶性が良好である。本実施形態においては、このように特性（特に冷媒溶解度）の異なるコンプレックスエステルとポリオールエステルとを配合することにより、冷媒共存時の油膜を厚くすることができ、ひいては作動流体の耐摩耗性を高くすることができる。

[0014] なお、コンプレックスエステルは、分子量が大きくなるため、粘度の高いエステルとなることから冷媒と相溶しにくく、コンプレッサへの油戻りの点から冷媒との相溶性が必要な冷凍機油の基油としての単独での使用は適して

いない。本実施形態における特徴の一つは、コンプレックスエステルを、上記のポリオールエステルのように冷媒との相溶性の良好な油と混合することによって特性のバランスをとることを可能としている点にある。

[0015] コンプレックスエステルの好ましい動粘度は、40℃において20～500 mm²/sであり、より好ましい粘度は40～400 mm²/sであり、さらに好ましい粘度は50～300 mm²/sである。また、粘度指数は、100以上、特には110～160であることが好ましい。

[0016] コンプレックスエステルの合成方法としては、

(a) 多価アルコールと多塩基酸のモル比を調整して多塩基酸のカルボキシル基が残るエステル中間体とし、そのカルボキシル基を一価アルコールでエステル化する方法

(b) 多価アルコールと多塩基酸のモル比を調整して多価アルコールの水酸基が残るエステル中間体とし、その水酸基を一価脂肪酸でエステル化する方法

などが挙げられる。上記(b)の方法により得られるコンプレックスエステルは、冷凍機油としての使用時に加水分解すると比較的強い酸が生成するため、上記(a)の方法により得られるコンプレックスエステルに比べて安定性が若干劣ることになる。本実施形態におけるコンプレックスエステルとしては、安定性のより高い、上記(a)の方法により得られるコンプレックスエステルが好ましい。

[0017] コンプレックスエステルを構成する多価アルコールとしては、基油として好適な粘度とするために、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンが好ましい。なお、4価のペンタエリスリトールを用いた場合、ネオペンチルグリコール及びトリメチロールプロパンと比較して、得られるコンプレックスエステルの粘度が高く、低温特性も劣る傾向にある。さらには、幅広く粘度調整のできるネオペンチルグリコールがより好ましい。

[0018] また、コンプレックスエステルを構成する多価アルコールが、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ば

れる少なくとも1種に加えて、ネオペンチルグリコール以外の炭素数が2～10の二価アルコールを更に含有すると、潤滑性の向上をはかることができ、好ましい。ネオペンチルグリコール以外の炭素数が2～10の二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-ペンタンジオールなどが挙げられ、合成された基油の特性バランスの良いブタンジオールが好ましく、ブタンジオールは1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオールなどがあるが、特性面から1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールがより好ましい。ネオペンチルグリコール以外の炭素数が2～10の二価アルコールは、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ばれる多価アルコール1モルに対して、1.2モル以下、特には0.8モル以下、さらには0.4モル以下が好ましい。

[0019] コンプレックスエステルを構成する多塩基酸は、炭素数が6～12の多塩基酸である。かかる多塩基酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、トリメリット酸などが挙げられるが、合成されたエステルの特性バランスが優れ、入手性のよいアジピン酸、セバシン酸が好ましく、なかでも、アジピン酸がより好ましい。この多塩基酸は、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ばれる多価アルコール1モルに対して、0.4～4モル、特には0.5モル～3モル、さらには0.6モル～2.5モルが好ましい。

[0020] 上記の多価アルコールと多塩基酸との反応により生成するコンプレックスエステル中間体において、カルボキシル基が残っている場合、当該カルボキシル基は炭素数4～18の一価アルコールによりエステル化される。炭素数4～18の一価アルコールとしては、直鎖または分岐のブタノール、直鎖または分岐のペンタノール、直鎖または分岐のヘキサノール、直鎖または分岐のヘプタノール、直鎖または分岐のオクタノール、直鎖または分岐のノナノ

ール、直鎖または分岐のデカノール、直鎖または分岐のドデカノール、オレイルアルコールなど脂肪族アルコールが挙げられる。特性バランスから好ましくは炭素数6～10、特に炭素数8～10の一価アルコールであり、なかでも2-エチルヘキサノールおよび3, 5, 5-トリメチルヘキサノールが、合成されたコンプレックスエステルの良好な低温特性の点から好ましい。

[0021] また、上記の多価アルコールと多塩基酸との反応により生成するコンプレックスエステル中間体において、水酸基が残っている場合、当該水酸基は炭素数4～18の一価脂肪酸によりエステル化される。炭素数4～18の一価脂肪酸としては、直鎖または分岐のブタン酸、直鎖または分岐のペンタン酸、直鎖または分岐のヘキサン酸、直鎖または分岐のヘプタン酸、直鎖または分岐のオクタン酸、直鎖または分岐のノナン酸、直鎖または分岐のデカン酸、直鎖または分岐のドデカン酸、オレイン酸などが挙げられる。好ましくは炭素数8～10の一価脂肪酸であり、なかでも2-エチルヘキサン酸および3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸が低温特性の点から好ましい。

[0022] 一方、本実施形態におけるポリオールエステルは、ネオペンチルグリコール、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から選ばれる少なくとも1種の多価アルコールと、炭素数4～18の一価脂肪酸とから合成されるポリオールエステルである。

[0023] ポリオールエステルを構成する多価アルコールとしては、特性のバランスの点から、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールが好ましく、ペンタエリスリトールがより好ましい。

[0024] ポリオールエステルを構成する炭素数4～18の一価脂肪酸としては、直鎖または分岐のブタン酸、直鎖または分岐のペンタン酸、直鎖または分岐のヘキサン酸、直鎖または分岐のヘプタン酸、直鎖または分岐のオクタン酸、直鎖または分岐のノナン酸、直鎖または分岐のデカン酸、直鎖または分岐のドデカン酸、オレイン酸などが挙げられる。低温特性の点から好ましくは炭素数4～9の一価脂肪酸であり、特に分岐のブタン酸、分岐のペンタン酸

、分岐のヘキサン酸、分岐のヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸および3,5,5-トリメチルヘキサン酸がより好ましい。特に炭素数4又は5の飽和一価脂肪酸が好ましい。

[0025] 冷媒との相溶性の点から最も好ましくは、多価アルコールがペンタエリスリトールであり、一価脂肪酸が炭素数4~9の分岐脂肪酸の混合酸から合成されるポリオールエステルである。

[0026] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物において、上記のコンプレックスエステルの含有量を(A)とし、上記のポリオールエステルの含有量を(B)とすると、(A)/(B)は質量比で5/95~95/5であり、それぞれのエステルの特性をより生かすため潤滑性の点からは、50/50~95/5が好ましく、冷媒との相溶性の点からは50/50~5/95が好ましい。

[0027] 本実施形態における冷凍機油の40℃における動粘度は、好ましくは3~500mm²/s、より好ましくは8~150mm²/s、さらに好ましくは20~100mm²/sである。また、冷凍機油の粘度指数は50以上が、特に80~120が好ましい。

[0028] 本実施形態における冷凍機油の流動点は、好ましくは-10℃以下であり、より好ましくは-20℃以下である。

[0029] 本実施形態における冷凍機油の酸価は、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食を防止し、冷凍機油自身の劣化を抑制するために、好ましくは0.1mgKOH/g以下、より好ましくは0.05mgKOH/g以下とすることができる。なお、本発明における酸価とはJIS K2501「酸価試験方法」に準拠して測定した酸価を意味する。

[0030] また、本実施形態における冷凍機油の引火点は、好ましくは120℃以上、より好ましくは200℃以上である。

[0031] また、本実施形態における冷凍機油の水分含有量は、好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下である。特に密閉型の冷凍機に用いる場合には、冷凍機油の安定性や電気

絶縁性への観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

- [0032] また、本実施形態における冷凍機油は、上記のコンプレックスエステルおよびポリオールエステルに加えて、鉱油系基油、合成系基油などの他の基油を更に含有してもよい。上記のコンプレックスエステルおよびポリオールエステルの合計含有量は、冷凍機油の80質量%以上、特に95質量%以上が好ましい。
- [0033] 冷凍機の場合は、前述したように地球温暖化防止の観点からGWPの高い現行のHFC冷媒から、低GWPの冷媒に移行する動きにあり、それらに適応する冷凍機油が必要となり、冷媒と冷凍機油が混合された好適な作動流体が求められている。本発明では、冷媒としてテトラフルオロプロペンを含有するものであり、冷媒中のテトラフルオロプロペンの含有量は60~100質量%、特に80~100質量%が好ましい。テトラフルオロプロペン（HFO-1234）としては、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze）、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ye）などを用いることができる。
- [0034] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物における冷凍機油組成物と冷媒との配合割合は特に制限されないが、冷媒100質量部に対して冷凍機油組成物が好ましくは1~500質量部、より好ましくは2~400質量部である。
- [0035] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物の温度80℃、絶対圧力1.6MPaにおける冷媒溶解粘度は、1.5mm²/s以上であり、好ましくは1.7mm²/s以上であり、通常は15.0mm²/s以下である。
- [0036] 本実施形態に係る作動流体組成物は、耐摩耗性をさらに向上させるために、各種添加剤を含有することができる。好適な添加剤としてリン酸エステルがあり、なかでも好ましい化合物としてはトリフェニルフォスフェート（TPP）、トリクレジルフォスフェート（TCP）である。
- [0037] また、好適な硫黄系添加剤としてはスルフィドがあり、そのスルフィド化

合物としては多種あるが、モノスルフィド化合物が好ましい。例えば、ジスルフィド化合物のような活性の高い硫黄化合物は冷凍機油の安定性を悪化させ、冷凍機器内部に多く使用されている銅を変質させるからである。

[0038] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、上記の添加剤以外にも、本発明の目的が損なわれない範囲で、従来から潤滑油に用いられている、酸化防止剤、摩擦調整剤、摩耗防止剤、極圧剤、防錆剤、金属不活性化剤、消泡剤などの添加剤を、より性能を向上させるために含有することができる。

[0039] 酸化防止剤としてはジ-tert-ブチル-p-クレゾールのようなフェノール系化合物、アルキルジフェニルアミンのようなアミン系化合物などを含有することができる。特に、フェノール系化合物酸化防止剤を冷凍機油全量基準で0.02~0.5質量%含有させることが好ましい。

[0040] 摩擦調整剤としては脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族イミド、アルコール、エステル、酸性リン酸エステルアミン塩、亜リン酸エステルアミン塩など、摩耗防止剤としてはジアルキルジチオリン酸亜鉛など、極圧剤としては硫化オレフィン、硫化油脂など、防錆剤としてはアルケニルコハク酸エステル又は部分エステルなど、金属不活性化剤としてはベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体など、消泡剤としてはシリコン化合物、ポリエステル化合物などがそれぞれ挙げられる。

実施例

[0041] 以下、実施例及び比較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何ら限定されるものではない。

[0042] [実施例1~8、比較例1~3]

実施例1~8および比較例1~3においては、まず、次に示す基材を用いて表1~2に示す組成を有する基油を調製した。

[A] コンプレックスエステル

(A-1) ネオペンチルグリコール(1モル)と1,4-ブタンジオール(0.3モル)にアジピン酸(2.4モル)を反応させたエステル中間体に、さらに3,5,5-トリメチルヘキサノール(2.5モル)を反応させ、残

存した未反応物を蒸留で除去して得たエステル（40℃における動粘度67.8 mm²/s、粘度指数145）。

（A-2）トリメチロールプロパン（1モル）と1,3-ブタンジオール（0.2モル）にセバシン酸（2.4モル）を反応させたエステル中間体に、さらにノルマルヘプタノール（1.6モル）を反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去して得たエステル（40℃における動粘度77.3 mm²/s、粘度指数148）。

（A-3）トリメチロールプロパン（1モル）にアジピン酸（2.4モル）を反応させたエステル中間体に、さらに2-エチルヘキサノール（2.0モル）を反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去して得たエステル（40℃における動粘度68.8 mm²/s、粘度指数120）。

（A-4）ネオペンチルグリコール（1モル）にアジピン酸（0.8モル）を反応させたエステル中間体に、さらに3,5,5-トリメチルヘキサン酸（0.5モル）を反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去して得たエステル（40℃における動粘度71.5 mm²/s、粘度指数114）。

[B] ポリオールエステル

（B-1）ペンタエリスリトールと、2-メチルプロパン酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸がモル比で35:65の混合酸とのエステル（40℃における動粘度69.4 mm²/s、粘度指数95）

（B-2）ペンタエリスリトールと、2-エチルヘキサン酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸がモル比で45:55の混合酸とのエステル（40℃における動粘度70.1 mm²/s、粘度指数90）

（B-3）ネオペンチルグリコールと、2-エチルヘキサン酸のエステル（40℃における動粘度8.3 mm²/s、粘度指数56）

（B-4）ペンタエリスリトールと、ペンタン酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸がモル比で40:60の混合酸とのエステル（40℃における動粘度53.8 mm²/s、粘度指数99）

[0043] これらの基油のうち [A]、[B] のエステルの合成反応は触媒、溶剤を

使用せずに行い、最終工程で吸着処理（白土処理）による微量の不純物除去を行った。なお、動粘度及び粘度指数は J I S K 2 2 8 3 に準拠し測定、計算した。

[0044] 次に、実施例 1～8 及び比較例 1～3 の各基油に、酸化防止剤であるジ-tert. ブチル-p-クレゾール（DBPC）を、いずれの場合も 0.1 質量%配合して冷凍機油を調製した。

[0045] 実施例 1～8 及び比較例 1～3 の冷凍機油について、溶解粘度の測定を次のように行った。

[0046] （冷媒溶解粘度の測定）

振動式粘度計を入れた 200 ml の耐圧容器に冷凍機油 100 g を入れ、容器内を真空脱気した後、HFO-1234yf 冷媒を入れて作動流体組成物を調製し、温度 80℃、絶対圧力 1.6 MPa の条件に冷媒の圧力と耐圧容器の温度を調整して、粘度測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

[0047] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
基油の組成(質量%)								
A-1	50	-	-	-	40	20	-	-
A-2	-	40	-	-	-	-	60	-
A-3	-	-	30	-	-	-	-	60
A-4	-	-	-	80	-	-	-	-
B-1	50	60	70	20	-	-	-	-
B-2	-	-	-	-	60	-	40	-
B-3	-	-	-	-	-	-	-	40
B-4	-	-	-	-	-	80	-	-
40℃における動粘度 (mm ² /s)	68.6	72.4	69.2	71.1	69.2	1.9	74.3	25.4
冷媒溶解粘度 (mm ² /s)	1.8	1.7	1.6	1.7	2.0	1.9	2.1	1.7

[0048]

[表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
基油の組成(質量%)			
A-1	-	-	-
A-2	-	-	-
A-3	-	-	-
A-4	-	-	-
B-1	100	-	-
B-2	-	100	-
B-3	-	-	100
B-4	-	-	-
40°Cにおける動粘度 (mm ² /s)	69.4	70.1	8.3
冷媒溶解粘度 (mm ² /s)	1.2	1.4	1.0

[0049] 実施例 1 ～ 8 の作動流体組成物は冷媒溶解粘度が高いことがわかる。

[0050] また、実施例 1 ～ 8 の冷凍機油について、以下の潤滑性試験により潤滑性（耐摩耗性）が良好であることを確認している。

[0051] （潤滑性試験）

試験機：神鋼造機（株）製の高圧雰囲気摩擦試験機（回転ベーン材と固定ディスク材との回転しゅう動方式）

油量：600 ml

試験温度：110°C

回転数：500 rpm

負荷荷重：80 kg f

試験時間：1 時間

ベーン材：SKH-51

ディスク材：FC250

冷媒：HFO-1234yf

試験容器内圧力：1.6 MPa

産業上の利用可能性

[0052] 本発明の冷凍機用作動流体組成物は、テトラフルオロプロペン冷媒溶解時の粘度が高く、潤滑性を大幅に向上させるという格段の効果を有する。したがって、コンプレッサ、凝縮器、絞り装置、蒸発器等を有し、これらの中で冷媒を循環させる冷却効率の高い冷凍・空調システムで、特に、ロータリタイプ、スイングタイプ、スクロールタイプ等のコンプレッサを有するシステムにおいて好適に用いることができ、ルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、カーエアコン、産業用冷凍機等の分野で有用である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも1種の多価アルコールと、炭素数6～12の多塩基酸と、炭素数4～18の一価アルコール又は炭素数が4～18の一価脂肪酸とから合成されるコンプレックスエステル、並びに、(B) ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも1種の多価アルコールと、炭素数4～18の一価脂肪酸とから合成されるポリオールエステルを、前記(A)コンプレックスエステル/前記(B)ポリオールエステルの質量比5/95～95/5で混合した混合エステルを基油として含有する冷凍機油と、冷媒としてテトラフルオロプロペンと、を含有し、温度80℃、絶対圧力1.6MPaにおける冷媒溶解粘度が1.5mm²/s以上である、冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項2] 前記(A)コンプレックスエステルを構成する前記多価アルコールがネオペンチルグリコール及び/又はトリメチロールプロパンである、請求項1に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項3] 前記(A)コンプレックスエステルを構成する多塩基酸がアジピン酸及び/又はセバシン酸である、請求項1又は2に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項4] 前記(A)コンプレックスエステルを構成する前記一価アルコールが炭素数8～10のアルコールである、請求項1～3のいずれか一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項5] 前記(B)ポリオールエステルが、ネオペンチルグリコール及び/又はペンタエリスリトールと、炭素数4～9の一価脂肪酸とから合成されるエステルである、請求項1～4のいずれか一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項6] 前記(B)ポリオールエステルが、ペンタエリスリトールと、炭素

数4の一価脂肪酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合酸、炭素数5の一価脂肪酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合酸、又は、炭素数4の一価脂肪酸、炭素数5の一価脂肪酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合酸のいずれかの混合酸とから合成されるエステルである、請求項1～5のいずれか一項に記載の冷凍機用作動流体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10M105/32(2006.01)i, *C09K5/04*(2006.01)i, *C10M105/38*(2006.01)n,
C10M105/42(2006.01)n, *C10N20/02*(2006.01)n, *C10N30/06*(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)
C10M105/32, *C09K5/04*, *C10M105/38*, *C10M105/42*, *C10N20/02*, *C10N30/06*,
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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP 2012-508807 A (Chemtura Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims 1, 15, 17; paragraphs [0029] to [0033], [0037], [0045], [0057]; examples 1, 9 & US 2010/0117022 A1 & EP 2362895 A2 & WO 2010/056449 A2 & CN 102216438 A & KR 10-2011-0090924 A	1-3, 5-6
Y	JP 07-507346 A (Henkel Corp.), 10 August 1995 (10.08.1995), claim 1; page 9, lower right column, line 4 to page 10, upper left column, line 7; examples 3 to 5, 7 & US 5820777 A & WO 1993/024587 A1	1-3, 5-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 June, 2014 (05.06.14)	Date of mailing of the international search report 17 June, 2014 (17.06.14)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056970

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 03-252497 A (Tonen Corp.), 11 November 1991 (11.11.1991), & US 5185092 A & EP 449406 A1	1-6
A	JP 2012-031239 A (Hitachi Appliances, Inc.), 16 February 2012 (16.02.2012), & US 2012/0024007 A1 & CN 102408936 A & KR 10-2012-0023537 A	1-6
A	JP 2009-221375 A (Nippon Oil Corp.), 01 October 2009 (01.10.2009), (Family: none)	1-6

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10M105/32(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10M105/38(2006.01)n, C10M105/42(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10M105/32, C09K5/04, C10M105/38, C10M105/42, C10N20/02, C10N30/06, C10N40/30</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2014年													
日本国実用新案登録公報	1996-2014年													
日本国登録実用新案公報	1994-2014年													
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X, Y</td> <td>JP 2012-508807 A (ケムチュア コーポレーション) 2012.04.12, 請求項 1, 請求項 15, 請求項 17, [0029]-[0033], [0037], [0045], [0057], 実施例 1, 実施例 9 & US 2010/0117022 A1 & EP 2362895 A2 & WO 2010/056449 A2 & CN 102216438 A & KR 10-2011-0090924 A</td> <td>1-3, 5-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 07-507346 A (ヘンケル・コーポレーション) 1995.08.10, 請求項 1, 9 頁右下欄 4 行-10 頁左上欄 7 行, 実施例 3-5, 実施例 7 & US 5820777 A & WO 1993/024587 A1</td> <td>1-3, 5-6</td> </tr> </tbody> </table>			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	X, Y	JP 2012-508807 A (ケムチュア コーポレーション) 2012.04.12, 請求項 1, 請求項 15, 請求項 17, [0029]-[0033], [0037], [0045], [0057], 実施例 1, 実施例 9 & US 2010/0117022 A1 & EP 2362895 A2 & WO 2010/056449 A2 & CN 102216438 A & KR 10-2011-0090924 A	1-3, 5-6	Y	JP 07-507346 A (ヘンケル・コーポレーション) 1995.08.10, 請求項 1, 9 頁右下欄 4 行-10 頁左上欄 7 行, 実施例 3-5, 実施例 7 & US 5820777 A & WO 1993/024587 A1	1-3, 5-6			
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												
X, Y	JP 2012-508807 A (ケムチュア コーポレーション) 2012.04.12, 請求項 1, 請求項 15, 請求項 17, [0029]-[0033], [0037], [0045], [0057], 実施例 1, 実施例 9 & US 2010/0117022 A1 & EP 2362895 A2 & WO 2010/056449 A2 & CN 102216438 A & KR 10-2011-0090924 A	1-3, 5-6												
Y	JP 07-507346 A (ヘンケル・コーポレーション) 1995.08.10, 請求項 1, 9 頁右下欄 4 行-10 頁左上欄 7 行, 実施例 3-5, 実施例 7 & US 5820777 A & WO 1993/024587 A1	1-3, 5-6												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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													
「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	「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													
「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)	「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													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.06.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.06.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>森 健一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>	<p>4 V</p> <p>5 2 8 1</p>												

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 03-252497 A (東燃株式会社) 1991. 11. 11, & US 5185092 A & EP 449406 A1	1-6
A	JP 2012-031239 A (日立アプライアンス株式会社) 2012. 02. 16, & US 2012/0024007 A1 & CN 102408936 A & KR 10-2012-0023537 A	1-6
A	JP 2009-221375 A (新日本石油株式会社) 2009. 10. 01, (ファミリーなし)	1-6